

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

Luciano Honorato Chagas

**Produção, caracterização e determinação de propriedades físico-  
químicas de catalisadores e suportes utilizados em processos de  
hidrotratamento**

Juiz de Fora  
2013

Luciano Honorato Chagas

**Produção, caracterização e determinação de propriedades físico-químicas de catalisadores e suportes utilizados em processos de hidrotreamento**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Renata Diniz.

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão.

Juiz de Fora

2013

*Dedico este trabalho à minha  
mãe, Lucía, meu irmão, Léo,  
meu sobrinho Kauê e minha  
esposa Lílian.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por tudo e acima de tudo.

A Universidade Federal de Juiz de Fora, por minha formação.

Aos meus orientadores, Renata Diniz e Alexandre Amaral Leitão, pela paciência, competência, profissionalismo e amizade. Obrigado por terem acreditado em mim.

Aos amigos do GCPMOL e do GFQSI pelas discussões científicas e principalmente pelas não científicas (extremamente necessárias): Márcia, Carla Grijó, Mateus, Ary, Chris, Flávia, Filipe, Florence, Mariana, Luan, Viviane, Inna, Carla, Deyse e Elena. Agradeço especialmente aos *brothers* Weberton e Gustavo pela participação direta no trabalho e pela força em todos os momentos. E a Dr<sup>a</sup> Charlane, amiga de todas as horas.

Aos amigos da faculdade: Valdilei, Di Paiva, Adílson, Cadú, Nielsen e Taís.

A Petrobras pelo suporte financeiro.

A Dr<sup>a</sup> Sandra S. X. Chiaro por disponibilizar as instalações do Cenpes/Petrobras para que eu pudesse desenvolver parte do trabalho e por me orientar durante o tempo em que estive lá.

Aos funcionários do Cenpes: Rosana Wasserman, Anderson Moura, Nielsen, Tâmara, Denise, Sebastião, Ricardinho, Rogerinho e Bruno. Faço aqui uma menção especial às “meninas” Anilza Dil e Dayse Lovatte, que me ajudaram em várias etapas do projeto e se tornaram pessoas especiais.

Ao professor Arnaldo Faro, do LabCat/UFRJ, pelos ensinamentos e por permitir que uma parte essencial desse trabalho fosse realizada em seu laboratório.

Ao meu novo amigo Jorge Luiz, do LabCat, por ser sempre solícito em relação aos problemas intra e extra trabalho, pela paciência em ensinar, pelo exemplo de profissionalismo e pela amizade.

Aos colegas do LabCat: Stevie, João, Victor, Camila e Renan. Agradeço especialmente ao Yordy pelos espectros Raman e pelos ensinamentos. Ao Tiago por partilhar algumas dúvidas e sofrer junto comigo na unidade de alta pressão. Ao Santiago pela ajuda com os dados de TPR e pelos necessários momentos de descontração (“Hoje eu conversei com ele, que pela primeira vez conseguiu fazer dois testes em uma semana...”).

Aos professores Renato Bastos Guimarães e Jackson Resende, do LDRx da UFF, pelas horas cedidas no D8 e pelas dicas para melhorias no trabalho.

A professora Rosane San Gil, do Laboratório de RMN da UFRJ, pelo tempo cedido nos equipamentos de RMN e pelas valiosas discussões sobre o trabalho.

A Dr<sup>a</sup> Fabiana Mendes do CENANO/INT pela colaboração e pelos ensinamentos sobre XPS. Ao Lourenço, Aline e principalmente Marlucy pela imprescindível ajuda com o tratamento e interpretação dos dados de XPS. Ao Edvan pelas medidas e pela aula sobre MEV.

Ao LNLS pelas horas cedidas nas linhas D10B-XPD e XRD2.

A todos os meus amigos *extra-química*, que me apoiam mesmo sem entender o que eu faço.

Especialmente aos amigos de infância Waltinho, Mônica, e Rodrigo, sempre presentes.

Aos meus queridos familiares (nos quais também incluo os familiares da minha esposa), que sempre se lembraram de mim em suas orações. Destaco minhas incentivadoras, tia Anginha (*in memoriam*) e tia Aninha.

A minha irmã Valéria e meu pai Carmélio.

