



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Henrique Fernandes Figueira Brasil

CONVERSÃO DE COMPOSTO MODELO DE LIGNINA POR ÓXIDOS
MISTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]

CONVERSION OF LIGNIN MODEL COMPOUND BY MIXED OXIDES
DERIVED FROM HYDROTALCITES [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]

Campinas

2017

Henrique Fernandes Figueira Brasil

CONVERSÃO DE COMPOSTO MODELO DE LIGNINA POR ÓXIDOS
MISTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO HENRIQUE FERNANDES FIGUEIRA BRASIL, E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA.

Campinas

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 130904/2015-5

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0443-9275>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B736c Brasil, Henrique Fernandes Figueira, 1993-
Conversão de composto modelo de lignina por óxidos mistos derivados de hidrotalcitas [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃] / Henrique Fernandes Figueira Brasil. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Óxidos mistos. 2. Hidrotalcitas. 3. Catálise heterogênea. 4. Lignina. 5. Hidrogenação. I. Valença, Gustavo Paim,1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Conversion of lignin model compound by mixed oxides derived from hydrotalcites [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]

Palavras-chave em inglês:

Mixed oxides

Hydrotalcites

Heterogeneous catalysis

Lignin

Hydrogenation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Raphael Soeiro Suppino

Sergio Andres Villalba Morales

Data de defesa: 20-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Henrique Fernandes Figueira Brasil e aprovada em 20 de fevereiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores*:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Faculdade de Engenharia Química/Unicamp – Orientador

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

Faculdade de Engenharia Química/Unicamp – Membro

Prof. Dr. Sergio Andres Villalba Morales

Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL – Membro

*A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

À minha mãe. Boas pessoas não precisam estar sempre presente, basta que nos aceitem e queiram bem.

AGRADECIMENTOS

A Marcelo Pereira, por ter me acompanhado nesse último ano de mestrado. Teu incentivo, carinho e paciência me motivaram a continuar tranquilo e consciente do apoio que me davas.

À minha mãe, por ter sempre me incentivado em qualquer empreitada que eu viria a iniciar. Tua dedicação em minha formação me fez chegar até aqui.

Ao meu orientador, professor Gustavo Paim Valença, por me acolher em seu grupo de pesquisa, abrindo as portas para eu pudesse propor novas ideias e fornecendo bons conselhos nesses dois anos de pesquisa.

A Natalia Oliveira, uma das pessoas fundamentais na realização desse trabalho. Agradeço toda a paciência, disponibilidade de ensinar e se importar com meus infinitos questionamentos.

A Daniel Assumpção, por todas as conversas e bons momentos. Foste um amigo especial que descobri nesse período.

A Thaynara Coradini, pela amizade, pelos bons momentos juntos e pela característica sutileza que me motivou a ignorar as derrotas e seguir em frente. Meus dias eram melhores com a tua companhia.

A Maira Puridade, uma das primeiras pessoas que conheci na Unicamp. Teu riso leve me contagiava e me ajudava a respirar e seguir em frente.

Aos grandes amigos, Sérgio, Ludmila, Mariana (Little), Lucas, Nahieh e todos que enviaram boas energias e desejaram o sucesso desse trabalho.

Ao meu pai e demais familiares que em algum momento se importaram com meu bem-estar. Espero que esse trabalho vos recorde que bons frutos surgem mesmo longe da vossa idealidade.

A D. Carmen, D. Raquel, Sr. Laerte e demais colegas que, sempre prestativos, me ajudaram de forma incansável a manter os laboratórios limpos e organizados.

A Fabiane e Rosângela, que se mostraram dispostas a ajudar e esclarecer dúvidas administrativas (e financeiras) quando precisei.

Ao professor Raphael Suppino pelas corriqueiras conversas de corredor, pelos conselhos e sugestões sobre o trabalho e por aceitar a fazer parte da banca de avaliação.

Aos amigos Mara e Éder, vizinhos de pesquisa e de laboratório. Por muitas vezes vocês foram meu refúgio no meio do caos de ansiedade.

Por fim, a Deus, que acredito ter se manifestado em todas as coisas boas que me aconteceram nesses anos.

“De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que estamos sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro.”

Fernando Sabino (adaptado)

RESUMO

Biomassas lignocelulósicas são matérias primas importantes em diversos processos no setor de bioenergia. Dentre seus componentes, a lignina figura como uma matriz complexa com grande potencial de aproveitamento e conversão em produtos de alto valor. Dada a incipiência dos processos de valorização de lignina, esse trabalho se propôs a investigar a aplicação de óxidos mistos (PMO) contendo níquel e cobre, derivados de hidrotalcitas (HTC), no hidrotreatamento de um composto modelo de lignina, o difenil éter (DFE). Os precursores HTC foram sintetizados por coprecipitação e pH variável, razão $M^{2+}/M^{3+}=3$ e tratamento térmico a 80 °C/24 h. Os cátions Mg^{2+} foram substituídos isomorficamente por Ni^{2+} e Cu^{2+} em diferentes proporções atômicas no total de 20%. Os materiais foram calcinados a 500 °C/5 h para formação dos catalisadores (PMO). A caracterização foi realizada pelas técnicas de XRD, XRF, FTIR, TGA, fisissorção de N_2 e TPD (CO_2 e NH_3). As reações com DFE foram conduzidas em batelada com diferentes condições experimentais (solvente, pressão inicial de H_2 e carga de catalisador) e o produto líquido foi avaliado por GC-FID. Os difratogramas apontaram a formação de precursores do tipo HTC e óxidos com estrutura do tipo periclase após calcinação. A segregação de CuO em alguns materiais foi justificada pelo efeito Jahn-Teller e sugere que condições mais brandas sejam utilizadas. A composição metálica verificada manteve-se próxima à estipulada na síntese. Os espectros de FTIR indicaram a presença de todos os grupos funcionais esperados com ligeiros desvios. O perfil termogravimétrico dos precursores é característico de materiais lamelares com duas etapas de perda de massa. A calcinação produziu materiais mesoporosos de maior área superficial específica (até 248 m^2/g). Todos os catalisadores apresentaram sítios ácidos e básicos com densidade máxima na composição $Ni/Cu=1$ (4,83 $\mu mol NH_3/m^2$ e 9,96 $\mu mol CO_2/m^2$). A combinação desses sítios no catalisador foi determinante na desidrogenação do solvente, o qual forneceu suprimento adicional de hidrogênio para as reações de hidrotreatamento do composto modelo de lignina. Os materiais foram eficientes na quebra da ligação C–O mais energética (4-O-5), com máxima conversão de 71% com $Ni_5Cu_{15}PMO$ em etanol e 40% com $Cu_{20}PMO$ em 2-propanol, podendo ser considerados catalisadores em potencial para processos de valorização de lignina.

Palavras-chave: óxidos mistos; hidrotalcitas; catálise heterogênea; lignina; hidrogenação

ABSTRACT

Lignocellulosic biomasses are important raw materials in several processes in the bioenergy sector. Among their components, lignin appears as a complex matrix with great potential for use and conversion into high value products. Given the incipience of lignin valorization processes, this study aimed to investigate the application of mixed oxides (PMO) containing nickel and copper, derived from hydrotalcites (HTC), in the hydrotreatment of a lignin model compound, diphenyl ether (DPE). HTC-type precursors were synthesized by coprecipitation and variable pH, cationic ratio $M^{2+}/M^{3+}=3$ and heat treatment at 80 °C/24 h. Mg^{2+} cations were isomorphically substituted by Ni^{2+} and Cu^{2+} in different atomic proportions in a sum of 20%. The materials were calcined at 500 °C/5 h in order to obtain the catalysts (PMO). The characterization was performed by XRD, XRF, FTIR, TGA, N_2 physisorption and TPD (CO_2 and NH_3). The batch reactions with DFE were conducted under different experimental conditions (solvent, initial H_2 pressure and catalyst load) and the liquid product was evaluated by GC-FID. The diffractograms indicated the formation of HTC-type precursors and oxides with periclase-type structure after calcination. The segregation of CuO in some materials was justified by the Jahn-Teller effect and suggested that milder conditions must be used. The verified metal composition remained close to that stipulated in the synthesis. FTIR spectra indicated the presence of all expected functional groups with slight deviations. The thermogravimetric profile of precursors is characteristic of lamellar materials with two stages of mass loss. Calcination produced mesoporous materials with a higher specific surface area (up to 248 m^2/g). All catalysts presented acid and basic sites with maximum density in Ni/Cu=1 composition (4.83 $\mu mol NH_3/m^2$ and 9.96 $\mu mol CO_2/m^2$). The combination of these sites in the catalyst was determinant for solvent dehydrogenation which provided additional hydrogen supply for the lignin model compound hydrotreatment reactions. The materials were efficient in cleaving the most energetic C–O bond (4-O-5), with a maximum conversion of 71% with $Ni_5Cu_{15}PMO$ in ethanol and 40% with $Cu_{20}PMO$ in 2-propanol, and can be considered as potential catalysts for depolymerization and valorization reactions of lignin.

Keywords: mixed oxides; hydrotalcites; heterogeneous catalysis; lignin; hydrogenation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1	Percentual de fontes renováveis na matriz energética do Brasil e do mundo	19
Figura 1.2	Oferta interna de energia do Brasil em 2015	19
Figura 2.1	Representação ilustrativa dos componentes da biomassa lignocelulósica	24
Figura 2.2	Precusores primários da lignina	26
Figura 2.3	Principais tipos de ligação na estrutura da lignina	27
Figura 2.4	Representação do pré-tratamento de materiais lignocelulósicos	28
Figura 2.5	Possíveis rotas de valorização de lignina	30
Figura 2.6	Potencial de mercado da lignina e derivados	31
Figura 2.7	Representação de compostos modelo de lignina	34
Figura 2.8	Principais rotas de reação de acordo com o solvente	36
Figura 2.9	Representação esquemática da estrutura da HTC	38
Figura 2.10	Representação idealizada da rede cristalina da HTC	40
Figura 2.11	Politipos para a HTC	41
Figura 2.12	Efeito memória da HTC	42
Figura 2.13	Principais aplicações dos materiais tipo HTC	43
Figura 3.1	Esquema de síntese dos catalisadores derivados de HTC	47
Figura 3.2	HTCs precursoras e seus respectivos catalisadores calcinados	48
Figura 3.3	Sistema utilizado nos ensaios experimentais	56
Figura 4.1	Difratogramas dos precursores Ni_xCu_y HTC e estruturas cristalinas de referência	60

Figura 4.2	Difratogramas dos catalisadores Ni_xCu_yPMO e estruturas cristalinas de referência	62
Figura 4.3	Espectros de fluorescência de raios-X para determinação do teor metálico (Intensidade vs. 2θ)	66
Figura 4.4	Espectros de infravermelho dos materiais HTC sintetizados	68
Figura 4.5	Modos de vibração do ânion CO_3^{2-}	69
Figura 4.6	Curvas de termogravimetria das amostras Ni_xCu_yHTC	71
Figura 4.7	Determinação das temperaturas iniciais e finais de perda de massa (— TG --- dTG)	71
Figura 4.8	Isotermas de adsorção – dessorção de N_2 dos precursores	74
Figura 4.9	Isotermas de adsorção – dessorção de N_2 dos catalisadores	74
Figura 4.10	Perfis de dessorção de CO_2 para determinação de sítios básicos	77
Figura 4.11	Modos de adsorção do CO_2 e respectivas bandas no infravermelho	78
Figura 4.12	Isotermas de adsorção física e química de CO_2 do material $Ni_{20}PMO$	80
Figura 4.13	Perfis de dessorção de NH_3 para determinação de sítios ácidos	81
Figura 4.14	Densidade de sítios básicos com diferentes intensidades	83
Figura 4.15	Densidade de sítios ácidos com diferentes intensidades	83
Figura 5.1	Conversão de DFE em EtOH: efeito da natureza do catalisador	85
Figura 5.2	Conversão de DFE em 2-PrOH: efeito da natureza do catalisador	85
Figura 5.3	Mecanismo de desidrogenação de etanol a acetaldeído	88
Figura 5.4	Relações entre propriedades de acidez e basicidade dos catalisadores	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Variação de composição de diferentes biomassas	25
Tabela 2.2	Principais métodos de obtenção de lignina	29
Tabela 2.3	Energias de dissociação (D_0) e abundância das ligações C–C e C–O em compostos modelo de lignina	35
Tabela 2.4	Possíveis combinações de metais di e trivalentes para sintetizar a estrutura da HTC	39
Tabela 2.5	Exemplos de HTCs precursoras para indústria de catalisadores após calcinação	44
Tabela 3.1	Massa dos sais (g) utilizados nas sínteses dos diferentes precursores do tipo HTC	46
Tabela 3.2	Técnicas de caracterização empregadas	48
Tabela 3.3	Condições de operação do cromatógrafo gasoso	57
Tabela 4.1	Índices de Miller e espaçamentos basais (Å) dos materiais precursores e da ficha HTC de referência	61
Tabela 4.2	Índices de Miller e espaçamentos basais (Å) dos catalisadores e da ficha MgO de referência	63
Tabela 4.3	Parâmetros cristalográficos dos catalisadores e precursores	64
Tabela 4.4	Composição química dos materiais precursores	67
Tabela 4.5	Bandas de absorção dos materiais precursores (HTC) comparadas com mineral de referência (cm^{-1})	70
Tabela 4.6	Etapas de perda de massa (% m/m) dos precursores HTC e temperaturas <i>onset</i> e <i>endset</i> ($^{\circ}\text{C}$)	72
Tabela 4.7	Formulação proposta para os precursores HTC	73
Tabela 4.8	Morfologia dos materiais precursores e catalisadores	75

Tabela 4.9	Distribuição percentual dos sítios básicos nos catalisadores	79
Tabela 4.10	Distribuição percentual dos sítios ácidos nos catalisadores	82
Tabela 5.1	Propriedades dos solventes utilizados	86
Tabela 5.2	Conversão e seletividade das reações após 24 horas	87
Tabela 5.3	Relações de sítios ácidos e básicos com respectivos ordenamentos de catalisadores	89
Tabela A.1	Reagentes e gases utilizados	108
Tabela B.1	Composições em bases atômica e mássica dos materiais HTC obtidas por FRX	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BZN	Benzeno
CHL	Ciclo-hexanol
CHN	Ciclo-hexano
D ₀	Energia de Dissociação de Ligação
DFE	Difenil Éter
EtOH	Etanol
FNL	Fenol
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	Largura a meia altura (do inglês " <i>full width at half maximum</i> ")
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HDO	Hidrodessoxigenação
HTC	Hidrotalcita
ICDD	International Centre for Diffraction Data
PMO	Óxido Misto (do inglês, " <i>porous metal oxide</i> ")
2-PrOH	2-Propanol
S _{BET}	Área Superficial Específica
TGA	Análise Termogravimétrica
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
XRD	Difração de Raios-X
XRF	Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XI
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO GERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1 LIGNINAS: ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	25
2.1.1 <i>Obtenção da Lignina.....</i>	<i>28</i>
2.2 CONVERSÃO DE LIGNINA E COMPOSTOS MODELO	30
2.2.1 <i>Compostos Modelo de Lignina</i>	<i>34</i>
2.2.2 <i>Efeito do Solvente na Conversão da Lignina</i>	<i>35</i>
2.3 HIDROTALCITAS	37
2.3.1 <i>Cristaloquímica.....</i>	<i>37</i>
2.3.2 <i>Propriedades Estruturais.....</i>	<i>41</i>
2.3.3 <i>Aplicações.....</i>	<i>42</i>
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	45
3.1.1 <i>Calcinação da HTC</i>	<i>46</i>
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	47
3.3.1 <i>Difração de Raios-X (XRD).....</i>	<i>49</i>
3.3.2 <i>Fluorescência de Raios-X (XRF)</i>	<i>51</i>
3.3.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>51</i>
3.3.4 <i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	<i>52</i>
3.3.5 <i>Fisissorção de N₂ para Área Superficial Específica.....</i>	<i>52</i>
3.3.6 <i>Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ e NH₃ (TPD-CO₂/ TPD-NH₃).....</i>	<i>54</i>
3.3.7 <i>Quimissorção de CO₂.....</i>	<i>55</i>
3.4 ESTUDO DA CONVERSÃO DO MODELO DE LIGNINA.....	55
3.4.1 <i>Cromatografia Gasosa</i>	<i>57</i>
CAPÍTULO 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES E PRECURSORES.....	59
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	59

4.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	65
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER 68	
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	70
4.5	FISISSORÇÃO DE N ₂	73
4.6	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂ E NH ₃ (TPD-CO ₂ / TPD- NH ₃)	76
4.6.1	<i>Determinação de Sítios Básicos</i>	76
4.6.2	<i>Determinação de Sítios Ácidos</i>	80
CAPÍTULO 5 - ESTUDO DA CONVERSÃO DO DIFENIL ÉTER		84
5.1	CONVERSÃO DE DIFENIL ÉTER COM USO DE CATALISADORES DO TIPO PMO	84
5.2	DESIDROGENAÇÃO DO SOLVENTE: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE ACIDEZ E BASICIDADE DO CATALISADOR	88
5.3	CATALISADORES HTC/PMO: DOS COMPOSTOS MODELO A LIGNINA.....	91
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES		92
6.1	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		95
APÊNDICE A – REAGENTES E GASES UTILIZADOS.....		108
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DAS HIDROTALCITAS SINTETIZADAS		109
ANEXO A – FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF 01-089-0460		111
ANEXO B – FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF 01-075-1525.....		113

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

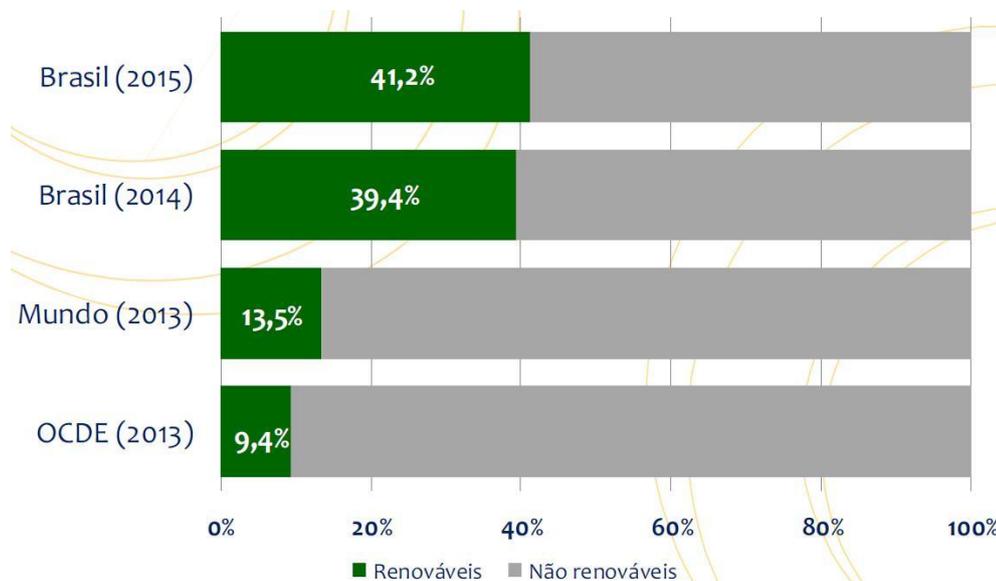
“No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia. No meio da dificuldade reside a oportunidade.”

Albert Einstein

O petróleo é a principal matéria-prima utilizada na produção de diversos produtos de setores energéticos (combustíveis como gasolina, óleo diesel, GLP e querosene de aviação), de insumos químicos (parafina e nafta), entre outros (ANTUNES, 2007). Em um contexto atual, existem diversas preocupações associadas ao consumo de energia fóssil como a emissão de gases como CO₂ na atmosfera e aumento constante da demanda por esse tipo de energia. Levando em consideração esse cenário, fica evidente a inevitabilidade de procurar outras fontes de energia alternativa (REZAEI; SHAFAGHAT; DAUD, 2014).

Por anos, o setor de bioenergia vem sendo visto como uma das soluções mais promissoras que, a médio e longo prazo, seria capaz de mitigar as emissões de gases de efeito estufa e substituir combustíveis fósseis (YUE; YOU; SNYDER, 2014). O Brasil é um dos países vanguardistas nesse setor e sua matriz energética nacional mantém-se entre as mais renováveis do mundo (Figura 1.1).

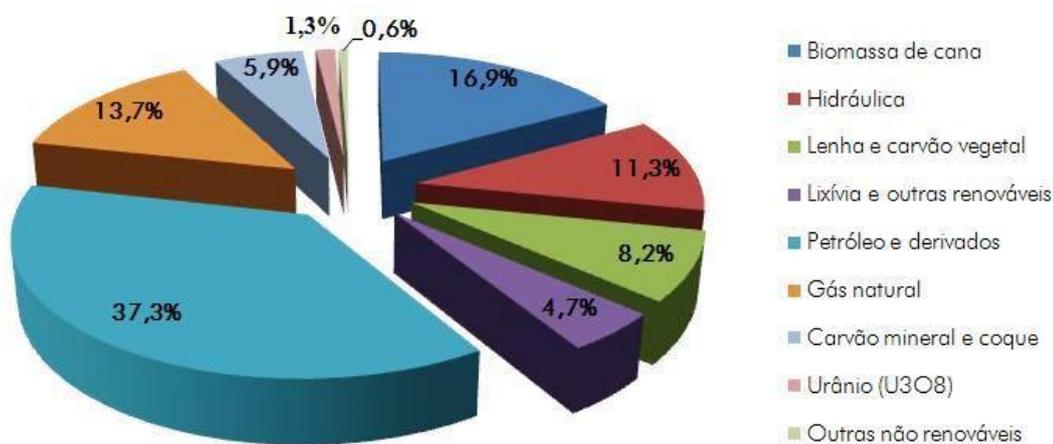
Figura 1.1 – Percentual de fontes renováveis na matriz energética do Brasil e do mundo



Fonte: EPE (2016,a)

Recentemente, a biomassa lignocelulósica tem atraído atenção de pesquisadores numa escala global por se apresentar como uma matéria-prima sustentável com potencial de ser convertida em produtos líquidos e, depois de refino e purificação, aplicada no setor de combustíveis e químicos (LEE et al., 2016). Em 2015, a biomassa de cana-de-açúcar, por exemplo, ocupou 16,9% do total da oferta interna brasileira (EPE, 2016,b), como apresentado na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Oferta interna de energia do Brasil em 2015



Fonte: EPE (2016,b)

As biomassas lignocelulósicas correspondem ao material mais abundante no planeta e são compostos majoritariamente por celulose (30 a 50 %), hemicelulose (20 a 35 %) e lignina (20 a 35 %), com uma pequena quantidade de outros componentes (DEUSS; BARTA, 2016). As cadeias de celulose e hemicelulose são envoltas pela lignina, que atua como uma barreira hidrofóbica ao ataque de micro-organismos (RABELO, 2010).

Na grande maioria das biomassas, depois da celulose, a lignina é o biopolímero presente em maior quantidade e o principal em termos de compostos aromáticos. Ela pode ser isolada diretamente da madeira, palha de trigo ou de resíduos agrícolas, como o bagaço de cana de açúcar, por diferentes métodos de extração (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Um grande volume de lignina é produzido como rejeito/subproduto nas indústrias de papel e, mais recentemente, com a produção de bioetanol de segunda geração. Ao passo que existem rotas bem estabelecidas para a conversão da fração de celulose, observa-se uma ineficiência nos processos de conversão de lignina. Para implantar um conceito de biorrefinaria, faz-se necessário a valorização de todas as frações da biomassa e, portanto, conversões químicas e catalíticas eficientes (DEUSS; BARTA, 2016).

Catalisadores heterogêneos são amplamente aplicados em processos industriais devido às vantagens que oferecem aos processos químicos, como seletividade e separação facilitada do catalisador da mistura reacional, reduzindo resíduos e estágios desnecessários (BORGES; DÍAS, 2012).

Materiais derivados de hidrotalcita são conhecidos por seus empregos como adsorventes no tratamento de efluentes e como catalisadores heterogêneos e suporte para catalisadores em diversas áreas, tais como farmacêutica, médica, química, entre outras (KAMEDA; KONDO; YOSHIOKA, 2014; KLEMKAITĖ-RAMANAUSKĖ et al., 2014; MANIKANDAN et al., 2016; XIAO et al., 2016).

Diversos métodos de síntese de catalisadores permitem a preparação de materiais com propriedades físicas e químicas adaptadas para muitas aplicações. Em um sistema catalítico heterogêneo, a atividade provém de um efeito sinérgico entre a fase ativa e o suporte. Um precursor como a hidrotalcita, que contém todos os componentes

distribuídos homogeneamente na mesma fase, seria um material com potencial aplicação em catálise (FORANO, 2006).

Nesse contexto, devido a iminente necessidade de melhora da atividade catalítica para a despolimerização de lignina e dada a eficiência de compostos derivados da HTC em reações com lignina, derivados e compostos modelo, nota-se que é relevante o estudo da aplicação de um material contendo níquel e cobre na ruptura da ligação mais energética do tipo éter (4-O-5), representada pelo composto difenil éter (DFE).

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é avaliar o desempenho de óxidos mistos contendo níquel e cobre derivados de hidrotalcita como catalisadores heterogêneos na conversão do difenil éter, um composto modelo de lignina.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- a) Avaliar a influência da substituição de Mg^{2+} por Ni^{2+} e Cu^{2+} nas propriedades estruturais e morfológicas de hidrotalcitas da série sintética $[Mg,Ni,Cu-Al-CO_3]$;
- b) Avaliar a eficiência do tratamento térmico na obtenção dos óxidos mistos;
- c) Comparar o desempenho dos materiais calcinados como catalisadores heterogêneos nas reações de hidrogenação e hidrogenólise do difenil éter, avaliando a influência da substituição catiônica e do tipo de solvente.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente projeto foi organizado de forma sistemática e dividido da seguinte forma: no Capítulo 1 foi apresentada uma introdução ao tema, situando o leitor sobre

qual o problema abordado e a justificativa desse estudo. Trabalhos recentes envolvendo o tema foram citados e os objetivos do presente trabalho foram expostos.

O Capítulo 2, “Revisão da Literatura”, apresenta uma extensa revisão sobre o material foco do trabalho: a lignina. Destacam-se os diversos métodos de obtenção desse material e suas possíveis transformações, considerando o efeito do solvente na conversão e a utilização de compostos modelo. Informações essenciais sobre estrutura e aplicação dos catalisadores trabalhados são fornecidas.

