



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ANISOL UTILIZANDO ÓXIDOS  
MISTOS OBTIDOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiAlCe

SARA RAYSA SILVA PEÇANHA

RECIFE

2021

SARA RAYSA SILVA PEÇANHA

HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ANISOL UTILIZANDO ÓXIDOS  
MISTOS OBTIDOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiAlCe

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientadora a Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

RECIFE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- P364h Peçanha, Sara Raysa Silva  
Hidrodesoxigenação catalítica de anisol utilizando óxidos mistos obtidos de hidróxidos duplos lamelares  
NiAlCe / Sara Raysa Silva Peçanha. - 2021.  
70 f. : il.
- Orientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros.  
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Licenciatura em Química, Recife, 2021.
1. cério. 2. hidrodesoxigenação. 3. hidróxidos duplos lamelares. 4. níquel. 5. óxidos mistos. I. Barros,  
Ivoneide de Carvalho Lopes, orient. II. Título

CDD 540

---

SARA RAYSA SILVA PEÇANHA

HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ANISOL UTILIZANDO ÓXIDOS  
MISTOS OBTIDOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES NiAlCe

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientadora a Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Aprovado em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA:

---

Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros - UFRPE  
Orientadora

---

Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira - UFRPE

---

Prof. Dra. Luciene da Silva Santos - UFRN

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui apesar de todas as diversidades que ocorreram no caminho.

Agradeço aos meus pais, Aurea Simone e Elias Nilo, por me incentivarem a estudar, investindo sempre que podiam.

As minhas tias Cristina e Hilda, que mesmo distantes sei que torcem por mim.

Ao meu namorado, Vinícius Farah, que acreditou em mim mesmo quando cheguei a duvidar.

A minha orientadora Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros, por ter me aceito como aluna de iniciação científica, pela paciência e por todo o ensinamento.

Ao Prof. Dr. José Geraldo Pacheco, por ter me aceito em seu laboratório, LaTeclim – DEQ – UFPE.

Ao Prof. Dr. Severino Carlos, por me permitir usar o seu laboratório, LAQIS, para completar os resultados da minha pesquisa.

Ao grupo do laboratório de ciências dos materiais da UFRPE, LAQIMAT, principalmente Luanda, Rayane, Rômulo, Misia e Thiago por todos os aprendizados que compartilhamos juntos.

A parceria com a universidade de Málaga, na Espanha, que realizou os principais testes para os resultados do trabalho.

Aos meus amigos mais queridos de graduação que fizeram toda a diferença nessa etapa da minha vida, Alex Pedro, Hisla Cavalcante, Janaina Santana, Raphaela Dantas, Hiago Henrique, Lindainez Rosendo e Divanny Costa.

A todos os meus professores da UFRPE, em especial aos professores, Edênia Amaral, Ruth Firme, Clecio Ramos, Valberes Nascimento e Wagner Eduardo, por todos os conhecimentos adquiridos.

Ao PIBIC/UFRPE/CNPq pelo apoio financeiro nas bolsas de iniciação científica, PIBIC.

Obrigada.

## RESUMO

A pirólise da biomassa lignocelulósica resulta em uma fração líquida conhecida como bio-óleo, que não é adequado para uso direto como biocombustível devido ao seu alto teor de compostos oxigenados. Como alternativa, o bio-óleo pode ser tratado por meio de processo de hidrodessoxigenação (HDO) via catálise heterogênea. Nesse sentido, foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) com diferentes concentrações de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  a fim de obter catalisadores de óxidos mistos contendo NiAlCe ( $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ) de baixo custo e alta conversão para a hidrodessoxigenação do anisol (metoxibenzeno) como um composto de modelo de bio-óleo. Os óxidos foram obtidos a partir da calcinação dos HDLs de fórmula geral  $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} \text{A}_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , empregando a razão molar  $\text{Ni/Al} = 1$  que corresponde um valor de  $x = 0,5$ . A incorporação dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$  considerou uma substituição parcial de 10% e 50% de Al(III). Análises de difração de raios-x (DRX) confirmaram a formação de HDLs para todos os materiais, exceto o que contém  $\text{Ce}^{3+}$  (50%), que não apresentou as reflexões características de HDLs, sugerindo uma dificuldade de incorporação do cério devido ao tamanho seu raio iônico (1,03Å) que excede a faixa de raios iônicos relatada para incorporação de cátions trivalentes. Análises de infravermelho (FTIR) confirmaram incorporação do tereftalato na região interlamelar dos HDLs por meio das absorções na região entre  $1417\text{--}1522\text{cm}^{-1}$  inclusive para o material contendo  $\text{Ce}^{3+}$  (50%), devido a formação de fases segregadas de carbono e cério. Os óxidos derivados do  $\text{Ce}^{4+}$  apresentaram maior dispersão de NiO e maior estabilidade térmica, conforme avaliado por DRX e análise térmica, respectivamente. O aumento no incremento de cério nos óxidos mistos ocasionou diminuição da área superficial devido ao possível bloqueio de poro decorrente do  $\text{CeO}_2$  na superfície do catalisador. Os catalisadores contendo incrementos de 10% e 50%  $\text{Ce}^{4+}$  apresentaram maior conversão de anisol, quando comparados aos demais, 93,7% e 72,5%, respectivamente. A presença do íon  $\text{Ce}^{4+}$  na superfície do catalisador foi decisiva na conversão do anisol em ciclohexano, principal produto desoxigenado obtido pelo mecanismo de desoxigenação direta e hidrogenação.

**Palavras-chave:** Cério, Hidrodessoxigenação, hidróxidos duplos lamelares, níquel, óxidos mistos.

## ABSTRACT

The pyrolysis of the lignocellulosic biomass results in a liquid fraction known as bio-oil, which is not suitable for direct use as bio-fuel due to its high content of oxygenized compounds. As an alternative, the bio-oil can be treated by means a process of hydrodeoxygenation (HDO) via heterogeneous catalysis. Thus, in order to obtain low cost and high conversion catalysts of mixed oxides containing Ni-AlCe (NiO-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>) for the hydrodeoxygenation of the anisole (methoxybenzene) as a bio-oil model compound, Layered Double Hydroxides (LDHs) with different concentration of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> were synthesized. The oxides were obtained from the calcination of the LDHs of general formula  $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , employing the molar ratio Ni/Al = 1 which corresponds to a value of  $x = 0,5$ . The incorporation of the ions Ce<sup>3+</sup> and/or Ce<sup>4+</sup> considered a partial substitution of 10% and 50% of Al(III). X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of LDHs for all the materials, except the one containing Ce<sup>3+</sup> (50%) that did not present the characteristic reflections of the LDHs, suggesting a difficulty of cerium incorporation due to its ionic ray size (1,03 Å) that exceeds the band of ionic rays reported for the incorporation of trivalent cations. Infrared analysis (FTIR) confirmed the incorporation of terephthalate in the interlayer region of the LDHs by means of absorption in the region between 1417–1522cm<sup>-1</sup> including for the material containing Ce<sup>3+</sup> (50%), due to the formation of segregated phases of the carbon and cerium. The oxides derived from the Ce<sup>4+</sup> presented higher dispersion of the NiO and higher thermal stability, as measured by XRD and thermal analysis, respectively. The increase of cerium in the mixed oxides resulted on de-crease of superficial area because of the possible pore blocking derivative of the CeO<sub>2</sub> on the catalyst surface. The catalysts presenting an increase of 10% and 50% of Ce<sup>4+</sup> presented higher conversion of anisole, when compared with others, 93,7% and 72,5%, respectively. The presence of the ion Ce<sup>4+</sup> on the surface of the catalyst was decisive to anisole conversion into cyclohexane, main deoxygenated product obtained through direct deoxygenation and hydrogenation mechanisms.

**Keywords:** Cerium, Hydrodeoxygenation, Layered Double Hydroxides, nickel, mixed oxides.

## LISTA DE FIGURAS

1	Esquemas das tecnologias de conversão da biomassa . . . . .	18
2	Estrutura dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa. . . . .	20
3	Mecanismo de reação HDO utilizando catalisadores de Co-MoS <sub>2</sub> gerando liberação de H <sub>2</sub> S . . . . .	22
4	Rota de reação para HDO do guaiacol com: <b>(a)</b> catalisadores de metais nobres <b>(b)</b> catalisadores de metais não nobres. . . . .	23
5	Estrutura química do anisol . . . . .	26
6	Estrutura da brucita Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	26
7	Esquema das argilas aniônicas com os centros ocupados por cátions divalentes e trivalentes, os vértices com íons hidroxila e os ânions entre as lamelas . . . . .	27
8	Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares . . . . .	27
9	Calcinação de hidróxidos duplos lamelares para obtenção de catalisadores de óxidos mistos. . . . .	30
10	Aplicação dos catalisadores de óxidos mistos. . . . .	31
11	Estrutura do tipo espinélio. . . . .	32
12	Estrutura do tipo peroviska. . . . .	32
13	Sítios ácidos e básicos de a) Brønsted e b) Lewis. . . . .	33
14	Representação estrutural do NiO. . . . .	34
15	Estrutura da fluorita . . . . .	35
16	Representação da estrutura cristalina do CeO <sub>2</sub> . Os átomos de cério estão representados pelos símbolos cheios e os átomos de oxigênio pelos símbolos vazios. . . . .	36
17	Síntese dos hidróxidos duplos lamelares. . . . .	43
18	Padrões de difração de raios-x dos HDLs: a) HDL- NiAlCe10(III); b) HDL- NiAlCe10(IV); c) HDL-NiAlCe50(III); d) HDL-NiAlCe50(IV); e) HDL-NiAlCe50(III-IV) . . . . .	44
19	Espectros de infravermelho dos HDLs: a) HDL-NiAlCe10(IV), b) HDL-NiAlCe10(III), c) HDL-NiAlCe50(III), d) NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) . . . . .	46
20	Curvas de análise termogravimétrica (ATG-DTA) dos HDLs. . . . .	47

21	Análise de MEV dos HDLs: a) HDL-NiAlCe10(III), b) HDL-NiAlCe10(IV), c) HDL-NiAlCe50(III), d) HDL-NiAlCe50(IV) e e) HDL-NiAlCe50(III-IV). . . . .	49
22	Padrões de difração de raios-x dos óxidos mistos: a) NiAlCe10(III), b) NiAlCe10(IV), c) NiAlCe50(III), d) NiAlCe50(IV) e) NiAlCe50(III-IV) . . . . .	51
23	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores óxidos mistos. . .	53
24	Distribuição de volume de poro dos catalisadores óxidos mistos. . . . .	54
25	Perfil de dessorção programada por temperatura de NH <sub>3</sub> para os óxidos: a) NiAlCe50(III-IV,) b) NiAlCe50(IV), c) NiAlCe50(III), d) NiAlCe10(IV) e) NiAlCe10(III). . . . .	54
26	Conversão total de anisol e conversão de hidrodeoxigenação em 6 horas no fluxo em presença de catalisadores de óxidos mistos de NiAlCe. . . . .	56
27	Perfil de conversão da hidrodeoxigenação do anisol sob temperatura de 275°C e pressão de 15 atm de H <sub>2</sub> no intervalo de tempo reacional de 1-6 horas . . . . .	57
28	Seletividade para produtos desoxigenados e oxigenados em 6h de reação sobre todos os catalisadores. . . . .	57
29	Distribuição do produto obtida a partir da conversão de anisol na presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAlCe. . . . .	58
30	Rotas de conversão de anisol: (1) Hidrogenação direta (2) desoxigenação direta (3) transalquilação. . . . .	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de alumínio nonahidratado
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller para determinação de área superficial
$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	Ácido tereftálico
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cério hexahidratado
CH	Ciclohexano
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
DDO	Desoxigenação direta
DME	Desmetoxilação
DO	Desoxigenação adicional
DRX	Difração de Raios-X
EIVTF	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HDO	Hidrodesoxigenação
HYD	Hidrogenação Direta
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Nitrato diamônio cério (IV)
$\text{NH}_3$	Amônia
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel hexahidratado
ATG/DTA	Análise Termogravimétrica / Análise Térmica Diferencial
DPT	Dessorção programada por temperatura

## LISTA DE TABELAS

1 Rendimentos de produtos obtidos a partir da pirólise de matéria orgânica de base seca. . . . .	18
2 Parâmetros a e c da célula unitária dos precursores HDLs. . . . .	45
3 Relação de perda de massa dos hidróxidos duplos lamelares. . . . .	48
4 Teor de metais (% em massa) e razões molares nos óxidos mistos de NiAlCe. . . . .	52
5 Área superficial, volume de poro e diâmetro médio de poros dos óxidos mistos . . . . .	53
6 $\mu\text{mol}$ de $\text{NH}_3$ desorvido por grama de catalisador. . . . .	55
7 Seletividades dos catalisadores de óxidos mistos NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) para as rotas de reação representadas na <b>Figura 30</b> . . . . .	60

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>16</b>
3.1	BIOCOMBUSTÍVEIS	16
3.2	PIRÓLISE DE BIOMASSA	17
3.3	HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE COMPOSTOS DE BIO-ÓLEO	21
<b>3.3.1</b>	<b>Anisol como molécula modelo do bio-óleo</b>	<b>25</b>
3.4	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	26
3.5	CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS	31
<b>3.5.1</b>	<b>Óxido de níquel</b>	<b>34</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Dióxido de Cério</b>	<b>35</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Óxidos mistos de cério</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>39</b>
4.1	REAGENTES UTILIZADOS	39
4.2	SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLS)	39
4.3	OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS	40
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E ÓXIDOS MISTOS	40
<b>4.4.1</b>	<b>Difração de raios-x (DRX)</b>	<b>40</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF)</b>	<b>40</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Análise térmica (ATG - DTA)</b>	<b>41</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Microscopia de varredura eletrônica (MEV)</b>	<b>41</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Fisissorção de N<sub>2</sub></b>	<b>41</b>
<b>4.4.6</b>	<b>Fluorescência de raios-x (FRX)</b>	<b>41</b>
<b>4.4.7</b>	<b>Avaliação da acidez (via DPT-NH<sub>3</sub>)</b>	<b>41</b>
4.5	HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ANISOL	42

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>43</b>
5.1	SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS	43
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	44
5.2.1	Análise de difração de raios-x	44
5.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF)	45
5.2.3	Análise térmica (ATG – DTA)	47
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS NiAlCe	50
5.3.1	Análise de difração de raios-x	50
5.3.2	Análise elementar de fluorescência de raios-x (FRX)	51
5.3.3	Fisissorção de N <sub>2</sub>	52
5.3.4	Análise de propriedades de acidez (DPT-NH <sub>3</sub> )	54
5.4	ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS NiAlCe	55
5.4.1	Rotas de conversão de hidroxidação de anisol	58
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis derivados de petróleo contribui para o agravamento de problemas ambientais de importância mundial, como o efeito estufa e o aquecimento global, aumentando assim a concentração de gases poluentes como o metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera (ISLAM, et al., 2013). Sendo assim, surge a necessidade de possíveis soluções para resolver esse problema. Uma forma de compensar as necessidades dos combustíveis de petróleo é o desenvolvimento de biocombustíveis (KUMAR & GAYEN, 2011). Nesse contexto, biocombustíveis que utilizam a biomassa lignocelulósica como matéria prima tem se destacado (BU, et al., 2012).

A biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos industriais, como serragens de eucalipto, bagaço de cana de açúcar, palha de milho e fibra de coco, ao passar pelo processo de pirólise rápida produz um líquido conhecido como bio-óleo (NAKASHIMA, et al., 2017). Esse produto, tem sido destacado como alternativa promissora na produção de biocombustíveis, no entanto, sua composição química com alto teor de compostos oxigenados confere ao produto instabilidade térmica, elevado nível de acidez, além de alta viscosidade. Dessa forma, faz-se necessário submetê-lo a processos que visem melhorar suas propriedades, assim como a hidrodesoxigenação catalítica (LEIVA, et al., 2017).

A hidrodesoxigenação catalítica (HDO) é uma reação específica que ocorre em processos de hidrotreatamento (HDT), com o objetivo de melhorar as propriedades dos combustíveis, eliminando não somente o oxigênio de compostos oxigenados, mas podendo eliminar outros heteroátomos, como de enxofre (S), nitrogênio (N) e fósforo (P) (FREITAS, 2015). A HDO ocorre em alta pressão, temperatura variável na faixa de 250 e 400°C e na presença de um catalisador heterogêneo (PATEL & KUMAR, 2016).

Nesse contexto, a reação de HDO consegue melhorar as propriedades do produto, eliminando os heteroátomos (O, S, N) que proporcionam ao bio-óleo alta corrosividade, viscosidade e baixo poder calorífico. (YUNQUAN, et al., 2008).

Catalisadores metálicos de enxofre contendo Ni, Co e Mo, como  $\text{Co-MoS}_2$ ,  $\text{Ni-Mo-S}_2$  e outros, suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , amplamente utilizados nos processos de HDT são relatados na reação de HDO, no entanto, a contaminação devido a

presença do enxofre no produto final é desfavorável. Os catalisadores contendo metais nobres como Pt ou Pd são eficazes nessa reação, porém, possuem um alto custo que inviabilizam sua utilização em grande escala (DUMINDA, et al., 2013; FRETAS, 2015). Nesse contexto, os catalisadores de metais de transição na forma de óxidos mistos têm se mostrado promissores devido à alta taxa de conversão na reação de hidrodessoxigenação e um baixo custo quando comparados aos metais mais nobres. Sendo assim, parece promissor a utilização de catalisadores a base de Ni, devido ao seu menor custo e atividade para hidrogenação em reações de HDO (CAVANNI, TRIFIRÓ & VACCARI, 1992; ZHANG, et al., 2013, TRINDADE, 2017).

Os catalisadores de óxidos mistos são formados por uma estrutura iônica e cristalina, podendo conter diferentes íons metálicos. Esses óxidos chamam a atenção na catálise heterogênea por apresentarem, dependendo da natureza dos metais escolhidos, boa seletividade, atividade e capacidade de regeneração (ZHANG, et al., 2013). A presença de elementos da série dos lantanídeos, como o cério, nos óxidos mistos pode apresentar vantagens devido às suas propriedades de mobilidade do oxigênio pela presença de vacâncias e efeitos redox (LUNACÉK, et al., 2018). Em geral, catalisadores de óxidos mistos obtidos a partir de precursores hidróxidos duplos podem apresentar propriedades importantes em aplicações catalíticas, como maior dispersão homogênea dos metais, elevada estabilidade térmica, melhor área superficial, além de baixo custo (CAVANI, TRIFIRÓ & VACCARI, 1992; GOH, LIM & DONG, 2008).