Ao meu irmão Léo, por ser meu melhor amigo e principalmente por ser o pai do Kauê (alegria garantida).

A minha mãe Lucia, minha maior incentivadora, pelo amor incondicional e por ser a melhor mãe do mundo. Qualquer coisa que eu faça será pouco para lhe agradecer.

A minha esposa Lilian, por seu amor, incentivo, amizade e pela paciência em entender minha ausência. Sua companhia fez com que tudo ficasse menos difícil. Amo você.

Enfim, muito obrigado a todos!

*Se meus joelhos não doessem mais  
Diante de um bom motivo  
Que me traga fé...  
Se por alguns segundos eu observar,  
E só observar,  
A isca e o anzol...  
Ainda assim estarei pronto pra comemorar  
Se eu me tornar menos faminto  
E curioso...  
O mar escuro, é, trará o medo lado a lado  
Com os corais mais coloridos  
Valeu a pena...  
Sou pescador de ilusões...*

O Rappa

## RESUMO

O grande interesse na hidrodessulfurização (HDS) de gasolina é realizar remoção profunda de enxofre e, ao mesmo tempo, reduzir a perda do número de octanos que ocorre no processo de HDS minimizando a hidrogenação (HID) de olefinas, as quais são benéficas para a octanagem. Além do componente ativo e do promotor, o suporte deve ser considerado uma parte integral do catalisador. Nesse sentido, diversos suportes (incluindo alumina e óxidos mistos) foram preparados a partir da calcinação de diferentes precursores. Uma amostra de Boehmita comercial foi usada como precursora de polimorfos de alumina. Para comparação, três outros precursores foram sintetizados a partir de diferentes métodos. Particularmente, o uso de excesso de ureia promoveu uma forma muito cristalina de carbonato básico de alumínio. Cada precursor foi calcinado em várias temperaturas gerando polimorfos de alumina, os quais foram analisados estruturalmente por DRX e RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Devido ao interesse em suportes para catalisador, atenção especial foi dada à fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a qual em adição a investigação estrutural foi submetida à análise textural. Essas quatro amostras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram utilizadas como suportes para catalisadores do tipo CoMo, que foram testados em reações de HDS de tiofeno e HID de cicloexeno. Os testes catalíticos mostraram que as atividades catalíticas crescem com o aumento do diâmetro médio de poros das fases CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e estão diretamente relacionados à dispersão do molibdênio sobre o suporte. Os resultados mostraram que a partir de diferentes rotas de síntese, e usando uma rota comum de calcinação, podem-se obter materiais com a mesma composição, mas com diferentes propriedades estruturais e texturais. Além disso, catalisadores do tipo CoMo suportados, contendo 20 % de  $\text{MoO}_3$  e 3 % de  $\text{CoO}$ , foram preparados por impregnação ao ponto úmido com soluções aquosas de molibdênio e cobalto sobre óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcitas. Os precursores contendo variadas quantidades de Mg, Co e Al ou Ni, Co e Al foram sintetizados pelo método de hidrólise de ureia. A calcinação leva a óxidos mistos cujas características estruturais dependem da composição. A caracterização dos suportes foi feita pelas técnicas de BET, DRX, RMN, IV, UV-vis/DRS e TPR. As amostras sulfetadas foram usadas como catalisadores em reações simultâneas de HDS de tiofeno e HID de cicloexeno. Os resultados foram comparados com catalisadores convencionais CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , indicando que as atividades catalíticas dependem dos métodos de preparação dos precursores e suportes. Na série Mg-Co-Al o catalisador com maior quantidade de magnésio mostrou as maiores atividades de HDS e HID, sugerindo que a basicidade está associada com a performance

catalítica. Adicionalmente, a amostra sem magnésio e contendo alta quantidade de cobalto exibiu as menores atividades e a maior seletividade ( $HDS/HID = 3,86$ ). Os resultados indicam que o excesso de cobalto diminui a atividade enquanto a presença de magnésio contribui para aumentá-la. Por outro lado, a série Ni-Co-Al exibiu as menores razões HDS/HID. Nesse caso, as altas atividades para hidrogenação são atribuídas às altas quantidades de níquel. Adicionalmente, uma comparação entre catalisadores contendo 10 % de  $MoO_3$  e 3 % de  $CoO$ , suportados em óxidos mistos derivados de HDL e um catalisador suportado em alumina, revela que o suporte mais ácido tem maior influência sobre a capacidade de hidrogenação do catalisador. Entretanto, apesar da composição e das características estruturais dos suportes, o método de preparação pode influenciar significativamente no desempenho de um catalisador suportado.