No Capítulo 3, “Materiais e Métodos”, são informadas as condições de síntese e análise dos catalisadores, bem como o roteiro dos ensaios reacionais com o estudo cinético. Adicionalmente, são dadas informações do planejamento experimental do tipo fatorial completo para avaliar parâmetros de reação como temperatura e pressão inicial de hidrogênio e sua influência na conversão de difenil éter.

Em seguida, no Capítulo 4, “Caracterização dos Catalisadores e Precursores”, são apresentados os resultados obtidos com o emprego de técnicas de caracterização dos materiais sólidos que foram sintetizados nesse estudo. Os dados são expostos, discutidos e comparados com a literatura, fornecendo embasamento para o entendimento das propriedades desses materiais e a relação com os resultados apresentados posteriormente no Capítulo 5.

No Capítulo 5, “Estudo da Conversão do Difenil Éter”, são apresentados os resultados das reações com o composto modelo e o potencial catalítico dos catalisadores. Os resultados obtidos são relacionados com as propriedades dos materiais sintetizados.

Finalmente, no Capítulo 6, “Considerações Finais e Sugestões” são pontuadas as principais conclusões do trabalho e propostas algumas extensões que esse autor julgou como relevantes implicações do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

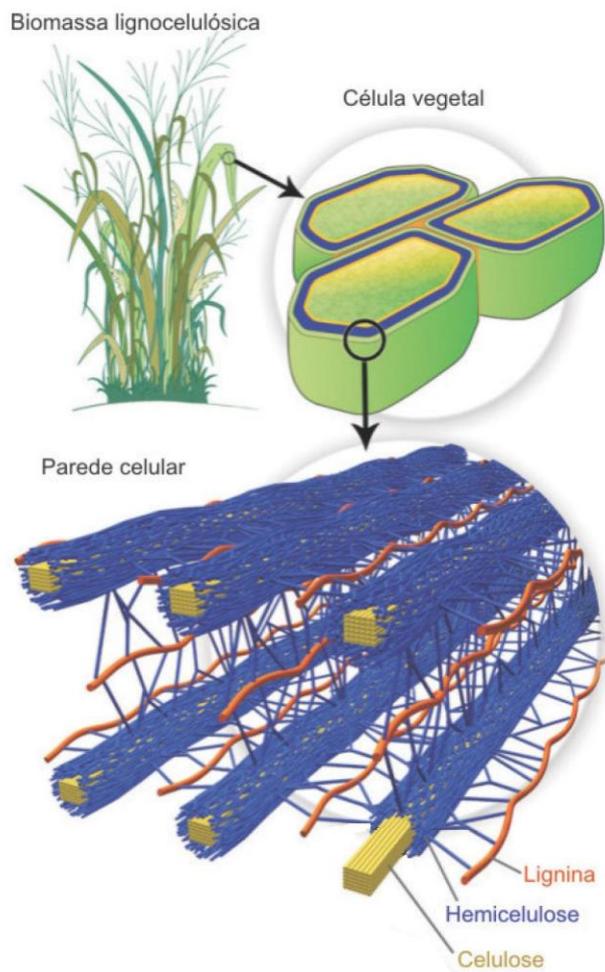
“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Com o possível esgotamento das reservas fósseis, o setor de bioenergia, e mais especificamente a biomassa lignocelulósica, tem se tornado um importante agente na produção sustentável de combustíveis e insumos químicos. Diversos esforços têm sido feitos no âmbito de desenvolver biorrefinarias baseadas em material lignocelulósico que produzam insumos químicos de forma competitiva fazendo uso de todas as frações da biomassa, nomeadamente celulose, hemicelulose e lignina (ZAKZESKI et al., 2010). O desenho ilustrativo de um material lignocelulósico é apresentado na Figura 2.1.

A celulose consiste em polímeros de glicose organizados de forma linear e cristalina que são responsáveis por fornecer resistência à tensão. A hemicelulose é constituída por diferentes unidades de açúcares e apresenta baixo grau de polimerização, cadeias curtas e ramificadas, formando somente regiões amorfas. Ambas podem ser fragmentadas em açúcares mais simples e posteriormente fermentadas a etanol (SANTOS, 2011).

Figura 2.1 – Representação ilustrativa dos componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: Santos et al. (2012)

A lignina por sua vez é um polímero amorfo tridimensional formado por unidades de fenilpropano que confere rigidez à parede celular e está envolvida com transporte de água e nutrientes. É usualmente queimada para produção de energia, porém, pode sofrer transformações químicas para produção de combustíveis, aditivos e plataformas químicas (RABELO, 2010). A composição química da biomassa varia de acordo com a procedência (Tabela 2.1).

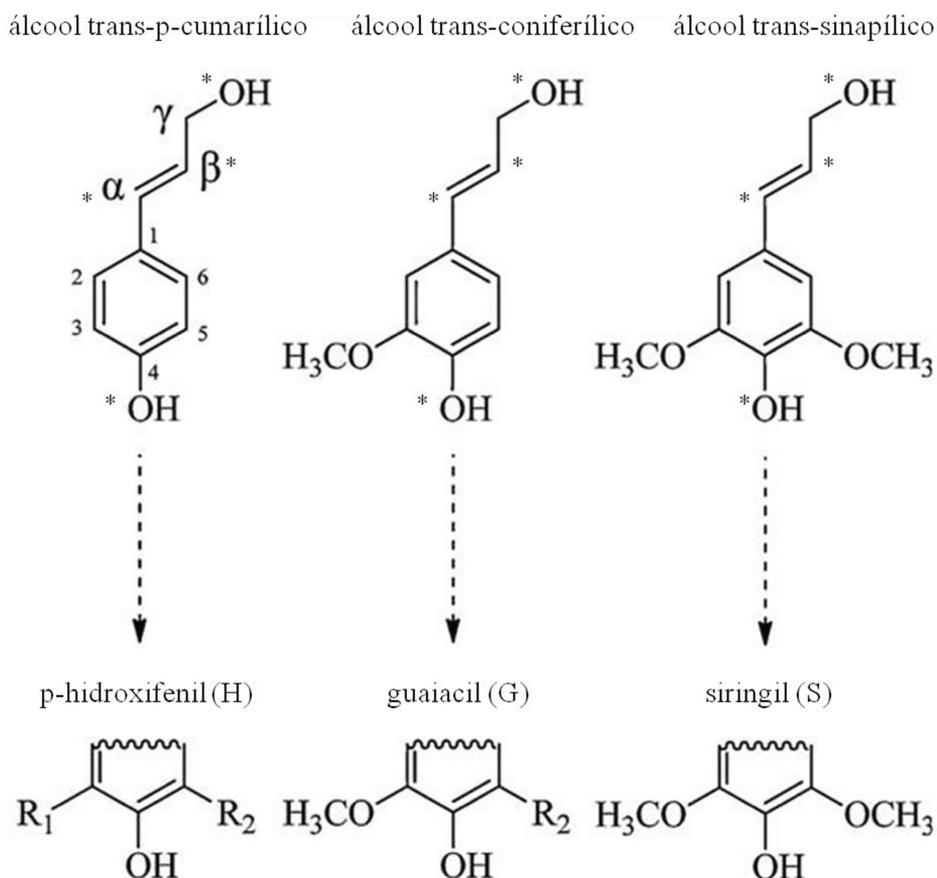
Tabela 2.1 – Composição de diferentes biomassas (SANTOS et al., 2012)

Biomassa lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Algodão	95	2	0,3
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Espiga de milho	45	35	15
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41,45
Ferragem de milho	38-40	28	7-21
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Talo de milho	35	25	35

2.1 LIGNINAS: ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

A lignina apresenta a estrutura mais complexa dentre os componentes da biomassa lignocelulósica. Sua estrutura provém da polimerização de unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 (SALIBA et al., 2001). Na natureza, a lignina é biossintetizada a partir de três precursores primários: alcoóis p-cumarílico (precursor das unidades p-hidroxifenílicas), coniferílico (precursor das unidades guaiacil) e sinapílico (precursor das unidades siringil) (CALVO-FLORES et al., 2015; RABELO, 2010). Os precursores primários são apresentados na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Precursores primários da lignina



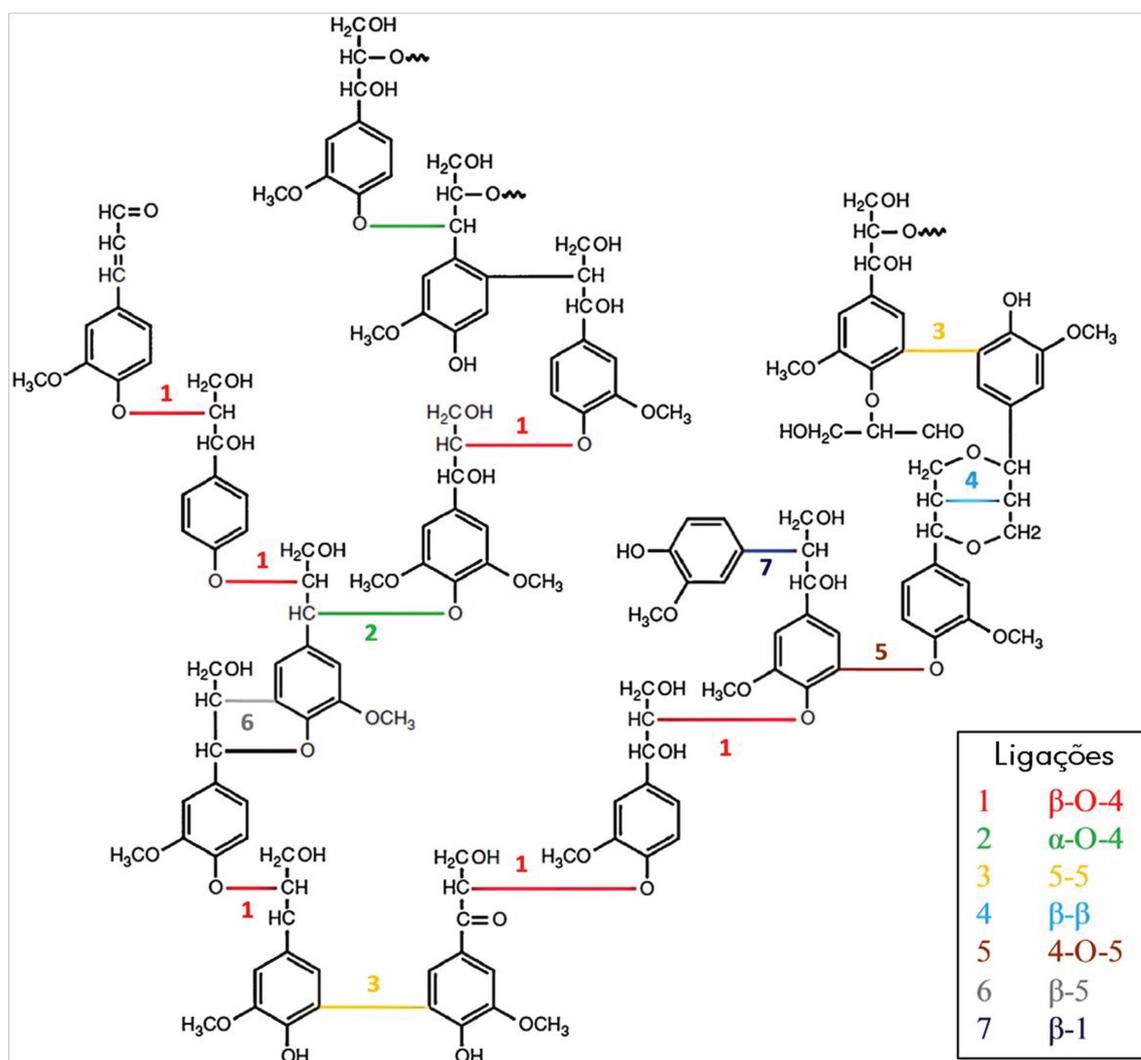
Fonte: Calvo-Flores et al. (2015)

Esses monômeros são acoplados randomicamente e dão origem a um polímero tridimensional estável, heterogêneo e resistente à degradação química. As posições indicadas por (*) na Figura 2.2 são as mais suscetíveis a participar de reações químicas, indicando uma vasta gama de possibilidades estruturais e, conseqüentemente, incertezas na descrição precisa da estrutura da lignina (DEUSS; BARTA, 2016).

A nomenclatura da lignina fundamenta-se na unidade básica de fenilpropanóide. Na Figura 2.2 observa-se que o carbono benzílico da cadeia alifática é denominado α , sendo os demais chamados de β e γ . O anel aromático é enumerado a partir do carbono ligado a cadeia alifática e prossegue no sentido do substituinte mais próximo (SALIBA et al., 2001).

Para formar a matriz complexa de lignina, os monômeros se agrupam por diferentes ligações do tipo C-C e C-O, tais como β -O-4, α -O-4, 5-5, β - β , 4-O-5, β -5, β -1, entre outras (Figura 2.3).

Figura 2.3 – Principais tipos de ligação na estrutura da lignina



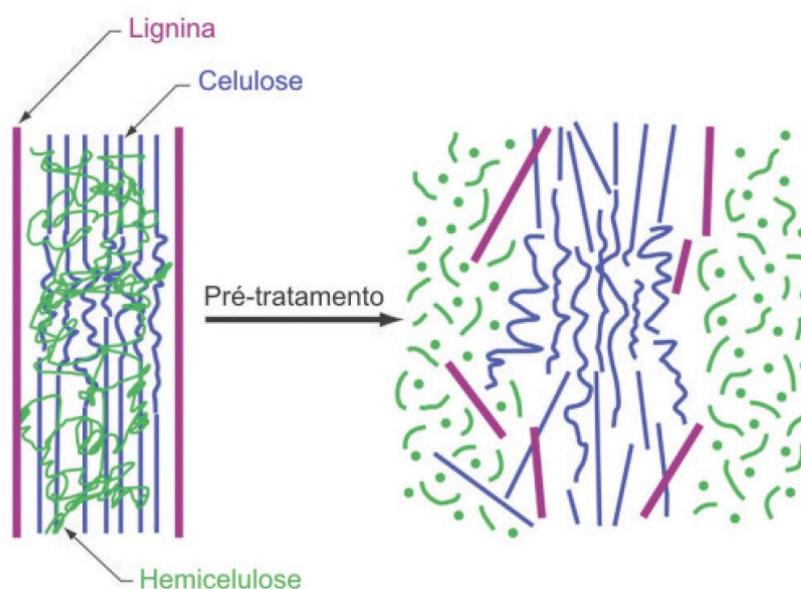
Fonte: Laurichesse e Avérous (2014)

As ligações que ocorrem com mais frequência na lignina são do tipo β -O-4 e α -O-4, correspondendo a aproximadamente 70% das ligações da lignina. Essas ligações apresentam menor energia de dissociação (D_0), o que está relacionado à facilidade com a qual a lignina pode sofrer despolimerização e gerar estruturas mais simples (WANG, 2013).

2.1.1 OBTENÇÃO DA LIGNINA

Os pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica objetivam remover a lignina das fibras de celulose (Figura 2.4). Existem diversos métodos para obtenção de lignina a partir do cozimento da madeira. O procedimento selecionado está estritamente relacionado com as propriedades químicas, físicas e estruturais da lignina, afetando diretamente sua aplicação (HERNÁNDES, 2007).

Figura 2.4 – Representação do pré-tratamento de materiais lignocelulósicos



Fonte: Santos et al. (2012)

Silva (2014) elencou os principais métodos de extração da lignina, como apresentado na Tabela 2.2. Tradicionalmente, a lignina obtida era considerada um rejeito e queimada para produzir vapor e eletricidade. Considerando que esse material representa 30% de todo carbono orgânico de origem não fóssil, torna-se evidente o desafio de explorar o potencial dessa fonte renovável para se produzir moléculas funcionais de alto valor (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Tabela 2.2 – Principais métodos de obtenção de lignina (SILVA, 2014)

(continua)

Tratamento	Tipo de lignina	Reagentes/Condições
Extração sem reação (dissolução)	Lignina nativa ou de Brauns	Etanol
	Lignina de madeira moída	Moagem e dioxano-água (9:1)
Digestão enzimática (dissolução)	Lignina obtida por enzimas	Fungos
		Glicosidase
Extração com reação (derivado)	Lignina organosolve	Solvente orgânico e catalisador
	Lignina acetosolve	Ácido acético e catalisador
	Lignina dioxano	Dioxano / HCl
	Lignina de ácido tioglicólico	HSCH ₂ CO ₂ H
	Lignina fenólica	Fenol / HCl
	Lignina por solventes supercríticos	Condições supercríticas
	Lignina aquasolve	Água quente e enzimas
	Lignina de hidrogenólise	H ₂
Reação com reagentes inorgânicos (derivado)	Lignina sulfítica	SO ₃ ²⁻ / HSO ₃ ⁻
	Álcali de lignina	NaOH
	Tiolignina	Na ₂ S / NaHS
	Lignina Kraft	NaOH / Na ₂ S
Hidrólise de polissacarídeos (resíduo)	Lignina Klason	H ₂ SO ₄
	Lignina Runkel	H ₂ SO ₄ / HBr
	Lignina de Willstätter	HCl

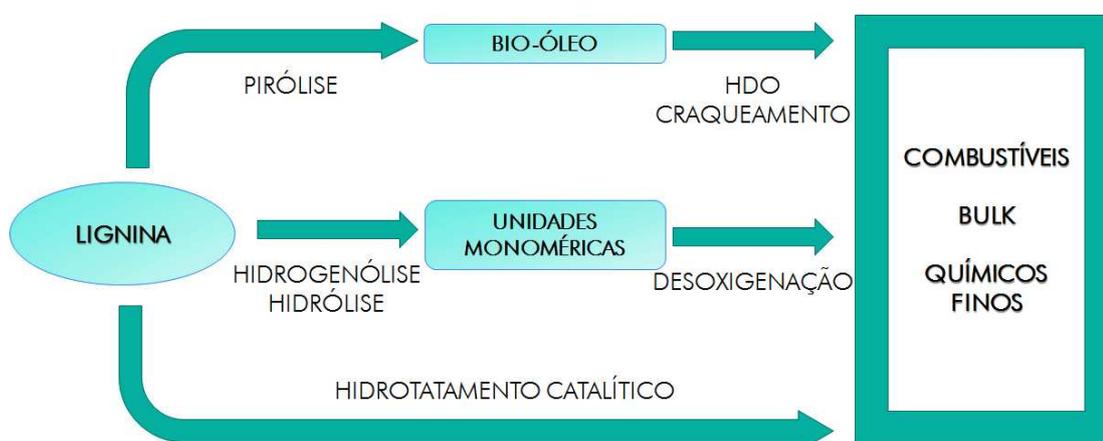
(conclusão)

Tratamento	Tipo de lignina	Reagentes/Condições
Hidrólise de polissacarídeos (resíduo)	Lignina Fluorídica	HF
	Lignina trifluoroacética	CF ₃ CO ₂ H
	Lignina cuoxan	NaOH / H ₂ SO ₄ / Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂
Oxidação de polissacarídeos (resíduo)	Lignina Purves	Na ₃ H ₂ IO ₆
	Lignina por explosão a vapor	Vapor d'água em alta pressão

2.2 CONVERSÃO DE LIGNINA E COMPOSTOS MODELO

Existem basicamente dois tipos de processos de conversão de lignina; o primeiro consiste na quebra da cadeia carbônica por meio de gaseificação em altas temperaturas a fim de se produzir gás de síntese. A alternativa seria despolimerizar a lignina em pequenas moléculas por meio de métodos enzimáticos, mecânicos ou catalíticos e, posteriormente, convertê-las a combustíveis e químicos, como sugerido na Figura 2.5 (WANG, 2013).

Figura 2.5 – Possíveis rotas de valorização de lignina

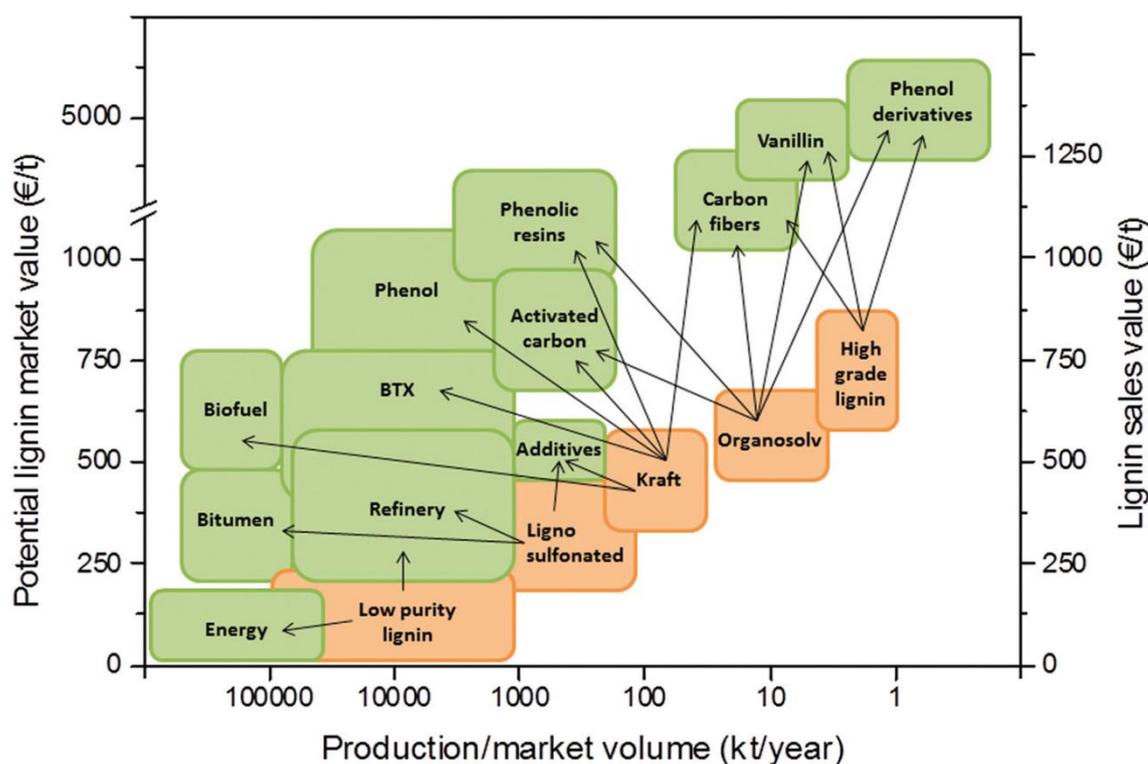


Fonte: Wang (2013)

A despolimerização da lignina pode ser conduzida por cinco diferentes procedimentos: catálise básica; catálise ácida; catálise metálica; assistida por líquidos iônicos ou por fluidos supercríticos. Em geral, as catálises básica e ácida requerem condições de pressão e temperatura mais severas enquanto que líquidos iônicos e fluidos supercríticos podem elevar o custo de produção. A reação catalisada por metal apresenta um grande potencial pela alta seletividade e condições de operação mais brandas (WANG; TUCKER; JI, 2013).

Possíveis rotas de produção derivadas da valorização de lignina são mostradas na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Potencial de mercado da lignina e derivados



Fonte: Behling, Valange e Chatel (2016)

Usualmente, os catalisadores metálicos utilizados na conversão de lignina são compostos por metais nobres, os quais apresentam boa atividade na hidrodessoxigenação (HDO) de derivados de lignina e são capazes de hidrogenar os anéis aromáticos de

compostos modelo, produzindo alcoóis cíclicos e cicloalcanos (JIN et al., 2014; XU et al., 2014).

De acordo com Behling, Valange e Chatel (2016), grande parte dos processos que objetivam valorizar a lignina encontram algumas limitações relacionadas às severas condições de temperatura e pressão, longos tempos de reação, o alto custo de catalisadores a base de metais nobres e a utilização de solventes não adequados ambientalmente. Nesse sentido, muitos sistemas catalíticos optam por utilizar metais mais econômicos e de maior abundância que, comparativamente aos metais nobres, são bons catalisadores em reações com hidrogênio (STURGEON et al., 2014).

Recentemente, Konnerth et al. (2015) investigaram o efeito promotor de uma base na reação de hidrogenólise de lignina e de compostos modelos catalisada por metal. Os pesquisadores concluíram que a presença de compostos básicos resulta em um aumento de seletividade em relação a compostos aromáticos e diminui a hidrogenação de arenos, além de favorecer consideravelmente a despolimerização de lignina em seus monômeros aromáticos. A utilização de catálise básica é uma alternativa frente à formação de coque causado por repolimerização (LONG et al., 2015).

Nos últimos anos, o emprego de catalisadores de níquel derivados de HTC tem sido investigado por diversos pesquisadores (ASHOK et al. 2015; DEBEK et al., 2015; DU et al., 2015). Uma vez que os íons Ni^{2+} podem ser distribuídos de forma aleatória nas lamelas metálicas, acredita-se que a agregação de níquel será minimizada nesses materiais (ZHU et al., 2016).

Adicionalmente, foi apontado que catalisadores derivados de HTC, preparados por meio de coprecipitação, ou seja, contendo o metal incorporado na estrutura cristalina, apresentaram maior potencial catalítico em relação à tradicional impregnação úmida (TSYGANOK et al., 2003).

Sturgeon et al. (2014) estudaram a atividade de um catalisador de níquel impregnado em um suporte do tipo HTC (5% m/m) na ruptura de ligações do tipo β -O-4 em um modelo de lignina, 1-fenil-2-fenóxi-etanol. Os catalisadores se mostraram ativos e aparentaram não requerer uma etapa de redução ou suprimento de hidrogênio para um bom desempenho, indicando a aplicabilidade de condições mais brandas em relação a outros catalisadores metálicos.

Catalisadores metálicos contendo níquel apresentam boa dispersão e estabilidade. Entretanto, a introdução de cobre no sistema catalítico pode melhorar o desempenho desses catalisadores bem como contribuir com um efeito sinérgico na hidrólise catalítica (LI et al., 2016).

Macala et al. (2009) empregaram um catalisador de cobre derivado de HTC na reação de um composto modelo (dihidrobenzofurano – DHBF) em metanol supercrítico com o objetivo de realizar a reforma do metanol em CO e H₂ e catalisar reações de hidrogenólise e hidrogenação, o que foi observado.

Posteriormente, Barta et al. (2014) realizaram a despolimerização catalítica de lignina organosolve em condições mais brandas (140-220 °C), utilizando óxido misto dopado com cobre e metanol. O catalisador foi eficiente na conversão quase total de lignina de baixo peso molecular em uma mistura de produtos aromáticos, sem formação de coque.