Os hidróxidos duplos lamelares são definidos como minerais da família das argilas aniônicas. Possuem estruturas do tipo brucita  $Mg(OH)_2$ , onde os cátions  $Mg^{2+}$  são cercados octaedricamente por hidroxilas (CREPALDI & VALIM, 1998). Os HDLs apresentam fórmula geral:  $[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot n H_2O$ , onde o  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  correspondem aos metais com carga divalente e trivalente, que estão coordenados às hidroxilas nas lamelas, enquanto o  $A^{m-}$  é o ânion de compensação que compõe juntamente com a água, a região interlamelar. A síntese desses compostos é realizada levando em consideração as características dos metais, assim como a razão metálica, que pode influenciar na estrutura, causando a diminuição de sua cristalinidade (ARIAS, et al., 2013)

Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica dos

óxidos mistos derivados de HDIs contendo os metais Ni, Al e Ce em reação de hidrodessoxigenação (HDO). Aos HDIs NiAl foram incorporados  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$  em diferentes concentrações (10% e 50%) pela substituição parcial de  $\text{Al}^{3+}$ . A atividade dos catalisadores foi estudada em termos de conversão do anisol (metoxibenzeno) utilizado como molécula modelo para o bio-óleo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar a atividade catalítica de óxidos mistos contendo  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$ , obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelares, na reação de hidrodessoxigenação de anisol, composto modelo do bio-óleo da pirólise de biomassa lignocelulósica

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os óxidos mistos contendo níquel, alumínio e cério obtidos a partir da síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDLs);
- Realizar os ensaios catalíticos com os catalisadores de óxidos mistos de NiAlCe na hidrodessoxigenação (HDO) de anisol como composto modelo do bio-óleo;
- Avaliar atividade, seletividade e rotas de reação de HDO utilizando catalisadores de óxidos mistos NiAlCe;
- Avaliar a influência da adição de promotores como os íons  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$  no catalisador óxido misto NiAl obtido nas etapas anteriores, com relação ao seu desempenho catalítico.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

O aumento na concentração de gases nocivos ao meio ambiente, como o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), provém, principalmente, do desmatamento e da queima dos combustíveis fósseis que têm causado inúmeros problemas de ordem global, e dentre eles, o que mais se destaca é o agravamento do efeito estufa, o aquecimento global e as mudanças climáticas extremas que são cada vez mais perceptíveis devido aos dias mais quentes dos últimos anos. (CENTRAL C, 2020)

Uma solução viável para amenizar a produção de gases poluentes na atmosfera é o desenvolvimento de fontes renováveis de energia e biocombustíveis que substituam aos poucos os combustíveis provenientes do petróleo, causando menos impacto e geração de menos resíduos tóxicos no ambiente (THE GUARDIAN, 2020).

Os biocombustíveis, de forma geral, podem ser definidos como qualquer combustível proveniente de matéria-prima renovável, principalmente de origem vegetal, utilizados como forma viável e mais limpa de produção de energia possuem cada vez mais destaque no âmbito global. O consumo destes, entre 2007-2017 aumentou em mais de 70 bilhões de litros, sendo, a região da Ásia, a que obteve o crescimento mais significativo com taxa anual de crescimento maior que 20%. (EBADIAN, et al, 2020). No Brasil, o ano de 2019 foi marcado por recordes na produção de etanol e biodiesel, além disso aproximadamente metade da energia produzida provém de fontes renováveis, principalmente energia hidrelétrica e cana-de-açúcar (EPE, 2020).

Além de contribuir para o desenvolvimento socioeconômico e amenizar os impactos ambientais é possível que nos próximos 30 anos, mais de um quarto dos combustíveis de transportes seja formado pelos biocombustíveis. Os biocombustíveis mais convencionais produzidos no Brasil são o etanol, extraído na cana-de-açúcar e do milho e o biodiesel, produzido a partir de óleos, vegetais ou gorduras animais. Uma alternativa menos convencional, viável com relação ao baixo custo e alta disponibilidade no ambiente é o biocombustível proveniente da biomassa lignocelulósica (MOTA & MONTEIRO, 2013), tais como aqueles obtidos em processos de pirólise rápida.

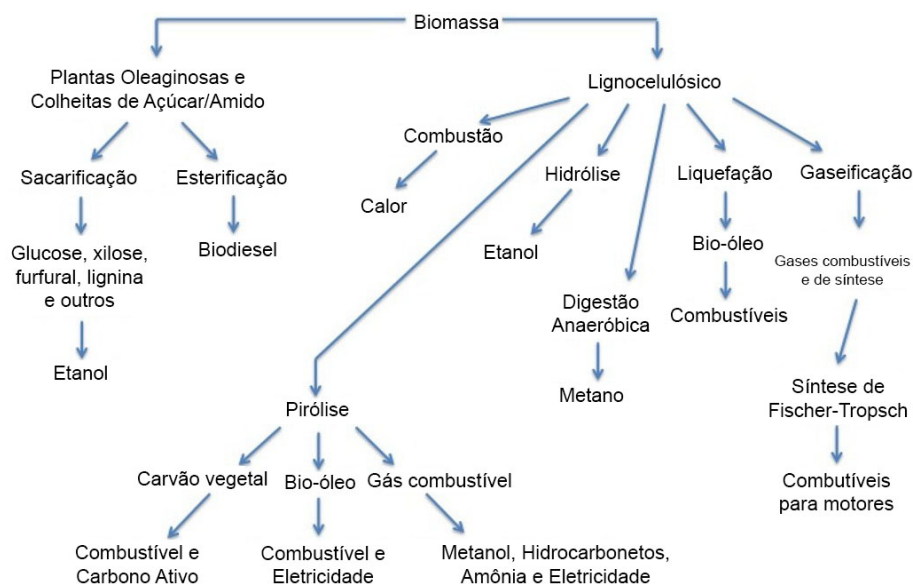
### 3.2 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A biomassa residual é descrita como qualquer resíduo orgânico proveniente de animais ou vegetais, sendo assim um recurso abundantemente disponível e de baixo custo, que quando tratada da forma ecologicamente correta, pode ser usada como alternativa viável na produção de energia, em detrimento dos combustíveis fósseis. Sua composição química pode variar de acordo com o tipo de biomassa além de fatores externos como localização geográfica e o clima na qual está inserida. No entanto, de maneira geral, consiste em carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. (DAI, et al.; 2020). A biomassa lignocelulósica é composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, que compreende matéria orgânica de origem vegetal, resíduos industriais e resíduos de processamento de origem vegetal. Seu conteúdo energético pode sofrer variações, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar e a serragem da madeira do tipo *Pinus* que possuem poder calorífico de  $15,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e  $20,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , respectivamente (NAKASHIMA, et al., 2017). Dessa forma, esse tipo de biomassa possui características interessantes para aplicação em combustíveis, tais como: alto poder calorífico, baixa energia de ativação e baixo teor de cinzas (POMPÊU, 2019), destacando-se como uma forma viável de produzir combustíveis renováveis de fontes não convencionais que normalmente não teriam um valor comercial (MOTA, et al.; 2015).

Algumas tecnologias podem ser utilizadas no tratamento da biomassa lignocelulósica, dessa forma, processos termoquímicos ou bioquímicos podem proporcionar a produção de combustível. Os processos termoquímicos para tratamento da biomassa lignocelulósica incluem a combustão, hidrólise, liquefação, gaseificação e pirólise, gerando produtos como etanol, gases combustíveis e carvão vegetal, conforme **Figura 1** (DICKERSON & SORIA, 2013). A liquefação e pirólise produzem produto líquido chamado bio-óleo que pode ser promissor para produção de combustíveis, no entanto, a liquefação envolve altos custos de produção, sendo assim, o método de tratamento mais utilizado é a pirólise, que surgiu em meados do século XIX e com o passar dos anos, devido ao crescimento tecnológico e consequente modernização dos aparelhos reatores, conseguiu despertar o interesse comercial devido ao seu potencial de transformar a biomassa em possíveis combustíveis sólidos, líquidos, ou em forma de gás, **Figura 1** (BRIDGWATER, 2012;

SÁ & BIANCHII, 2015).

**Figura 1:** Esquemas das tecnologias de conversão da biomassa



Fonte: DICKERSON & SORIA, 2013. Traduzida pela autora.

A pirólise é um método que permite a decomposição da matéria orgânica da biomassa, por meio de aquecimento, na ausência de oxigênio e utilização de um reator. A temperatura utilizada nesse processo que pode variar entre 500°C até 900°C, permite o rompimento de ligações moleculares presentes nas macromoléculas da biomassa. Os métodos de pirólise podem diferir de acordo com seu tempo de resistência, temperatura e taxas de aquecimento, conforme a **Tabela 1**. (DINIZ, 2005; DICKERSON & SORIA, 2013).

**Tabela 1:** Rendimentos de produtos obtidos a partir da pirólise de matéria orgânica de base seca.

Processo	Temperatura e condições do processo	Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temperatura moderada (500-600 °C), curto tempo de residência de vapores 2-5s.	75%	12%	13%
Pirólise lenta	Temperatura baixa (300-450 °C), longo tempo de residência de vapores.	30%	35%	35%
Pirólise ultrarrápida	Temperatura alta (800-900 °C), alto tempo de residência de vapores.	5%	10%	85%

Fonte: (BRIDGWATER, 2008; ROCHA, SCHUTZ & PIGHINELLI, 2015. Com texto editado pelo autor).

As reações envolvidas na pirólise são complexas e não possuem mecanismo definido, mas podem ser classificadas como uma mistura de reações simultâneas de despolimerização, desidratação, fragmentação, rearranjo e condensação (DICKERSON & SORIA, 2013), sendo que a pirólise da biomassa lignocelulósica produz três produtos principais: um sólido, o carvão; um líquido, o bio-óleo, e o gasoso, o gás combustível. Todos esses produtos podem ser utilizados na geração de eletricidade e calor. (MOTA, et al., 2015).

O carvão produzido por meio da pirólise era a tecnologia comumente utilizada em indústrias até o início dos anos 90, com aplicação na siderurgia e metalurgia. O produto líquido, bio-óleo, é amplamente utilizado como forma alternativa e renovável aos combustíveis líquidos derivados do petróleo. A fração gasosa de pirólise favorece maiores taxas de aquecimento (800 °C - 900 °C), onde o tempo de resistência da biomassa é de apenas alguns segundos, indicando a formação de vapores, dessa forma, esse processo é utilizado quando se deseja obter alta concentração de gases não condensáveis, e tem sido proposto para obtenção de gases como CO+H<sub>2</sub>, que são utilizados para produção de produtos como amônia e metanol (MOTA, et al., 2015; SILVESTRE, 2016).

Existem, basicamente, três tipos de pirólise: a pirólise rápida, a pirólise lenta e a pirólise ultrarrápida, as quais se diferenciam pelas temperaturas envolvidas durante o processo que conseqüentemente resultarão em quantidades diferentes de cada produto no seu respectivo estado físico. Neste caso, o tipo de pirólise utilizada depende da finalidade com que será aplicada, como pode ser visto na **Tabela 1**, que oferece informações sobre a pirólise de matéria orgânica de base seca, como a madeira. (ROCHA, SCHUTZ & PIGHINELLI, 2015).

A pirólise rápida resulta em uma maior parte da fração líquida chamada bio-óleo, que não é adequado para ser usado diretamente como biocombustível. Em geral esse líquido é viscoso, de alta polaridade e com grande teor de água e compostos oxigenados derivados da decomposição térmica de celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa lignocelulósica (PATEL & KUMAR, 2015).

A celulose e hemicelulose possuem em sua constituição química glicose e xilose, sendo a celulose um polímero difícil de ser transformado quimicamente. A lignina é basicamente um polímero amorfo e poliaromático, tornando o líquido proveniente da



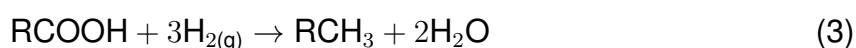
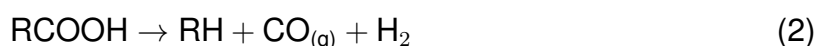
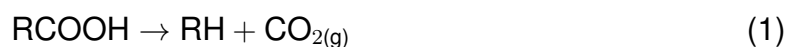
As propriedades químicas e físicas do bio-óleo podem ser melhoradas diminuindo o teor de compostos oxigenados presentes, para o mesmo servir de intermediário na produção do biocombustível. Uma maneira de proporcionar essa melhoria é submeter o bio-óleo a reação de hidrodessoxigenação catalítica, também conhecida como HDO (HUBER & CORMA, 2007).

### 3.3 HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE COMPOSTOS DE BIO-ÓLEO

Uma etapa do refino do petróleo, conhecida como hidrotratamento (HDT) é utilizada para a remoção de compostos contaminantes indesejados, como o enxofre na hidrodessulfurização (HDS), nitrogênio na hidrodessnitrogenação (HDN) e metais pesados com a hidrodessmetilização (HDM). A hidrodessoxigenação (HDO) é, portanto, um tipo particular de reação envolvida no processo de hidrotratamento, visando principalmente a eliminação do oxigênio (BASTON, 2007; FREITAS, 2015).

A HDO ocorre na presença de um catalisador heterogêneo, em atmosfera de hidrogênio, alta pressão (20-300 bar) e temperatura podendo variar entre 250 e 400 °C (PATEL & KUMAR, 2016), sendo empregada principalmente para remoção do oxigênio mas podendo eliminar outros heteroátomos como S, N ou P (FREITAS, 2015).

A remoção do oxigênio nas reações de hidrodessoxigenação pode ocorrer por basicamente três maneiras distintas: descarboxilação, descarbonilação e hidrogenação/desidratação, conforme mostra as Eq. (1), (2) e (3) respectivamente.



Além disso, diferentes rotas para a retirada do oxigênio podem ser favorecidas a depender das condições da reação de HDO, influenciando assim, o rendimento da reação. O oxigênio pode ser removido de maneira direta (1) ou de maneira indireta após passar pelo processo de hidrogenação (2) (TRINDADE, 2017):

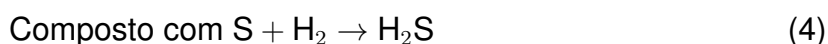
1. Via desoxigenação direta (DDO): O átomo de oxigênio é removido diretamente

da molécula.

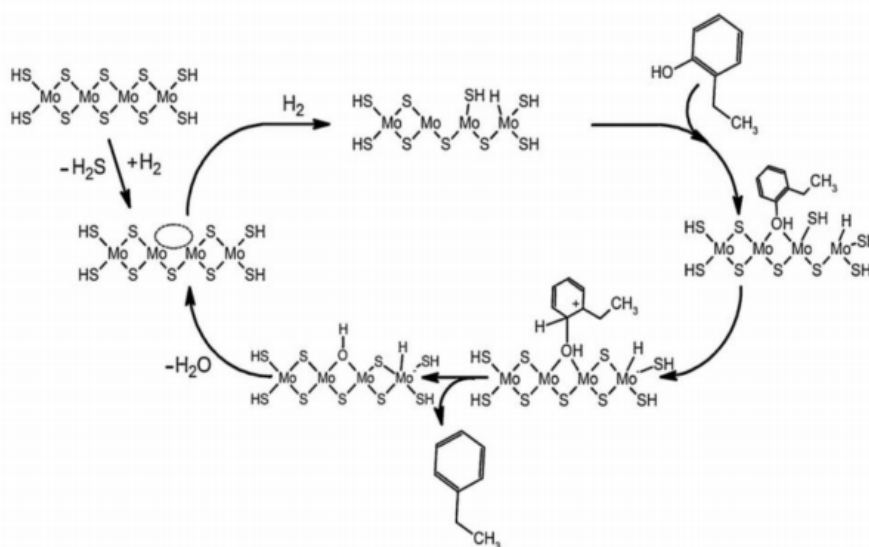
2. Via hidrogenação (HYD): O oxigênio é removido após a hidrogenação.

No bio-óleo, as energias de dissociação e ligação dos grupos constituintes são elevadas, podendo ser descrita na seguinte ordem decrescente: C-O (1076,5 kJ/mol) > C = O (749 kJ/mol) > C-C (610,0 kJ/mol) > O-H (429,99 kJ/mol) > C-H (338,4 kJ/mol). Isso implica na necessidade de um alto valor energia de ativação para dissociar essas ligações (desoxigenação). O uso de catalisadores apropriados pode diminuir essa energia de ativação, tornando a reação possível (DUMINDA, GUNAWARDENA & FERNANDO, 2013).

Os catalisadores comumente utilizados para a hidrodessoxigenação são os mesmos do hidrotratamento do petróleo: Sulfuretos de CoMo e NiMo suportados em  $Al_2O_4$ . Porém, a dificuldade associada a esses catalisadores é a formação de compostos contaminados com enxofre no produto final, como observado na formação de  $H_2S$ , Eq. (4) e **Figura 3**, (HUBER & CORMA, 2007; KOIKE, et al., 2016; VOZKA, et al., 2017).



**Figura 3:** Mecanismo de reação HDO utilizando catalisadores de Co-MoS<sub>2</sub> gerando liberação de H<sub>2</sub>S



Fonte: FREITAS, 2015.



A hidrodessoxigenação do metoxifenol (guaiacol) como molécula modelo do bio-óleo foi realizada utilizando catalisadores de Pt em diferentes óxidos. Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/H-MF-90 (Zeólita como suporte. Os catalisadores mais promissores na HDO com 86% e 100% de conversão foram Pt/SiO<sub>2</sub> e Pt/H-MF-90, respectivamente (HELLINGER, et al., 2015).

Freitas (2015) investigou a hidrodessoxigenação de óleos de soja e coco, além de compostos modelo (ácido oleico e láurico). A temperatura de 340°C e uma pressão inicial de H<sub>2</sub> 30 Bar propiciaram uma boa desoxigenação das moléculas. Em temperaturas mais elevadas foi observado um craqueamento indesejado dos compostos. Resultados de cromatografia gasosa identificaram distribuições de cadeia carbônica na mesma faixa do biodiesel.

Catalisadores de PdPt/m-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Pt/Al-HMS, Ru/m-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> e Ru/Al-HMS foram investigados na hidrodessoxigenação do guaiacol. Com o aumento da carga do catalisador, foi observado o aumento da conversão do guaiacol em produto desoxigenado. Os catalisadores baseados em Ru apresentaram maior atividade catalítica e maior seletividade para os produtos ciclohexano e metilciclohexano (78%) (ROLDUGINA, et al., 2018)

Por outro lado, óxidos mistos obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelares (HDL), apresentam propriedades importantes na catálise heterogênea, como: alta área superficial, efeito memória, estabilidade térmica e dispersão homogênea dos metais (CAVANI & VACCARI, 1991; GOH, LIM & DONG, 2008).