**Palavras-chave:** Suportes e catalisadores para hidrotratamento, Hidrodessulfurização, Hidróxidos Duplos Lamelares, Aluminas, Caracterização estrutural.



## ABSTRACT

The great interest in hydrodesulfurization (HDS) of gasoline is to perform a deep sulfur removal and, at the same time, to reduce the loss of the octane number occurring in the HDS process, by minimizing the hydrogenation of olefins which are beneficial to this property. Besides the active component and the promoter, the support has to be considered an integral part of the catalyst. In this sense, several supports (enclosing aluminas and mixed oxides) were prepared from calcination of different precursors. A commercial sample of Boehmite was used as precursor of alumina polymorphs. For comparison, three other precursors were synthesized from different methods. Particularly, the use of excess of urea promoted a very crystalline form of basic aluminum carbonate. Each precursor of alumina was calcined at various temperatures generating alumina polymorphs, which were structurally analyzed by XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Due to interest in catalysis supports, special attention was given to the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase, which in addition to structural investigation was subjected to textural analysis. These four  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  samples were used as catalyst supports like CoMo, which were tested in reactions of HDS of thiophene and HID of cyclohexene. The catalytic tests show that catalytic activities increase with pore diameters of CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phases and are directly related to dispersion of molybdenum on the support. The results showed that, from different synthesis procedures and common route of calcination, one can obtain materials with the same composition but with different structural and textural properties. Furthermore, supported CoMo catalysts containing 20 % of  $\text{MoO}_3$  and 3 % of CoO were prepared by incipient wetness impregnation of molybdenum and cobalt aqueous solutions over mixed oxides obtained from hydrotalcite precursors. The precursors, containing varying amounts of Mg, Co and Al or Ni, Co and Al cations, were synthesized by urea hydrolysis method. The calcination led to mixed oxides whose structural characteristics depend on the composition. Characterization of the supports by BET, XRD, NMR, FTIR, UV-vis/DRS and TPR techniques was carried out. The sulfided samples were used as catalysts in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexene. The results were compared with conventional CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts, which indicate that the catalytic activities depend on the preparation method of the precursors and supports. In the Mg-Co-Al series, the high magnesium content catalyst show higher HDS and HYD activities, suggesting that the support basicity is associated with catalytic performance. Furthermore, the free magnesium and high cobalt content catalyst show lower activities and higher selectivity

(HDS/HYD = 3.86). The results indicate that the excess of cobalt decreases the activities while the presence of magnesium contributes to improve them. Otherwise, the Ni-Co-Al series show the smaller HDS/HYD ratios. In this case, the higher hydrogenation activities are assigned to high nickel content. Additionally, a comparison between catalysts containing 10 % of MoO<sub>3</sub> and 3 % of CoO, supported on mixed oxides derived of LDH and a catalyst supported on alumina reveals that the most acidic support (alumina) has great influence over hydrogenation capacity of the catalyst. However, besides the composition and structural characteristics of the supports, the preparation method can to influence significantly the performance of a supported catalyst.