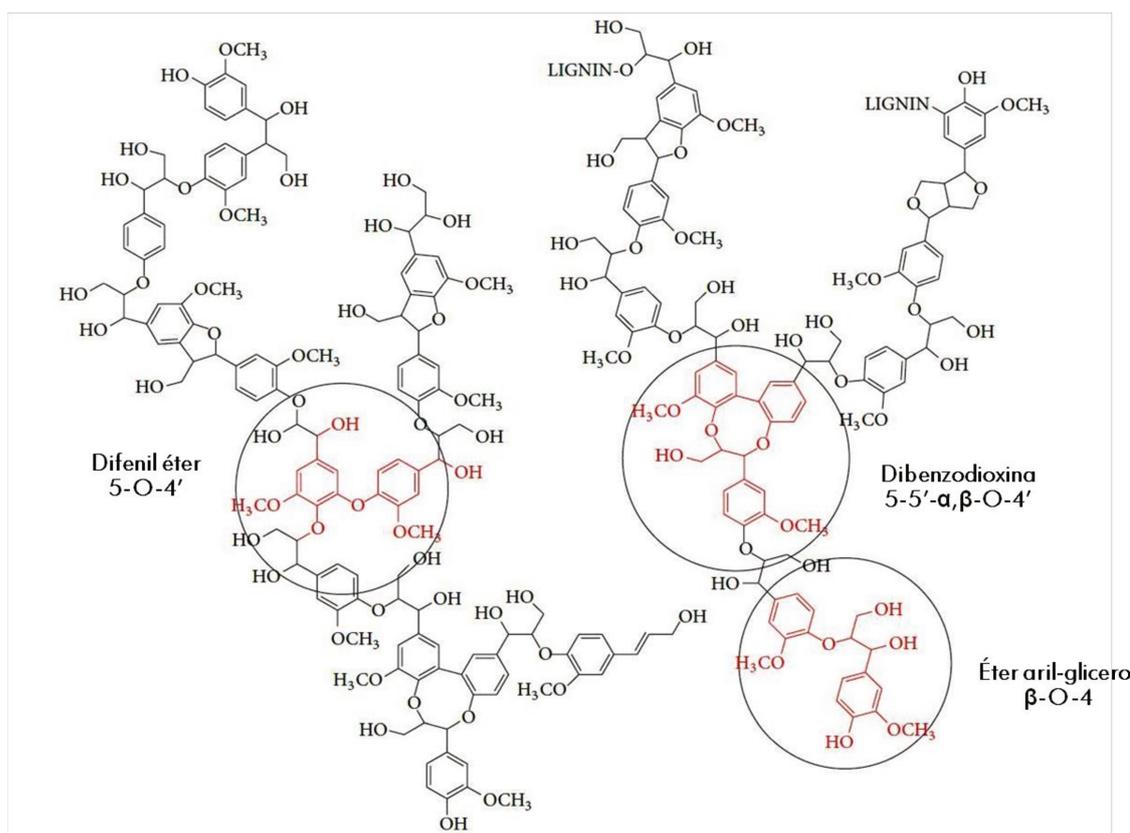
Óxidos mistos da série sintética [Cu,Mg-Al-CO₃] foram utilizados como catalisador na despolimerização de álcali de lignina em etanol supercrítico e tiveram sua atividade catalítica comparada com outros materiais dopados com cobre (MgO e γ -alumina). O catalisador derivado de HTC apresentou os melhores resultados, possibilitando conversão de 36% (% m/m) em monômeros aromáticos e contribuindo para evitar repolimerização (HUANG et al., 2015).

No que diz respeito à matéria prima proveniente de fontes renováveis, os óxidos mistos de cobre têm sido empregados na hidrogenação/ hidrogenólise de furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e seus derivados, componentes do bio-óleo derivado da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica (DEUTSCH; SHANKS, 2014; VILLAVARDE et al., 2013; ZHOU et al., 2014). Uma das vantagens dos óxidos derivados de hidrotalcita é a existência de ambos os sítios ácidos e básicos, de acordo com a composição da HTC precursora (KAGUNYA; HASSAN; JONES, 1996).

2.2.1 COMPOSTOS MODELO DE LIGNINA

Frente às dificuldades encontradas ao se trabalhar com a lignina como material de partida, principalmente no que tange à caracterização de seus inúmeros produtos de reação, muitas pesquisas fazem uso de compostos modelos que objetivam representar as ligações existentes na macromolécula de lignina (Figura 2.7).

Figura 2.7 – Representação de compostos modelo de lignina



Fonte: Wang, Tucker e Ji (2013)

De acordo com Behling, Valange e Chatel (2016), a escolha do composto modelo depende fortemente do estudo que se planeja realizar. A ideia de se conduzir reações em um modelo objetivando empregá-las diretamente na conversão de lignina, segundo os

pesquisadores, não é uma abordagem eficiente uma vez que os modelos (monômeros e dímeros) não são representativos da estrutura da lignina.

Por outro lado, as reações envolvendo esses compostos devem ser usadas como estratégia para melhor compreender as reatividades e seletividades dos grupos funcionais, bem como o modo em que ligações específicas (β -O-4, 4-O-5, etc.) são quebradas. A dificuldade em romper as ligações do composto modelo está associada à entalpia de dissociação da ligação C-O. Ligações do tipo α -O-4 são as mais fracas, seguidas pelas β -O-4 e 4-O-5 (KONNERTH et al., 2015), como apresentado na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Energias de dissociação (D_0) e abundância das ligações C-C e C-O em compostos modelo de lignina (DORRESTIJN et al., 2000; PARTHASARATHI et al., 2011)

Ligação	D_0 aproximado (kJ mol ⁻¹)	Abundância (%)	
		Madeiras moles ^a	Madeiras duras ^b
α -O-4	202-240	7	7
β -O-4	226-303	46	60
4-O-5	325-345	4	7
5-5	481-495	10	5
β -1	271-289	7	7
β -5	524-534	11	6

^agimnospermas ou coníferas; ^bangiosperma ou folhosas

2.2.2 EFEITO DO SOLVENTE NA CONVERSÃO DA LIGNINA

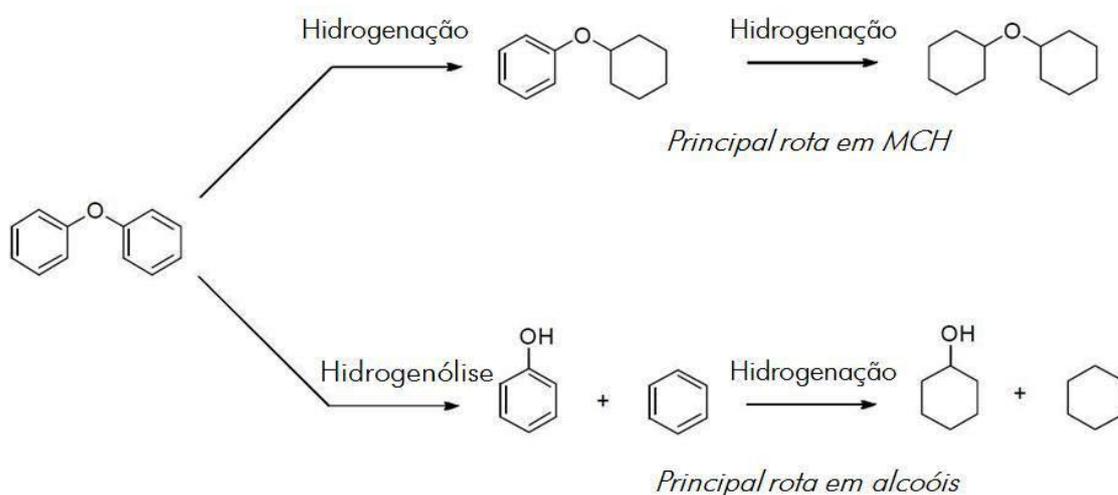
O hidrotreamento catalítico de lignina, como abordado anteriormente, tem sido amplamente estudado nos últimos anos. Esses processos, em sua grande maioria, envolvem a reação de lignina, um catalisador sólido, altas temperaturas e altas pressões

de hidrogênio. Diversos estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a dependência da conversão da reação com as condições experimentais. No entanto, pouco se abordou em relação à influência do solvente nesse resultado.

Wang (2013) executou um estudo complexo que envolveu a avaliação de quatorze solventes na conversão do difenil éter em catalisadores de níquel Raney. Os solventes foram individualizados quanto a algumas de suas propriedades, tais como, polaridade, acidez e basicidade de Lewis, ser prótico ou aprótico, etc. Para o catalisador avaliado, verificou-se que a basicidade de Lewis era um dos fatores mais significativos. Em solventes sem basicidade o catalisador foi extremamente ativo enquanto que para os solventes básicos foi observada maior seletividade e preservação das estruturas aromáticas.

Para o caso particular do DFE em catalisadores de níquel Raney, foram propostas rotas de reação de acordo com o solvente, como apresentado na Figura 2.8 para solventes do tipo álcool e metilciclohexano (MCH).

Figura 2.8 – Principais rotas de reação de acordo com o solvente



Fonte: Wang (2013)

Uma frente de pesquisa promissora é a utilização de solventes próticos em substituição ao hidrogênio molecular. Kloekhorst et al. (2015) estudou a transformação da lignina Alcell em catalisadores de Ru/C por diferentes métodos. A solvólise catalítica

mostrou-se como a melhor opção na obtenção das maiores conversões (71,2% m/m) e maior geração de produtos de alto valor (alquilfenóis e aromáticos).

A escolha adequada do solvente para a transformação catalítica de lignina e de compostos modelo deve ser levada em consideração nos projetos experimentais. Catalisadores heterogêneos metálicos e hidrogênio têm sido empregados por décadas para simultaneamente despolimerizar e hidrogenar a lignina por meio de hidrogenólise. Poucos são os catalisadores que não requerem altas pressões de H₂ e, nesses casos, é necessária a adição de um doador de hidrogênio ou gera-se hidrogênio *in situ* a partir do solvente (KRUGER et al., 2016).

2.3 HIDROTALCITAS

As hidrotalcitas (HTC), também denominadas argilas aniônicas, são hidróxidos duplos lamelares (HDL), sintéticas ou naturais, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar e que apresentam fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. O termo HDL se refere às características estruturais e denota a presença de dois cátions na lamela desses materiais. Designadas na literatura por “compostos tipo hidrotalcita” (do inglês “*hydrotalcite-like compounds*”), essas argilas naturais contêm Mg²⁺ e Al³⁺ como cátions di e trivalentes, respectivamente, e CO₃²⁻ como ânion interlamelar. (CREPALDI; VALIM, 1998).

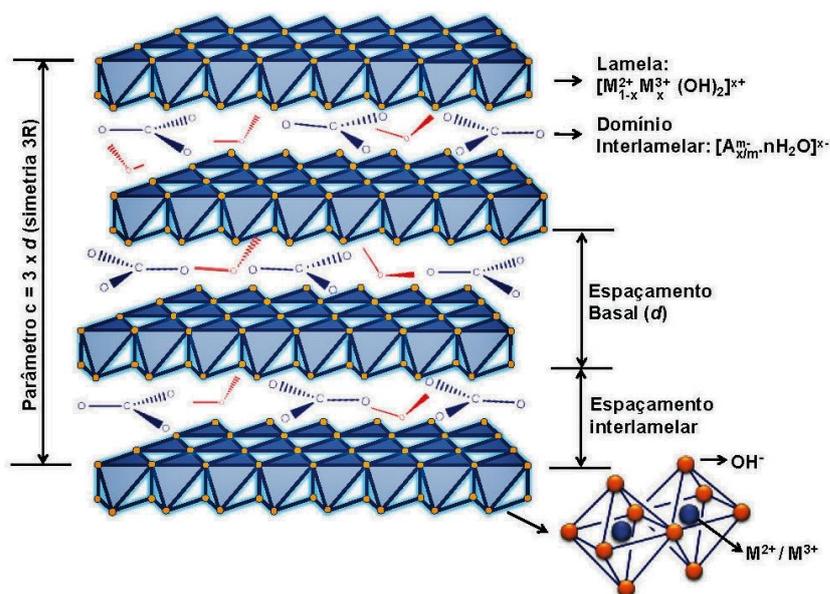
Atualmente, são conhecidos diversos métodos de síntese da HTC. Os métodos de precipitação (em pH variável e constante) e o método de substituição do ânion interlamelar são os mais empregados devido à simplicidade e à similaridade dos resultados (KRUGER et al., 2016).

2.3.1 CRISTALOQUÍMICA

Os compostos do tipo HTC possuem camadas com estrutura do tipo da brucita [Mg(OH)₂]. As lamelas de brucita são neutras com íons Mg²⁺ coordenados

octaédricamente por grupos hidroxilas. Esses octaedros compartilham as arestas formando camadas neutras. Quando os cátions Mg^{2+} são substituídos por cátions Al^{3+} , as lamelas são carregadas positivamente e, para serem estabilizadas, necessitam da presença de ânions interlamelares, que podem ser tanto de origem orgânica quanto inorgânica (CREPALDI; VALIM, 1998). A estrutura da HTC é representada na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Representação esquemática da estrutura da HTC



Fonte: Cunha et al. (2010)

A fórmula geral que descreve a composição química dos compostos tipo HTC é dada por $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} é o cátion metálico bivalente, M^{3+} é o cátion metálico trivalente, A^{m-} é o ânion de compensação, x é a razão molar $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ e n é o estado de hidratação da HTC (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Para uma possível formação da HTC, os cátions metálicos que serão incorporados na estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 Å, correspondendo a valores próximos do raio iônico do cátion Mg^{2+} (0,65 Å). Os cátions divalentes podem ser de: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes podem ser de: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga (CREPALDI; VALIM, 1998). Alguns exemplos são apresentados na Tabela 2.4.

A formação da estrutura lamelar da HTC depende da razão entre os cátions di e trivalente. Valores confiáveis de x ($[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m}.nH_2O$) estão entre 0,2 e 0,4, o que corresponde a uma razão catiônica (M^{2+}/M^{3+}) de 1,5 a 4. Esta razão determina a densidade de carga na lamela da HTC, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica (ROY; FORANO; BESSE, 2001).

Tabela 2.4 – Possíveis combinações de metais di e trivalentes para sintetizar a estrutura da HTC

		Cátions divalentes							Li**
		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	
Cátions trivalentes	Al	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Cr			✓	✓	✓	✓	✓	
	Fe	✓	✓	✓		✓	✓	✓	
	Co		✓	✓	✓				
	Ni				✓				
	Ga	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Ln				✓			✓	
	Ti*			✓					

*tetravalente **monovalente

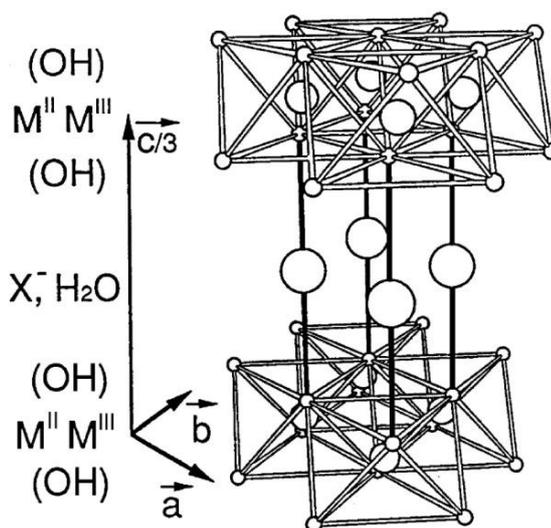
Em relação aos ânions, um fator de grande importância é a capacidade de estabilização do ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização, maior será a capacidade de formação do hidróxido duplo lamelar. Esta depende,

principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas da brucita e o ânion interlamelar (PEDROTTI, 2010).

Por meio de cálculos da constante de equilíbrio, foi estabelecida uma ordem comparativa de seletividade dos ânions monovalente: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ e ânions divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$, onde constatou que os ânions com carga negativa maior (ânions divalentes) estabilizam mais e com maior facilidade que os monovalentes (MIYATA, 1983).

Os parâmetros de cela unitária permitem analisar a rede cristalina da HTC (Figura 2.10), uma vez que o tamanho dos cátions influencia o parâmetro a , permitindo acompanhar os processos de substituição parcial de cátions nos compostos sintetizados, enquanto que o espaçamento basal interlamelar de camadas subjacentes influencia no parâmetro c , sendo responsável pela configuração (romboédrica) da hidrotalcita (MANFRO, 2013).

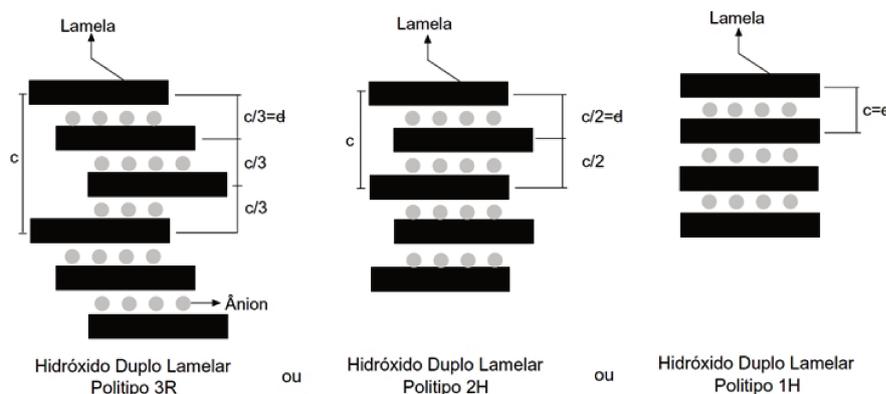
Figura 2.10 – Representação idealizada da rede cristalina da HTC



Fonte: Crepaldi e Valim (1998)

A célula unitária da HTC é hexagonal, com exceção da proporção $M^{2+}/M^{3+} = 1$, onde a configuração é ortorrômbica. Conforme ordenação do sistema hexagonal são encontrados 3 polítipos: 3R, com distância interlamelar (d) igual a $c/3$, encontrado na maioria das estruturas; 2H, com $d=c/2$ e 1H com $d=c$ (Figura 2.11) (SILVÉRIO, 2004).

Figura 2.11 – Polítipos para a HTC



Fonte: Crepaldi e Valim (1998)

2.3.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A decomposição térmica da HTC apresenta um perfil que pode variar de acordo com a composição química, quantidade relativa entre cátions di e trivalentes, cristalinidade da amostra e atmosfera utilizada na decomposição. Normalmente, em atmosfera inerte, a decomposição da HTC ocorre em três estágios: (1) remoção de água adsorvida da superfície externa e da região interlamelar; (2) remoção de grupos hidroxila das lamelas e (3) remoção do ânion interlamelar (TEIXEIRA, 2011).

A HTC possui o chamado efeito memória que é a capacidade de reconstrução lamelar desses compostos a partir do precursor calcinado. Acontece quando uma HTC tem seu ânion interlamelar perdido devido à decomposição térmica, sendo o material calcinado obtido colocado em solução aquosa. O óxido misto obtido da calcinação é reidratado, recuperando a estrutura original e uma quantidade de ânions é intercalada para manter a eletroneutralidade (KANEZAKI, 2004), como representado na Figura 2.12.

As propriedades de área superficial e porosidade são inter-relacionadas e de grande importância para a aplicação da HTC como adsorvente e catalisador (RODRIGUES et al., 2012). Normalmente os valores de áreas superficiais específicas encontrados para HDLs variam em uma faixa de 50 a 80 m²/g. Contudo, Reichle, Kang e Everhardt (1986) sintetizaram HDLs de Mg e Al contendo CO₃²⁻, utilizando tratamento

hidrotérmico em temperaturas de 65°C a 300°C, obtendo um valor de 200 m²/g para a amostra tratada na menor temperatura.

Figura 2.12 – Efeito memória da HTC



Fonte: Tichit e Coq (2003)

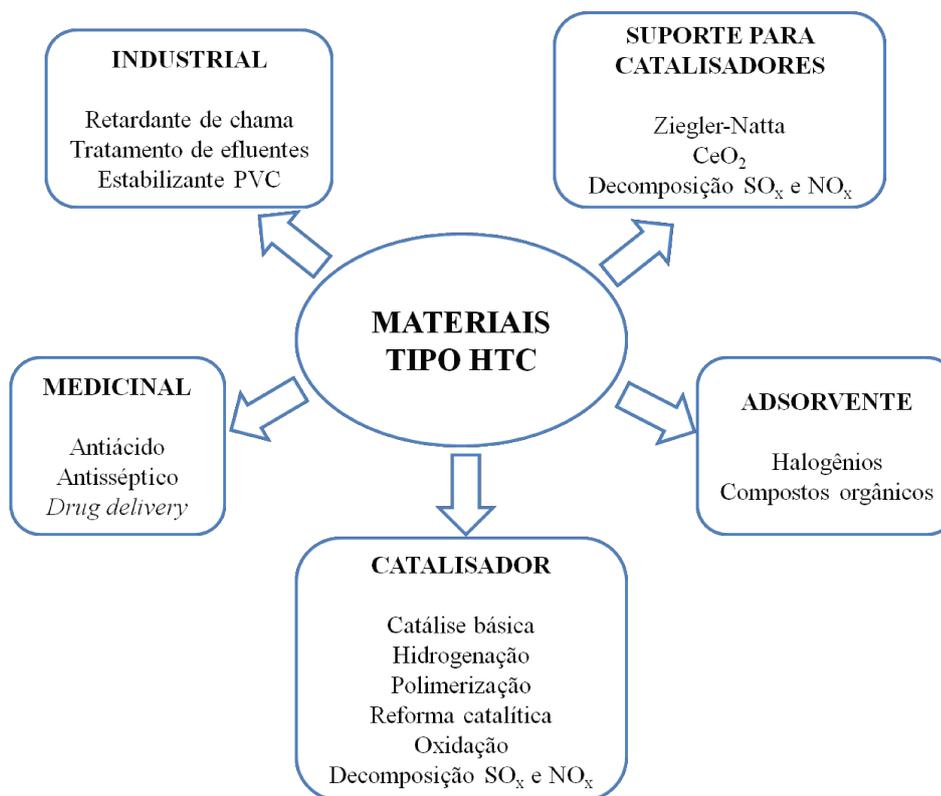
2.3.3 APLICAÇÕES

Os compostos do tipo HTC têm sido bastante utilizados como precursores para outros materiais ativos e aplicados em adsorção, catálise, liberação de drogas, entre outros, favorecidos pela presença de ânions altamente móveis e a basicidade das camadas superficiais (WEN, 2015), como apresentado na Figura 2.13.

Existe uma tendência de aplicação de compostos derivados da HTC na química verde (BRASIL et al., 2017). Catalisadores sólidos de propriedades básicas são ambientalmente corretos se comparados aos seus homólogos líquidos, uma vez que os resíduos produzidos são de mais fácil destinação em relação aos elevados volumes de líquidos alcalinos (FORANO, 2006; ONO; BABA, 1997).

A utilização desses compostos como catalisadores heterogêneos se deve, principalmente, à sua grande área superficial, e na grande maioria dos casos, a presença de metais na estrutura desses catalisadores, que atuam como sítios ativos nas reações (HAMERSKI, 2013).

Figura 2.13 – Principais aplicações dos materiais tipo HTC



Fonte: Cavani, Trifirò e Vaccari (1991); Silvério (2004)

A utilização de HTC e de seus óxidos mistos em catálise (Tabela 2.5) depende diretamente das propriedades inerentes a esses materiais, tais como: a vasta gama de possibilidade de cátions di e trivalentes; a combinação ilimitada desses cátions com duas ou mais espécies; uma seleção livre de ânions interlamelares; e uma distribuição quase homogênea dos cátions nas camadas do tipo brucita e dos ânions no espaço interlamelar. Portanto, em princípio, a atividade catalítica desses materiais poderia ser controlada por meio de ajustes na síntese dos mesmos (XU, 2011).

Tabela 2.5 – Exemplos de HTC precursoras para indústria de catalisadores após calcinação (ALBERTAZZI; BASILE ; VACCARI, 2004)

HTC precursora	Aplicação catalítica
$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Desidratação, suporte catalítico
$Ni_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação, desalquilação
$Ni_3Mg_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação, desalquilação, craqueamento
$Co_3Mg_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação
$Co_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação
$Ni_{0,90}Co_{0,75}Cu_{0,35}Mg_4Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação, desidrogenação
$Cu_3Mg_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Desidrogenação de alcoóis secundários, hidrogenação de grupos nitro
$Cu_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Isomerização, hidrogenação de grupos nitro, desidrogenação de alcoóis secundários
$Cu_3Zn_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Desidrogenação de alcoóis secundários, deslocamento de gás d'água a baixa temperatura
$Ni_3Zn_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação
$Ni_3Mg_3Al_{1,8}Cr_{0,2}CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido.”

Marie Curie

Nesse capítulo são apresentados os procedimentos de obtenção dos catalisadores de níquel e cobre derivados de HTC, incluindo o método de síntese e os métodos de caracterização. As técnicas de caracterizações são detalhadas de modo a permitir a reprodutibilidade dos experimentos. Adicionalmente, são apresentadas as reações catalíticas do composto modelo de lignina (difetil éter) sob pressão de hidrogênio, utilizando etanol e 2-propanol como solventes e os óxidos mistos como catalisadores.

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese das HTCs foi realizada por meio do método de coprecipitação e pH variável (REICHLE, 1985). As quantidades dos reagentes foram determinadas de modo com que os metais divalentes, níquel e cobre, correspondessem a 20% (% at) dos cátions de magnésio. As amostras foram denominadas Ni_xCu_yHTC , em que X e Y representam as porcentagens atômicas dos metais divalentes de níquel e cobre, respectivamente.

O procedimento experimental envolveu o preparo de duas soluções, A e B. A solução básica A foi preparada utilizando-se carbonato de sódio e hidróxido de sódio em

água deionizada. A solução B foi preparada a partir dos sais precursores dos metais di e trivalentes: nitratos de magnésio, níquel, cobre e alumínio em água deionizada. Posteriormente, a solução B foi adicionada à solução A por meio de gotejamento lento (3 mL/min) e agitação vigorosa, mantendo-se a temperatura em 60°C.

Tomando como base 10 gramas de HTC sintetizada, a Tabela 3.1 apresenta as massas dos sais utilizados (Apêndice A).