Reações de HDO catalisadas por óxidos mistos contendo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos a partir de HDLs foram estudadas utilizando o anisol como composto modelo do bio-óleo. A reação ocorreu com temperatura entre 200-280°C e pressão de hidrogênio de 2 MPa, resultando em alta conversão de anisol e resistência à mistura de óxidos para formação de coque, com facilidade de reativação do catalisador (ZHANG, et al., 2016).

Pino, Hincapié & López (2017), obtiveram a partir de hidróxidos duplos lamelares, óxidos mistos de MgAl e ZnAl que foram utilizados como suporte do Cu, na reação de hidrodessoxigenação de álcool furfurílico sob pressão de 5 MPa de H<sub>2</sub> e 200°C durante 4h, obtendo conversões entre 74 e 86%. A atividade catalítica avaliada pelos autores levou em consideração a interação do suporte com a fase ativa, nesse caso, a acidez do suporte aumentou a estabilidade hidrotérmica do catalisador e taxa de reações de

hidrogenação, aumentando, conseqüentemente a formação de ciclopentanol.

Óxidos mistos contendo NiMgAl sintetizados pela coprecipitação de HDLs também foram avaliados na HDO do furfural. 0,65 dos óxidos foram pré tratados em reator de leito fixo, por duas horas em temperatura de 500°C. Posteriormente, no mesmo reator, os óxidos pre-tratados foram submetidos à HDO do furfural. Os catalisadores apresentaram conversão de até 98% e área superficial entre 138-192 m<sup>2</sup> (MANIKANDAN, et al., 2016).

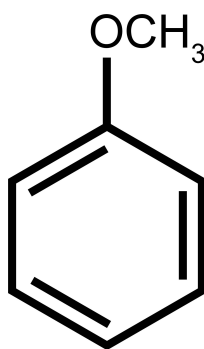
Catalisadores de NiAlMo derivados de hidróxidos duplos lamelares foram investigados na hidrodesoxigenação do anisol. A atividade catalítica na conversão do anisol foi avaliada variando o teor de Mo em 5%, 15% e 30%, sendo observado que o anisol foi quase completamente convertido pelo catalisador contendo maior teor de Mo (30%), NiMo30Al. Neste caso, explicado pela presença de vacâncias de oxigênio e maior quantidade de sítios ácidos. Os principais produtos obtidos foram benzeno e ciclohexano. (LI, et al., 2019).

### **3.3.1 Anisol como molécula modelo do bio-óleo**

Devido a grande diversidade dos compostos de bio-óleo, tais quais ácidos carboxílicos, éteres, álcoois e ésteres, bem como as possíveis reações que podem ocorrer, o uso de moléculas modelo torna-se necessário, obtendo uma melhor percepção do funcionamento do catalisador, dos mecanismos envolvidos, atividade e seletividade dos catalisadores (GRAÇA, et al., 2013; TRINDADE, 2017).

Alguns compostos modelo HDO, envolvendo diferentes compostos oxigenados podem ser utilizados, como: aldeídos, cetonas, ésteres e fenóis (WANDAS, et al., 1996; SNARE, et al., 2006; PHAM, et al., 2009 ). A escolha da molécula modelo deve levar em consideração seus grupos funcionais, bem como os grupos presentes no composto de referência. (GRAÇA, et al., 2013).

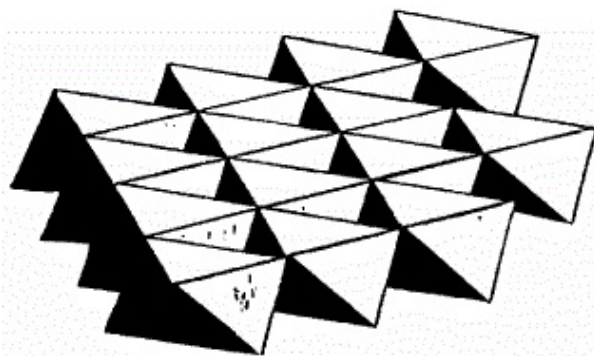
Nesse contexto, o anisol (metoxibenzeno), apresenta algumas semelhanças com compostos resultantes da despolimerização da lignina que ocorre por sua decomposição térmica no processo de pirólise, possuindo grupos metoxi e fenol, **Figura 5**, que estão presentes no bio-óleo (YAKOVLEV, et al., 2009; GRAÇA, et al., 2013).

**Figura 5:** Estrutura química do anisol

Fonte: Produzido pela autora

### 3.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

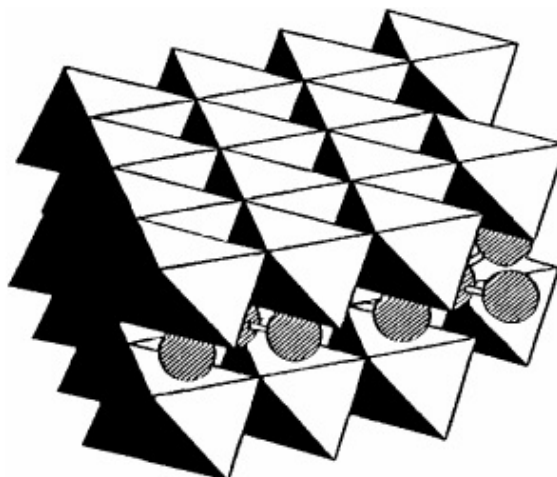
Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos por compostos do tipo hidrotalcitas ou argilas aniônicas, são considerados inorgânicos e apresentam estrutura semelhante à brucita,  $Mg(OH)_2$ , **Figura 6**, onde cátions divalentes são cercados por hidroxilas de maneira octaédrica, formando camadas (ou lamelas), empilhadas e unidas (MACHADO & GALLANI, 1997; VARADWAJ, et al., 2016).

**Figura 6:** Estrutura da brucita  $Mg(OH)_2$ 

Fonte: CREPALDI &amp; VALIM, 1998.

Um grande número de cátions e ânions podem ser utilizados para compor os domínios, mas ainda assim, a estrutura da brucita consegue se manter, conforme ilustrado na **Figura 7**.

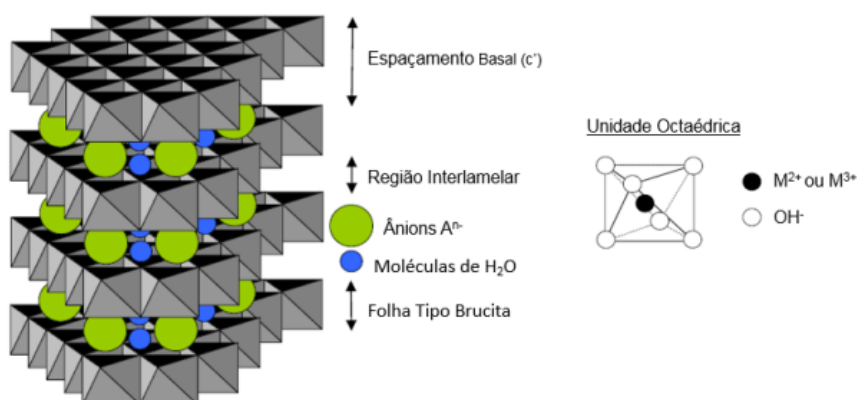
**Figura 7:** Esquema das argilas aniônicas com os centros ocupados por cátions divalentes e trivalentes, os vértices com íons hidroxila e os ânions entre as lamelas



Fonte: CREPALDI & VALIM, 1998.

A estrutura comum dos HDLs apresenta a seguinte fórmula geral:  $[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot n H_2O$ , onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  correspondem aos metais com carga divalente e trivalente que estão coordenados às hidroxilas nas lamelas, enquanto o  $A^{m-}$  é o ânion de compensação que juntamente com a água, fornece o balanceamento de cargas na estrutura buscando o equilíbrio devido a carga residual positiva proveniente dos cátions, como mostrado na **Figura 8**.

**Figura 8:** Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares



Fonte: GOH, et al.,2008; ROSSET, 2017.

A escolha no arranjo de cátions pode ser diversificada nos HDLs, combinando fatores de interação eletrostática entre cátions, ânions e moléculas de água (SÁ, CUNHA & NUNES, 2013). A combinação entre cátions divalentes e trivalentes é a

mais comum, respeitando uma faixa de raio iônico de 0,65 a 0,8 Å para cátions divalentes e 0,5 a 0,69 Å para cátions trivalentes. (MISHRA, DASH, & PANDEY, 2018). Sendo assim, Mg, Ni, Fe, Co, Zn e Ca são utilizados como cátions divalentes, enquanto Al, Fe, Cr, Mn e Ga são reportados como possíveis cátions trivalentes. (GUPTA & SHUAS, 2009; WU, et al., 2018).

Cátions divalentes e trivalentes são os mais utilizados para compor a estrutura dos hidróxidos duplos lamelares, no entanto, cátions monovalentes como  $\text{Li}^+$  e tetravalentes como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ , também podem ser incorporados na formação de HDLs. (CREPALDI & VALIM, 1998).

A escolha do ânion que se encontra na região interlamelar também tem papel fundamental, já que sua presença ajuda na estabilização de toda a estrutura, minimizando as repulsões decorrentes das cargas positivas dos cátions coordenados nas lamelas (GUPKA & SUHAS, 2009). Além disso, outra propriedade do ânion é sua simetria e orientações de carga.

Ânions orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados, tais como: Cloreto, silicato, carbonato, tetraborato, carboxilatos ou alquil sulfatos (CAVANI, TRIFFITO & VACARI, 1991; CREPALDI & VALIM, 1998, VARADWAJ, et al., 2016).

A razão entre os metais divalentes e trivalentes pode ser calculada a partir da seguinte fórmula:  $x = M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$ , onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  corresponde ao número de mols dos cátions. O valor de x, correspondente a razão metálica, interfere diretamente na cristalinidade do material, determinando o seu potencial de cargas nas lamelas (CREPALDI & VALIM, 1998). O valor de x considerado ideal é na faixa de  $0,33 > x > 0,2$  (CAVANI, TRIFIRÓ & VACCARI, 1991). No entanto, na literatura são reportados HDLs cristalinos e fora da faixa ideal, como Arias (2013), que sintetizou HDLs contendo níquel e alumínio com valores de x acima de 0,5 (CREPALDI & VALIM, 1998).

Hidróxidos duplos lamelares contendo  $\text{ZnAl}$  e  $\text{CO}_3^{-2}$  como ânion de compensação foram utilizados para promover a recuperação dos íons paládio em soluções aquosas. Três materiais foram sintetizados: hidróxido duplo em camadas de  $\text{Zn}_3\text{Al}$  não modificado, um hidróxido duplo em camadas modificado com líquido iônico de cloreto de metil tri-alkil amônio (IL) por impregnação ultrassônica e por co-síntese. A presença de (IL) na estrutura do  $\text{Zn}_3\text{Al}$  levou ao aumento da adsorção dos íons, especialmente quando o método de có-síntese foi utilizado (COCHECI, et al., 2020)

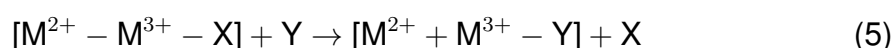
Propriedades estruturais de HDLs de ZnAl dopados com európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e intercalados com ânion  $^{-}\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^{-}$  foram avaliadas. Os HDLs demonstraram estabilidade térmica até cerca de  $150^\circ\text{C}$ , obtendo posteriormente de desidroxilação das lamelas. O  $\text{Eu}^{3+}$  conseguiu proporcionar na estrutura um ambiente mais simétrico e menos polarizável (TEIXEIRA, 2020)

HDLs contendo CaAl foram intercalados com uma droga antibacteriana, ciprofloxacina, de fórmula  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$  para avaliação da atividade antibacteriana. Os resultados de EIVTF evidenciaram a inclusão da droga na região interlamelar dos HDLs. A atividade foi eficaz contra: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus aureus*, indicando que o HDL-CaAl tem aplicação para hospedar um novo sistema de drogas (JADAM, et al., 2020).

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser comumente sintetizados pelos métodos de coprecipitação, sol gel e troca iônica.

- Método da coprecipitação: empregado em vários trabalhos contendo HDLs devido a simplicidade da síntese, que pode ser realizada com ou sem o controle do pH. Nesse método, ocorre a adição simultânea de uma solução que contém os sais dos cátions que serão utilizados, com outra solução contendo hidróxido como agente precipitante, e o ânion que será intercalado na região interlamelar. Essa síntese realizada com o controle do pH favorece uma maior cristalinidade dos materiais. É necessário avaliar os valores de produto de solubilidade e o pH necessário para que ocorra a precipitação do HDL (CAVANNI, TRIFFITO & VACARI, 1991; ALLOU, et al., 2017)
- Método sol-gel: Processo de síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, por hidrólise e condensação de um precursor metálico seguido pela formação de gel. Uma variedade de compostos pode ser utilizada como precursor, tais como, acetatos, alcóxidos ou sais inorgânicos. A partir das taxas de hidrólise e condensação o sólido pode ser avaliado com relação a morfologia. A síntese pode ser controlada por parâmetros como pH e temperatura (ALLOU, et al., 2017).
- Método da troca iônica: Também conhecido como método indireto. É utilizado quando se deseja substituir o ânion interlamelar obtendo novos compostos

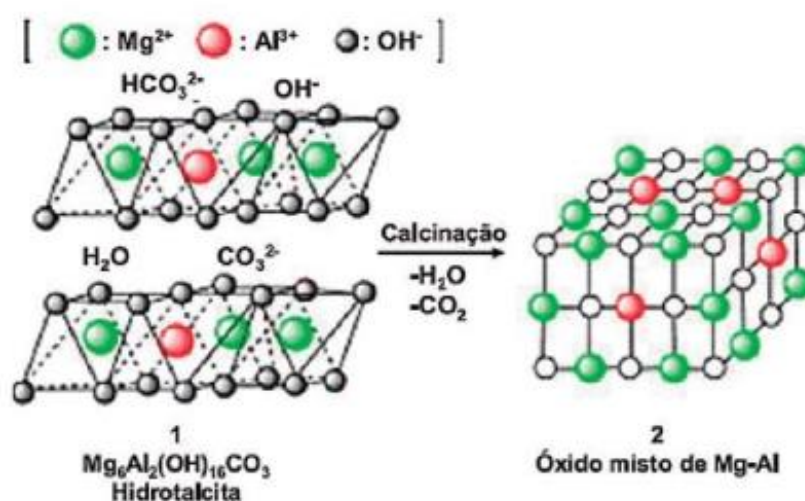
HDLs. Neste caso ocorre uma competição entre o ânion presente e o ânion substituinte. O precursor é colocado em uma solução com excesso do ânion que será intercalado, em atmosfera inerte, sendo assim, a troca é feita pela interação eletrostática entre as camadas e os ânions aprisionados, difundindo-os (SILVA, 2014), como mostrado na Eq. (5):



A variedade de síntese, estrutura e versatilidade dos hidróxidos duplos lamelares, permite sua ampla aplicabilidade. Os HDLs podem ser precursores de catalisadores de óxidos mistos na catálise heterogênea. Tais óxidos podem ser obtidos a partir de mistura mecânica de sais e/ou hidróxidos com controle do tamanho de partícula, bem como a partir da calcinação que causa a decomposição térmica de precursores (COUSIN & ROSS, 1990).

Nesse sentido, os HDLs têm sido utilizados amplamente como precursores de óxidos mistos na catálise heterogênea, **Figura 9**, promovendo assim boa dispersão dos metais, estabilidade térmica e elevada área superficial (COUSIN & ROSS, 1990)

**Figura 9:** Calcinação de hidróxidos duplos lamelares para obtenção de catalisadores de óxidos mistos.



Fonte: CREPALDI & VALIM, 1997.

### 3.5 CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS

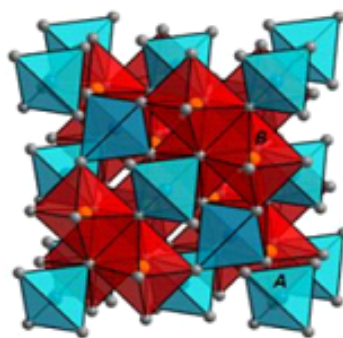
Os catalisadores de óxidos mistos têm ganhado visibilidade nos processos de catálise heterogênea, sendo aplicados em diversas áreas, conforme apresentado na **Figura 10**, assim como em reações para formação de biocombustíveis, degradação de corantes e poluentes, além de reações de hidroxidação. Apresentam elevada estabilidade térmica, boa seletividade e regeneração. (BRATERMAN, XU & YARBERRY, 2004; COELHO, 2016).

**Figura 10:** Aplicação dos catalisadores de óxidos mistos.

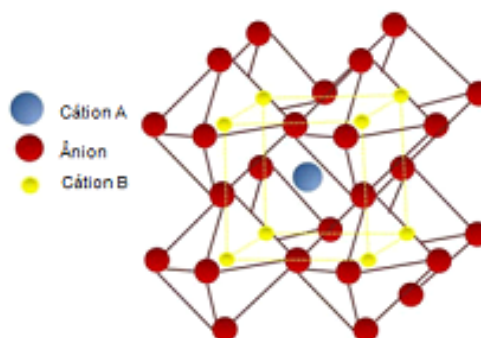


Fonte: Produzido pela autora.

Os óxidos mistos (MMOs) são compostos inorgânicos constituídos basicamente por cátions de metais e ânions de oxigênio. Pode conter em sua estrutura íons metálicos diferentes, podendo ser binário, ternário ou quaternário. Podem ser classificados de acordo com sua estrutura química e estrutura cristalina de espinélio e/ perovskita, como representado nas **Figura 11** e **Figura 12** (COUSIN & ROSS, 1990).

**Figura 11:** Estrutura do tipo espinélio.

Fonte: MORAES, NOBRE & LANFREDI, 2013

**Figura 12:** Estrutura do tipo peroviskita.

Fonte: SANTOS, et al., 2015.