Tabela 3.1 – Massa dos sais (g) utilizados nas sínteses dos diferentes precursores do tipo HTC

Amostra	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
Ni ₂₀ HTC	19,27	5,46	-	11,80
Ni ₁₅ Cu ₅ HTC	19,22	4,09	1,13	11,78
Ni ₁₀ Cu ₁₀ HTC	19,18	2,72	2,25	11,75
Ni ₅ Cu ₁₅ HTC	19,14	1,36	3,36	11,73
Cu ₂₀ HTC	19,09	-	4,48	11,70

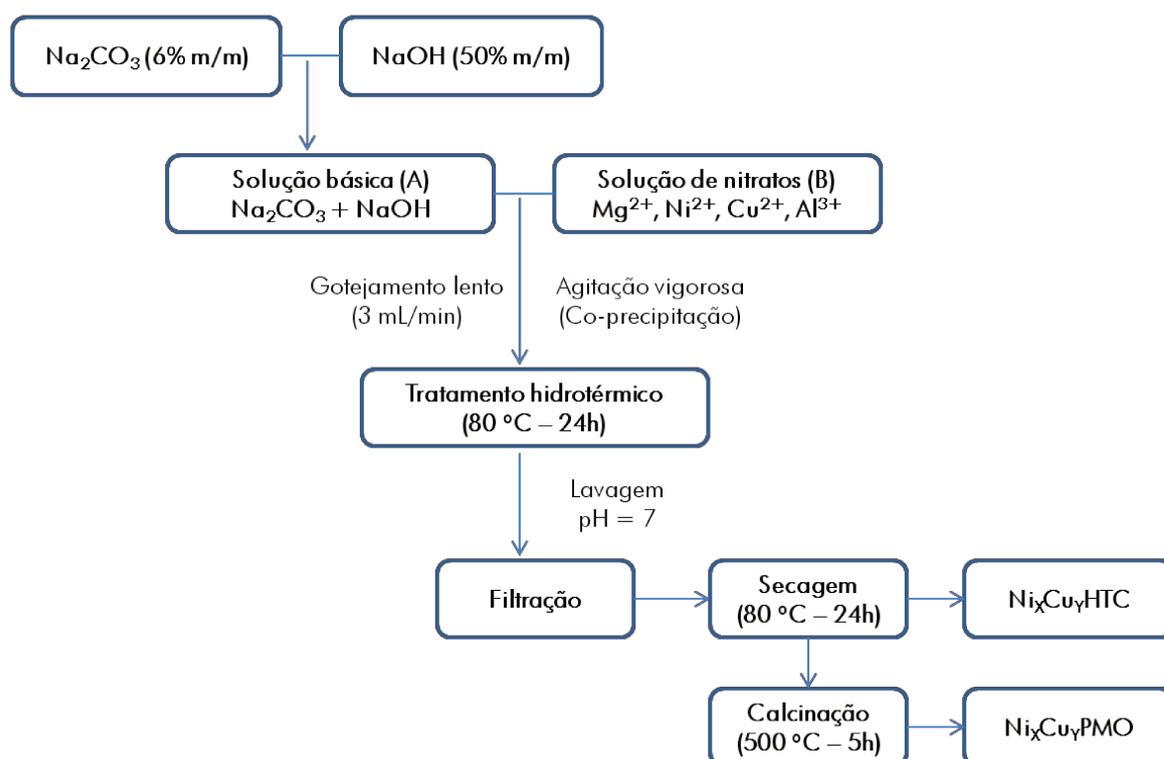
Ao término do processo de coprecipitação, o sistema permaneceu sob agitação por 2 horas a 60 °C e foi submetido a banho hidrotérmico por 24 h a 80°C. Em seguida, o precipitado obtido foi separado por filtração a vácuo, lavado até atingir pH = 7 e seco em estufa a 80°C.

3.1.1 CALCINAÇÃO DA HTC

Os materiais sintetizados foram levados a mufla para calcinação objetivando a formação de óxidos mistos. Foi empregada uma primeira rampa de temperatura de 10 °C/min da temperatura ambiente até 120 °C com um patamar de 10 minutos. Em seguida, uma segunda rampa de 1 °C/min até 500 °C foi utilizada, onde os materiais permaneceram por 5 horas e posteriormente uma rampa de -5 °C/min até temperatura ambiente.

A temperatura de calcinação foi determinada com base em dados disponíveis na literatura e em ensaios prévios de termogravimetria. O procedimento de síntese dos materiais é esquematizado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema de síntese dos catalisadores derivados de HTC



Os materiais calcinados foram levados a um dessecador, armazenados e denominados $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{PMO}$ (do inglês "*porous metal oxide*"), não sendo submetidos a nenhum tratamento posterior como ativação ou redução.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Os catalisadores (PMO) e seus precursores (HTC), apresentados na Figura 3.2, foram caracterizados por meio de diferentes técnicas a fim de elucidar aspectos estruturais e morfológicos (Tabela 3.2).

Figura 3.2 – HTCs precursoras e seus respectivos catalisadores calcinados

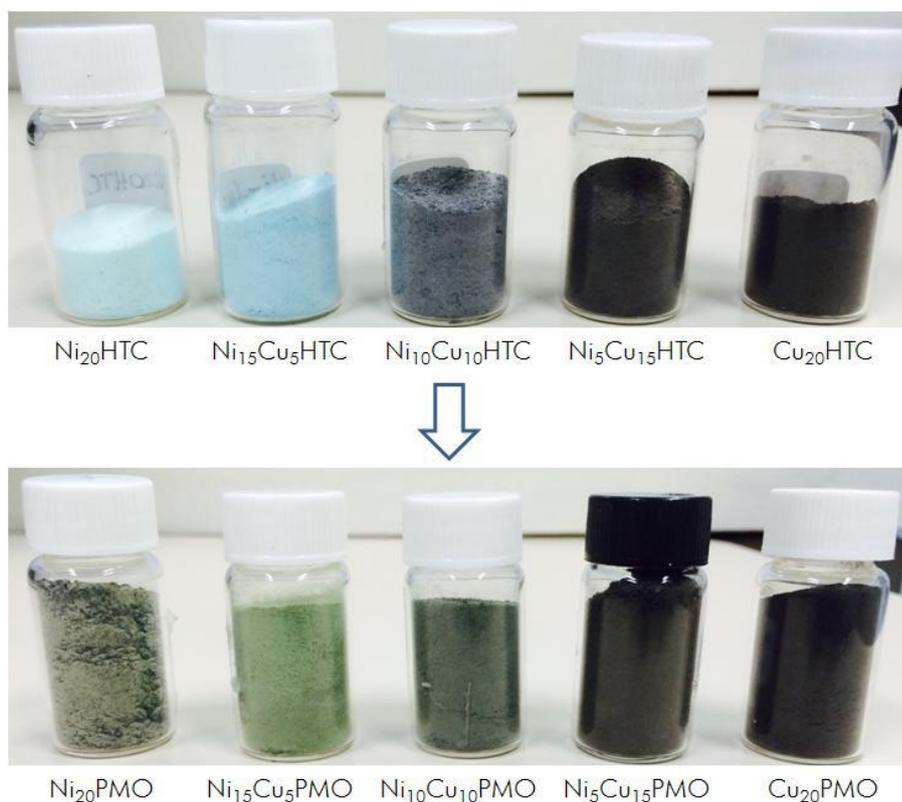


Tabela 3.2 – Técnicas de caracterização empregadas

(continua)

Técnica	Materiais estudados	
	HTC	PMO
Difração de raios-X (XRD)	✓	✓
Fluorescência de raios-X (XRF)	✓	*
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	✓	
Análise termogravimétrica (TGA)	✓	*
Fisissorção de N ₂ (métodos BET/ BJH)	✓	✓

(conclusão)

Técnica	Materiais estudados	
	HTC	PMO
Dessorção de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)		✓
Dessorção de CO ₂ a temperatura programada (TPD- CO ₂)		✓
Quimissorção de CO ₂		*

* análises realizadas com a amostra Ni₂₀PMO para corroboração de resultados

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A difração de raios-X é utilizada como a principal ferramenta de caracterização sempre que materiais sólidos são sintetizados. A técnica fornece a primeira informação da eficiência de síntese do composto desejado e, portanto, é muito empregada no estudo de catalisadores sólidos (HEREIN, 2008).

O método baseia-se na incidência de raios-X em um cristal que por sua vez irá produzir o fenômeno da difração segundo a Lei de Bragg (Equação 3.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Em que:

n = número inteiro;

λ = comprimento de onda dos raios incidentes;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração, ou seja, ângulo entre o feixe de raios-X e o plano de reflexão ($2\theta/2$).

A Lei de Bragg estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina por meio da incidência de raios-X sobre um cristal (ALBERS et al., 2002).

Os dados de XRD para as HTC's em suas formas originais e calcinadas foram obtidos no difratômetro PANalytical X'Pert-MPD, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), faixa de análise (2θ) de 5° a 90° , velocidade de varredura de $0,04^\circ/\text{s}$, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV . O software utilizado para indexação dos picos foi: X'Pert HighScore, versão (2.1b), utilizando o banco de dados International Center for Diffraction Data (ICDD). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LRAC/ FEQ/ UNICAMP).

Os parâmetros de rede dos precursores (HTC) e dos catalisadores (PMO) foram calculados pelo programa CRLSQ, cedido pelo Prof. Dr. Thomas Scheller (UFPA). Os valores foram validados pela equação (3.2) para a geometria hexagonal e pela equação (3.3) para geometria isométrica, respectivamente (CULLITY, 1978).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (3.3)$$

Em que:

h, k, l = índices de Miller utilizados na definição da família de planos em uma rede de Bravais;

d = distância interplanar do plano considerado.

O tamanho médio dos cristais foi calculado com a fórmula de Debye-Scherrer (Equação 3.4) utilizando o valor de largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso. Nesse caso, pico (003) para os precursores HTC e pico (200) dos catalisadores PMO.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

Em que:

D = tamanho médio de cristais (\AA);

K = fator de forma adimensional (valor adotado = $0,9$);

λ = comprimento de onda dos raios-x (1,5406 Å para $\text{CuK}\alpha 1$);

β = largura do pico na metade de sua altura (rad);

θ = ângulo de difração.

3.3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)

A espectroscopia de fluorescência de raios-X é rotineiramente empregada na caracterização quantitativa de catalisadores sólidos. Nessa análise, a amostra é submetida à irradiação com raios-X de uma fonte primária que remove elétrons de níveis mais internos e de menor energia. Conseqüentemente, os elétrons de níveis mais externos passam a um nível de menor energia, liberando fótons de raios-X característicos para cada elemento. A técnica permite detectar concentrações na faixa de 100% até 0,001-0,01% (ALBERS, 2008).

As análises de XRF, realizadas no LRAC/ FEQ/ UNICAMP, utilizaram um espectrômetro PANalytical Axios (1kW). A amostra foi misturada com um fundente contendo 67% de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e 33% de metaborato de lítio (LiBO_2) na proporção aproximada de 1:8 em massa (amostra : fundente) e os resultados foram analisados no software Omnia da PANalytical.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Devido à sua simplicidade e ampla empregabilidade, essa técnica é frequentemente utilizada na pesquisa de catalisadores e consiste no uso de radiação na faixa do infravermelho para gerar modos de vibração que evidenciam a presença de diversos grupos funcionais de interesse (MESTL; KNÖZINGER, 2008).

As análises de FTIR foram realizadas no LRAC/ FEQ/ UNICAMP em um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. As pastilhas de KBr foram

preparadas sob pressão de 1 kbar. A faixa espectral de análise foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 a 64 varreduras.

3.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise térmica é definida como uma série de técnicas corriqueiras na química do estado sólido e que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura. Uma das mais conhecidas é a termogravimetria (TG) que avalia a perda de massa da amostra com o aumento de temperatura (KNÖZINGER, 2008).

Geralmente, em materiais do tipo HTC, a primeira etapa inicia em temperatura ambiente até temperaturas próximas a 200°C, correspondendo à perda da água de hidratação. De 200°C a 450°C observa-se uma segunda faixa de perda de massa decorrente da decomposição de parte das hidroxilas e do CO_3^{2-} intercalado, formando um oxi-hidróxido duplo. De 450°C até próximo a 600°C, observa-se a decomposição do restante das OH^- e ânions CO_3^{2-} , formando o óxido misto de Mg e Al, com o colapso da estrutura lamelar (CREPALDI; VALIM, 1998). Após calcinação, a difusão de cátions no material é mínima, indicando uma boa dispersão catiônica herdada da HTC cristalina (XU, 2011).

As análises de TGA foram realizadas no LRAC/ FEQ/ UNICAMP por meio de um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50M e uma balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5. A razão de aquecimento empregada foi de 10 °C/min, fluxo de ar sintético de 50 mL/min, da temperatura ambiente à temperatura de 800°C.

3.3.5 FISISSORÇÃO DE N_2 PARA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

O método de adsorção de BET (BRUNAUER, EMMETT; TELLER, 1938) é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do N_2 líquido (77 K). O N_2 é adsorvido fisicamente em cada pressão e, utilizando a isoterma de BET

(equação 3.5), determina-se o volume de N_2 necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada. O volume e tamanho médio dos poros foram obtidos pelo método de BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)p}{CV_m p_0} \quad (3.5)$$

Em que:

p = pressão do gás na temperatura do experimento;

p_0 = pressão de saturação do gás na temperatura do experimento;

C = constante relacionada ao calor de adsorção em monocamada e ao calor de condensação do adsorbato nas demais camadas;

V_a = volume total de gás adsorvido;

V_m = volume de gás adsorvido na monocamada.

Nota-se que a isoterma de BET pode ser escrita na forma linear $y = ax + b$, sendo os coeficientes lineares e angulares dependentes de C e V_m . A partir do volume ocupado pela monocamada pode-se determinar a área superficial específica de um sólido pela Equação 3.6.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{V_{N_2} m} \quad (3.6)$$

Em que:

S_{BET} = área superficial específica;

V_m = volume de gás adsorvido na monocamada;

N_A = número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol);

A_{N_2} = área da seção transversal de uma molécula de N_2 adsorvida ($0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$);

V_{N_2} = volume molar do N_2 ;

m = massa da amostra analisada.

Para as análises de fisissorção de N_2 a 77 K, realizadas no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC/ FEQ/ UNICAMP), utilizou-se um equipamento Micromeritics ASAP 2020 (*“Accelerated Surface Area and Porosimetry”*). Uma amostra de aproximadamente 200 mg foi pesada e tratada sob vácuo antes da análise nas temperaturas de 100 °C para os precursores (HTC) e 300 °C para os catalisadores (PMO).

3.3.6 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO_2 E NH_3 (TPD- CO_2 / TPD- NH_3)

A técnica de dessorção a temperatura programada utilizando bases como amônia, amina e piridina é uma ferramenta usual no estudo e caracterização da força ácida dos sítios da amostra analisada. Analogamente, a dessorção de ácidos fracos, como dióxido de carbono, pode ser empregada na caracterização da força básica de sítios (KARGE, 2008).

Nessa técnica, foi preparado um leito com o material sólido pelo qual se faz passar um fluxo da molécula “sonda”, isto é, CO_2 para estudo dos sítios básicos e NH_3 (10%) para estudo dos sítios ácidos. Os gases foram adsorvidos até a saturação e, posteriormente, a amostra foi purgada com hélio. O leito foi aquecido gradativamente, dessorvendo as moléculas de NH_3 ou CO_2 . A temperatura na qual ocorre um pico de dessorção está estreitamente relacionada com a força ácida ou básica de um sítio.

As análises de TPD- CO_2 e TPD- NH_3 foram conduzidas no LEPAC/ FEQ/ UNICAMP com o equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. A análise dos catalisadores (calcinados a 500 °C) foi desenvolvida com os seguintes procedimentos:

- a) Tratamento térmico sob vácuo até 400 °C;
- b) Redução da temperatura para 35 °C (TPD- CO_2) ou 50 °C (TPD- NH_3);
- c) Saturação da amostra com CO_2 ou NH_3 por 30 minutos;
- d) Purga com He do excesso de CO_2 ou NH_3 por 30 minutos;
- e) Aquecimento da amostra a 10 °C/min até 500 °C e patamar de 20 minutos;

3.3.7 QUIMISSORÇÃO DE CO₂

De modo similar à técnica de TPD-CO₂, a quimissorção de CO₂ é utilizada para quantificar sítios básicos, diferenciando sítios de adsorção física e química. O gás é adsorvido até a saturação e o leito é aquecido, dessorvendo as moléculas de CO₂ fisicamente adsorvidas. Após uma etapa de resfriamento, é realizado um novo processo de adsorção. A diferença entre as isotermas representa a quantidade de gás quimicamente adsorvido, estritamente relacionado com a concentração de sítios básicos (BERGER; BHOWN, 2011).

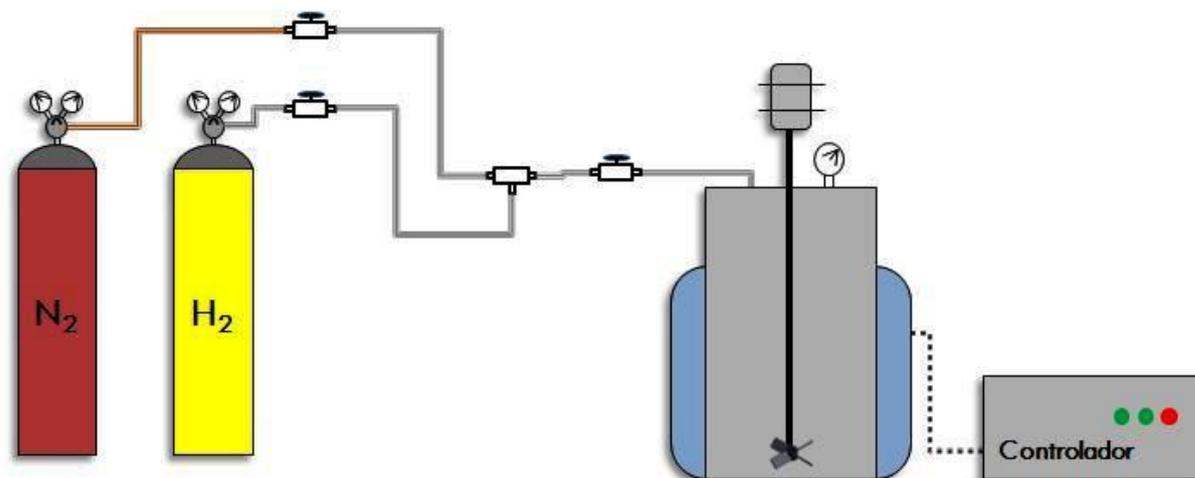
Nesse trabalho, a quimissorção de CO₂ foi utilizada como ferramenta adicional para atestar e corroborar resultados de TPD-CO₂. Quando necessárias, as análises foram conduzidas em amostras calcinadas no LEPAC/ FEQ/ UNICAMP com o mesmo equipamento utilizado nas análises de fisissorção de N₂ (Micromeritics ASAP 2020) e seguiu os seguintes procedimentos:

- a) Tratamento térmico sob vácuo a 100 °C por 5 minutos;
- b) Tratamento térmico sob vácuo a 400 °C por 120 minutos;
- c) Redução da temperatura para 37 °C por 10 minutos;
- d) Adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg para obtenção da primeira isoterma;
- e) Manutenção da temperatura em 37 °C sob vácuo por 30 minutos;
- f) Adsorção de CO₂ de 5 mmHg a 400 mmHg para obtenção da segunda isoterma.

3.4 ESTUDO DA CONVERSÃO DO MODELO DE LIGNINA

A unidade experimental foi montada no LEPAC/ FEQ/ UNICAMP e é apresentada na Figura 3.3. A linha reacional consiste em um sistema de alimentação dos gases reagentes e inertes (H₂ e N₂), medidores de temperatura e pressão, válvulas controladoras de fluxo, um reator batelada acoplado a um controlador de temperatura, manta de aquecimento e agitador mecânico.

Figura 3.3 – Sistema utilizado nos ensaios experimentais



Fonte: Elaboração própria.

A linha foi confeccionada com tubulação de aço inoxidável de 1/8 de polegada e conexões da marca Swagelok. O reator utilizado é da fabricante Parr modelo 4575B (alta pressão e alta temperatura), capacidade de 500 mL e confeccionado em aço inoxidável. O controlador de temperatura é do modelo Parr 4857. A agitação do sistema reacional foi mantida a 600 rpm e realizada por meio de impelidor de 4 pás inclinadas (0,81" de diâmetro) modelo Parr A1120HC.

Os experimentos foram divididos em duas etapas: primeiramente, os ensaios foram conduzidos com 10 g de difenil éter, 250 mL de etanol (EtOH, solvente) e 0,5 g de catalisador, o que corresponde a 5% (% m/m) em relação ao éter. Depois de carregado, o reator foi purgado três vezes com nitrogênio e, em seguida, pressurizado com hidrogênio até a pressão de 30 bar.

O controlador de temperatura foi acionado e o tempo começou a ser contado a partir do momento em que a temperatura de 140 °C foi atingida. As reações foram realizadas em diferentes tempos: 12, 18 e 24 horas. As amostras líquidas foram coletadas ao final da reação e filtradas com um filtro de seringa (Jet Biofil PVDF 0,45µm) para reter eventuais partículas finas.

Visando avaliar o desempenho dos catalisadores em diferentes condições, ensaios posteriores foram executados: para cada ensaio, o reator foi carregado com 2,5 g de difenil éter, 100 mL de 2-propanol (2-PrOH, solvente) e 0,5 g de catalisador o que

corresponde a 20% (% m/m) em relação ao éter e a 0,8% da massa reacional total. Visto que não foi verificada conversão a 30 bar, a pressão inicial de hidrogênio foi aumentada para 40 bar e as reações foram interrompidas também em 12, 18 e 24 horas.

3.4.1 CROMATOGRAFIA GASOSA

A caracterização dos produtos da fase líquida foi realizada por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID). A cromatografia consiste em uma técnica de separação de diversos componentes de uma amostra que se baseia na migração desta por uma fase estacionária por intermédio de um fluido, ou seja, uma fase móvel (ARGENTON, 2010).

As análises de GC-FID foram realizadas no LEPAC/ FEQ/ UNICAMP em um cromatógrafo Agilent 7890A utilizando uma coluna capilar DB1 (105 m/ 0,53 mm/ 5 μ m). O método empregado está detalhado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Condições de operação do cromatógrafo gasoso

Coluna	DB1 (100% polidimetilsiloxano)
Temperatura do forno	110 °C (5 min) – 4 °C/min – 250 °C (40 min)
Temperatura do injetor	300 °C
Temperatura do detector	300 °C
Volume de amostra injetado	1 μ L
Gás de arraste	N ₂
Fluxo de gás na coluna	3 mL/min

O conteúdo dos compostos de interesse foi determinado após calibração com reagentes puros e quantificado por um detector por ionização de chamas (FID). A

conversão da reação (X), calculada em termos de consumo de DFE, é dada pela equação 3.7:

$$X = \frac{(DFE)_0 - (DFE)}{(DFE)_0} \quad (3.7)$$

Em que:

$(DFE)_0$ = concentração molar inicial de difenil éter;

(DFE) = concentração molar de difenil éter em um determinado tempo.

A seletividade calculada nesse trabalho utilizou a definição da quantidade total do produto de interesse pela quantidade de reagente consumido, como mostrado na equação 3.8.

$$S = \frac{(\text{Produto } i) - (\text{Produto } i)_0}{(DFE)_0 - (DFE)} \quad (3.8)$$

CAPÍTULO 4

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES E PRECURSORES

“A pressão é um privilégio. É o que você faz com ela que importa.”

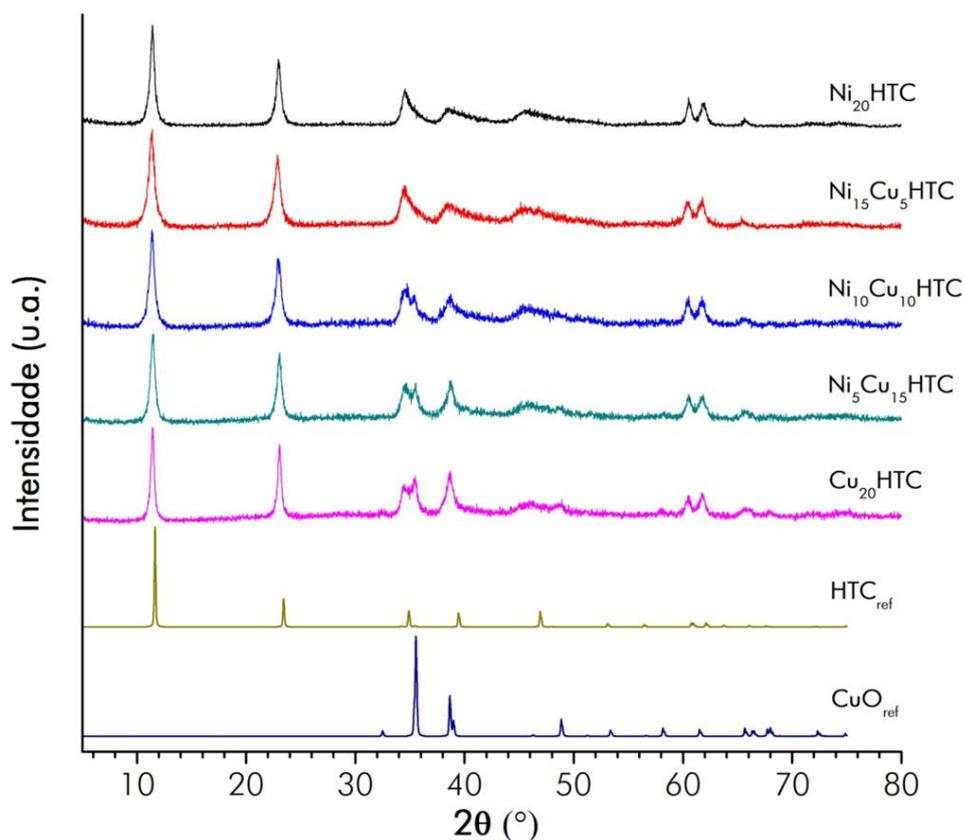
Billie Jean King

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados das diversas técnicas de caracterização dos catalisadores e precursores quanto às suas propriedades estruturais, químicas e morfológicas.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas dos precursores do tipo HTC, bem como os padrões simulados a partir das fichas cristalográficas de referência são apresentados na Figura 4.1. Todos os picos associados à fase cristalina da hidrotalcita de referência foram identificados nos difratogramas dos precursores.

Os materiais apresentaram as principais reflexões características, indexadas de acordo com a base de dados ICDD: ficha PDF 01-089-0460 (1996), relativa à fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (Anexo A). A presença de picos agudos, intensos e bem definidos sugere boa cristalinidade e eficiência da rota de síntese.

Figura 4.1 – Difratogramas dos precursores Ni_xCu_y HTC e estruturas cristalinas de referência

Para as amostras $Ni_{20}HTC$ e $Ni_{15}Cu_5HTC$, os difratogramas apontaram a formação de uma fase única do tipo HTC. Entretanto para os materiais $Ni_{10}Cu_{10}HTC$ e demais com porcentagem superior de cobre na composição, verificou-se a formação de uma fase secundária de CuO .

A presença de uma fase acessória de CuO decorre provavelmente da própria natureza dos íons Cu^{2+} e do fato desses íons não formarem compostos com geometria octaédrica regular. De acordo com Cavani et al. (1991), a incorporação de Cu^{2+} na estrutura da HTC pode ocasionar o efeito Jahn-Teller: uma distorção na estrutura de coordenação octaédrica que por sua vez levaria a um acréscimo de energia e formação preferencial de compostos de cobre.

O efeito Jahn-Teller já foi verificado por diversos pesquisadores ao sintetizarem HTC contendo Cu^{2+} , seja pela formação de fases secundárias como pela perda de cristalinidade ou alteração do perfil termogravimétrico (ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008; JABŁOŃSKA et al., 2015; LI et al., 2016).

Outro fator que pode estar relacionado à fase CuO é o controle de temperatura e pH na síntese. Sabe-se, por exemplo, que o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é metaestável e facilmente convertido a CuO em soluções aquosas alcalinas, mesmo a temperatura ambiente (CUDENNEC; LECERF, 2003).

Visualmente, pode-se perceber a relação dos difratogramas e fases cristalinas com a coloração dos materiais na Figura 3.2. Os materiais que apresentaram estrutura cristalina referente à CuO possuem coloração acinzentada para preta, escurecendo gradualmente com o aumento de teor de Cu^{2+} .

Todas as reflexões dos precursores HTC apresentaram um pequeno deslocamento para a esquerda, correspondendo a desvios na faixa de -0,20% a -4,42%, provavelmente devido às substituições isomórficas na estrutura da HTC. Como consequência direta, verificou-se um aumento das distâncias interplanares, apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Índices de Miller e espaçamentos basais (Å) dos materiais precursores e da ficha HTC de referência

<i>h k l</i>	Ni_{20}HTC	$\text{Ni}_{15}\text{Cu}_5\text{HTC}$	$\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{HTC}$	$\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}\text{HTC}$	Cu_{20}HTC	HTC_{ref}
0 0 3	7,72761	7,80349	7,75830	7,72563	7,73705	7,59067
0 0 6	3,87204	3,88655	3,86969	3,85828	3,85521	3,79533
0 1 2	2,60298	2,60468	2,59664	2,60476	2,60870	2,56985
0 1 5	2,33797	2,34610	2,32488	2,32518	2,32955	2,28267
0 1 8	2,00008	2,02111	2,00401	1,97570	1,97048	1,93483
1 1 0	1,52954	1,53442	1,53154	1,52978	1,5285	1,52300
1 1 3	1,49887	1,50251	1,49970	1,50134	1,50083	1,49324
1 1 6	1,42125	1,42405	1,42257	1,42189	1,41709	1,41344

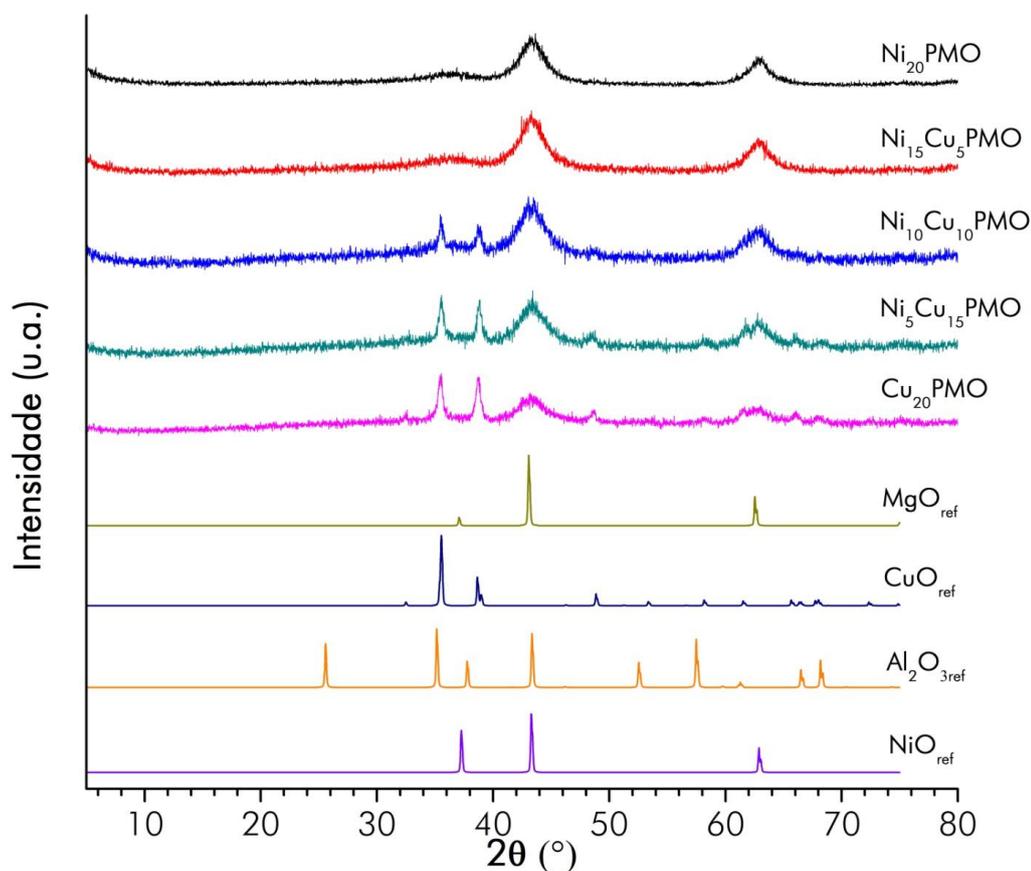
Os espaçamentos basais mostraram-se similares aos valores de referência, salvo um desvio máximo de 4,46%. Vale ressaltar que o mineral padrão é composto por cátions divalentes e trivalentes de magnésio e alumínio. Uma vez que os íons Mg^{2+} foram

parcialmente substituídos por íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , alterações nas distâncias interplanares são esperadas.

O espaçamento basal referente ao plano de reflexão mais intenso (003) refere-se à soma da espessura da lamela e da altura da região interlamelar. Nos materiais sintetizados os valores estiveram na faixa de 7,59 a 7,80 Å. Esse dado reflete, por exemplo, o grau de hidratação do material e varia de 7,6 a 7,8 Å (ROY et al., 1992).

Os difratogramas dos óxidos mistos obtidos após calcinação são apresentados na Figura 4.2. Houve correspondência total da fase do tipo MgO (periclase), indexada na base de dados ICDD pela ficha PDF 01-075-1525 (1921), com os picos identificados (Anexo B). Estudos prévios relatam que após tratamento térmico a estrutura lamelar da HTC colapsa, originando uma fase de óxido cúbico altamente ativa e isomorfa do MgO (JABŁOŃSKA et al., 2015).

Figura 4.2 – Difratogramas dos catalisadores $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{PMO}$ e estruturas cristalinas de referência



Apesar da presença de picos de CuO advindos do precursor conforme discutido anteriormente, a ausência de picos relativos a fases de óxidos de níquel ou alumínio indica uma boa dispersão desses metais nas lamelas de HTC e a não formação de óxidos simples.

A detecção de uma única fase no difratograma proveniente da HTC sugere que a temperatura de calcinação do precursor foi adequada, dado que não houve formação de fases segregadas de óxidos de níquel ou alumínio, presença de fases carbonatadas ou de óxi-hidróxidos. Além disso, não foi verificada variação significativa nas distâncias interplanares em relação à fase periclase de referência (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Índices de Miller e espaçamentos basais (Å) dos catalisadores e da ficha MgO de referência

<i>h k l</i>	Ni ₂₀ PMO	Ni ₁₅ Cu ₅ PMO	Ni ₁₀ Cu ₁₀ PMO	Ni ₅ Cu ₁₅ PMO	Cu ₂₀ PMO	MgO _{ref}
1 1 1	2,47445	2,45342	-	-	-	2,42372
2 0 0	2,08458	2,09654	2,10823	2,08641	2,08096	2,09900
2 2 0	1,47432	1,47680	1,47722	1,47490	1,47407	1,48422
3 1 1	1,26761	1,26796	1,26692	1,26910	1,26356	1,26574
2 2 2	1,20253	1,20138	1,20600	1,20748	1,20886	1,21186

O pico relativo ao plano (111) não pôde ser identificado com precisão nos difratogramas dos catalisadores com teor de metais divalentes igual ou superior a 10% (at) de Cu. Nesses materiais, picos mais intensos pertencentes a fase de CuO se sobressaem ao pico (111) da fase de MgO.

Os parâmetros de rede calculados para os precursores e catalisadores, bem como o tamanho médio de cristais (D) e o valor da largura a meia altura do pico mais intenso (FWMH) estão apresentados na Tabela 3.3.

Os precursores apresentaram geometria hexagonal ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta \neq \gamma$) e seus parâmetros de cela unitária se assemelham aos da ficha PDF de referência ($a=b=3,046$ Å; $c=22,772$ Å; $V=182,97$ Å³).

Tabela 4.3 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores e precursores

Amostra	HTC		PMO	$V(\text{Å}^3)$	$D(\text{Å})$	FWMH ($^{\circ}2\theta$)
	$a=b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a=b=c(\text{Å})$			
Ni ₂₀ HTC	3,0639±0,0250	23,8218±0,6272	-	193,7±6,000	225	0,3542
Ni ₁₅ Cu ₅ HTC	3,0760±0,0306	24,2045±0,7908	-	198,3±7,585	85	0,9446
Ni ₁₀ Cu ₁₀ HTC	3,0705±0,0232	23,9615±0,5883	-	195,6±5,640	254	0,3149
Ni ₅ Cu ₁₅ HTC	3,4258±0,5440	23,3641±3,4954	-	237,5±49,053	203	0,3936
Cu ₂₀ HTC	3,0453±0,0171	23,0397±0,3992	-	185,0±3,823	254	0,3149
Ni ₂₀ PMO	-	-	4,1418±0,0456	71,1±2,348	45	1,8893
Ni ₁₅ Cu ₅ PMO	-	-	4,1445±0,0335	71,2±1,726	68	1,2595
Ni ₁₀ Cu ₁₀ PMO	-	-	4,1641±0,0319	72,2±1,661	90	0,9446
Ni ₅ Cu ₁₅ PMO	-	-	4,2174±0,0360	75,0±1,919	54	1,5744
Cu ₂₀ PMO	-	-	4,2142±0,0143	74,8±0,764	78	1,1021

O tamanho dos cátions presentes nas lamelas da HTC influencia diretamente o parâmetro a . No entanto, não houve variação significativa em relação ao valor de referência, indicando que a substituição catiônica parcial não modificou a estrutura cristalina da HTC, à parte a segregação de uma fase CuO para algumas amostras.

No que se refere aos parâmetros c e V , notou-se um aumento da distância entre as lamelas e do tamanho da cela unitária. Nota-se que a ficha cristalográfica de referência apresenta uma razão $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ de 0,333 enquanto que nesse trabalho esse valor foi 0,25. Considerando que o Al^{3+} apresenta menor raio iônico e maior carga em relação aos cátions divalentes e, portanto, atrai mais fortemente ânions interlamelares, o aumento em c e V era esperado com uma quantidade inferior de Al^{3+} .

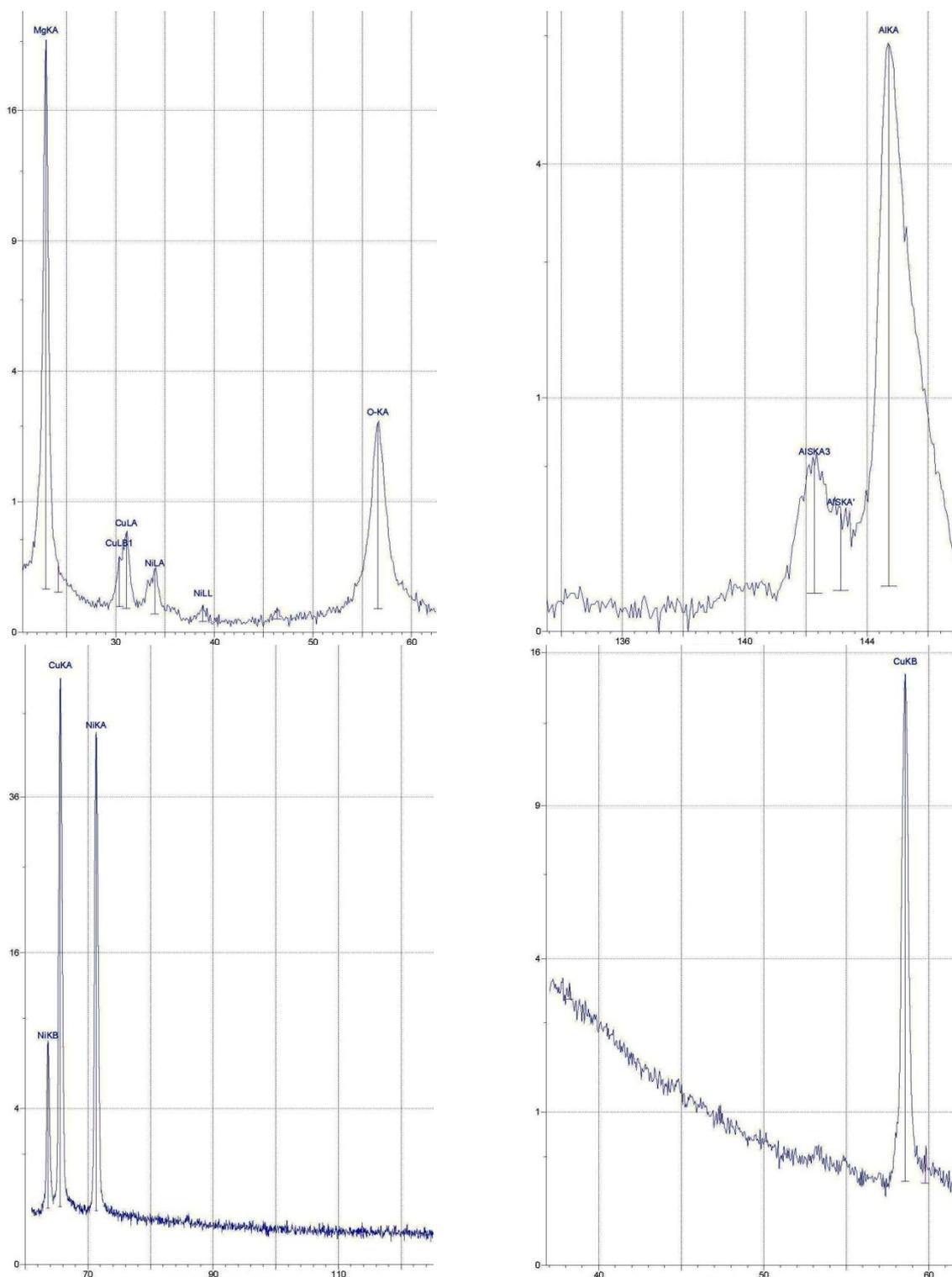
Com respeito aos catalisadores, os mesmos apresentaram geometria cúbica ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma$). Enquanto que na estrutura lamelar complexa da HTC a substituição catiônica pareceu não influenciar a estrutura cristalina do material, nota-se uma variação nos parâmetros de rede do óxido misto sintetizado em relação à ficha cristalográfica de referência ($a=b=c=4,198 \text{ \AA}$; $V=73,98 \text{ \AA}^3$).

A redução ou aumento dos parâmetros de rede dos catalisadores está provavelmente relacionado com a diminuição do raio iônico do íon Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) para o íon Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) e aumento para o Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$) (SHANNON, 1976), provocando contração ou expansão na estrutura cúbica.

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A determinação da composição química dos materiais sintetizados foi realizada a partir da análise dos espectros de XRF, de acordo com os cristais utilizados na varredura e ângulos 2θ (Figura 4.3). Foi detectada a presença dos elementos Mg, Ni, Cu, Al e O, como esperado, com ausência de elementos estranhos à síntese.

Figura 4.3 – Espectros de fluorescência de raios-X para determinação do teor metálico (Intensidade vs. 2θ)



Os teores metálicos dos materiais, bem como os valores da razão entre cátions trivalentes e cátions totais (x), importante parâmetro na síntese desses materiais lamelares, são apresentados na Tabela 4.4.

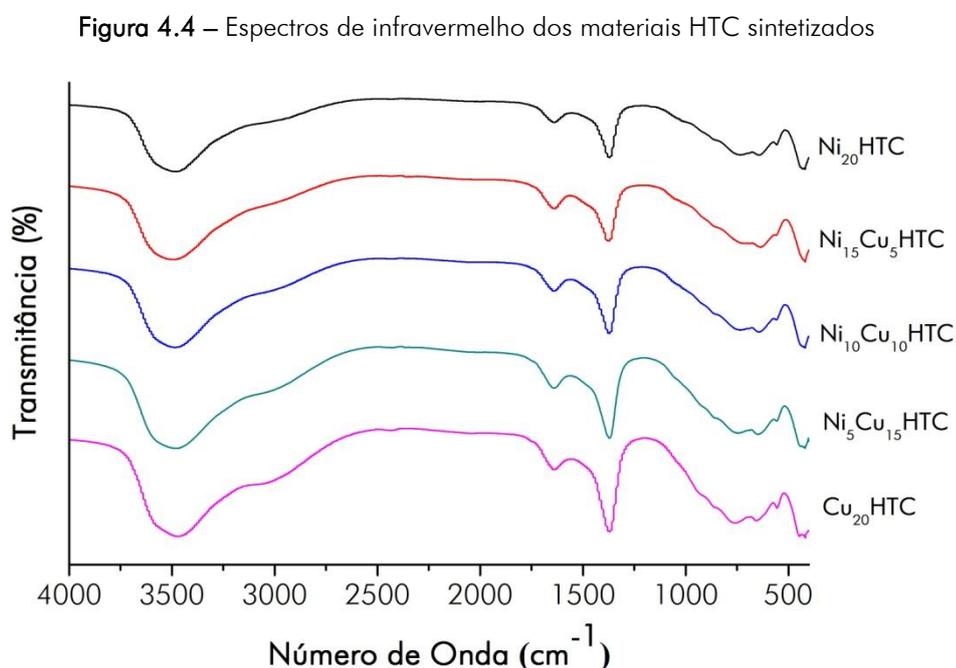
Tabela 4.4 – Composição química dos materiais precursores (% at)

Amostra	Experimental						Teórico					
	Mg	Ni	Cu	Al	x	$\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$	Mg	Ni	Cu	Al	x	$\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$
Ni ₂₀	25,86	8,33	-	11,71	0,255	2,9	28,24	7,06	-	11,76	0,25	3
Ni ₁₅ Cu ₅	26,75	6,09	1,73	11,59	0,251	3,0	28,24	5,29	1,76	11,76	0,25	3
Ni ₁₀ Cu ₁₀	27,06	4,24	4,76	11,62	0,244	3,1	28,24	3,53	3,53	11,76	0,25	3
Ni ₅ Cu ₁₅	27,33	2,10	7,39	12,36	0,251	3,0	28,24	1,76	5,29	11,76	0,25	3
Cu ₂₀	28,89	-	7,20	13,06	0,266	2,8	28,24	-	7,06	11,76	0,25	3

A composição das amostras sintetizadas é similar àquela estabelecida na síntese, salvo ligeiros desvios que podem estar relacionados aos processos de síntese ou de análise dos materiais. A razão molar de todas as amostras foi muito próxima ao valor de 0,25, indicando que a proporção química dos precursores na síntese é refletida diretamente na composição do material sólido. Por questão de uniformidade os materiais continuarão a ser denominados com base em suas composições nominais.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise dos espectros de FTIR dos precursores indicou a presença de todas as bandas características das fases HTC referente aos grupos inorgânicos OH^- , CO_3^{2-} e moléculas de H_2O (Figura 4.4).

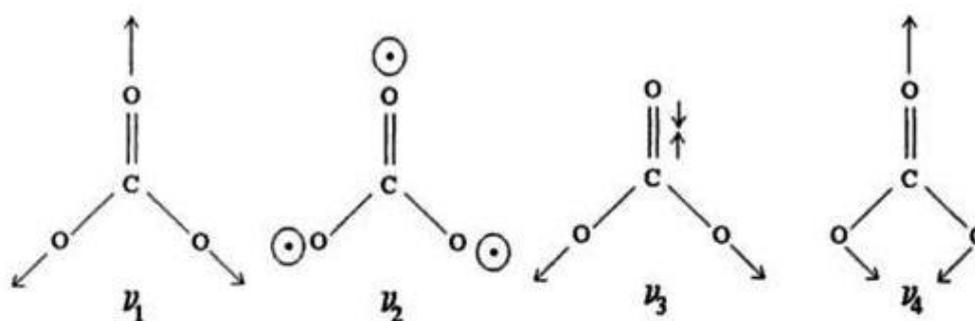


A presença de bandas de absorção em torno de 3500 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento O–H das camadas do tipo brucita e das moléculas de água do

espaço interlamelar. Uma banda referente à deformação angular da água foi identificada em torno de 1600 cm^{-1} .

Para ânion CO_3^{2-} , contido nas interlamelas com simetria D_{3h} , seis bandas seriam esperadas, correspondentes a $(3N-6)$ modos de vibração (Figura 4.5). Os modos ν_3 e ν_4 são degenerados, correspondendo a dois modos vibracionais de mesma energia cada. Além disso ν_1 é inativo no FTIR por não haver mudança de dipolo durante a vibração (STIRLING, 2000).

Figura 4.5 – Modos de vibração do ânion CO_3^{2-}



Fonte: Stirling (2000)

Na HTC, o CO_3^{2-} foi caracterizado por bandas de absorções ativas no FTIR as quais ocorreram em torno de 1370 cm^{-1} (ν_3), 860 cm^{-1} (ν_2) e $640\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). As bandas entre 500 e 900 cm^{-1} indicaram vibrações metal-oxigênio (M-O), portanto, correspondentes às vibrações das ligações Mg-O, Ni-O, Cu-O e Al-O na HTC. A comparação dos resultados obtidos com os observados na literatura é apresentada na Tabela 4.5.

Os precursores apresentaram bandas de absorção de grupos funcionais muito próximas às encontradas na literatura. Variações no espectro seriam esperadas caso houvesse mudança do ânion interlamelar. Ligeiros desvios foram detectados em baixos comprimentos de onda, região característica de vibrações metal-oxigênio, devido provavelmente à variação na proporção dos elementos metálicos na composição dos materiais.

Tabela 4.5 – Bandas de absorção dos materiais precursores (HTC) comparadas com mineral de referência (cm⁻¹)

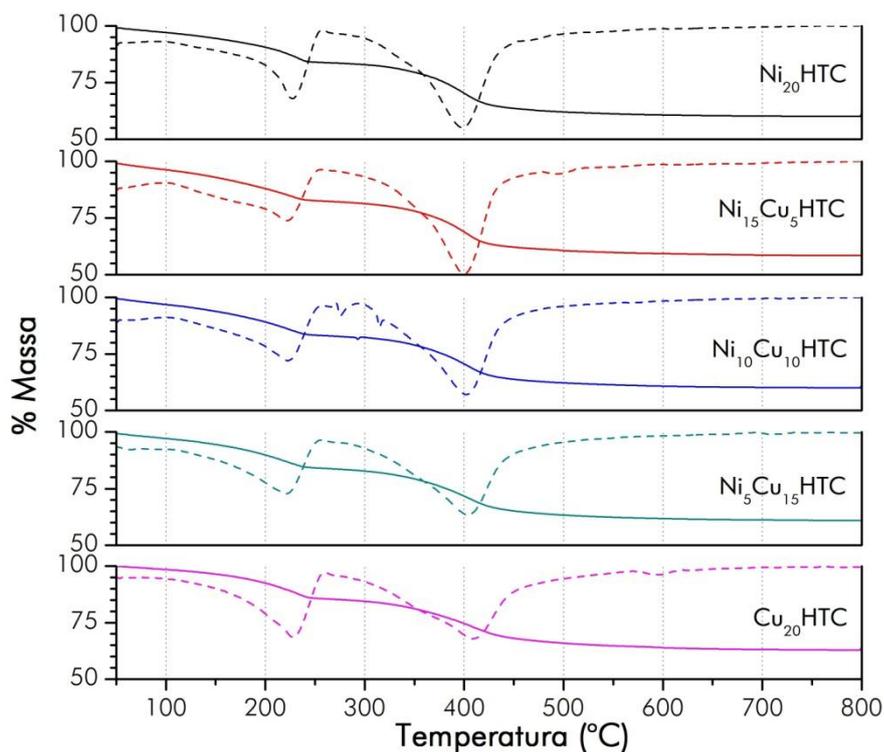
Bandas	Ni ₂₀	Ni ₁₅ Cu ₅	Ni ₁₀ Cu ₁₀	Ni ₅ Cu ₁₅	Cu ₂₀	HTC _{ref} *
ν_{OH} (OH...HOH)	3480 ^{sh}	3480 ^{sh}	3480 ^{sh}	3480 ^{sh}	3470 ^{sh}	3400-3500
ν_{OH} (OH...CO ₃ ²⁻)	3090	3040	3050	3040	3060	3000-3100
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1640	1640	1640	1641	1640	1600-1650
$\nu_{3,\text{CO}_3^{2-}}$	1370	1370	1370	1371	1370	1350-1380
$\nu_{2,\text{CO}_3^{2-}}$	860	852	860	861	860	850-880
$\nu_{4,\text{CO}_3^{2-}}$	640	640	652	650	656	670-690
	733	732	752	746	760	
$\nu_{\text{M-O}}$	557	561	560	559	555	400-700
	432	432	440	432	447	

^{sh}shoulder; *(AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004; DJAJA; MONTJA; SALEH, 2013; KLOPPROGGE et al., 2002

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

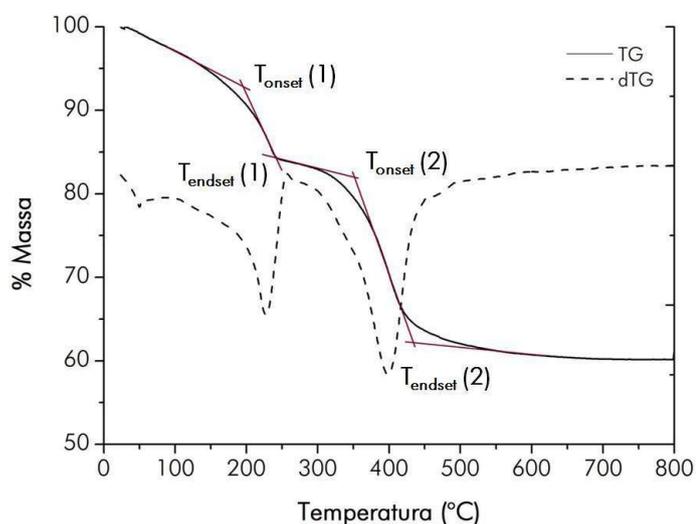
A decomposição térmica dos precursores evidenciou dois estágios principais de perda de massa (Figura 4.6). A primeira etapa da decomposição ocorre até temperaturas em torno de 250 °C e está associada à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície e nas lamelas da HTC, sem que haja colapso da estrutura lamelar. A segunda perda de massa, decorrente dos processos de desidroxilação e descarbonatação, ocorre acima de 250°C e estabiliza em 500 °C.