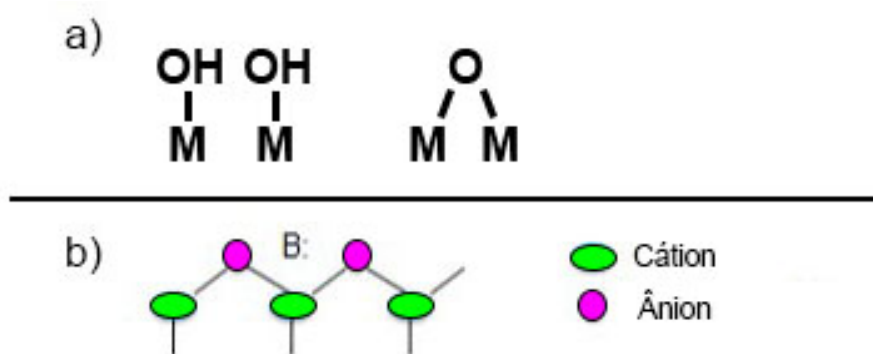
Os espinélios apresentam estrutura regular de forma  $AB_2O_4$ , com íons de diferentes estados de oxidação e sítios tetraédricos e octaédricos (MORAES, et al., 2013). Já a peroviskita apresenta fórmula geral  $ABO_3$ , onde A é um cátion volumoso que se coordena a outros 12 ânions dentro de um sítio dodecaédrico, e o cátion B se localiza no centro (SANTOS, et al., 2015).

Nos processos catalíticos, os óxidos mistos podem apresentar, a depender dos íons metálicos escolhidos, propriedades interessantes como presença de vacâncias e mobilidade de oxigênio. Além disso, segundo Gawande (2018), quando provenientes de metais de transição, esses óxidos podem apresentar possível atividade catalítica devido aos orbitais **d** parcialmente preenchidos que podem influenciar as ligações desses óxidos. (CAVANNI, VACARI & TRIFFIRÓ, 1998).

A combinação entre diferentes cátions nos óxidos mistos, pode contribuir para o desenvolvimento dos catalisadores com maior seletividade a atividade para uma reação desejada. A combinação desses cátions metálicos pode levar à formação de defeitos na superfície dos óxidos potencializando as ligações e a formação dos óxidos, ou formação de sítios ácidos superficiais de Brønsted, que são causados devido a necessidade de ter cátions no equilíbrio para o balanceamento das cargas. (NOLLER, et al., 1988).

Dessa forma, a natureza dos óxidos mistos e o seu grau de hidratação superficial interfere na quantidade relativa dos sítios de Brønsted ou Lewis, e suas características ácido/base. Os sítios ácidos e básicos de Brønsted (OH) e (MO), respectivamente, são doadores ou receptores de prótons  $H^+$ , respectivamente, como indicado na **Figura 13 (a)**. Em contrapartida, os ácidos de Lewis são receptores de pares de elétrons, ou seja, não ocorre a transferência de prótons, logo, a interação com os metais, especialmente os de transição (se houver), ocorre através da dos orbitais d incompletos capazes de receber elétrons, assim, a base (B:), atua como doadora de pares de elétrons, conforme a **Figura 13 (b)** (VÉDRINE, 2019).

**Figura 13:** Sítios ácidos e básicos de a) Brønsted e b) Lewis.



Fonte: Produzido pela autora.

A variação de sítios ácidos e básicos em óxidos mistos contendo sílica ( $SiO_2$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ) e magnésia (MgO) foram avaliadas em catálise na desidratação e desidrogenação de alcanóis e cetonas. Os óxidos foram considerados como capaz de possuir EPA e EPD (ácido de Lewis e base de Lewis) simultaneamente. Foi observado que é possível variar a força ácida no óxido alterando a composição do meio reacional. Análises de EIVTF demonstraram que bandas dos grupos hidroxila

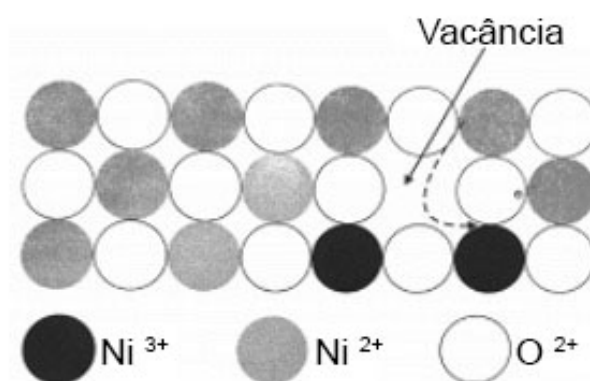
de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  após contato com acetona, sugerindo que os grupos hidroxila mais ácidos estão presentes na sílica e os menos ácidos na magnésia. Os sítios básicos foram evidenciados pela mudança no número de onda decorrente de vibrações de alongamentos CH após adsorção em alumina e magnésia, sugerindo maior força EPD para magnésia. Para a seletividade de desidratação e desidrogenação, com o aumento da concentração de magnésia, a desidratação diminui enquanto a desidrogenação aumenta, evidenciando que a força ácida diminui e a força básica aumenta na mesma ordem (NOLLER, LERCHER & VINEK, 1988).

### 3.5.1 Óxido de níquel

Os óxidos provenientes de metais de transição ganham espaço na catálise heterogênea pelo baixo custo quando comparado aos metais nobres, baixa toxicidade e interação através de orbitais d semipreenchidos (CAVANNI, 1998). O óxido de níquel,  $\text{NiO}$ , apresenta propriedades magnéticas, eletrônicas, fotocatalíticas além de ser empregado em reações de hidrogenação (HAIDER, et., 2019).

O óxido de níquel apresenta uma estrutura cúbica e compacta com geometria octaédrica e tem como característica possuir em sua rede cristalina excesso de oxigênio e movimentação de elétrons entre  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{3+}$ , **Figura 14**, responsáveis por sua condutividade elétrica (SCHMALL, 2011).

**Figura 14:** Representação estrutural do  $\text{NiO}$ .



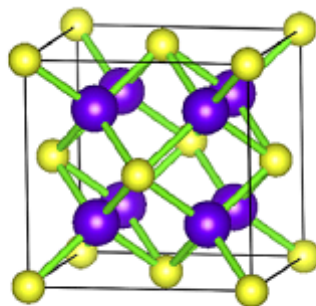
Fonte: SCHMALL, 2011.

### 3.5.2 Dióxido de Cério

O cério é um elemento pertencente a classe dos lantanídeos, sendo, dentre eles, o mais abundante. Apresenta dois estados de oxidação,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ , sendo o mais estável o  $\text{Ce}^{3+}$ . Os compostos de  $\text{Ce}^{3+}$  são facilmente utilizados como precursores, sendo vantajoso por suas propriedades químicas e toxicidade fraca, contudo, apresenta o inconveniente de oxidar facilmente com o ar, ou em meio aquoso, para o  $\text{Ce}^{4+}$ , de menor raio iônico, e maior acidez. (RAJISHKMAR & NAIK, 2018). Quando apresentado com carga tetravalente o Ce é um forte agente oxidante, podendo ser reduzido em presença de peróxidos, ácidos orgânicos, sais ferrosos e outros compostos orgânicos e inorgânicos, mas apesar disso, ainda apresenta estabilidade, principalmente devido a sua configuração eletrônica semelhante a um gás nobre ( $[\text{Xe}]4f^0$ ) (MARTINS, et al., 2007).

Quando precursores de cério são calcinados, pode-se obter o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), também conhecida como céria, ou trióxido de cério ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). A céria é mais estável e apresenta estrutura cristalina do tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), caracterizada como cúbica de face centrada, **Figura 15** (GANGOPADHYAY et al., 2013).

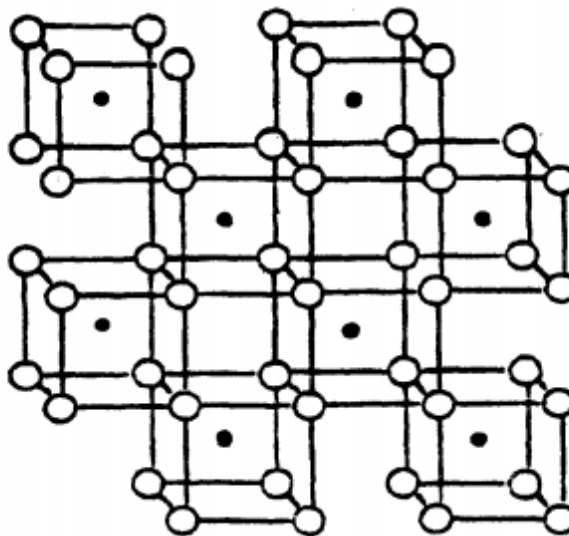
**Figura 15:** Estrutura da fluorita



Fonte: HUANG & BECK, 2014

Dessa forma, a célula unitária apresenta quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio, no qual cada oxigênio está no vértice e o cério no centro. Em função disso, cada átomo de cério se encontra rodeado por oito átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio está circundado por quatro átomos de cério (TADOKORO, 2004), **Figura 16**.

**Figura 16:** Representação da estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$ . Os átomos de cério estão representados pelos símbolos cheios e os átomos de oxigênio pelos símbolos vazios.



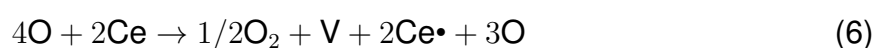
Fonte: TADOKORO, 2013.

O dióxido de cério apresenta muitas aplicações na área tecnológica bem como em células combustíveis, baterias, materiais luminescentes e também na catálise heterogênea, sendo utilizado principalmente como suporte, devido à presença de vacâncias de oxigênio na rede cristalina que potencializam a atividade catalítica, estabilidade térmica e seletividade do catalisador. Além disso, apresenta baixo potencial redox entre os estados  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  e afinidade por compostos oxigenados e nitrogenados, sendo utilizado, dessa maneira, para a remoção de impurezas de oxigênio devido a sua afinidade para formar ligações com esses compostos. (FERREIRA, 2013; MARTINS, HEWER & FREIRE, 2017).

### 3.5.3 Óxidos mistos de cério

O tamanho elevado de raio iônico do  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  (1,01 Å e 0,87 Å, respectivamente), bem como a dificuldade de coordenação octaédrica na estrutura lamelar reduz a quantidade de trabalhos envolvendo a síntese de HDLs com esses elementos. No entanto a substituição parcial de cátions trivalentes na estrutura dos compostos tipo hidrotalcitas é de interesse para a catálise. Esse lantanídeo de raio iônico elevado pode contribuir com sua mobilidade e afinidade por compostos oxigenados, vacâncias de oxigênio, além de seu potencial redox  $E_0(V) = 1,6$  V para o

par  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  que pode contribuir aumentando os sítios ativos na superfície do catalisador, que são causados visando o balanceamento de cargas (MARTINS, et al., 2007; ROSSI, et al., 2019). A existência das vacâncias e mobilidade de oxigênio no cério ocorrem devido a sua estrutura, **Figura 16**, ou seja, a estrutura do cério pode, quando exposto as fases reativas de reações e/ou superfícies redutoras, perder átomos de oxigênio para o ambiente criando tais defeitos na rede cristalina e induzindo redução do  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  (SANTOS, 2016). A reação que representa esse processo, pode ser descrita conforme a Eq. (6) (KROGER & VINK, 1956; SANTOS, 2016).



Onde V se refere às vacâncias e o  $Ce^{\bullet}$  é o  $Ce^{3+}$  reduzido.

Nesse contexto, a síntese de hidróxidos duplos lamelares com substituição do  $Al^{3+}$  por  $Ce^{3+}$  e/ou  $Ce^{4+}$  contribui para a formação de catalisadores de óxidos mistos com características redox e capacidade de armazenamento de mobilidade de oxigênio devido aos seus diferentes estados de oxidação (VENUGOPAL, et al., 2013).

Hidróxidos duplos lamelares contendo MgAl com substituição de 1% de íons de lantanídeos  $Ce^{3+}$ ,  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$  foram sintetizados e calcinados para formação óxidos mistos. Os óxidos obtidos foram avaliados na catálise para transesterificação do biodiesel. Os catalisadores apresentarem rendimentos maiores que 80% para Lu e maiores que 70% para os materiais contendo Ce. A incorporação do  $Ce^{3+}$  na estrutura foi mais dificultada devido a oxidação espontânea para  $Ce^{4+}$ , mas no geral, a incorporação dos lantanídeos proporcionou sítios ativos e consequentemente bons resultados catalíticos (ROSSI, et al, 2019).

Óxidos mistos de NiMgAlCe foram sintetizados pelo método da coprecipitação a partir de HDLs. Os óxidos foram avaliados de acordo com sua atividade catalítica na reação de conversão do metano, obtendo rendimento de 70-80%. Pelo método de caracterização de temperatura programada (TPH), a redução  $CeO_2$  para  $Ce_2O_3$  foi observada, sugerindo que o esse metal pode causar um efeito promotor nessa estrutura com relação aos seus sítios catalíticos. (DAZA, et al., 2008).

As propriedades do cério aplicadas as reações de HDO podem se mostrar eficientes, pois o efeito redox e alta afinidade por compostos oxigenados podem

aumentar a atividade catalítica dos óxidos por meio de sua interação direta com a fase reativa na reação de HDO. (FERREIRA, 2013; ROSSI, et al., 2019).

Catalisadores  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiMoM}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sendo M= Cu ou Ce utilizados como promotores foram aplicados para a hidrodessoxigenação do guaiacol, molécula modelo do bio-óleo a partir da pirólise rápida da raiz da mandioca. O incremento de cério inibiu a formação de coque dos catalisadores e promoveu uma boa dispersão de metais. A adição do Ce promovendo boa dispersão pode estar relacionada com etapas de redução, que fornece Ce com vacâncias de oxigênio rico em elétrons livres que quando liberados podem migrar da interface Ni-CeO<sub>2</sub> para NiO, resultando em uma maior densidade de elétrons com inibição de formação de coque (SANGNIKUL, et al., 2019).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados na síntese dos materiais precursores, com grau analítico e sem tratamento prévio foram:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VETEC 97%),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica 98,5%),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck 98,5%),  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (VETEC 99%). Além de soluções para NaOH (Merck 99%) e ácido tereftálico,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  (AcrosOrganics 99%). Decalina (Alfa Aesar, 98%) foi usado como solvente na reação de hidrogenação. Os reagentes utilizados foram de grau analítico, todos sem tratamento prévio.

### 4.2 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados seguindo o método de coprecipitação em pH controlado, de acordo com adaptações metodológicas sugeridas por Arias (2018) e Zhang (2008).

Os HDLs foram preparados com uma relação molar  $\text{Ni}/(\text{Al}+\text{Ce}) = 1,0$  que corresponde ao valor de  $x = 0,5$ , conforme a fórmula geral desses compostos, utilizando as soluções de cério  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  com estados de oxidação  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$  que, possivelmente, foram incorporados pela substituição parcial de 10% ou 50% do alumínio. Os cálculos foram feitos considerando a fórmula geral dos HDLs,  $[\text{M}_{(1-x)}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} \text{A}_{x/m}^{m-} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . A síntese consistiu na adição lenta e simultânea de duas soluções que foram preparadas. Uma solução contendo os cátions metálicos Ni, Al e Ce, e outra o agente precipitante hidróxido de sódio além do ácido tereftálico. Ambas foram adicionadas, gota-a-gota em um balão com 200 mL de água deionizada, em temperatura próxima aos 50 °C, agitação constante e pH na faixa de 6,3-6,8, controlado por um pHâmetro. A suspensão resultante permaneceu sob agitação e aquecimento por 4 horas e em seguida foi envelhecida por mais 16 horas, em temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado, lavado e posteriormente seco em estufa por 12 horas na temperatura de 70 °C

Os hidróxidos duplos lamelares foram identificados pelos metais presentes, seguido pela porcentagem de incorporação de Ce no material e pelo seu estado de

oxidação, recebido assim os seguintes códigos: HDL–NiAlCe10(III); HDL–NiAlCe10(IV); HDL–NiAlCe50(III); HDL–NiAlCe50(IV) e HDL–NiAlCe(III–IV).

### 4.3 OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS

Os óxidos mistos foram obtidos a partir da calcinação dos HDLs NiAlCe na temperatura de 500°C por um período de 3 horas, sob taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e ar estático. A temperatura e tempo de calcinação foram escolhidos com base na análise térmica realizada com os HDLs, onde é possível avaliar a estabilidade térmica, e temperaturas de decomposição térmica do ânion tereftalato, água de hidratação e interlamelar. Os óxidos, foram identificados com a mesma nomenclatura dos hidróxidos duplos lamelares, porém, sem o prefixo HDL: NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV).

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E ÓXIDOS MISTOS

#### 4.4.1 Difração de raios-x (DRX)

Os padrões de difração de Raios-X dos materiais precursores e óxidos mistos foram obtidos pelo método de método do pó utilizando o aparelho Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 30 mA, tamanho do passo de 0,02 $\theta$ , tempo por passo 1,0 s com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 5° a 70°.

Para identificação das fases segregadas foi utilizada a base de dados de estruturas cristalinas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

#### 4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF)

Os espectros de EIVTF na região do infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento Bruker modelo tensor 27, com módulo ATR (Attenuated Total Reflectance), na faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup>, realizando 30 varreduras por amostra.

#### **4.4.3 Análise térmica (ATG - DTA)**

A análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA) foi realizada no equipamento Perkin Elmer STA 6000 entre 30 a 800 °C a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético.

#### **4.4.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)**

A classificação da morfologia através da microscopia de varredura eletrônica foi realizada em uma digitalização TESCAN MIRA3 LMU, TENSÃO DE 10 kV, realizada na universidade de Málaga (ES).

#### **4.4.5 Fisissorção de N<sub>2</sub>**

As propriedades texturais dos óxidos foram realizadas pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda). As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas utilizando um aparelho volumétrico ASAP 2420 da marca Micrometrics, através do volume de nitrogênio adsorvido à temperatura -195,850 °C, com P/P<sub>0</sub> para adsorção e dessorção de 0,01 a 0,2.

#### **4.4.6 Fluorescência de raios-x (FRX)**

A análise elementar avaliada por FRX foi realizada em espectrômetro Shimadzu EDX-720 (ADXP Rh 60 kV LiF200 PET AX03 LiF220). Essa caracterização foi realizada no Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, UMA – Espanha.