Figura 4.6 – Curvas de termogravimetria das amostras Ni_xCu_yHTC (— TG --- dTG)



As temperaturas iniciais e finais dos eventos térmicos foram obtidas por meio de extrapolação: ao se prolongar as linhas de base antes e depois da perda massa, o cruzamento das mesmas com o prolongamento do trecho de perda de massa indica as temperaturas *onset* e *endset*, respectivamente, como exemplificado para $Ni_{20}HTC$ na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Determinação das temperaturas iniciais e finais de perda de massa



As perdas de massa percentuais e suas respectivas temperaturas iniciais e finais são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Etapas de perda de massa (% m/m) dos precursores HTC e temperaturas *onset* e *endset* (°C)

Amostra	Desidratação			Desidroxilação + Descarbonatação			Perda Total %
	%	T _{onset}	T _{endset}	%	T _{onset}	T _{endset}	
Ni ₂₀	16,4	157,5	240,8	22,8	357,0	433,4	39,2
Ni ₁₅ Cu ₅	17,6	116,2	237,7	22,9	347,2	431,0	40,5
Ni ₁₀ Cu ₁₀	17,5	128,7	239,4	21,9	288,1	496,8	39,5
Ni ₅ Cu ₁₅	15,8	129,7	238,8	22,4	337,1	447,1	38,2
Cu ₂₀	15,1	160,3	243,6	21,9	341,2	457,7	37,0

A decomposição em duas etapas está de acordo com trabalhos disponíveis na literatura (RAMASAMY et al., 2015). Percebe-se que as amostras contendo apenas um metal substituinte (níquel ou cobre) apresenta maior estabilidade térmica, com temperaturas iniciais de perda de massa superiores. Quando ambos os metais fazem parte da composição da HTC a perda de massa inicia em temperaturas inferiores e finaliza na mesma faixa que as demais.

Para a amostra Ni₁₀Cu₁₀HTC, verifica-se o aumento considerável da temperatura final de descarbonatação, o que pode estar relacionado à maior porcentagem de interações fortes com os ânions CO₃²⁻ interlamelares, como discutido posteriormente na análise de TPD-CO₂.

A partir do primeiro evento da decomposição é possível determinar o grau de hidratação da HTC e, conseqüentemente, propor sua formulação mínima, ou seja, a fórmula química experimental do material sintetizado (Apêndice B). Utilizando os valores de razão catiônica obtidos pela análise de XRF, foram obtidas as fórmulas para as amostras precursoras, apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Formulação proposta para os precursores HTC

Amostra	Fórmula Química Proposta
Ni ₂₀ HTC	Mg _{0,563} Ni _{0,182} Al _{0,255} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,128} ·0,794H ₂ O
Ni ₁₅ Cu ₅ HTC	Mg _{0,580} Ni _{0,132} Cu _{0,037} Al _{0,251} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,126} ·0,860H ₂ O
Ni ₁₀ Cu ₁₀ HTC*	Mg _{0,568} Ni _{0,089} Cu _{0,100} Al _{0,244} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,122} ·0,863H ₂ O
Ni ₅ Cu ₁₅ HTC*	Mg _{0,556} Ni _{0,043} Cu _{0,150} Al _{0,251} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,126} ·0,770H ₂ O
Cu ₂₀ HTC*	Mg _{0,588} Cu _{0,146} Al _{0,266} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,133} ·0,718H ₂ O

*assumindo-se fase única HTC

As fórmulas químicas foram propostas assumindo-se que todo o conteúdo metálico apontado pela análise de XRF fosse referente ao material HTC. Uma vez que para os materiais substituídos com teor de cobre maior ou igual a 10% há formação de uma fase secundária de CuO, a abordagem mais apropriada seria realizar uma quantificação de fases (pelo método de Rietveld, por exemplo) e a determinação acurada da quantidade dos metais nas lamelas da HTC.

4.5 FISISSORÇÃO DE N₂

Os precursores e catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, segundo classificação IUPAC, característica de materiais mesoporosos (2 nm < Ø < 50 nm), como pode ser verificado nas Figuras 4.8 e 4.9. É possível identificar três regiões da isoterma: primeiramente ocorre formação da monocamada, seguida pela multicamada e por fim, condensação capilar em mesoporos, sendo o último evento responsável pelo aparecimento de histereses (SING et al., 1985).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ de todos os materiais exibem histerese do tipo H1 (classificação IUPAC), típicas de poros regulares, de formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas.

Figura 4.8 – Isotermas de adsorção – dessorção de N₂ dos precursores

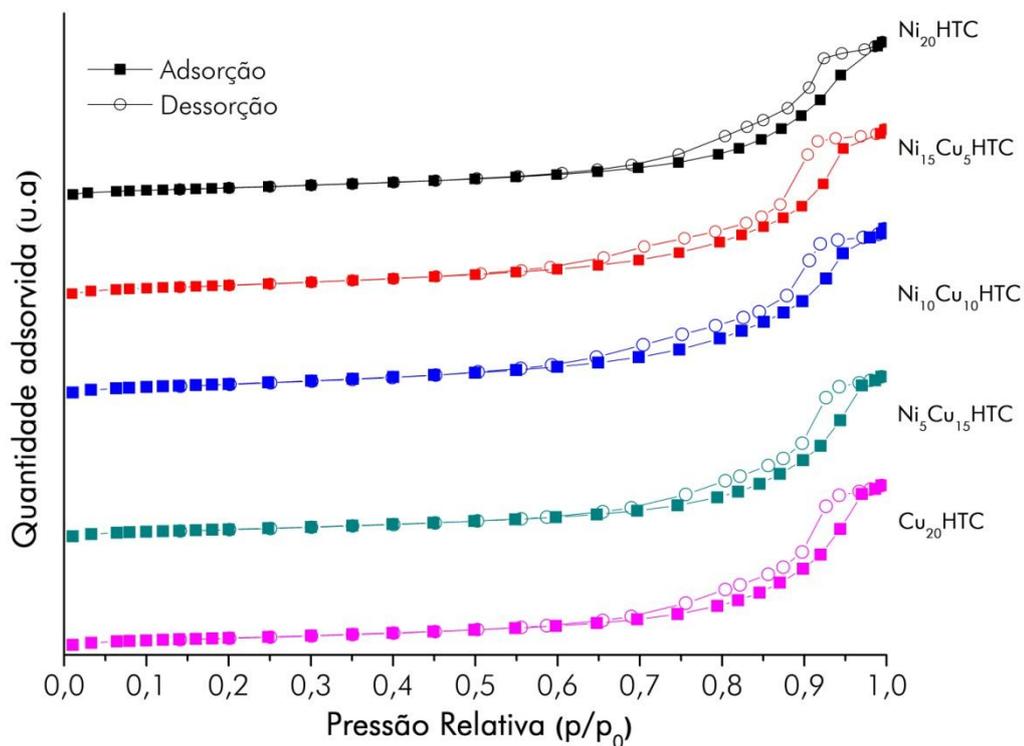
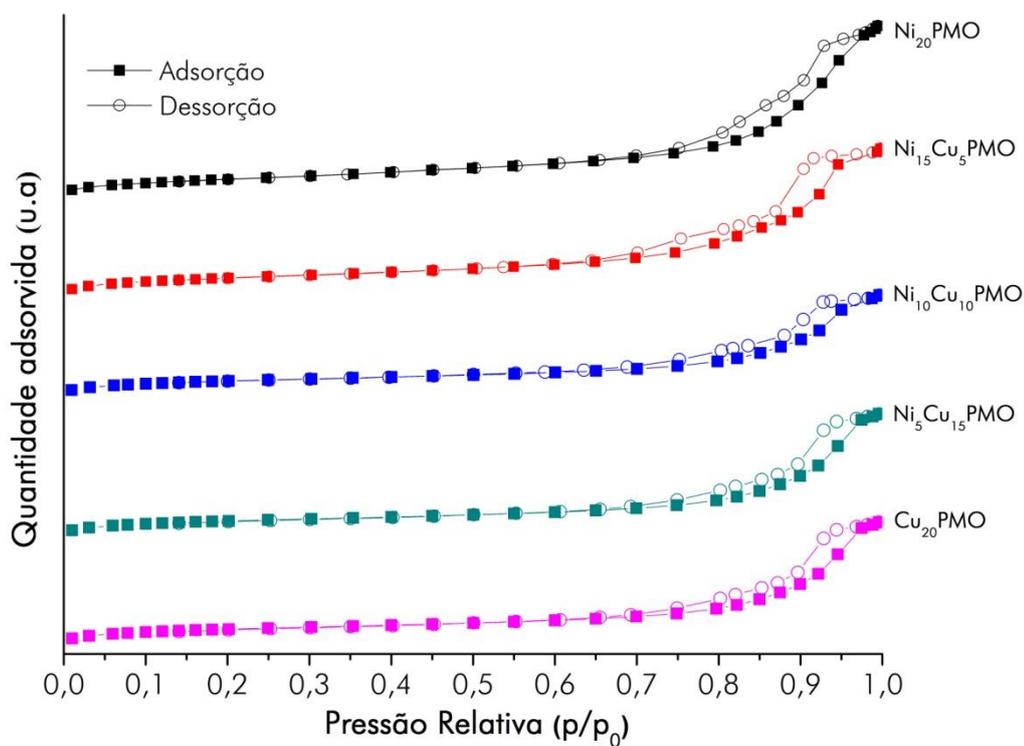


Figura 4.9 – Isotermas de adsorção – dessorção de N₂ dos catalisadores



A partir do método BET e BJH, a área superficial específica (S_{BET}) dos materiais, bem como o volume e diâmetro médio de poros, foram calculados (Tabela 4.8). É possível verificar que os materiais são preponderantemente mesoporosos e que a adsorção é mais significativa nos poros com diâmetro entre 5 e 50 nm.

Tabela 4.8 – Morfologia dos materiais precursores e catalisadores

	Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
PRECURSORES	Ni ₂₀ HTC	114	0,46	12
	Ni ₁₅ Cu ₅ HTC	138	0,50	11
	Ni ₁₀ Cu ₁₀ HTC	138	0,50	10
	Ni ₅ Cu ₁₅ HTC	109	0,48	13
	Cu ₂₀ HTC	82	0,52	19
CATALISADORES	Ni ₂₀ PMO	248	0,74	11
	Ni ₁₅ Cu ₅ PMO	259	0,64	11
	Ni ₁₀ Cu ₁₀ PMO	213	0,42	11
	Ni ₅ Cu ₁₅ PMO	216	0,52	12
	Cu ₂₀ PMO	202	0,78	14

A área superficial específica dos catalisadores aumentou consideravelmente após a calcinação dos precursores, o que era esperado com o colapso da estrutura lamelar e formação dos óxidos mistos. Além disso, verificou-se um aumento do volume médio de poros e diminuição do diâmetro médio dos mesmos.

A alteração na morfologia dos materiais lamelares ao serem submetidos a tratamento térmico descrita no parágrafo anterior já foi verificada anteriormente na literatura e está relacionada principalmente ao processo de eliminação dos ânions carbonatos do espaço interlamelar das HTC precursoras (REY; FORNÉS; ROJO, 1992; RODRIGUES; HENRIQUES; MONTEIRO, 2003).

O aumento do teor de cobre nos materiais acompanhou uma diminuição da área superficial, o que pode estar relacionado à segregação da fase CuO como discutido anteriormente. Tal diminuição de área superficial com a quantidade de íons Cu^{2+} substituintes também foi verificada por Solymossy (2005).

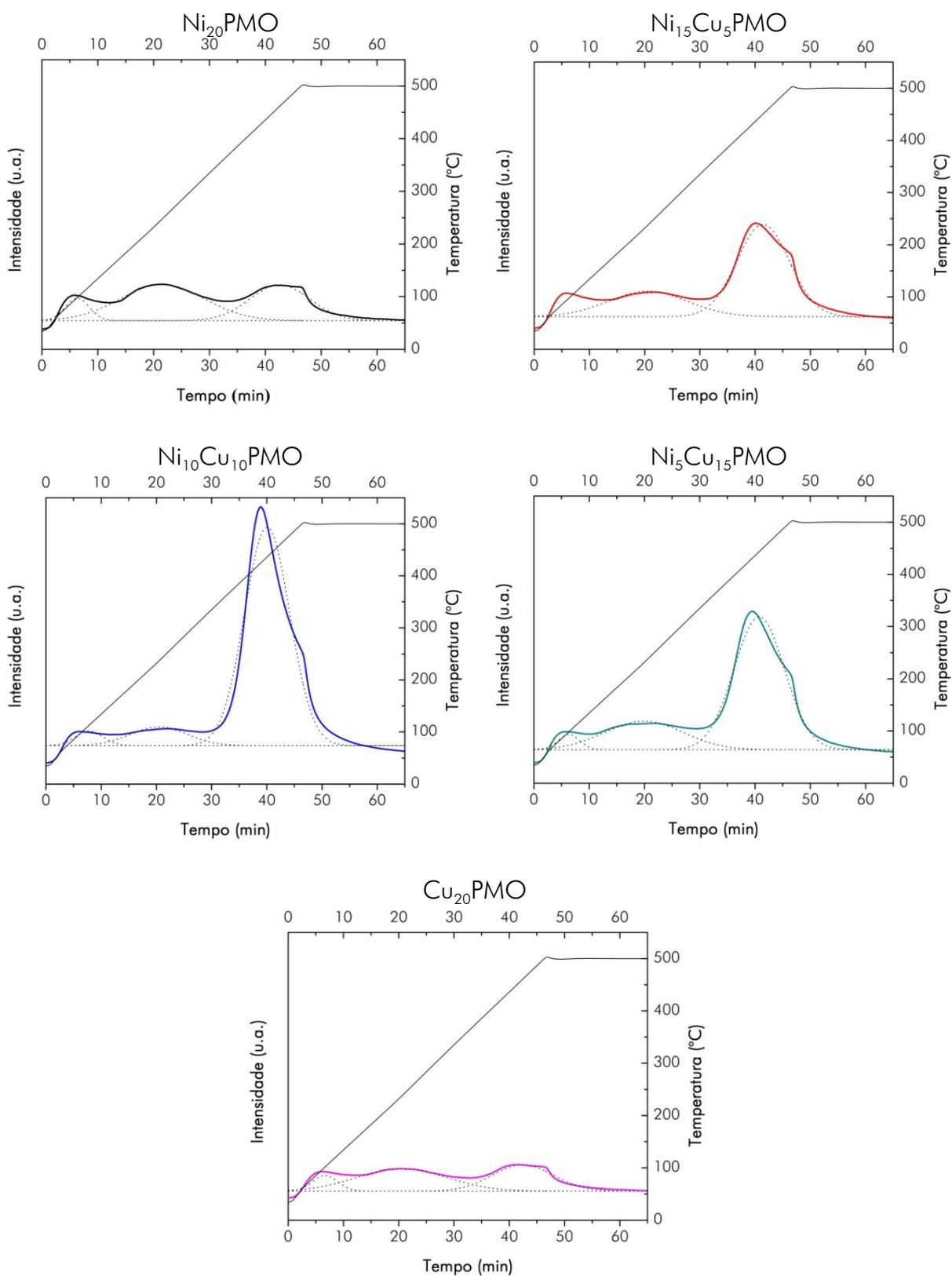
4.6 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO_2 E NH_3 (TPD- CO_2 /TPD- NH_3)

De acordo com Forano et al. (2006), as propriedades de acidez e basicidade de HTC calcinadas dependem da composição e das condições do tratamento térmico às quais são submetidas. A temperatura de calcinação de uma HTC $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ influencia na acidez da seguinte forma: $\text{Al}_2\text{O}_3 >$ calcinação a $400\text{ }^\circ\text{C} >$ calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C} \approx$ calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que a basicidade segue a ordem $\text{MgO} >$ calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C} >$ calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C} >$ calcinação a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Os estudos das propriedades de acidez e basicidade superficiais estão descritos a seguir.

4.6.1 DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS

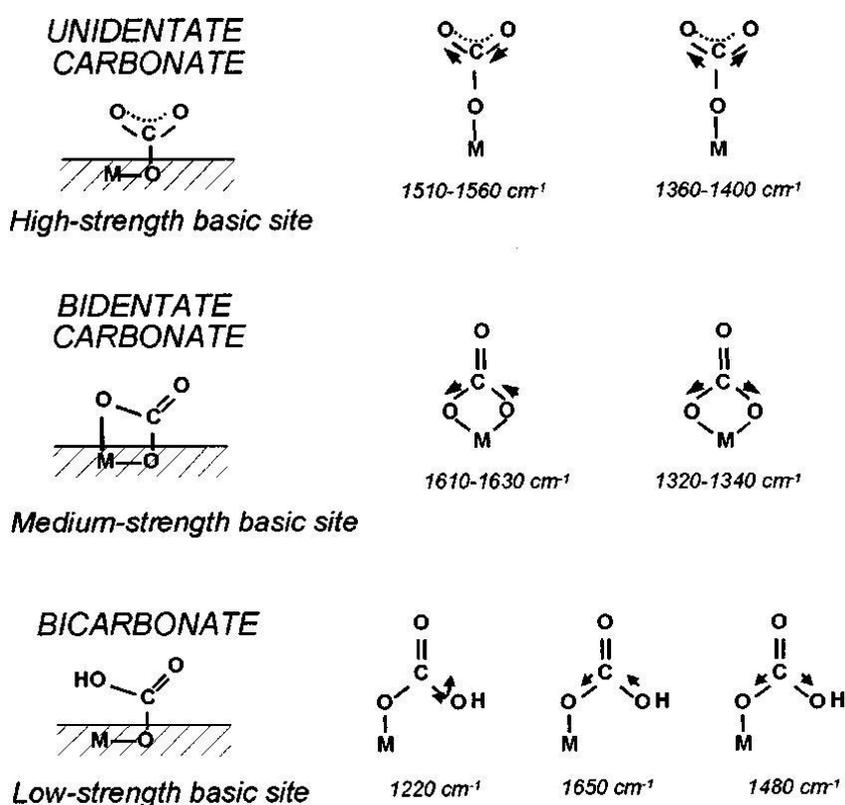
Na Figura 4.10, é possível identificar a presença de três regiões de dessorção de CO_2 à medida que a temperatura da análise é gradativamente aumentada. Logo, podem-se relacionar os picos de dessorção com diferentes intensidades de interação do CO_2 com os sítios básicos.

Figura 4.10 – Perfis de dessorção de CO₂ para determinação de sítios básicos



De acordo com Di Cosimo et al. (1998), o perfil de TPD de CO₂ de óxidos derivados de HTC apresenta três picos relativos a diferentes estruturas de CO₂ adsorvidas, o que pode ser comprovado acompanhando o espectro de infravermelho (Figura 4.11). Os picos de dessorção a temperaturas baixas, intermediárias e altas referem-se à dessorção de espécies bicarbonato adsorvidas fracamente em grupos OH, carbonatos bidentados em pares metal-oxigênio e carbonatos monodentados em anions O²⁻ de baixa coordenação, respectivamente (ONO; HATTORI, 2011).

Figura 4.11 – Modos de adsorção do CO₂ e respectivas bandas no infravermelho



Fonte: Di Cosimo et al. (1998)

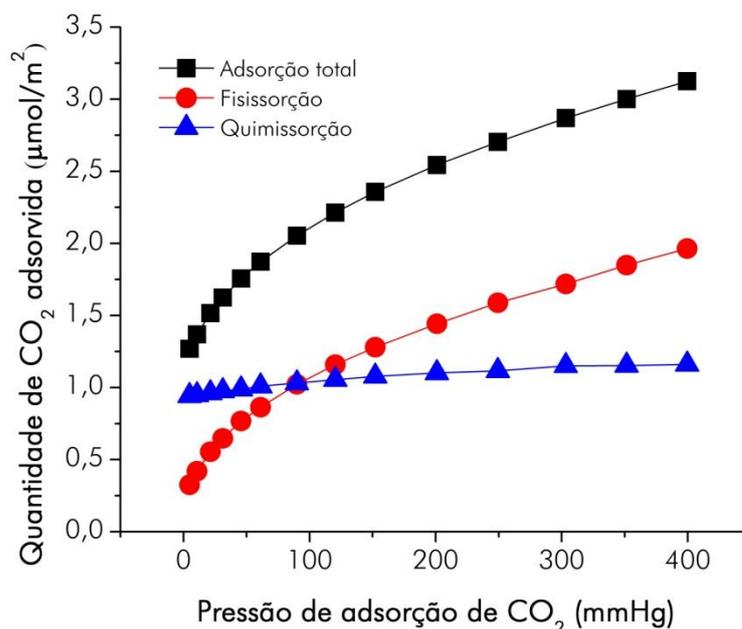
Para os catalisadores sintetizados apenas com um metal substituinte, Ni₂₀PMO e Cu₂₀PMO, os perfis de dessorção dos sítios básicos são muito semelhantes, com maior concentração de sítios de força intermediária, seguidos por sítios fortes e fracos. Quando ambos os metais de transição fazem parte da composição do óxido misto, verifica-se uma sinergia que aumenta consideravelmente a contribuição relativa de sítios fortes e quantidade total de sítios básicos (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Distribuição percentual dos sítios básicos nos catalisadores

Amostra	Fracos		Intermediários		Fortes		Total ($\mu\text{mol de CO}_2/\text{m}^2$)
	T ($^{\circ}\text{C}$)	%	T ($^{\circ}\text{C}$)	%	T ($^{\circ}\text{C}$)	%	
Ni ₂₀ PMO	98	9,4	248	53,2	462	37,4	3,56
Ni ₁₅ Cu ₅ PMO	102	7,1	238	27,3	450	65,6	4,92
Ni ₁₀ Cu ₁₀ PMO	113	3,5	236	9,4	436	87,0	9,96
Ni ₅ Cu ₁₅ PMO	98	3,5	231	24,1	443	72,4	8,56
Cu ₂₀ PMO	101	9,9	238	50,4	460	39,8	2,96

Tendo em vista que as proporções de magnésio e alumínio utilizadas na síntese permaneceram inalteradas, a relação Ni/Cu parece ser o fator primordial para a variação da basicidade nos catalisadores. De fato, segundo Jackson e Hargreaves (2009), a basicidade de óxidos mistos contendo os quatro metais utilizados na síntese depende principalmente da razão Ni/Cu e aumentaria com o teor de Ni. Nos catalisadores sintetizados, no entanto, uma razão equimolar gerou materiais com maior quantidade de sítios básicos.

Os valores de densidade de sítios básicos obtidos para os catalisadores encontram-se acima do que geralmente é reportado na literatura para esse tipo de material, cuja média é de aproximadamente $1,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Para corroborar os dados de TPD-CO₂ e certificar a ausência de erros experimentais, a amostra Ni₂₀PMO foi submetida à técnica de quimissorção de CO₂ e comparada com o trabalho realizado por Villanueva (2005). As isotermas são apresentadas na Figura 4.12.

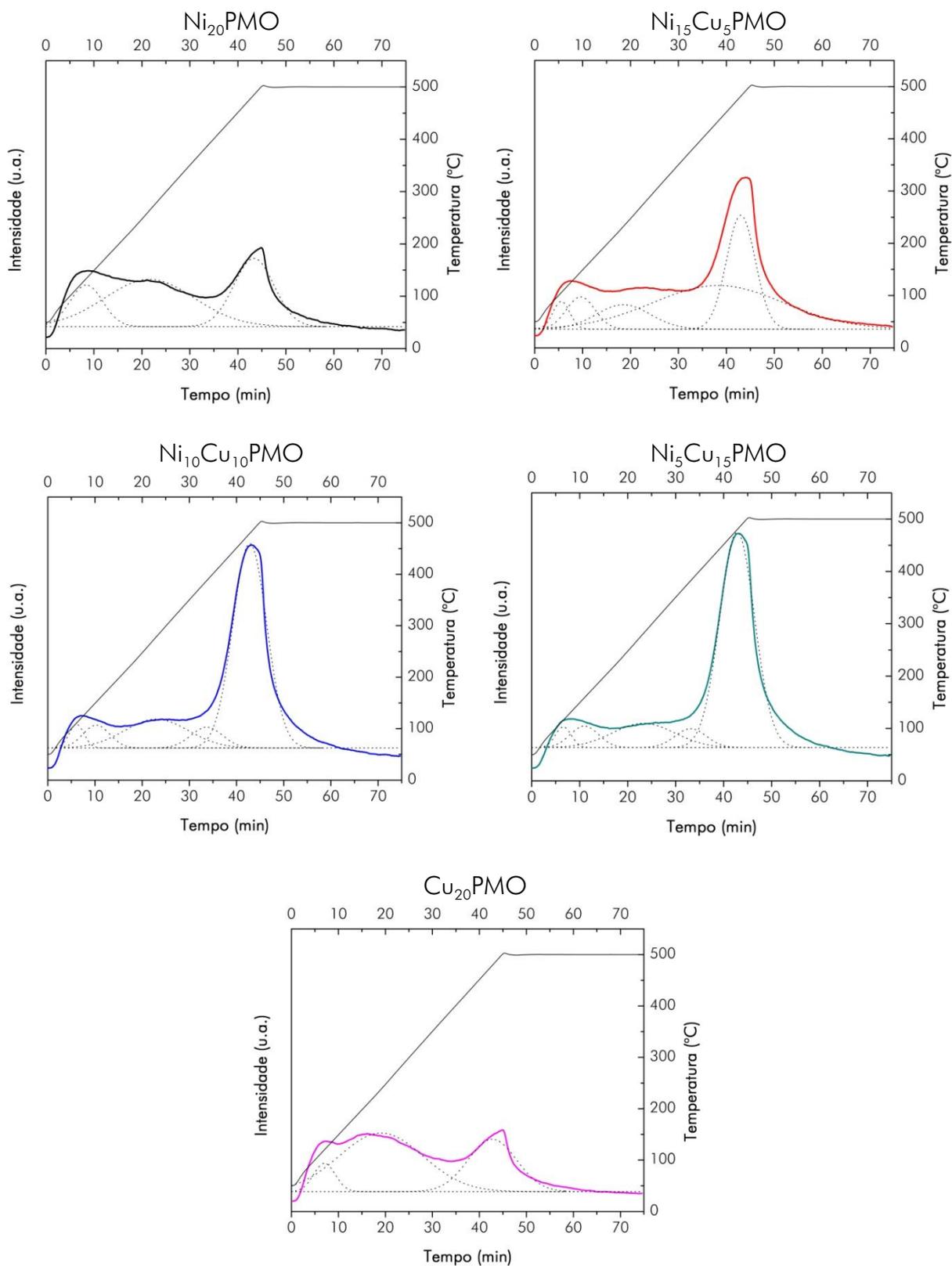
Figura 4.12 – Isotermas de adsorção física e química de CO₂ do material Ni₂₀PMO

A quantidade total de CO₂ adsorvido em Ni₂₀PMO a 37 °C e 400 mmHg é de 3,12 μmol/m². Esse resultado é coerente com o obtido por Villanueva (2005) com HTC calcinada a 500 °C e razão molar $x = 0,25$, cujo valor é superior a 4,5 μmol/m², validando, portanto, os resultados obtidos anteriormente por TPD.