#### **4.4.7 Avaliação da acidez (via DPT-NH<sub>3</sub>)**

A acidez do catalisador foi avaliada por dessorção programada por temperatura de amônia (DPT-NH<sub>3</sub>) utilizando um equipamento caseiro composto por um forno tubular acoplado on-line a um Shimadzu GC -14B com um detector de condutividade térmica (TCD) que foi previamente calibrado com Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (Aldrich) para que a quantidade de amônia pudesse ser quantificada. 80 mg do óxido misto foram tratados à pressão atmosférica usando fluxo de hidrogênio puro (60 mL.min<sup>-1</sup>) a 500 °C por 3 horas. A amostra foi então resfriada até 100 °C no fluxo de hélio antes da

adsorção de amônia. Por fim, foi realizada a desorção de amônia de 100 °C a 500 °C a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> no fluxo de hélio. Essa caracterização foi realizada no Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, UMA – Espanha.

#### 4.5 HIDRODESOXIGENAÇÃO DO ANISOL

A hidrodessoxigenação de anisol foi realizada em um reator catalítico de aço inoxidável de alta pressão, leito fixo, fluxo descendente contínuo (ID = 9 mm, L = 30,5 cm) com um termopar interno em contato próximo com o leito catalítico consistindo de 0,25 g de catalisador peletizado (tamanho de partícula 0,85-1 mm) diluído com SiC até 3 cm<sup>3</sup>. As reações foram realizadas por 6 horas a 275 °C e 15 atm com fluxo de H<sub>2</sub> de 30 mL.min<sup>-1</sup> e fluxo de alimentação (2% em peso de anisol em decalina) de 0,18 mL.min<sup>-1</sup>, que foi bombeado com uma bomba de pistão Gilson 307SC. Antes de cada teste catalítico, os catalisadores foram previamente reduzidos in situ usando um fluxo de hidrogênio (60 mL.min<sup>-1</sup>) no reator a 500 °C por 3 horas. Os produtos de reação das alíquotas extraídas foram mantidos em frascos selados e analisados por cromatografia gasosa usando um Shimadzu GC-14B equipado com uma coluna capilar TBR-14, um detector de ionização de chama e um injetor automático Shimadzu AOC-20i. Os ensaios foram realizados em Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, UMA – Espanha.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS

A síntese dos hidróxidos duplos lamelares foi realizada pelo método da coprecipitação em pH controlado. A fórmula típica das estruturas dos HDLs,  $[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  foi avaliada para preparar esses materiais com razão molar  $\text{Ni}/(\text{Al}+\text{Ce}) = 1,0$  e valor de  $x = 0,5$ . Para adição de cério, o ion  $\text{Al}^{3+}$  foi substituído parcialmente por 10% ou 50% de  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$ . Desse modo, a síntese foi obtida pela adição lenta e simultânea de duas soluções, uma contendo os cátions metálicos  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e ou  $\text{Ce}^{4+}$  e outra o agente precipitante  $\text{NaOH}$  e ácido tefeftálico. Foi utilizado agitador magnético, termômetro para controle de temperatura em  $50^\circ\text{C}$  e pHmetro para controle de pH entre 6,3-6,8, conforme **Figura 17**. Os sólidos obtidos foram mantidos sob aquecimento e agitação e após 4 horas o controle de temperatura foi retirado. Ainda sob agitação, a suspensão foi envelhecida por 16 horas e posteriormente filtrada à vácuo. A secagem dos HDLs foi feita em estufa por 12 horas a  $70^\circ\text{C}$ . Os HDLs produzidos foram nomeados como HDL–NiAlCe10(III); HDL–NiAlCe10(IV); HDL–NiAlCe50(III); HDL–NiAlCe50(IV) e HDL– NiAlCe50(III–IV).

**Figura 17:** Síntese dos hidróxidos duplos lamelares.



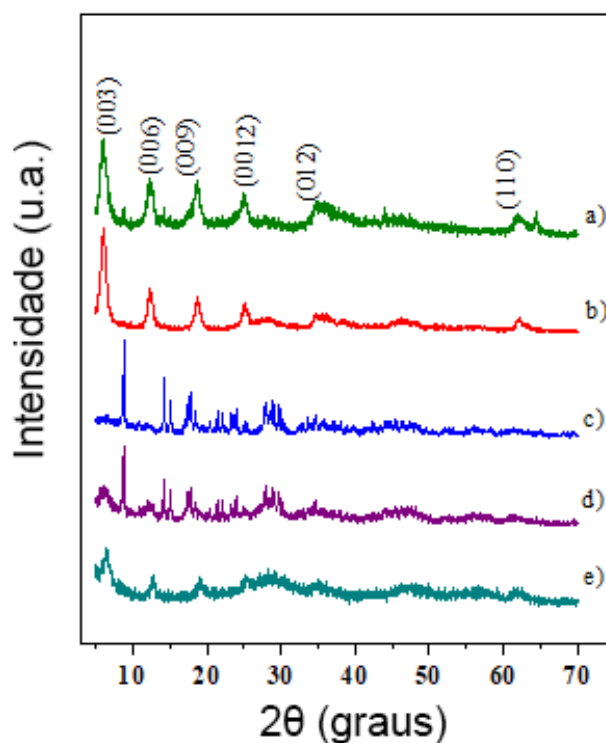
Os catalisadores óxidos mistos foram obtidos a partir da calcinação dos hidróxidos duplos lamelares correspondentes obtidos. A temperatura de calcinação foi de 500 °C por um período de 3 horas, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e ar estático. Os óxidos mistos foram nomeados como: NiAlCe10(III); NiAlCe10(IV); NiAlCe50(III); NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

### 5.2.1 Análise de difração de raios-x

Os padrões de DRX dos precursores hidróxidos duplos lamelares, **Figura 18**, apresentaram reflexões próximas de  $2\theta = 6,3^\circ$ ;  $11^\circ$ ;  $62,5^\circ$  associadas aos planos (003) (006) e (110), características de HDLs. As reflexões correspondentes à  $2\theta = 6,3$  associadas ao plano (003), correspondem à distância Interplanar de 14 Å. Sabendo o valor reportado de 9,2Å para o tamanho do íon tereftalato e 4,8 Å para a espessura das lamelas, pode-se afirmar que houve a incorporação do íon na região interlamelar do HDL (ARIAS, et al., 2018).

**Figura 18:** Padrões de difração de raios-x dos HDLs: a) HDL- NiAlCe10(III); b) HDL- NiAlCe10(IV); c) HDL-NiAlCe50(III); d) HDL-NiAlCe50(IV); e) HDL-NiAlCe50(III-IV)



A reflexão próxima de  $2\theta = 62,5^\circ$  que corresponde à distância (110) é influenciada pelo raio iônico dos cátions e valores de x utilizados. Com essas reflexões em torno de  $2\theta = 6,3^\circ$  e  $2\theta = 62,5^\circ$  é possível determinar os parâmetros c e a da célula unitária, tais quais foram calculados através das fórmulas:  $c = 3d(003)$  e  $a = 2d(110)$ , como apresentado na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Parâmetros a e c da célula unitária dos precursores HDLs.

Material	d(003) Å	c (Å)	d(110) Å	a (Å)
HDL-NiAlCe10(III)	14,15	42,46	1,498	2,995
HDL-NiAlCe10(IV)	14,25	42,77	1,492	2,985
HDL-NiAlCe50(IV)	14,23	42,69	1,508	3,015
HDL-NiAlCe50(III-IV)	14,03	42,09	1,501	3,00

Uma expansão no parâmetro a da célula unitária foi observada, devido substituição do  $Al^{3+}$  por  $Ce^{3+}$  e/ou  $Ce^{4+}$  que apresentam raios iônicos maiores (1,03Å e 0,87Å, respectivamente). Os HDLs com maior teor de cério, HDL-NiAlCe50(IV), **Figura 18 (d)** e HDL-NiAlCe50(III-IV), **Figura 18 (e)**, respectivamente, apresentaram uma diminuição da cristalinidade nas reflexões em torno de  $2\theta = 6,3^\circ$  e  $2\theta = 62,5^\circ$ , provavelmente devido à maior distorção das lamelas devido à substituição do  $Al^{3+}$  por Ce com maior raio iônico e diferentes estados de oxidação (III e IV).

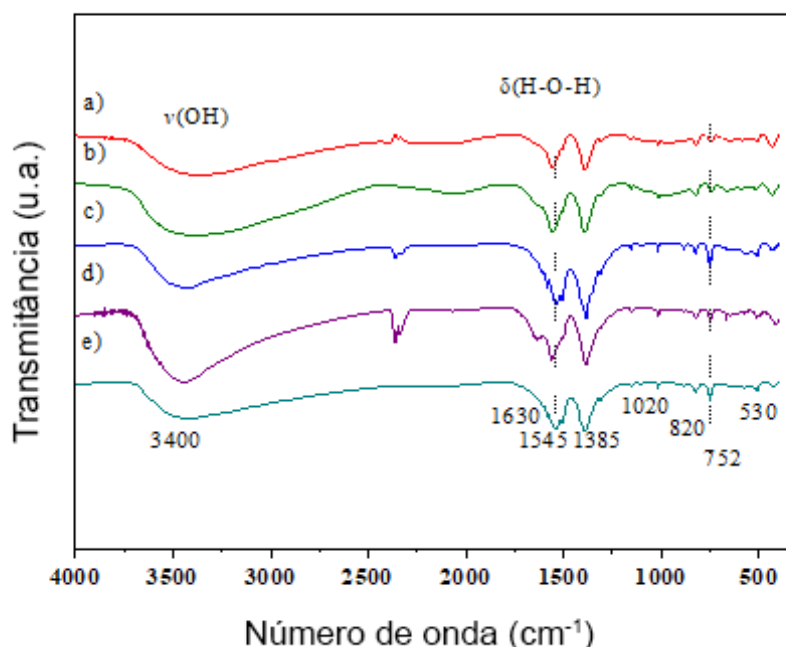
Foi identificada a formação de fases segregadas contendo cério e carbono,  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ , conforme banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD-109637), evidenciada nos materiais com maior teor de cério, HDL-NiAlCe50(IV) e HDL-NiAlCe50(III-IV). O HDL-NiAlCe50(III) não demonstrou reflexões padrões de DRX características desse tipo de material, sugerindo que existe um valor máximo de  $Ce^{3+}$  que pode ser incorporado sem que haja perda total de coordenação e simetria, devido ao seu alto valor de raio iônico, que excede a faixa ideal para cátions trivalentes, (0,5-0,69 Å)

### 5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF)

Os espectros de infravermelho dos hidróxidos duplos lamelares, HDL-NiAlCe10(III); HDL-NiAlCe10(IV); HDL-NiAlCe50(III); HDL-NiAlCe50(IV) e HDL-NiAlCe(III-IV), **Figura 19**, apresentaram bandas de absorção entre 3200-3600

$\text{cm}^{-1}$  que são características de grupos OH associados a água interlamelar e hidroxilas constituintes das lamelas, além de bandas em torno de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas a deformações características das moléculas de água (ZHANG, et al., 2018). As absorções de  $1385$  e  $1545 \text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos modos de vibração simétrica e anti-simétrica do grupo carboxilato relacionado com o ânion tereftalato, evidenciando dessa forma a incorporação do ânion tereftalato na estrutura dos HDLs, além disso na faixa de  $800\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$  tem-se a presença de bandas de absorção características de vibrações de anéis benzênicos (ARIAS, et al., 2018).

**Figura 19:** Espectros de infravermelho dos HDLs: a) HDL-NiAlCe10(IV), b) HDL-NiAlCe10(III), c) HDL-NiAlCe50(III), d) NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV)



Vibrações em torno  $530 \text{ cm}^{-1}$  e  $980\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ , foram identificadas como alongamentos de Al-O na coordenação octaédrica (COELHO, et al., 2015; LI, et al., 2018). Para os HDLs com maior teor de cério, HDL-NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(II-IV), ocorreu um pequeno deslocamento nas bandas próximas a  $530 \text{ cm}^{-1}$  e  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido à diminuição da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  e consequentemente diminuição da cristalinidade (ZHANG, et al., 2018).

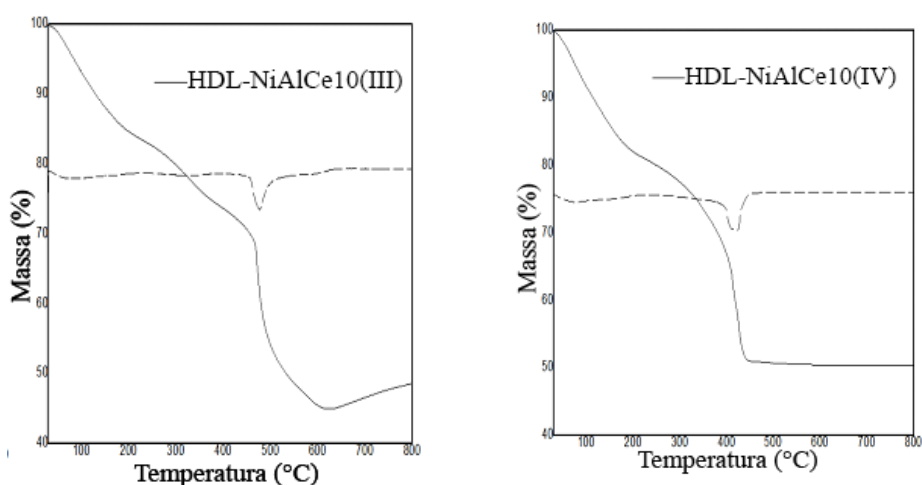
Curiosamente, o material HDL-NiAlCe50(III), embora não tendo apresentado reflexões características dos materiais tipo HDLs, seu espectro evidenciou a presença de bandas entre  $1400\text{-}1522 \text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupamentos carboxilas,

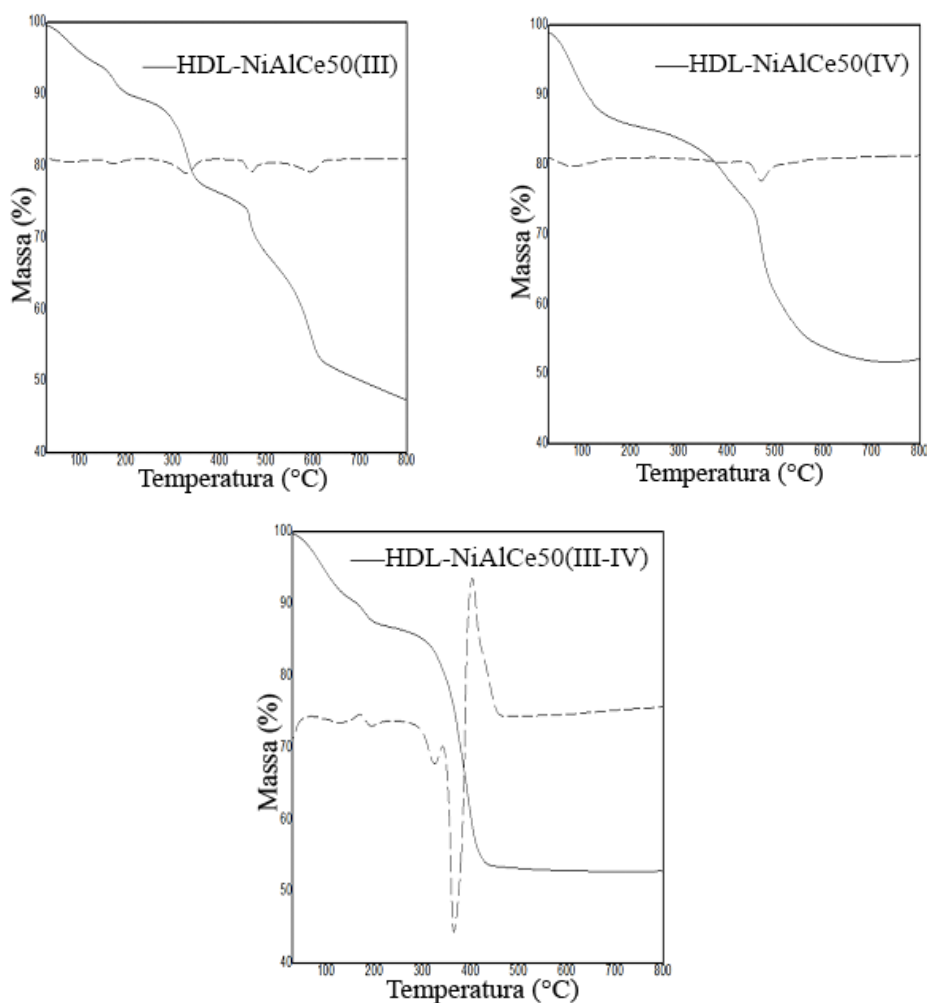
provavelmente devido à formação das fases segregadas  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ICSD-109637).

### 5.2.3 Análise térmica (ATG – DTA)

Os perfis das curvas termogravimétricas dos HDLs são típicos da decomposição dos compostos tipo hidrotalcitas, **Figura 20**, com exceção do HDL-NiAlCe50(III), que não apresentou estrutura semelhante aos HDLs. Foram apresentados três eventos de perda de massa, **Tabela 3**, com características endotérmicas para os materiais HDL-NiAlCe10(III), HDL-NiAlCe10(IV), NiAlCe50(IV) e HDL-NiAlCe50(III-IV). A primeira perda ocorre antes dos 200°C e corresponde à remoção da água fisicamente adsorvida na estrutura do sólido e a água interlamelar. Na segunda perda, entre os 200°C-300°C ocorre a perda das hidroxilas (desidroxilação) que estão coordenadas entre os metais na região lamelar. A terceira e mais evidente perda, a partir dos 350°C é atribuída à decomposição do ânion de compensação, o tereftalato (LI ZENG et al., 2018; COELHO, et al.; 2015). De acordo com a temperatura observada na decomposição do tereftalato (a partir de 350°C) e estabilidade térmica observada, fez-se a devida consideração da temperatura de calcinação dos HDLs para formação dos óxidos mistos. O perfil de perda de massa obtido a partir dos HDLs com  $\text{Ce}^{4+}$ , apresentou maior estabilidade térmica quando comparados aos de  $\text{Ce}^{3+}$ .

**Figura 20:** Curvas de análise termogravimétrica (ATG-DTA) dos HDLs.





**Tabela 3:** Relação de perda de massa dos hidróxidos duplos lamelares.

Material	Perda de massa (%) T < 200°C	Perda de massa (%) T > 200°C	Perda de massa Total (%)
HDL-NiAlCe10(III)	15	36	51
HDL-NiAlCe10(IV)	17	33	50
HDL-NiAlCe50(III)	10	42	52
HDL-NiAlCe50(IV)	14	32	46
HDL-NiAlCe50(III-IV)	11	35	46

As curvas de ATG dos hidróxidos duplos lamelares HDL-NiAlCe10(III), HDL-NiAlCe10(IV), HDL-NiAlCe50(III), HDL-NiAlCe50(IV) e HDL-NiAlCe50(III-IV), indicam que para todos os materiais o primeiro evento de perda de massa é de natureza endotérmica.