4.6.2 DETERMINAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS

Os óxidos mistos também apresentam acidez superficial devido à presença de sítios ácidos de Lewis (ONO; HATTORI, 2011). A acidez de Lewis é geralmente associada a sistemas não próticos contendo metais, principalmente os de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). No perfil de TPD-NH₃ é possível identificar de três a cinco picos de dessorção, dependendo da composição do catalisador (Figura 4.13).

Figura 4.13 – Perfis de dessorção de NH₃ para determinação de sítios ácidos



Os materiais Ni₂₀PMO e Cu₂₀PMO apresentaram perfis de dessorção de NH₃ muito similares em aspecto, quantidade total de sítios ácidos e proporção de força dos sítios. Nos catalisadores contendo todos os quatro metais, novamente, ficou evidente a contribuição de Ni e Cu para a acidez do material no sentido de aumentar a proporção de sítios mais fortes e dessorver NH₃ em cinco picos (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 – Distribuição percentual dos sítios ácidos nos catalisadores

Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4		Pico 5		Total (μmol de NH ₃ /m ²)
	T	%	T	%	T	%	T	%	T	%	
Ni ₂₀ PMO	134	16,4	263	50,7	484	32,9	-	-	-	-	2,45
Ni ₁₅ Cu ₅ PMO	85	4,0	145	7,9	232	11,3	433	48,8	481	28,1	4,02
Ni ₁₀ Cu ₁₀ PMO	111	3,4	152	5,9	278	17,7	387	6,3	479	66,7	4,83
Ni ₅ Cu ₁₅ PMO	116	3,1	158	5,8	281	14,3	381	5,6	480	71,2	3,73
Cu ₂₀ PMO	120	7,6	238	60,9	499	31,5	-	-	-	-	2,72

A distribuição dos sítios básicos e ácidos de acordo com a força relativa está apresentada nas Figuras 4.14 e 4.15. Para as amostras contendo Ni e Cu que apresentaram cinco picos de dessorção dos sítios ácidos, foi admitido que os picos 1 e 2 correspondessem a intensidade fraca, pico 3 a intensidade moderada e picos 4 e 5 a intensidade forte.

É notória a semelhança no perfil de distribuição dos sítios básicos e ácidos totais dos catalisadores: ambos os gráficos indicam os menores valores de densidade de sítios nos materiais contendo apenas um metal substituinte (Ni ou Cu), passando por um máximo no catalisador com quantidade equimolar de Ni e Cu. Essa mesma tendência é verificada com os sítios de intensidade forte.

Figura 4.14 – Densidade de sítios básicos com diferentes intensidades

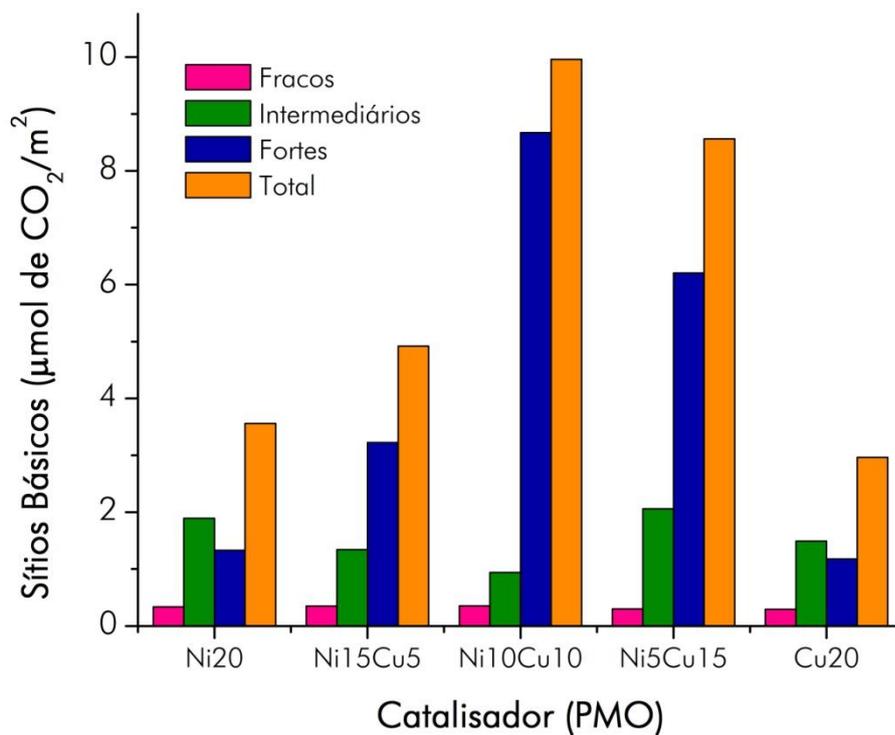
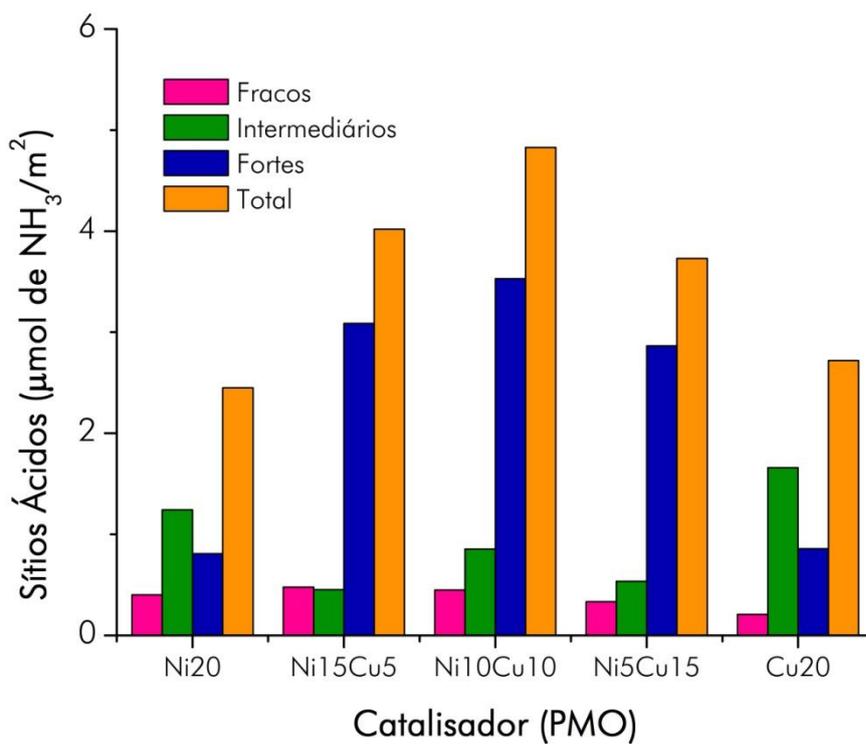


Figura 4.15 – Densidade de sítios ácidos com diferentes intensidades



CAPÍTULO 5

ESTUDO DA CONVERSÃO DO DIFENIL ÉTER

“O tempo dura bastante para aqueles que sabem aproveitá-lo.”

Leonardo Da Vinci

Nesse capítulo são apresentados os resultados das reações de conversão do difenil éter utilizando cinco diferentes catalisadores. São discutidas as influências das propriedades básicas e ácidas dos catalisadores, bem como o efeito do solvente nos resultados de conversão e seletividade obtidos.

5.1 CONVERSÃO DE DIFENIL ÉTER COM USO DE CATALISADORES DO TIPO PMO

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam as conversões de DFE obtidas nos ensaios de 12, 18 e 24 horas, em presença dos solventes EtOH e 2-PrOH, para cada catalisador. Maiores conversões de DFE foram atingidas quando EtOH foi utilizado como solvente.

Figura 5.1 – Conversão de DFE em EtOH: efeito da natureza do catalisador

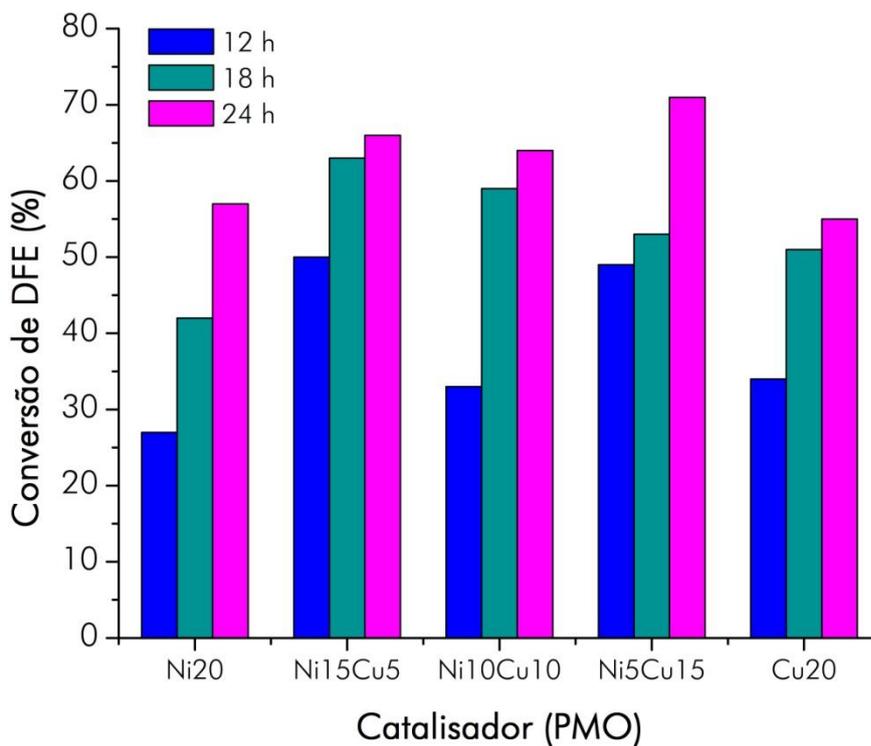
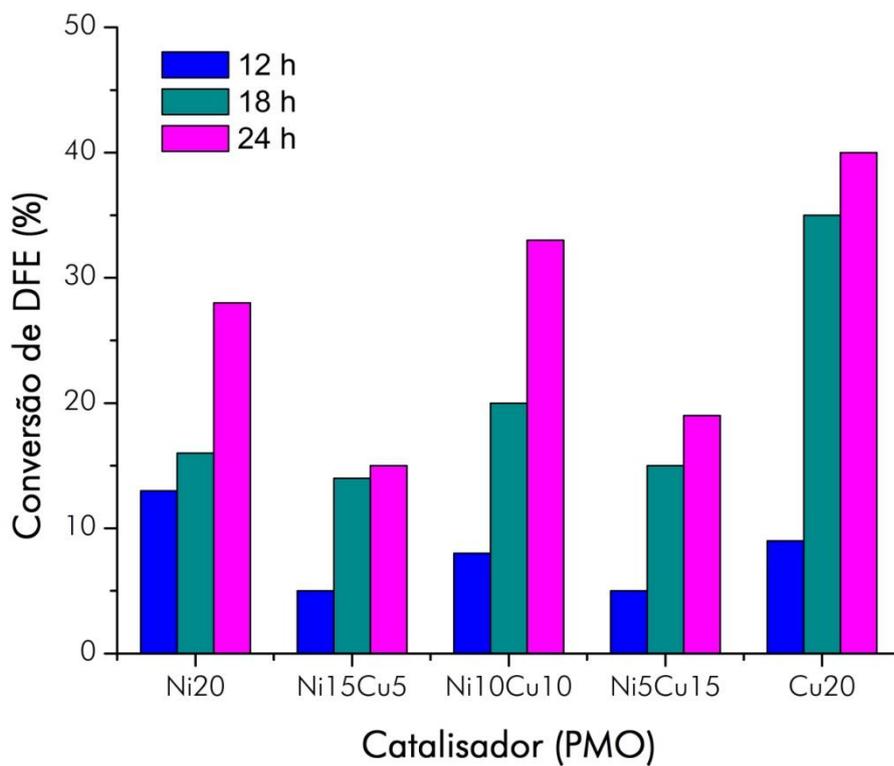


Figura 5.2 – Conversão de DFE em 2-PrOH: efeito da natureza do catalisador



Ambos os solventes possuem alta polaridade, são práticos e apresentam basicidade de Lewis. Os parâmetros de polaridade (E_T^N), Kamlet-Taft relativos a ligações de hidrogênio (α , β) e basicidade de Lewis (DN) podem estar relacionados ao resultado obtido e são resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Propriedades dos solventes utilizados (WANG; RINALDI, 2012)

Solvente	E_T^N	α	β	DN (kJ/mol)
EtOH	0,654	0,86	0,75	133,9
2-PrOH	0,546	0,76	0,84	150,6

O parâmetro α quantifica a habilidade que o solvente tem de doar uma ligação de hidrogênio enquanto que β quantifica a habilidade de recebê-la. DN relaciona-se à entalpia de reação com um ácido de Lewis. Logo, a maior capacidade do EtOH doar uma ligação de hidrogênio (α) tem um efeito positivo na atividade catalítica. No entanto, como sugerido por Wang (2013), os parâmetros de Kamlet-Taft dizem respeito a interações intermoleculares que são muito mais fracas quando comparadas à quimissorção. Logo, o fator que melhor justificaria o desempenho dos solventes é a basicidade de Lewis (DN).

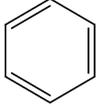
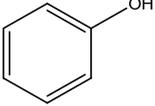
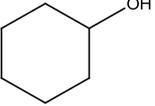
Dado que a acidez nos catalisadores PMO é unicamente de Lewis, a formação de um par ácido-base de Lewis com o solvente acabaria por bloquear parcialmente os sítios do catalisador e prejudicaria a reação de conversão do DFE, justificando os resultados superiores para o EtOH (menor DN).

A seletividade dos catalisadores a benzeno (BZN), fenol (FNL), ciclo-hexano (CHN) e ciclo-hexanol (CHL) foi avaliada na composição da fase líquida ao término da reação (Tabela 5.2). Esses compostos foram escolhidos como os produtos mais prováveis, tal como descrito por Wang (2013) e apresentado na Figura 2.8.

Ao passo em que nas reações em EtOH verifica-se maior influência da composição do catalisador nos resultados de seletividade, em 2-PrOH, a hidrogenação

do anel aromático é favorecida, levando à maior proporção de compostos saturados, independentemente da formulação dos catalisadores.

Tabela 5.2 – Conversão e seletividade das reações após 24 horas

Solvente	Catalisador (PMO)	X ^a (%)				
EtOH	Ni ₂₀	57	2,3	1,3	1,3	0,9
	Ni ₁₅ Cu ₅	67	0,7	1,1	1,0	1,3
	Ni ₁₀ Cu ₁₀	64	0,3	1,3	1,0	0,8
	Ni ₅ Cu ₁₅	71	n.d	0,9	1,1	1,5
	Cu ₂₀	55	0,6	0,9	0,8	0,9
2-PrOH	Ni ₂₀	28	n.d	3,5	4,2	5,3
	Ni ₁₅ Cu ₅	15	2,0	6,7	8,0	7,9
	Ni ₁₀ Cu ₁₀	33	2,5	2,6	4,0	3,7
	Ni ₅ Cu ₁₅	19	1,2	4,2	5,7	6,0
	Cu ₂₀	40	0,4	1,7	2,9	2,7

^a24 h; ^{n.d}não detectado

A baixa seletividade a esses compostos em fase líquida foi verificada na literatura anteriormente em reações com a mesma classe de catalisadores (KONNERTH et al., 2015). A priori, não foi possível determinar a composição da fase gasosa uma vez que o reator foi despressurizado ao término da reação. A elucidação dos produtos de reação pode vir a ser objeto de estudo futuro com a utilização de um detector do tipo espectrômetro de massas (MS).

A conversão das reações não foi linear com a composição dos catalisadores. Aparentemente, o desempenho catalítico mostrou-se diretamente relacionado com as

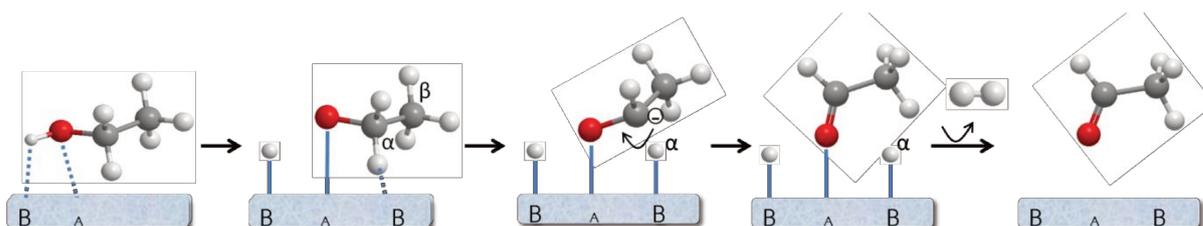
propriedades de acidez e basicidade dos sítios presentes no catalisador e com o solvente utilizado.

Em um primeiro momento, poder-se-ia pensar que os catalisadores mantivessem a mesma ordem de desempenho, independente do tipo de solvente ou, nesse caso, do álcool utilizado. Uma hipótese que justificaria tal divergência é a possibilidade do solvente participar da reação como um potencial doador de hidrogênio. Logo, o mecanismo pelo qual o solvente é desidrogenado determinaria as propriedades mais propícias de acidez e basicidade.

5.2 DESIDROGENAÇÃO DO SOLVENTE: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE ACIDEZ E BASICIDADE DO CATALISADOR

A atividade catalítica de materiais derivados de HTC é influenciada por suas características ácido-básicas. Na desidrogenação de alcoóis primários, como o EtOH, ocorre primeiramente um evento de adsorção da molécula em um par de sítios (ácido)-(base forte) onde a ligação O–H é quebrada e um intermediário etóxi é formado na superfície (DI COSIMO et al., 1998). O mecanismo está esquematizado abaixo.

Figura 5.3 – Mecanismo de desidrogenação de etanol a acetaldeído



Fonte: Adaptado de Di Cosimo et al. (1998).

Por outro lado, na conversão de 2-PrOH por catalisadores heterogêneos, existem duas possíveis reações competitivas: (a) desidrogenação a acetona na presença de sítios básicos; (b) desidratação intramolecular a propileno na presença de sítios ácidos.

Os catalisadores (PMO) foram identificados de 1 a 5 ($Ni_{20}=1$, $Ni_{15}Cu_5=2$, $Ni_{10}Cu_{10}=3$, $Ni_5Cu_{15}=4$ e $Cu_{20}=5$) e ordenados em ordem decrescente de conversão, utilizando os valores de conversão obtidos após 24 horas:

- Em EtOH: $4 > 2 \approx 3 > 1 \approx 5$
- Em 2-PrOH: $5 > 3 > 1 > 4 \approx 2$

Uma série de combinações foi testada a fim de se obter uma relação capaz de explicar o desempenho catalítico observado (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Relações de sítios ácidos e básicos com respectivos ordenamentos de catalisadores

Critério	Ordenamento (EtOH)	Ordenamento (2-PrOH)
Sítios ácidos fracos	2-4-1-3-5	5-3-4-2-1
Sítios ácidos médios	5-4-1-2-3	1-3-4-5-2
Sítios ácidos fortes	2-1-3-4-5	5-4-2-3-1
Sítios ácidos totais	2-1-3-4-5	5-4-2-3-1
Sítios básicos fracos	2-4-1-3-5	5-3-4-2-1
Sítios básicos médios	4-3-2-5-1	3-2-5-1-4
Sítios básicos fortes	1-3-2-4-5	4-2-5-3-1
Sítios básicos totais	1-3-2-4-5	4-2-5-3-1
Ácidos totais + Básicos fortes*	1-3-2-4-5	4-2-5-3-1
Básicos fracos / Ácidos fracos*	5-3-4-1-2	1-2-3-4-5

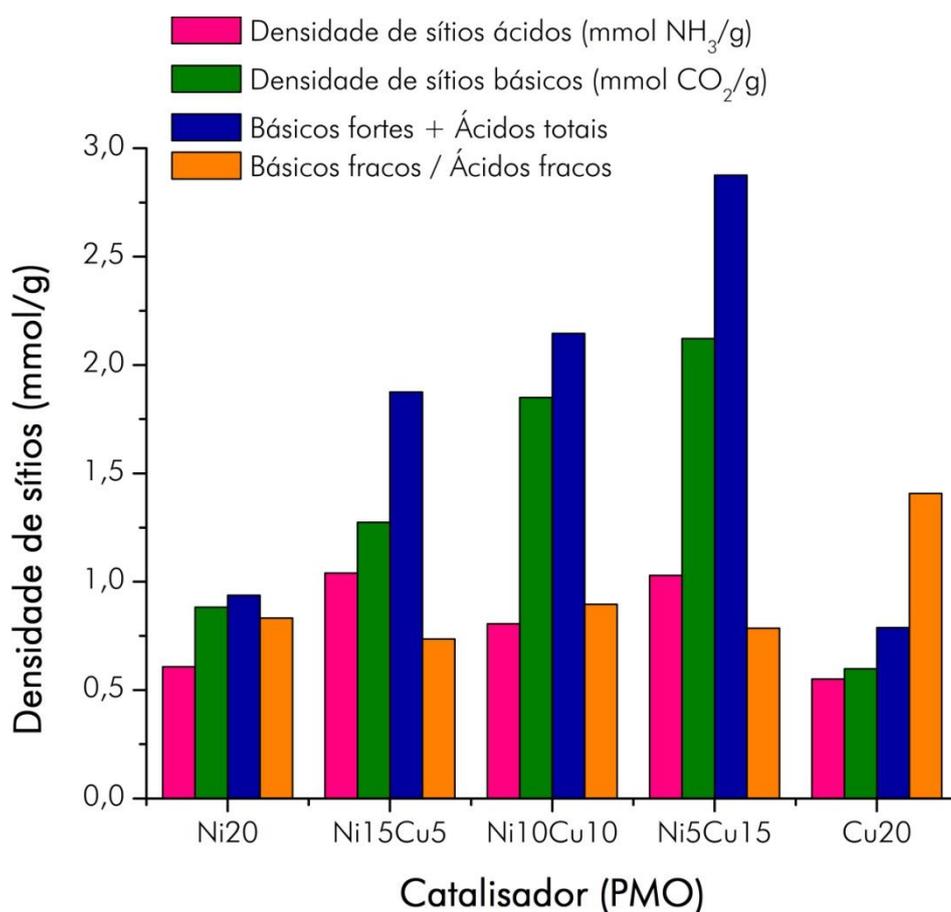
*adotados como os critérios mais prováveis

De fato, dadas as relações apresentadas na Tabela 5.3 e a necessidade de sítios ácidos pareados com sítios básicos fortes na desidrogenação de EtOH, o critério (ácidos totais)+(bases fortes) parece ser o mais apropriado e gera um ordenamento em concordância com o observado experimentalmente.

Para o 2-PrOH, visto que os catalisadores PMO derivados de HTC são conhecidos por apresentar ambos os sítios ácidos e básicos (CORMA; FORNES; REY, 1994; RIOUX; VANNICE, 2003), o critério que indicou a predominância de sítios básicos em relação aos ácidos, favorecendo assim a reação de desidrogenação, foi (básicos fracos)/(ácidos fracos).

Esse resultado confirma que à medida que os catalisadores apresentaram propriedades de acidez e basicidade que favoreciam a seletividade a desidrogenação do solvente, EtOH ou 2-PrOH, maiores conversões do DFE foram atingidas. Os critérios descritos na Tabela 5.1 foram compilados e apresentados na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Relações entre propriedades de acidez e basicidade dos catalisadores



5.3 CATALISADORES HTC/PMO: DOS COMPOSTOS MODELO A LIGNINA

Trabalhos que investigam a quebra da ligação 4-O-5 são escassos na literatura quando comparados aos outros tipos de ligação. De forma geral, observa-se que outras classes de catalisadores (Ni-Raney, catalisadores suportados em carvão ativo ou catalisadores de metais nobres) apresentaram desempenhos satisfatórios em reações com DFE (CHEN et al., 2016; GAO; WEBB; HARTWIG, 2015; KONNERTH et al., 2015; WANG; RINALDI, 2012). Contudo, tais materiais podem apresentar desvantagens em relação aos derivados de HTC nos quesitos de estabilidade térmica, reprodutibilidade de síntese ou custo relativo de fabricação.

Pesquisas anteriores com materiais do tipo HTC e PMO na catálise de reações de hidrogenação de compostos modelo ou de lignina atestaram a eficiência dos mesmos e bons valores de conversão. Catalisadores de CuPMO mostraram-se eficientes na despolimerização de lignina (BARTA et al., 2010, 2014; HUANG et al., 2015; WARNER et al., 2014) e apresentaram resultados mais promissores em relação a outros metais, como NiPMO (MACALA et al., 2009).

Ao analisarmos a quebra dos diferentes tipos de ligação C-O na lignina, a literatura reporta que a viabilidade dos catalisadores derivados de HTC é limitada às ligações β -O-4 (STURGEON et al., 2014) e que não seriam ativos para ligações α -O-4, 4-O-5 ou 5-5 (KRUGER et al., 2016).