No caso do HDL-NiAlCe50(III-IV), **Figura 20**, foram evidenciados dois estágios, considerado endotérmicos e exotérmicos, ocorrendo quase ao mesmo tempo, entre

360°C e 420°C. Como essa temperatura é referente a decomposição do material, é provável que esse comportamento seja devido aos defeitos cristalinos na estrutura, (DAZA, et al., 2007).

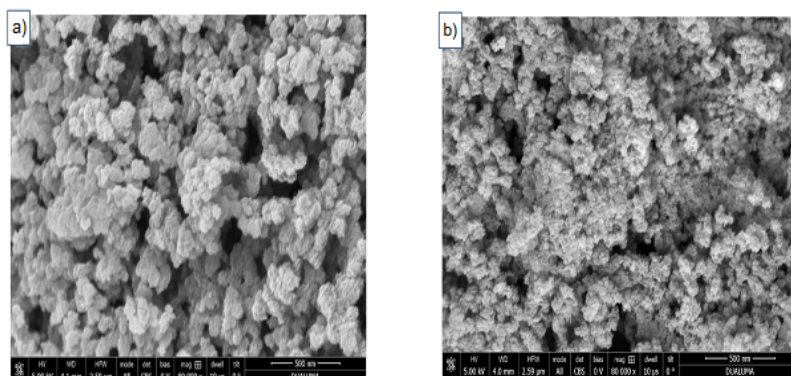
Independente do estado de oxidação, os HDLs com maior teor de cério, HDL–NiAlCe50(III) e HDL–NiAlCe50(IV), apresentaram primeiro evento de perda de massa em temperaturas mais baixas, sugerindo que a remoção de moléculas de água é facilitada com a maior incorporação de cério (JASONBATA DAS, DHARANIDHAR DAS & PARIDA, 2006)

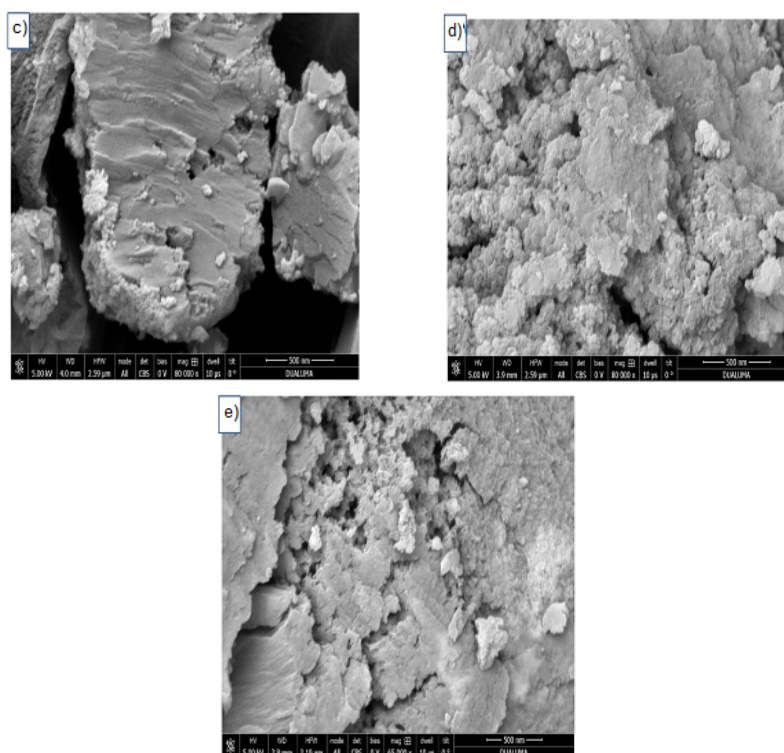
Em contraste com o comportamento típico das curvas termogravimétricas dos HDLS, o material HDL-NiAlCe50(III), apresentou cinco picos de característica endotérmica, o que pode estar associado à não formação dos hidróxidos duplos lamelares, confirmando o resultado de difração de raios-x, **Figura 18**.

#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos hidróxidos duplos lamelares HDL-NiAlCe10(III), HDL-NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e HDL-NiAlCe50(III-IV), **Figura 21**, foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. Os materiais apresentaram estruturas semelhante a plaquetas, porém, observou-se que no material HDL-NiAlCe10(IV) as formas estavam mais aglomeradas enquanto no HDL–NiAlCe10(III) a morfologia semelhante a plaquetas se tornou mais evidente. Para o material HDL-NiAlCe50(III) a estrutura observada não se assemelha aos demais materiais, o que está de acordo com os resultados de difração de raios-x, **Figura 18**.

**Figura 21:** Análise de MEV dos HDLs: a) HDL-NiAlCe10(III), b) HDL-NiAlCe10(IV), c) HDL-NiAlCe50(III), d) HDL-NiAlCe50(IV) e e) HDL-NiAlCe50(III-IV).



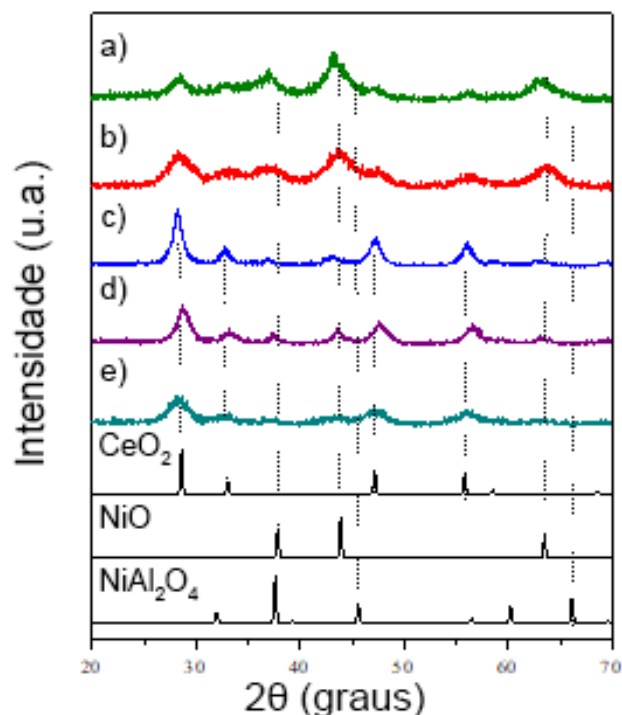


### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS NiAlCe

#### 5.3.1 Análise de difração de raios-x

Nos óxidos mistos NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV), os padrões de difração de raios-x apresentaram formação de  $\text{CeO}_2$  (ICSD-88752), NiO (ICSD-87108) além da fase espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (ICSD-72067), **Figura 22**. Com a maior substituição do  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$  ocorreu uma redução na intensidade das reflexões características de NiO e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

**Figura 22:** Padrões de difração de raios-x dos óxidos mistos: a) NiAlCe10(III), b) NiAlCe10(IV), c) NiAlCe50(III), d) NiAlCe50(IV) e) NiAlCe50(III-IV)



Em contrapartida, nos óxidos com menor incremento de cério, NiAlCe10(III) e NiAlCe10(IV), foi observado um aumento da fase espinélio de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e na largura da reflexão próxima a  $2\theta = 30^\circ$ , referente ao CeO<sub>2</sub>, sugerindo que ele está bem disperso na estrutura do óxido (VENUGOPAL, et al.; 2013, DIAS, et al.; 2012).

### 5.3.2 Análise elementar de fluorescência de raios-x (FRX)

Os resultados de FRX, **Tabela 4**, confirmaram a presença de metais de níquel, alumínio e cério. As proporções molares dos metais presentes nos óxidos mistos NiAlCe10(IV), NiAlCe50(IV), NiAlCe10(III), NiAlCe50(III) e NiAlCe50(III-IV) foram muito próximas às encontradas em seus precursores de HDLs, HDL-NiAlCe10(IV), HDL-NiAlCe50(IV), HDL-NiAlCe10(III), HDL-NiAlCe50(III) e HDL-NiAlCe50(III-IV) correspondentes, ou seja, desconsiderando a hipótese de sublimação de metais durante o procedimento de calcinação (THOMMES, et al., 2015). Os valores de x obtidos experimentalmente foram próximos dos valores teóricos, como pode ser observado na **Tabela 4**. Porém, para os óxidos com menor incremento de cério, NiAlCe10(III) e NiAlCe10(IV), os valores de  $x = 0,44$ ;  $0,42$ , respectivamente,

desviaram-se do valor teórico de  $x = 0,5$ , o que pode ser justificado devido à incorporação de alumínio durante a síntese ser inferior ao esperado.

**Tabela 4:** Teor de metais (% em massa) e razões molares nos óxidos mistos de NiAlCe.

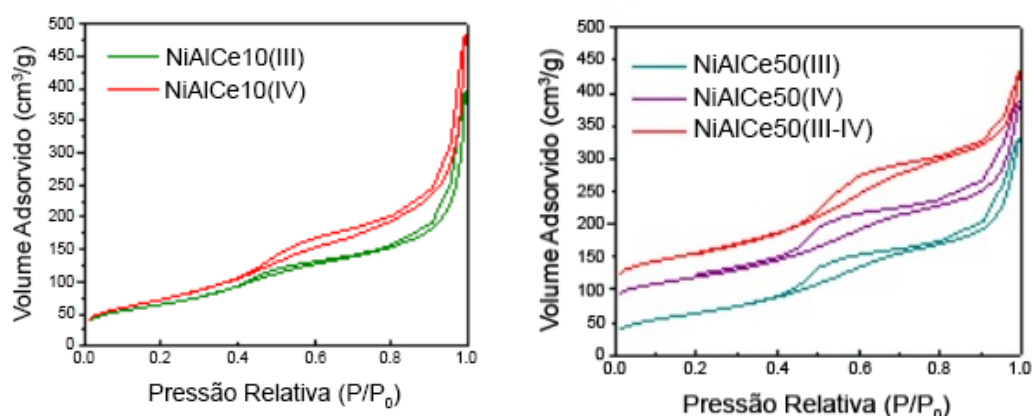
Óxidos	Ni (%)	Al (%)	Ce (%)	Razão teórica (Al/Ce)	<sup>a</sup> Razão experimental (Al/Ce)	<sup>b</sup> Razão molar experimental X
NiAlCe50(III-IV)	32	7	37	1	1.0	0,49
NiAlCe50(IV)	32	8	36	1	1.1	0,51
NiAlCe10(IV)	48	14	10	9	7.2	0,42
NiAlCe50(III)	31	6	38	1	0.8	0,48
NiAlCe10(III)	46	15	10	9	7.8	0,44

<sup>a</sup>Razão molar Al/Ce dos óxidos mistos

<sup>b</sup>Razão molar  $(Al + Ce) / (Al + Ce + Ni)$  dos óxidos mistos (valor teórico: 0,5)

### 5.3.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A análise textural dos óxidos mistos foram realizadas pela fisissorção de N<sub>2</sub>. As isotermas dos catalisadores NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) foram caracterizadas como tipo IV, **Figura 23**, que de acordo com a classificação da IUPAC, sugere materiais mesoporosos. Esse tipo de isoterma apresenta condensação capilar evidenciada por laços de histerese. Os óxidos apresentaram mesoporos e macroporos largos, condizentes com histerese do tipo H3. As isotermas se aproximam assintoticamente do eixo em  $P/P_0 = 1,0$ , indicando a presença da condensação capilar de N<sub>2</sub> no espaço dentro dos poros e após a redução da pressão sua liberação ocorre por caminhos diferentes, originando assim poros em forma de fendas gerados pelo agrupamento de partículas semelhante a placas, como foi retratado por MEV, **Figura 21**.

**Figura 23:** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores óxidos mistos.

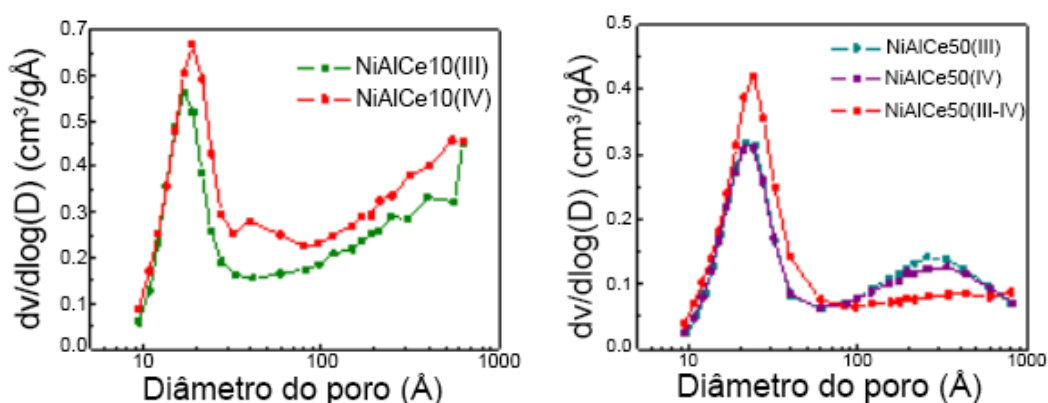
Os óxidos com maior teor de cério, NiAlCe50(III) , NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) apresentaram valores de área de superfície calculados pelo método BET variando entre 115 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 136 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, **Tabela 5**, enquanto os materiais de menor teor de cério NiAlCe10(III) e NiAlCe10(IV), apresentaram maiores valores de área, sendo 236 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 265 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse resultado provavelmente está associado a formação das fases de CeO<sub>2</sub> que podem estar promovendo um bloqueio dos poros na superfície do catalisador. (DAS et al., 2006; DIAS et al.; 2012).

**Tabela 5:** Área superficial, volume de poro e diâmetro médio de poros dos óxidos mistos

Óxidos mistos	Área (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol. poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio (Å)
NiAlCe10(III)	233	0,61	101
NiAlCe10(IV)	265	0,75	110
NiAlCe50(III)	115	0,25	84
NiAlCe50(IV)	119	0,25	81
NiAlCe50(III-IV)	136	0,27	76

A distribuição do tamanho de poros, **Figura 24**, evidenciou a existência de mesoporos e macroporos. Os óxidos NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV), apresentaram região de mesoporos em torno de 10 Å a 100 Å, com valor máximo perto de 20 Å e macroporos de 100 Å a aproximadamente 630 Å. Os óxidos com maior teor de cério, NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV), no entanto, apresentaram curvas de distribuição bimodal, mais amplas e com menor intensidade de macroporos, se comparados aos materiais de menor teor de cério. (ARIAS et al.; 2018)

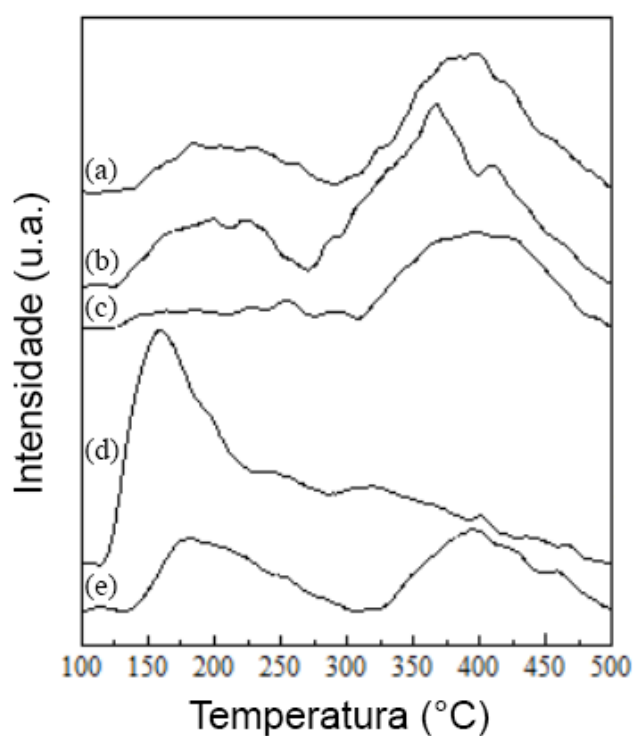
**Figura 24:** Distribuição de volume de poro dos catalisadores óxidos mistos.



#### 5.3.4 Análise de propriedades de acidez (DPT-NH<sub>3</sub>)

As propriedades ácidas dos óxidos foram analisadas por meio da dessorção de amônia por temperatura. As curvas de DPT-NH<sub>3</sub> são identificadas na **Figura 25**. A **Tabela 6** mostra quantidade de NH<sub>3</sub> dessorvido por grama de catalisador para todas as amostras nas faixas de temperatura: 100-300 °C - acidez fraca e 300-500 °C - acidez média.

**Figura 25:** Perfil de dessorção programada por temperatura de NH<sub>3</sub> para os óxidos: a) NiAlCe50(III-IV), b) NiAlCe50(IV), c) NiAlCe50(III), d) NiAlCe10(IV) e) NiAlCe10(III).



**Tabela 6:**  $\mu\text{mol}$  de  $\text{NH}_3$  desorvido por grama de catalisador.

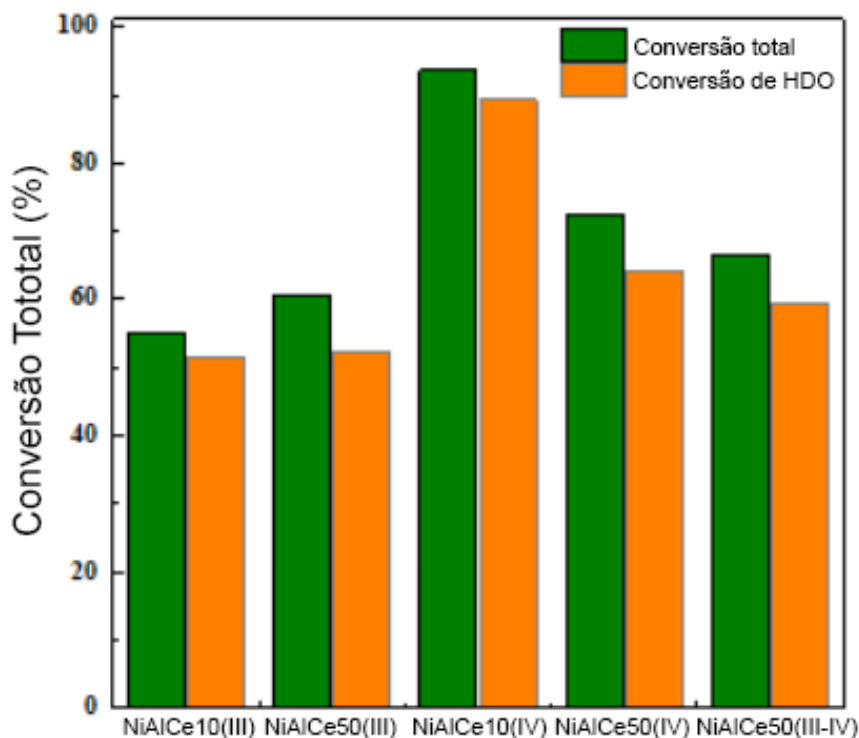
<b>Óxidos Mistos</b>	<b>100-300 °C</b>	<b>300-500 °C</b>	<b>Total</b>
NiAlCe10(III)	122,3	106,8	229,1
NiAlCe10(IV)	338,7	96,5	435,6
NiAlCe50(III)	97,3	151,6	248,9
NiAlCe50(IV)	221,8	220,2	442,0
NiAlCe50(III-IV)	137,8	181,9	219,7

As amostras dos óxidos mistos apresentaram a mesma tendência de acidez fraca à média, com exceção do NiAlCe10(IV), que apresenta considerável acidez fraca. Os catalisadores com maior incremento de cério, NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) apresentam um aumento na acidez média, o que pode ser explicado considerando que o cério superficial pode fornecer pequenas vacâncias de oxigênio que podem provocar uma redução do  $\text{Ce}^{4+}$  aumentando assim os sítios ácidos de Lewis que são responsáveis pela acidez média. (BORONAT, AUSENS, & CORMA, 2015; WANG, et al., 2016). No geral, os materiais contendo  $\text{Ce}^{4+}$ , NiAlCe10(IV) e NiAlCe50(IV), apresentam maior acidez total do que os materiais com  $\text{Ce}^{3+}$ , pode ser justificado com o fato do cátion  $\text{Ce}^{4+}$  possuir menor raio iônico e maior acidez quando comparado ao cátion  $\text{Ce}^{3+}$ . Enquanto isso, a amostra contendo  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ , NiAlCe50(III-IV), apresentou um comportamento de acidez intermediário.

#### 5.4 ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS NiAlCe

Os catalisadores foram avaliados na reação de hidrodessoxigenação do anisol, em uma temperatura de 275 °C, sob pressão de 15 atm de  $\text{H}_2$ . A conversão do anisol obtida, **Figura 26**, foi avaliada após 6 horas de reação. No geral, os catalisadores contendo  $\text{Ce}^{4+}$ , tais quais NiAlCe10(IV) e NiAlCe50(IV), obtiveram melhores resultados de conversão, quando comparados aos materiais de  $\text{Ce}^{3+}$  NiAlCe10(III) e NiAlCe50(III). O NiAlCe10(IV) foi o catalisador mais ativo, com uma conversão total de 93,7% e conversão de HDO de 89,3%. Esse resultado provavelmente está associado a uma melhor estabilidade na decomposição térmica, como foi avaliado pela análise termogravimétrica, **Figura 20**, bem como maior área superficial ( $265 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Além disso, apresentou melhor distribuição de níquel, fase ativa e  $\text{CeO}_2$  no óxido misto.

**Figura 26:** Conversão total de anisol e conversão de hidrodesoxigenação em 6 horas no fluxo em presença de catalisadores de óxidos mistos de NiAlCe.



A diminuição na atividade catalítica ao aumentar o teor de cério, conforme ocorre com NiAlCe50(III-IV), NiAlCe50(III) e NiAlCe50(IV), acontece provavelmente devido ao bloqueio dos poros, como sugerido pela diminuição de área superficial, **Tabela 5**, e conseqüentemente dos sítios ativos de Ni por espécies de CeO<sub>2</sub> na superfície do catalisador, dificultando o acesso de moléculas reativas aos sítios ativos de Ni (YANG, et al., 2016).

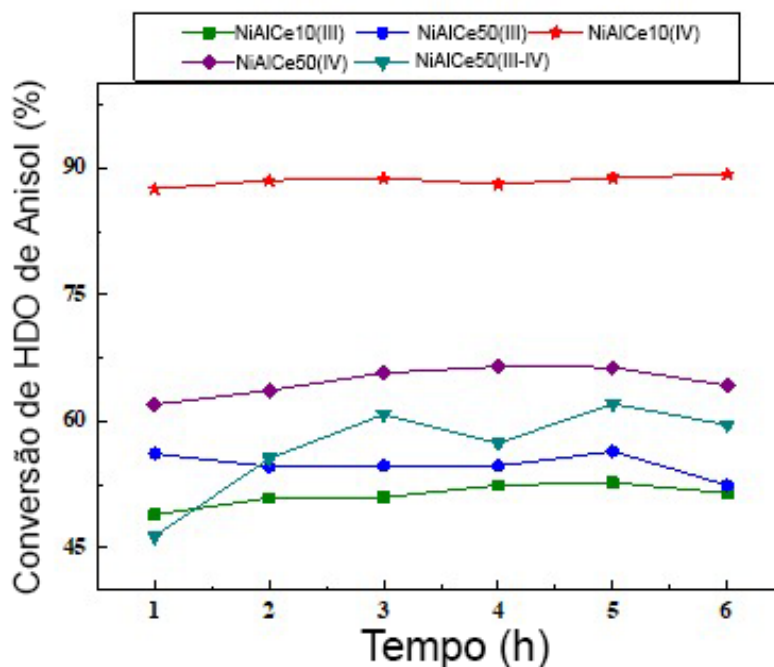
A atividade catalítica na reação de hidrodesoxigenação do anisol seguiu a tendência NiAlCe10(IV) > NiAlCe50(IV) > NiAlCe50(III-IV) > NiAlCe10(III) > NiAlCe50(III), com valores de conversão total de 93,7%, 72,5%, 66,6%, 60,5% e 55,1%, respectivamente.

A evolução da conversão de HDO do anisol ao longo de 6 horas de reação pode ser observada na **Figura 27**. Dentro de uma hora, a conversão da hidrodesoxigenação do anisol já estava acima de 60% para os catalisadores NiAlCe10(IV) e NiAlCe50(IV) e próxima dos 50% NiAlCe10(III), NiAlCe50(III) e NiAlCe50(III-IV).

Os catalisadores não apresentaram grandes variações no perfil de conversão de HDO do anisol, com exceção do NiAlCe50(III-IV) que apresentou uma progressão

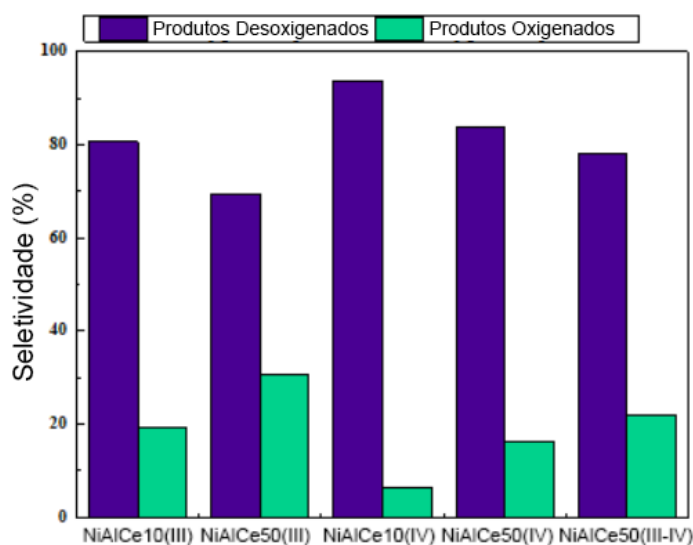
mais significativa de conversão após duas horas de reação.

**Figura 27:** Perfil de conversão da hidrodesoxigenação do anisol sob temperatura de 275°C e pressão de 15 atm de H<sub>2</sub> no intervalo de tempo reacional de 1-6 horas



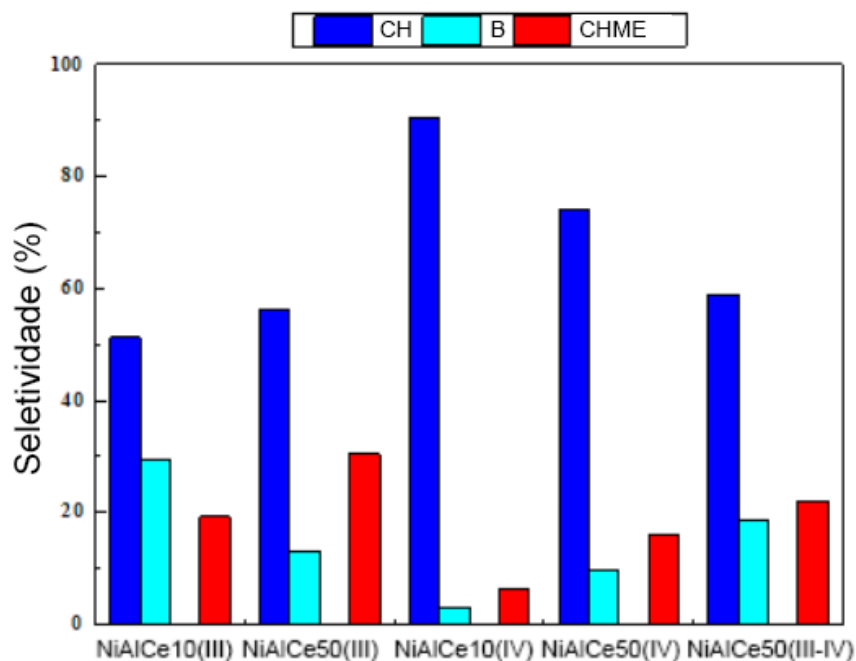
Com relação a seletividade aos produtos, **Figura 28**, todos os catalisadores apresentaram maior seletividade aos produtos desoxigenados e não aos oxigenados. O catalisador NiAlCe10(IV) apresentou seletividade em torno dos 90% aos produtos desoxigenados, sendo dessa forma o mais seletivo.

**Figura 28:** Seletividade para produtos desoxigenados e oxigenados em 6h de reação sobre todos os catalisadores.



A distribuição dos produtos obtidos, tais como ciclohexano (CH), benzeno (B), éter ciclohexil metílico (CHME) e tolueno (T), a partir da conversão do anisol é ilustrada na **Figura 29**. A maior seletividade foi para o CH, seguido do B, CHME e T, este último obtido abaixo de 0,5%

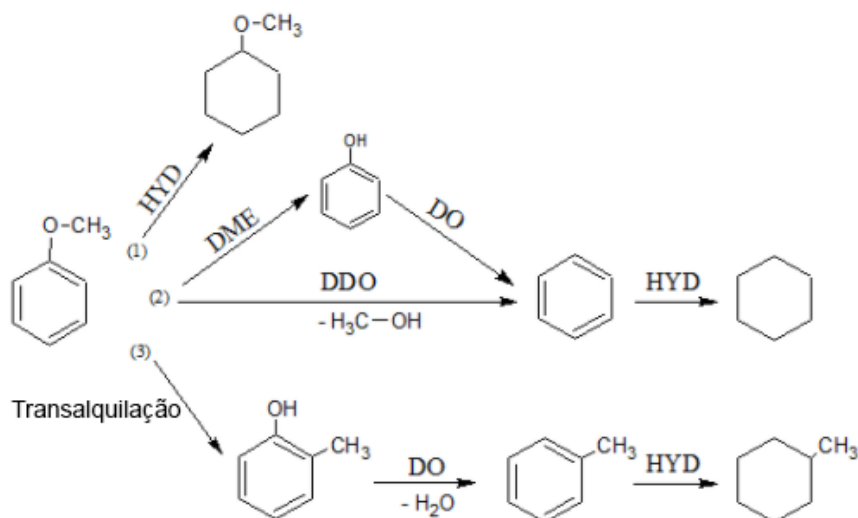
**Figura 29:** Distribuição do produto obtida a partir da conversão de anisol na presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAlCe.



#### 5.4.1 Rotas de conversão de hidrodesoxigenação de anisol

Levando em conta a formação de produtos a partir da conversão do anisol na presença dos catalisadores é importante a análise das rotas de HDO. O catalisador NiAlCe10(IV) apresentou maior seletividade para formação de ciclohexano (90,3%) como produto desoxigenado, indicando que a maior parte do benzeno formado na rota de desmetilação (DME) e desoxigenação (DDO) é hidrogenado, restando apenas 3,1%. Uma via menos favorecida é a hidrogenação direta (HYD) para obter o éter ciclohexil metílico (6,4%) em baixa proporção. Além disso, em uma terceira rota possível, o anisol inicialmente sofre transalquilação com formação de cresol que é convertido em tolueno e posteriormente hidrogenado para formação de metilciclohexano (SANKARANARAYANAN, et al., 2015) conforme mostrado no mecanismo sugerido da **Figura 30**.

**Figura 30:** Rotas de conversão de anisol: (1) Hidrogenação direta (2) desoxigenação direta (3) transalquilação.



A formação de ciclohexano como produto desoxigenado majoritário pode ocorrer pelas rotas de DME ou DDO. A baixa energia de dissociação da ligação entre CArO-CH<sub>3</sub> (339 kJ/mol) favorece a via de desoxigenação direta (DDO) do anisol, pois é mais fácil de dissociar para formar benzeno. A quebra de ligação CAr-OH presente na DME pode estar associada a uma alta energia de dissociação (468 kJ/mol), dificultando, dessa forma, a desidroxilação do fenol para formação do benzeno, conforme rota 2 da **Figura 30**.

Para o anisol, as principais rotas de desoxigenação estão presentes na **Figura 30**: A rota um 1 ilustra a hidrogenação direta (HYD), na qual o anel aromático é hidrogenado inicialmente para formar éter metílico de ciclohexil, ciclohexanol, ciclohexeno ou ciclohexano (ZHU, et al., 2011; PHAN, et al., 2017). A rota 2 envolve a desoxigenação direta (DDO), que promove a quebra da ligação CAr-O para formação de benzeno com metanol como subproduto. Do mesmo modo, a desmetoxilação (DME) para formar fenol e desoxigenação adicional (DO), obtendo o benzeno, porém liberando água e metano. A hidrogenação subsequente do anel para a formação de ciclohexano também pode ocorrer. Além disso, em outras vias de HDO do anisol são consideradas na rota 3, onde o anisol pode sofrer transalquilação para ser convertido em cresol seguido de desoxigenação para obter tolueno e metilciclohexano por hidrogenação (SANKARANARAYANAN, et al., 2015).

Embora o catalisador NiAlCe<sub>10</sub>(III) tenha apresentado menor conversão de anisol

e HDO, 55 e 51,5% respectivamente, conforme a **Figura 22**, foi o catalisador mais seletivo para o benzeno que contém um alto valor agregado, com seletividade de 29,3%, enquanto o catalisador NiAlCe10(IV) que apresentou o melhor resultado de conversão de HDO, obteve seletividade ao benzeno de apenas 3,1%, comprovando que este catalisador apresenta notável capacidade de hidrogenação.

Os catalisadores NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) contribuíram para um aumento no teor de benzeno de 9,6 e 18,7%, respectivamente, como consequência da diminuição do ciclohexano: 74,2 e 59%, **Figura 25**. Além disso, esses catalisadores formaram preferentemente o éter ciclohexil metílico (CHME) na rota 1 de 16,2 e 22%, respectivamente.

Na rota de reação principal (DDO), os catalisadores NiAlCe10(III) e NiAlCe50(III) preparados a partir do precursor  $Ce^{3+}$  apresentaram menor conversão de anisol, bem como seletividade reduzida para formação de ciclohexano, 51,2 e 56,2%, respectivamente, sugerindo que o benzeno é menos hidrogenado, **Figura 25**. A **Tabela 7** resume a seletividade dos catalisadores para cada rota de reação proposta.

**Tabela 7:** Seletividades dos catalisadores de óxidos mistos NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) para as rotas de reação representadas na **Figura 30**

<b>Catalisadores</b>	<b>Rota 1 Hidrogenação (HYD)</b>	<b>Rota 2 Desoxigenação direta (DDO)</b>	<b>Rota 3 Desoxigenação direta + Hidrogenação (DDO + HYD)</b>	<b>Rota 4 Transalquilação + Desoxigenação direta (T + DDO)</b>
NiAlCe10(III)	19,3	29,2	51,2	0,3
NiAlCe10(IV)	6,4	3,1	90,3	0,2
NiAlCe50(III)	30,5	13,0	56,2	0,3
NiAlCe50(IV)	16,2	0,6	74,2	0
NiAlCe50(III- IV)	22,0	18,6	59,9	0,4

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores de óxidos mistos contendo níquel, alumínio e cério obtidos a partir de precursores hidróxidos duplos lamelares foram considerados ativos para a conversão do anisol em produto desoxigenado pela reação de hidredesoxigenação. Análises de DRX confirmaram a formação dos HDLs por meio das reflexões características próximas de  $2\theta = 6,3^\circ$  e  $2\theta = 62^\circ$  associadas ao plano (003) e (110) respectivamente. O HDL com maior teor de  $\text{Ce}^{3+}$ , HDL-NiAlCe50(III), não apresentou reflexão típica desse tipo de material, o que pode ser justificado pelo tamanho do seu raio iônico de  $1,03 \text{ \AA}$ , indicando que existe um limite máximo de  $\text{Ce}^{3+}$  que pode ser incorporado nessa estrutura. Resultados de EIVTF apresentaram absorções de  $1385$  e  $1545 \text{ cm}^{-1}$  associadas às vibrações do grupo carboxilato relacionado com o ânion tereftalato, indicando que o ânion foi incorporado na estrutura das hidrotalcitas. Análises de MEV demonstraram que os HDLs NiAlCe apresentaram estruturas com morfologia semelhante à plaquetas típicas dos HDLs, em que o aumento da concentração de cério levou à formação de fases mais aglomeradas na superfície desses materiais. Dados de DRX confirmaram a obtenção de óxidos mistos NiAlCe ( $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ) a partir da decomposição térmica dos HDLs correspondentes. As isotermas dos catalisadores NiAlCe10(III), NiAlCe10(IV), NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) foram caracterizadas como tipo IV, indicando materiais mesoporosos. Óxidos com maior teor de cério, NiAlCe50(III), NiAlCe50(IV) e NiAlCe50(III-IV) apresentaram área superficial entre  $115 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a  $136 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , enquanto os materiais com menor teor de cério, NiAlCe10(III) e NiAlCe10(IV), maiores áreas ( $236 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e  $265 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente), indicando que o maior incremento de cério associado à formação das fases de  $\text{CeO}_2$  podem ter ocasionado bloqueio de poros na superfície do catalisador. De maneira geral, os catalisadores de óxidos mistos apresentaram a tendência de acidez fraca à média, com exceção do NiAlCe10(IV), que apresentou considerável acidez fraca. Óxidos com maior incremento de cério, apresentaram um aumento na acidez média, possivelmente pela existência de pequenas vacâncias de oxigênio que podem provocar uma redução do  $\text{Ce}^{4+}$  para o  $\text{Ce}^{3+}$  aumentando dessa forma os sítios ácidos de Lewis. Maior conversão de anisol na reação de HDO foi evidenciada para os catalisadores contendo  $\text{Ce}^{4+}$ , NiAlCe10(IV) e NiAlCe50(IV), que também apresentaram maior

estabilidade térmica e fases NiO e CeO<sub>2</sub> mais dispersas, sendo NiAlCe10(IV) o catalisador que alcançou a maior conversão de anisol, próximo a 93,7%, maior área superficial (265 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e melhor dispersão da fase NiO. Neste caso, resultando na formação do ciclohexano como principal produto desoxigenado. Por fim, a principal rota sugerida para a reação de HDO utilizando os catalisadores óxidos mistos sintetizados a partir de HDLs NiAlCe, foi a desoxigenação direta.