Por outro lado, o presente trabalho demonstrou que a síntese de um material contendo Ni e Cu em sua composição permite a formação de um catalisador ativo na quebra da ligação mais energética (4-O-5). Acredita-se, portanto, que um ajuste na composição do catalisador e consequente aumento na conversão da reação com o DFE possa resultar diretamente num processo de despolimerização mais eficiente com a lignina.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

“A satisfação que nosso trabalho nos proporciona é sinal de que soubemos escolhê-lo”

Clarice Lispector

Neste trabalho propôs-se estudar a síntese e caracterização de óxidos mistos contendo níquel e cobre e aplicação dos mesmos no hidrotreamento do difenil éter, composto modelo da ligação 4-O-5 da lignina.

A rota de síntese dos precursores utilizando o método de coprecipitação a 60 °C e tratamento hidrotérmico a 80°C foi eficiente na cristalização de materiais do tipo HTC contendo Ni e Cu. Condições mais brandas de temperatura na síntese dos materiais com alto teor de Cu são requeridas para que os mesmos cristalizem em fase única, sem que ocorra o efeito Janh-Teller. O tratamento térmico empregado mostrou-se adequado na obtenção dos catalisadores PMO.

O método de síntese também foi eficiente em manter as composições metálicas reais similares às propostas na síntese e incorporar os grupos inorgânicos interlamelares de interesse, como atestado pelos espectros de XRF e FTIR. Pequenos deslocamentos nas regiões de baixo comprimento de onda no FTIR são justificados pela substituição metálica.

A análise de TGA identificou a perda de massa em duas etapas para todos os materiais: a primeira relativa à desidratação e a segunda possivelmente aos fenômenos de desidroxilação e descarbonatação.

O estudo da morfologia dos catalisadores identificou materiais mesoporosos e um considerável aumento da área superficial específica com o tratamento térmico a 500 °C até um máximo de 248 m²/g para o catalisador Ni₂₀PMO. Foi verificado também que o aumento de teor de cobre reduz a área superficial, o que pode estar relacionado à presença da fase CuO.

Um comportamento importante verificado nesse estudo foi o perfil de sítios básicos e ácidos que aumentam com a sinergia de níquel e cobre e apresentam um máximo de 9,96 μmol de CO₂/m² e 4,83 μmol de NH₃/m², respectivamente, na composição equimolar (Ni₁₀Cu₁₀PMO).

Os catalisadores foram eficientes na quebra da ligação C–O mais energética (4-O-5), com um máximo de conversão de 71% com Ni₅Cu₁₅PMO em etanol e 40% com Cu₂₀PMO em 2-propanol. A análise do produto em fase líquida indica presença de baixos teores dos produtos de hidrogenólise/hidrogenação do difenil éter: benzeno, fenol, ciclo-hexano e ciclo-hexanol.

O solvente tem um papel fundamental na reação. A combinação de sítios ácidos e básicos no catalisador é determinante na desidrogenação do solvente que fornece suprimento adicional de hidrogênio para as reações de hidrotreamento de lignina/composto modelo. Melhores resultados de conversão foram obtidos utilizando etanol como solvente, provavelmente devido à maior habilidade de doar hidrogênio e menor basicidade de Lewis em relação ao 2-propanol.

Por fim, os materiais sintetizados nesse trabalho podem ser considerados catalisadores em potencial para reações de despolimerização e valorização de lignina.

6.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

Estudar as condições de síntese que permitam a cristalização de materiais contendo uma única fase HTC e controlar a temperatura de calcinação também para evitar formação de fases secundárias;

Realizar uma triagem com diversos catalisadores a fim de avaliá-los quanto ao seu desempenho na produção de um ou mais produtos de interesse, podendo ser ou não os produtos obtidos nesse trabalho;

Realizar um planejamento experimental objetivando avaliar a significância dos parâmetros de temperatura e pressão inicial de hidrogênio na conversão de reação, bem como a proposta de fornecimento de hidrogênio a partir de um solvente prótico;

Aperfeiçoar métodos analíticos mais robustos ou de maior aplicabilidade de forma que se possa adequar o procedimento que foi desenvolvido na conversão catalítica da lignina;

Estudar a viabilidade das reações catalíticas com ligninas de diversas procedências, ou seja, obtidas por diferentes processos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.

Estudar o desenvolvimento de um de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica que produza material adequado à posterior hidrólise e lignina já despolimerizada em um único processo catalítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p.34-37, mar. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132002000100008>.
- ALBERS, P. W.. Chemical Properties: Bulk Chemical Composition. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Cap. 3, p. 1004.
- ALBERTAZZI, S.; BASILE, F.; VACCARI, A.. Catalytic properties of hydrotalcite-type anionic clays. In: WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. Londres: Elsevier Ltda., 2004. Cap. 17. p. 496-546.
- ANTUNES, A.. **Setores da Indústria Química Orgânica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007. 242 p.
- ARGENTON, A.. **Minicursos CRQ-IV: Curso de Cromatografia a Gás**. 2010. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/cromatografia_site_mini2010.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2016.
- ASHOK, J. et al. Bi-functional hydrotalcite-derived NiO–CaO–Al₂O₃ catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172-173, p.116-128, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.017>.
- ASHOK, J.; SUBRAHMANYAM, M.; VENUGOPAL, A.. Hydrotalcite structure derived Ni–Cu–Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 11, p.2704-2713, jun. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.028>.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K.. **Handbook of Layered Materials**. Nova Iorque: Marcel Deller, Inc., 2004.
- 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, jan.

1951. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- BARTA, K. et al. Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 9, p.1640-1647, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00181c>.
- BARTA, K. et al. Depolymerization of organosolv lignin to aromatic compounds over Cu-doped porous metal oxides. **Green Chemistry**, v. 16, n. 1, p.191-196, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc41184b>.
- BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G.. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends?. **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p.1839-1854, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5gc03061g>.
- BERGER, A. H.; BHOWN, A. S.. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. **Energy Procedia**, v. 4, p.562-567, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and tr: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p.2839-2849, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>.
- 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, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- CALVO-FLORES, F. G. et al. **Lignin and ligans as renewable raw materials: Chemistry, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2015. 512 p. (Renewable Resource).
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p.173-301, dez. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-k](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-k).

- CHEN, L. et al. Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p.2341-2352, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5gc03121d>.
- CORAL, N. F. A. F.. **Síntese e caracterização de novos HDLs por irradiação microondas aplicados na transesterificação do óleo de soja**. 2012. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.
- CORMA, A.; FORNES, V.; REY, F.. Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 1, p.205-212, jul. 1994. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1994.1202>.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.300-311, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000300011>.
- CUDENNEC, Y.; LECERF, A. The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 11-12, p.1471-1474, nov. 2003. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009>.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading: Addison-wesley Publishing Company, Inc., 1956. 531 p. (Addison-Wesley Metallurgy Series).
- CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p.159-171, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000100029>.
- DEBEK, R. et al. Ni–Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 11, p.1205-1210, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.04.005>.
- DEUSS, P. J.; BARTA, K. From models to lignin: Transition metal catalysis for selective bond cleavage reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p.510-532, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.004>.

- DEUTSCH, K. L.; SHANKS, B. H. Copper mixed metal oxide catalysts in the hydrogenolysis of 5-methylfurfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p.390-397, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.020>.
- DI COSIMO, J.I. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p.499-510, set. 1998. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>.
- DJAJA, N. F.; MONTJA, D. A.; SALEH, R.. The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 03, n. 01, p.33-41, 2013. Scientific Research Publishing, Inc, <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2013.31006>.
- DORRESTIJN, E. et al. The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 54, n. 1-2, p.153-192, mar. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0165-2370\(99\)00082-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0165-2370(99)00082-0).
- DU, W. et al. Production of C2 and C3 polyols from d-sorbitol over hydrotalcite-like compounds mediated bi-functional Ni-Mg-Al-Ox catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p.86-90, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.08.008>.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética (Ed.). **Balanco energético nacional 2015 - Ano base 2014**: Relatório Síntese. Rio de Janeiro, 2015,a. 62 p.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética (Ed.). **Balanco energético nacional 2015**: Ano base 2014. Rio de Janeiro, 2015,b. 292 p.
- FORANO, C et al. Layered Double Hydroxides. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. Cap. 13. p. 1-1224. (Developments in Clay Science).
- GAO, F.; WEBB, J. D.; HARTWIG, J. F.. Chemo- and Regioselective Hydrogenolysis of Diaryl Ether C–O Bonds by a Robust Heterogeneous Ni/C Catalyst: Applications to the Cleavage of Complex Lignin-Related Fragments. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 4, p.1474-1478, 15 dez. 2015. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201509133>.

- HAMERSKI, F.. **Esterificação de ácidos graxos com glicerol em reações catalisadas por hidróxido duplo lamelar**. 2013. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- HEREIN, D.. Structure and Morphology: X-Ray Powder Diffraction. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley-vch Verlag Gmbh& Co. KgaA, 2008. Cap. 3.
- HERNÁNDEZ, J. A.. **Lignina organosolv de Eucalyptus dunnii MAIDEN, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. 2007. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- HUANG, X. et al. Role of Cu–Mg–Al Mixed Oxide Catalysts in Lignin Depolymerization in Supercritical Ethanol. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 12, p.7359-7370, 4 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b02230>.
- JABŁOŃSKA, M. et al. Hydrotalcite derived (Cu, Mn)–Mg–Al metal oxide systems doped with palladium as catalysts for low-temperature methanol incineration. **Applied Clay Science**, v. 114, p.273-282, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.027>.
- JACKSON, S. D.; HARGREAVES, J. S. J. **Metal Oxide Catalysis**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2009.
- JIN, S. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, v. 234, p.125-132, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.014>.
- KAGUNYA, W.; HASSAN, Z.; JONES, W. Catalytic Properties of Layered Double Hydroxides and Their Calcined Derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 21, p.5970-5974, jan. 1996. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic960047e>.
- KAMEDA, T.; KONDO, E.; YOSHIOKA, T. Preparation of Mg–Al layered double hydroxide doped with Fe²⁺ and its application to Cr(VI) removal. **Separation And Purification Technology**, v. 122, p.12-16, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.033>.

- KANEZAKI, E.. Preparation of layered double hydroxides. In: WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. Londres: Elsevier Ltda., 2004. Cap. 12. p. 346-373.
- KARGE, H. G.. Chemical Properties: Acidity and Basicity. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Cap. 3, p. 1113.
- KLEMKAITÈ-RAMANAUSKÈ, K et al. Preparation of Mg/Al layered double hydroxide (LDH) with structurally embedded molybdate ions and ap. **Polyhedron**, v. 68, p.340-345, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.11.009>.
- KLOEKHORST, A. et al. Catalytic hydrodeoxygenation and hydrocracking of Alcell® lignin in alcohol/formic acid mixtures using a Ru/C catalyst. **Biomass And Bioenergy**, v. 80, p.147-161, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.039>.
- KLOPROGGE, J. T. et al. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite. **American Mineralogist**, v. 87, n. 5-6, p.623-629, maio 2002. GeoScienceWorld. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2002-5-604>.
- KNÖZINGER, H.. Chemical Properties: Temperature-Programmed Reduction and Oxidation. In: ERTL, G.. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Cap. 3, p. 1080.
- KONNERTH, H. et al. Base promoted hydrogenolysis of lignin model compounds and organosolv lignin over metal catalysts in water. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p.155-163, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.045>.
- KRUGER, J. S. et al. Lignin Depolymerization with Nitrate-Intercalated Hydrotalcite Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p.1316-1328, 5 fev. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b02062>.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p.1266-1290, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.

- LEE, H. et al. Hydro- and solvothermolysis of kraft lignin for maximizing production of monomeric aromatic chemical. **Bioresource Technology**, v. 203, p.142-149, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.022>.
- LI, Q. et al. Preparation and characterization of Cu/Ni/Fe hydrotalcite-derived compounds as catalysts for the hydrolysis of carbon disulfide. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p.103-111, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.117>.
- LONG, J. et al. Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination. **Applied Energy**, v. 141, p.70-79, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.025>.
- MACALA, G. S. et al. Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol over a Solid Base Catalyst: A Model for Lignin Depolymerization. **ChemSusChem**, v. 2, n. 3, p.215-217, 23 mar. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200900033>.
- MANFRO, R. L. **Produção de hidrogênio por reforma do glicerol utilizando catalisadores de Ni-Cu obtidos a partir de precursores do tipo-hidrotalcita**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- MANIKANDAN, M. et al. Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 417, p.153-162, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.019>.
- MESTL, G.; KNÖZINGER, H.. Physical Properties: Vibrational Spectroscopies. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 932.
- MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p.305-311, 1983. Clay Minerals Society. <http://dx.doi.org/10.1346/ccmn.1983.0310409>.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p.538-542, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000200044>.

- OLIVEIRA, N. M. B.. **Estudo cinético da reação de acoplamento entre metanol e etanol com uso de catalisadores metálicos suportados em zeólita X**. 2016. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- ONO, Y.; BABA, T. Selective reactions over solid base catalysts. **Catalysis Today**, v. 38, n. 3, p.321-337, 17 nov. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)81502-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(97)81502-5).
- ONO, Y.; HATTORI, H. **Solid Base Catalysis**. Nova Iorque: Springer, 2011. (Springer Series in Chemical Physics).
- PARTHASARATHI, R. et al. Theoretical Study of the Remarkably Diverse Linkages in Lignin. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 20, p.2660-2666, 20 out. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jz201201q>.
- PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás de síntese a partir de biogás**. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 414 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- RAMASAMY, K. K. et al. Role of Calcination Temperature on the Hydrotalcite Derived MgO–Al₂O₃ in Converting Ethanol to Butanol. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 1, p.46-54, 9 out. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-015-0504-8>.
- REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v. 101, n. 2, p.352-359, out. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9).

- REICHLE, W.. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. **Journal of Catalysis**, v. 94, n. 2, p.547-557, ago. 1985. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90219-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(85)90219-2).
- REY, F.; FORNÉS, V.; ROJO, J. M.. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 15, p.2233-2238, 1992. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/ft9928802233>.
- RIOUX, R; VANNICE, M.. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p.362-376, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9517\(02\)00035-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9517(02)00035-0).
- REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W.. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p.490-511, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>.
- RODRIGUES, A. C. C.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F.. Influence of Ni content on physico-chemical characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite like compounds. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p.563-568, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392003000400024>.
- RODRIGUES, E. et al. Novel rare earth (Ce and La) hydrotalcite like material: Synthesis and characterization. **Materials Letters**, v. 78, p.195-198, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.025>.
- ROY, A. de et al. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E.. **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. 2. ed. Nova lorque: Springer Us, 1992. Cap. 7. p. 108-169.
- ROY, A. de; FORANO, C.; BESSE, J. P. Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification. In: RIVES, V. **Layered double hydroxides: Present and future**. Nova lorque: Nova Science Publishers, 2001. Cap. 1. p. 1-39.
- SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p.917-928, out. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782001000500031>.

- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025>.
- SANTOS, M. F. R. F. dos. **Elaboração do technology roadmap para biorrefinaria de produtos de lignina no Brasil**. 2011. 307 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- SHANNON, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica: A*, v. 32, n. 5, p.751-767, 1 set. 1976. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0567739476001551>.
- SILVA, F. S.. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- SILVÉRIO, F.. **Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2004. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure And Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p.603-619, 1 jan. 1985. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- SOLYMOSSY, V. **Síntese, caracterização e estudo de propriedades catalíticas de hidróxidos mistos lamelares contendo Cu(II)/Mg(II)/Al(III)**. 2005. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- STIRLING, D. **The Sulfur Problem: Cleaning up Industrial Feedstocks**. Cambridge: The Royal Society Of Chemistry, 2000.

- STURGEON, M. R. et al. Lignin depolymerisation by nickel supported layered-double hydroxide catalysts. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p.824-835, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc42138d>.
- TEIXEIRA, T. P. S.. **Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. **CATTECH**, v. 7, n. 6, p.206-217, dez. 2003. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1023/b:catt.0000007166.65577.34>.
- TSYGANOK, A. et al. Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides. **Journal of Catalysis**, v. 213, n. 2, p.191-203, 25 jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9517\(02\)00047-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9517(02)00047-7).
- VILLANUEVA, S. B. L.. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para R**. 2005. 260 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- VILLAVERDE, M. M. et al. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 213, p.87-92, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.031>.
- WANG, H.; TUCKER, M.; JI, Y.. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2013, p.1-9, 2013. Hindawi Publishing Corporation. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/838645>.
- WANG, X.. **Valorization of lignin and bio-oil by catalytic hydrogenation with Ni catalyst**. 2013. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Ruhr University Bochum, Bochum, 2013.
- WANG, X.; RINALDI, R.. Solvent Effects on the Hydrogenolysis of Diphenyl Ether with Raney Nickel and their Implications for the Conversion of Lignin. **ChemSusChem**, v.

- 5, n. 8, p.1455-1466, 30 abr. 2012. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200040>.
- WARNER, G. et al. Depolymerization of organosolv lignin using doped porous metal oxides in supercritical methanol. **Bioresource Technology**, v. 161, p.78-83, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.092>.
- WEN, X. et al. The effects of element Cu on the electrochemical performances of Zinc-Aluminum-hydrotalcites in Zinc/Nickel secondary battery. **Electrochimica Acta**, v. 180, p.451-459, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.142>.
- XIAO, S. et al. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. **Catalysis Today**, v. 281, p.327-336, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.004>.
- XU, C. et al. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p.7485-7500, 7 out. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00235k>.
- XU, Z. P. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p.139-150, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.007>.
- YUE, D.; YOU, F.; SNYDER, S. W.. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. **Computers & Chemical Engineering**, v. 66, p.36-56, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.11.016>.
- ZAKZESKI, J. et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p.3552-3599, 9 jun. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr900354u>.
- ZHOU, M. et al. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of furfural to cyclopentanol over Cu-Mg-Al hydrotalcites derived catalysts: Model reaction for upgrading of bio-oil. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 1, p.91-96, jan. 2014. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s2095-4956\(14\)60109-1](http://dx.doi.org/10.1016/s2095-4956(14)60109-1).

ZHU, Y. et al. Effect of Mg/Al ratio of NiMgAl mixed oxide catalyst derived from hydrotalcite for carbon dioxide reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 264, p.163-170, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.037>.

APÊNDICE A – REAGENTES E GASES UTILIZADOS

Tabela A.1 – Reagentes e gases utilizados

Reagente	Utilização	Fabricante	Pureza
Carbonato de sódio anidro	Síntese	Merck	≥ 99,9%
Etanol absoluto P.A.	Reação	Merck	≥ 99,9%
Difenil éter	Reação	Aldrich	≥ 99%
Hidrogênio 4.5	Reação e GC	White Martins	≥ 99,995%
Hidróxido de sódio	Síntese	Merck	≥ 99%
Nitrato de alumínio nono hidratado	Síntese	Merck	≥ 98,5%
Nitrato de magnésio hexa-hidratado	Síntese	Merck	≥ 99%
Nitrato de níquel hexa-hidratado	Síntese	Merck	≥ 99%
Nitrogênio 5.0 analítico	Reação, GC e Fisissorção de N ₂	White Martins	≥ 99,999%
Nitrato de cobre tri-hidratado	Síntese	Merck	≥ 99,5%
Ar sintético	GC	White Martins	
Dióxido de carbono	TPD-CO ₂	White Martins	
Amônia	TPD-NH ₃	White Martins	
Hélio	Fisissorção de N ₂	White Martins	

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DAS HIDROTALCITAS SINTETIZADAS

Tabela B.1 – Composições em bases atômica e mássica dos materiais HTC obtidas por XRF

Amostra	Mg		Ni		Cu		Al	
	% m/m	% at	% m/m	% at	% m/m	% at	% m/m	% at
Ni ₂₀	26,96	25,86	20,98	8,33	-	-	13,55	11,71
Ni ₁₅ Cu ₅	27,96	26,75	15,38	6,09	4,43	1,73	13,45	11,59
Ni ₁₀ Cu ₁₀	27,10	27,06	10,24	4,24	11,71	4,76	12,92	11,62
Ni ₅ Cu ₁₅	26,59	27,33	4,94	2,10	17,66	7,39	13,35	12,36
Cu ₂₀	29,07	28,89	-	-	17,78	7,20	14,59	13,06

Primeiramente, a fórmula mínima $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ é determinada com base no valor de x , que corresponde ao índice do Al. Os demais teores metálicos são obtidos proporcionalmente. Tomando como exemplo o precursor Ni₂₀HTC, cuja composição metálica foi apresentada na Tabela B.1, temos o valor de $x=0,255$.

$$\begin{array}{r} \text{Mg} \\ 25,86 \\ y \\ \text{Al} \\ 11,71 \\ 0,255 \\ y = 0,563 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Ni} \\ 8,33 \\ y \\ \text{Al} \\ 11,71 \\ 0,255 \\ y = 0,182 \end{array}$$

Para o cálculo do grau de hidratação assume-se que a primeira perda de massa na análise termogravimétrica é relativa somente à remoção da água de composição, de forma que, para o material Ni₂₀HTC, a Equação B.1 seja convertida na Equação B.2.



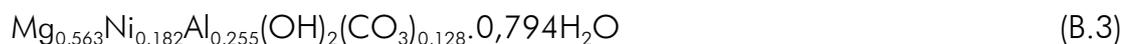
Considerando a perda de massa inicial de 16,4% tem-se:

78,90 g/mol de HTC seca	-----	(100-16,4)%
y	-----	16,4%

$$y = 14,30 \text{ g de H}_2\text{O/mol de HTC}$$

$$n = \frac{14,30 \text{ g de H}_2\text{O}}{18 \text{ g/mol}} = 0,794 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

Enfim, a fórmula mínima proposta para o material Ni₂₀HTC é:



ANEXO A – FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF 01-089-0460

Name and formula

Reference code: 01-089-0460
 Mineral name: Hydrotalcite, syn
 ICSD name: Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate
 Empirical formula: $\text{Al}_{0.333}\text{C}_{0.167}\text{H}_3\text{Mg}_{0.667}\text{O}_{3.001}$
 Chemical formula: $(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}) (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.167} (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
 Space group: R-3m
 Space group number: 166
 a (Å): 3,0460
 b (Å): 3,0460
 c (Å): 22,7720
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 2,13
 Volume of cell (10⁶ pm³): 182,97
 Z: 3,00

RIR: 2,41

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 081963

References

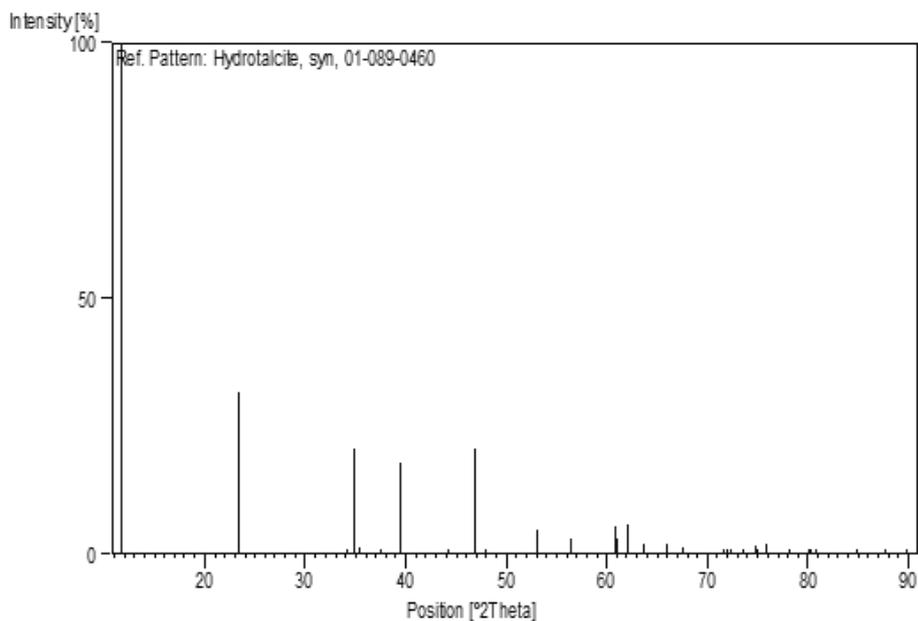
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaim, E., *J. Phys. Chem.*, **100**, 8527, (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	3	7,59067	11,649	100,0
2	0	0	6	3,79533	23,420	31,6
3	1	0	1	2,62039	34,191	0,9

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
4	0	1	2	2,56985	34,885	20,5
5	0	0	9	2,53022	35,449	1,4
6	1	0	4	2,39346	37,548	0,1
7	0	1	5	2,28267	39,444	17,9
8	1	0	7	2,04894	44,166	0,1
9	0	1	8	1,93483	46,922	20,5
10	0	0	12	1,89767	47,897	0,5
11	1	0	10	1,72376	53,086	4,6
12	0	1	11	1,62856	56,458	3,1
13	1	1	0	1,52300	60,766	5,5
14	0	0	15	1,51813	60,982	2,9
15	1	1	3	1,49324	62,110	5,9
16	1	0	13	1,45926	63,723	2,1
17	1	1	6	1,41344	66,047	1,9
18	0	1	14	1,38452	67,610	1,2
19	0	2	1	1,31675	71,606	0,2
20	2	0	2	1,31020	72,020	0,6
21	1	1	9	1,30485	72,362	0,2
22	0	2	4	1,28492	73,667	0,1
23	2	0	5	1,26690	74,893	1,6
24	0	0	18	1,26511	75,017	0,7
25	1	0	16	1,25257	75,900	2,1
26	0	2	7	1,22231	78,130	0,2
27	2	0	8	1,19673	80,132	1,1
28	0	1	17	1,19436	80,324	0,6
29	1	1	12	1,18778	80,860	0,1
30	0	2	10	1,14133	84,895	0,3
31	2	0	11	1,11237	87,654	0,6
32	1	0	19	1,09118	89,810	0,3

Stick Pattern



ANEXO B – FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF 01-075-1525

Name and formula

Reference code:	01-075-1525
Mineral name:	Periclase, syn
ICSD name:	Magnesium Oxide
Empirical formula:	MgO
Chemical formula:	MgO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4,1980
b (Å):	4,1980
c (Å):	4,1980
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	3,62
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	73,98
Z:	4,00

RIR:	3,03
------	------

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Pharmaceutical ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Additional pattern:	See PDF 78-430 and PDF 45-946.
ICSD collection code:	031051
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing. Calc. density unusual but tolerable.

References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12+ +</i>
--------------------	--

Structure: Schiebold, E., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **56**, 430, (1921)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,42372	37,062	11,6
2	2	0	0	2,09900	43,059	100,0
3	2	2	0	1,48422	62,529	44,9
4	3	1	1	1,26574	74,973	5,0
5	2	2	2	1,21186	78,934	10,9

Stick Pattern