## REFERÊNCIAS

- ALLOU, N. B.; SAIKIA, P.; BORAH, A.; GOSWAMEE, R. L. Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects. **Colloid Polym. Sci.**, v. 295, p. 725-747, mar. 2017.
- ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN GIL, R. A. S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO JR, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. **Dalton Trans.**, v. 42, p. 2084-2093, fev. 2013.
- ARIAS, S.; SOUSA, L.V.; BARBOSA, C.B.M.; SILVA, A.O.S.; FRÉTY, R.; PACHÊCO, J.G.A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. **Appl. Clay. Sci.**, v. 133, p.137-145, dez. 2018.
- BASTON, E.P. **Catalisadores a base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre alumina ou AL-MCM-41 - avaliação na hidrossulfurização do dibenzotiofeno.** 2007. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- BORANAT, M.; AUSENS, L.T.; CORMA, A. The acid-base e redox reactivity of CeO<sub>2</sub> nanoparticles: Influence of the term Hubbard DTF + U in studies. **Surf. Sci.**, v. 148, p. 418-426, jun. 2016.
- BRIDGWATER, T. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass Bio.**, v. 38, p. 68-94, mar. 2012.
- BU, Q.; LEI, H.; ZEQUER, A.H.; WANG, L.; REN, S.; LIANG, J.; WEI, Y.; LIU, Y.; TANG, J.; ZHANG, Q.; RUAN, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. **Bio. Technol.**, v. 124, p. 470-477, nov. 2012.
- BYVOKA, M.V.; ERMAKOV, D.Y.; KHROMOVA, S.A.; SMIRNOV, A.A.; LEBEDEV, M.Y.; YAKVLEV, V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. **Appl. Clay. Sci.**, v. 220-222, p. 21-31, nov. 2014.
- CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catal. Today**, v. 11, p. 173-301, dez. 1991.
- THE 10 Hottest Global Years on Record. **Clim. Central**, fev. 2019. Disponível em: < <https://www.climatecentral.org/gallery/graphics/the-10-hottest-global-years-on-record> > Acesso em: 2 de mai. 2020.
- CHENG, S.; WEI, L.; JULSON, J.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; KHAREL, P.R.; CAO, Y.; BOAKYE, E.; RAYNIE, D.; GU, Z. Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 74, p. 146-153, fev. 2017.
- COCHECI, L.; LUPA, L.; TOLEA, N.S.; MUNTEAN, C.; NEGREA, P. Sequential use of ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide as adsorbent and photocatalyst. **Separation Pur. Technol.**, v. 250, p. 1-9, out. 2020.
- COELHO, T.; MICHA, R.; ARIAS, S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO JR, A. C. Influence of the Mg<sup>2+</sup> or Mn<sup>2+</sup> contents on the structure of NiMnAl and CoMgAl hydrotalcite materials with high aluminum contents. **Catal. Today**, v. 250, p. 87-94, jul. 2015.

- COUSIN, P.; ROSS, R. A. Preparation of Mixed Oxides: a Review. **Materials Sci. Eng. A**, v. 130, p. 119-125, nov. 1990.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Quím. Nova**, v. 21, n.3, p. 300-311, out. 1998.
- DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y.; HE, C.; RUAN, R.; YU, Z.; JIANG, L.; ZENG, Z.; WU, Q. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Sci Of The Total Envir.**, v. 749, p. 1-20, set. 2020.
- DAS, J.; DAS, B.; PARIDA, K.M.; Preparation and characterization of Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing cerium. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 302, p. 569-574, set. 2006.
- DAZA, E.C.; GALLEGRO, J.; MORENO, J.A.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. **Catal. Today**, v. 133-135, p. 357-366, abr. 2008.
- DICKERSON, T.; SORIA, J. Rapid catalytic pyrolysis: a review. **Energies.**, v. 6, n. 1, p. 514-538, jan. 2013.
- DUMINDA, A.; GUNAWARDENA.; SANDUN, D.F. Methods and Applications of Deoxygenation for the Conversion of Biomass to Petrochemical Products. **IntechOpen**, cap. 11, p. 273-298, abr. 2013.
- ANÁLISE de conjunturas dos biocombustíveis: ano 2019. **EPE – Empresa de Pesquisa Energética**. 2020. Disponível em: < [www.epe.gov.br](http://www.epe.gov.br) >. Acesso em: 28 out. 2020.
- FERREIRA, D.C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO<sub>2-x</sub> e avaliação de sua atividade catalítica**. 2013. 131f. Dissertação (Mestrado em física). Instituto de ciências exatas – Belo Horizonte, Minas Gerais.
- FREIRAS JUNIOR, A.M. **Reações de hidredesoxigenação aplicadas à produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras**. 2015. 113f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Químicas e Biologia) - Universidade de Brasília. Brasília, Distrito Federal.
- FURIMSKY, E. Catalytic hydrodesoxygenation. **App. Catal. A Gen.**, v. 199, p. 147-190, jun. 2000.
- GANGOPADHYAY, S.; FROLOV, D.D.; MASUNOV, A.E.; SUDIPTA, S. Structure and Properties of Cerium Oxides in Bulk and Nanoparticulate Forms. **J. Alloys Comp.**, v. 258, p. 199-208, jan.2014.
- GAWADE, M.B.; PANDEY, R.K.; JAYARAM, R.V. Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2. p. 1113-1125, fev. 2012.
- GOH, K. H.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water research**, v. 42, p. 1343 – 1368, mar. 2008.
- GOPAKUMAR, S.T.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S.A.; GUPTA, R.B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H + ZSM-5 catalyst. **Bio. Technol.**, v. 118, p. 150-157, ago. 2012.
- GRAÇA, I.; LOPES, J.M.; CERQUEIRA H.S.; RIBEIRO, M.F. Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels. **Ind. E. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 275-287, nov. 2012.

- GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. Env. Manag.**, v. 90, p. 2313-2342, mar. 2009.
- HE, Z.; HU, M.; WANG, X. Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO<sub>2</sub>: Promoter effects. **Catal. Today.**, v. 302, p. 136-145, fev. 2017.
- HELLINGER, M.; CARVALHO, H.W.P.; BAIER, S.; WANG, D.; GRUNWALDT, J.G. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. **App. Catal. A. Gen.**, v. 490, p. 181-192, out. 2014.
- HUBER, G.W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. **Angew. Chemie Int.**, ed. 46, p. 7184-7201, set. 2007.
- JARDAM, M.L.; MOHAMED, S.A.S.; ZAKI, H.M.; JUBRI, Z.; SARIJO, S.H. Antibacterial activity and physicochemical characterization of calcium-aluminium-ciprofloxacin-layered double hydroxide. **J. Drug Del. Sci. Technol.**, v. 62, abr. 2021.
- KOIKE, N.; HOSOKAI, S.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; KIKUCHI, R.; EBITANI, K.; SUZUKI, Y.; OYAMA, S.T. Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. **J. Catal.**, v. 333, p.115-126, out. 2016.
- KROGER, F.A.; VINK, H.J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid States Phys.** v. 3, p. 307-435, 1956.
- KUMAR, M.; GAYEN, K. Developments in biobutanol production: New insights. **App. Energy**, v. 88, p. 1999-2012, jun. 2011.
- LI, C.; ZHANG, X.; CHEN, X.; TSANG, C.W.; LIANG, X. NiMoAl catalysts derived from heptamolybdate-intercalated layered double hydroxides for hydrodeoxygenation of anisole. **BMC Chem. Eng.**, v. 1, n. 14. Jun. 2019. Disponível em: <<https://bmcchemeng.biomedcentral.com/articles/10.1186/s42480-019-0016-6>> Acesso em: 13/01/2021.
- LUNACEK, J.; ZIVOTSKÝ, O.; JANOS, P.; DOSEK, M.; CHROBAK, A.; MARYSKO, M.; BURSÍK, J.; JIRÁSKOVÁ, Y. Structure and magnetic properties of synthesized fine cerium dioxide Nanoparticles. **J. Alloys and Comp.**, v. 753, p. 167-175, jul. 2018.
- MACHADO, S.A.; GALLANI, S.C. Desenvolvimento e caracterização de recobrimentos de Ni-Co e de seus óxidos mistos para uma produção de oxigênio por eletrólise alcalina da água. **Quim. Nova.**, v. 20, n. 6, p. 621-626, abr. 1997.
- MALAKOFF, K. Oil prices fall again despite Opec+ deal to cut production. **The guardian.** 2020. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/business/2020/apr/10/opec-russia-reduce-oil-production-prop-up-prices>>. Acesso em: 2 mar. 2020.
- MANIKANDAN, M.; VENUGOPAL, A.K.; ORABU, K.; JHA, R.K.; THIRUMALAI SWAMY, R. Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural. **J. Molecular Catal. A.**, v. 417, p. 153-162, mar. 2016.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Quim. Nova.**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, out. 2007.

MISHRA, G.; DASHA, B.; PANDEYA, S.; Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **App. Clay Sci.**, v. 153, p. 172–186, mar. 2018.

MOTA, C.J.A.; MONTEIRO, R.S.; Química e sustentabilidade: Novas fronteiras em biocombustíveis. **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p.1483-1490, jul. 2013.

MOTA, F.A.S.; VIEGAS, R.A.; LIMA, A.A.S.; SANTOS, F.F.P.; CASELLI, F.T.R. Pirólise da biomassa lignocelulósica: Uma revisão. **Rev. Gestão Inov. Tecnol.**, v. 5, n. 4, p. 2511-2525, 2015.

MORAES, M.S.A. **Avaliação da composição química de bio-óleos de pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente.** 2012. 160f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MORAES, P.G.P.; NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Estudo das propriedades estruturais de aluminatos de cobalto não estequiométricos de estrutura tipo espinélio. In: 57 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 2013, Natal. **Anais...** Natal: ABCERAM, 2013. P. 1137-1148.

NAKASHIMA, G.T.; ADHMANN, I.C.S.; HANSTED, A.L.S.; BELINI, G.B.; WALDMAN, W.R.; YAMAJI, F.M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. **Rev. Virtual Quim**, 2017. Disponível em: <<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v9n1a12.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2021.

NASCIMENTO, L.A. **Preparação e caracterização de óxidos mistos contendo NiAl, NiTi e NiAlTi obtidos a partir de hidroxidos duplos lamelares.**

NOLLER, H.; LERCHER, J. A.; VINEK, H. Acidic and basic sites of main group mixed metal oxides. **Materials Chem. and Phys.**, v. 18, p. 517-593, jan. 1998.

PATEL, M.; KUMAR, A. of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev**, v. 58, p. 1293-1307, dez. 2015.

PHAN, T.N.; PARK, Y.K.; LEE, I.G.; KO, C.H. Enhancement of CO bond cleavage to afford aromatics in the hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides. **App. Catal. A. Gen.**, v. 244, p. 84-93, jun. 2017.

PINO, N.; HINCAPIÉ, G.; LÓPEZ, D. Hydrodeoxygenation of furfuryl alcohol over Cu/MgAl and Cu/ZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Ing. Investig.**, v. 37, n.1, p. 34-42, jan. 2017

PÔMPEU, G.C.S. **Estudo do conteúdo calorífico de ligninas extraídas de diferentes fontes de biomassa vegetal.** 2019. 54f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia do Biocombustível) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

RAJESHKUMAR, S.; NAIK, P. Synthesis and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles – A review. **Biotechnology Reports**, v. 17, p. 1-5, mar. 2018.

ROCHA, F.; SCHULTZ, E.L.; PIGHINELLI, A.N.L.T. Comunicado técnico: Plataforma tecnológica termoquímica, pirólise e gaseificação. **EMBRAPA**, 2015. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/121969/1/cot13-Dilcio-plataforma2.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2020.

ROLDUGINA, E.A.; NARANOV, E.R.; MAXIMOV, A.L.; KARAKHANOV, E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts. **App. Catal. A Gen.**, v. 553, p. 24-35, jan. 2018.

ROSSET, M. **Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares**. 2017. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ROSSI, J. S.; PERRONE, O. M.; SIQUEIRA, M. R.; VOLANTI, D. P.; GOMES, E.; SILVA, R.; BOSCOLO, M. Effect of lanthanide ion doping on Mg<sub>2</sub>Al mixed oxides as active acid-base catalysts for fatty acid ethyl ester synthesis. **Renew. Energy.**, v.133, p. 367 e 372, abr. 2019.

SÁ, V.A.; BIANCHI, M.I. Métodos de pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica para produção de bioetanol. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA. 2015, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: SBCTEM, 2015. p. 1-11.

SANGNIKUL, P.; PHANPA, C.; XIAO, R.; ZHANG, H.; REUBROYCHAROEN, P.; KUCHONTHARA, P.; VITIDSANT, T.; PATTIYA, A.; HINCHINRANAN, N. Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil. **App. Catal. A Gen.**; v. 574, p. 151-160; mar. 2019

SANKARANARAYANAN, T.M.; BERENQUER, A.; HERNANDÉZ, U.C.; MORENO, I.; JANA, P.; CORONADO, J.M.; SERRANO, D.P.; PIZZARO, P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties. **Catal. Today.**, v. 248, p. 163-172, abr. 2015.

SANTOS, C.P. **Fabricação e caracterização de filmes espessos de ceo<sub>2</sub> puro para aplicações em sensores de gás**. 2016. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica em Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

SHAFAGHAT, H.; KIM, M.J.; LEE, I.G.; JAE, J.; JUNG, S.C.; PARK, Y.K. Catalytic hydrodeoxygenation of crude bio-oil in supercritical methanol using supported nickel catalysts. **Renew. Energy**, v. 144, p. 159-166, jun. 2018.

SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., OVERTON, T.L., ROURKE, J.P., WELLER, M.T. & ARMSTRONG, F.A. Shriver & Atkins Química Inorgânica, 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.

SILVESTRE, W. **Conversão Termoquímica de Bagaço de Semente de Nabo Forrageiro (BSNF) em um Reator Rotativo**. 2016. 104f. Dissertação (Mestrado em engenharia de processos) - Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

SOUZA, A.G.F. **Hidredesoxigenação (HDO) do anisol em catalisadores de Ni-Mo suportados**. 2009. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

TADOKORO, S.K. **Fabricação e caracterização de filmes espessos de ceo<sub>2</sub> puro para aplicações em sensores de gás**. 2006. 183f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear em Materiais) - IPEN, Autarquia Associada a Universidade de São Paulo.

TEIXEIRA, A.C.; SILVA, I.G.N.; MORAIS, A.F.; MUSTAVA, D. Structural and optical properties of pillared Eu<sup>3+</sup>-containing layered double hydroxides intercalated by 2- to 12-carbon aliphatic dicarboxylates. **J. Rare Eart.**, v. 20, p. 1-27, out. 2020.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARCK, A. V.; OLIVER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure App. Chem.**, v. 87, p. 1051-1069, jul. 2015.

TRINDADE, B.A.; **Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na Hidrodesoxigenação do Benzaldeído**. 2017. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São João del Rei. Ouro Branco, Minas Gerais.

VARADWAJ, G. B. B.; NYAMORI, V. O. Layered double hydroxide- and graphene-based hierarchical nanocomposites: Synthetic strategies and promising applications in energy conversion and conservation. **Nano Research.**, v. 9, n. 12, p. 3598-3621, set. 2016.

VASCONCELOS, M.L.A.A.; LIMA JUNIOR, C.G. Cloração do anisol, tolueno e nitrobenzeno com ácido tricloroisocianúrico (ATCI): aspectos computacionais sobre a reatividade e regiosseletividade. **Quim. Nova.**, v. 32, n. 1, p. 244-248, dez. 2008.

VÉDRINE, J. C. Recent developments and perspectives of acid-base and redox catalytic processes by metal oxides. **App. Catal. A, Genl.**, v. 575, p. 170–179, abr. 2019.

VENUGOPAL, A.K.; VENUGOPALAN, A.T.; KALIYAPPAN, P.; RAJA, T. Oxidative dehydrogenation of ethyl benzene to styrene over hydrotalcite derived cerium containing mixed metal oxides. **Green Chem.**, v. 15, p. 3259-2267, set. 2013.

WU, M. J.; WU, J. Z.; ZHANG, J.; CHEN, H.; ZHOU, J. Z.; QIAN, G. R.; XU, Z. P.; DUD, Z.; RAOD, Q. L. A review on fabricating heterostructures from layered double hydroxides for enhanced photocatalytic activities. **Catal. Sci. Technol.**, v. 8, p. 1207-1228, jan. 2018.

YANG, Y.; HERNÁNDEZ, C.O.; O'SHEA, V.A.P.; PIZARRO, P.; CORONADO, J.M.; SERRANO, D.P. Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts. **Applied Catal. B: Environ.**, v. 144, p. 91-100, mar. 2013.

ZANG, X.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; JIANG, T. Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst. **Bioresour. Technol.**, v.127, p. 306-311, jul. 2013.

ZHU, X.; MALLINSON, R.G.; RESASCO, D.; LOBBAN, L.L. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt / HBet catalyst. **J. Catal.**, v. 281, n. 1, p. 21-29, jul. 2011.