**Keywords:** Supports and hydrotreating catalysts, hydrodesulfurization, Layered Double Hydroxides, Alumina, Structural characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Efeito do uso de catalisadores na velocidade da reação química.....	2
Figura 2	Esquema geral de refino de petróleo.....	3
Figura 3	Representação esquemática das estruturas das fases 2H, 3R e 1T do dissulfeto de molibdênio.....	9
Figura 4	Esquema geral da estrutura de um típico catalisador de HDS.....	10
Figura 5	Modelo de sinergia de contato.....	11
Figura 6	Rotas DDS e HID propostas para HDS de tiofeno.....	12
Figura 7	Variação da atividade por grama de catalisador com a periodicidade.....	14
Figura 8	Atividades de HDS versus $\Delta_f H_{400}^{\circ} C$ para sulfetos de metais de transição.....	16
Figura 9	Esquema de algumas rotas possíveis para obtenção de aluminas.....	18
Figura 10	a) Estrutura tipo espinélio – sistema cristalino cúbico e b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – sistema cristalino monoclinico.....	19
Figura 11	Estrutura lamelar de uma hidrotalcita.....	21
Figura 12	Esquema de hidrólise de ureia.....	23
Figura 13	Ilustração do efeito memória.....	24
Figura 14	Ilustração do efeito fotoelétrico.....	29
Figura 15	a) tipos de isotermas de adsorção e b) tipos de laços de histerese.....	41
Figura 16	Esquema das reações de obtenção dos precursores de alumina.....	47
Figura 17	Esquema ilustrativo da unidade de testes catalíticos.....	52
Figura 18	Rampa de aquecimento utilizada para sulfetação dos catalisadores.....	53
Figura 19	Curvas de TGA e DTA para os precursores de aluminas.....	55
Figura 20	Espectros IV para os precursores de alumina.....	57
Figura 21	Difratogramas das amostras de precursores de aluminas.....	58
Figura 22	Difratogramas da amostra ALU1 calcinada em diversas temperaturas.....	60
Figura 23	Difratogramas da amostra ALU2 calcinada em diversas temperaturas.....	51
Figura 24	Difratogramas da amostra ALU3 calcinada em diversas temperaturas.....	62
Figura 25	Difratogramas da amostra ALU4 calcinada em diversas temperaturas.....	63
Figura 26	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para a amostra ALU1 calcinada em diversas temperaturas.....	65
Figura 27	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para a amostra ALU2 calcinada em diversas temperaturas.....	66

Figura 28	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para a amostra ALU3 calcinada em diversas temperaturas.....	67
Figura 29	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para a amostra ALU4 calcinada em diversas temperaturas.....	69
Figura 30	Isotermas dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	71
Figura 31	Distribuição de tamanhos de poros para os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	72
Figura 32	Difratogramas para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	74
Figura 33	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	75
Figura 34	Distribuição de diâmetros de poros para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	77
Figura 35	Espectros UV-vis para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	78
Figura 36	Espectros UV-vis para os catalisadores do tipo CoMo/alumina: região entre 450 e 800 nm.....	79
Figura 37	Curvas de TPR para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	81
Figura 38	Espectros Raman para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	82
Figura 39	Cromatograma obtido durante teste catalítico de uma amostra da série CoMo/alumina.....	85
Figura 40	Curvas de TGA e DTA para as amostras de HDL da série Mg-Co-Al.....	88
Figura 41	Padrões de DRX para as amostras de HDL da série Mg-Co-Al.....	90
Figura 42	Comparação entre os padrões de DRX das amostras de HDL Mg-Al- $\text{CO}_3$ sintetizadas por coprecipitação e hidrólise de ureia.....	91
Figura 43	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para os precursores da série Mg-Co-Al.....	92
Figura 44	Espectros IV para os precursores da série Mg-Co-Al.....	93
Figura 45	Espectros UV-vis para as amostras de precursores da série Mg-Co-Al: região entre 400 e 800 nm.....	94
Figura 46	Isotermas de adsorção e dessorção para os suportes da série Mg-Co-Al.....	96
Figura 47	Padrões de DRX para os suportes da série Mg-Co-Al.....	98
Figura 48	Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ para os suportes da série Mg-Co-Al.....	99
Figura 49	Espectros IV para os suportes da série Mg-Co-Al.....	101
Figura 50	Espectros UV-vis para os suportes da série Mg-Co-Al.....	102
Figura 51	Curvas de TPR para os suportes da série Mg-Co-Al.....	103
Figura 52	Espectro geral de XPS obtido para a amostra Co25c.....	104

Figura 53	Decomposição dos espectros de XPS de Co2p para os suportes.....	106
Figura 54	Difratogramas para os catalisadores da série Mg-Co-Al.....	109
Figura 55	Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al para os catalisadores.....	110
Figura 56	Curvas de TPR para os catalisadores.....	112
Figura 57	Dispersão de cobalto e molibdênio na superfície dos catalisadores.....	114
Figura 58	Decomposição do espectro de XPS de Co2p para CoMo/Co50c.....	115
Figura 59	Decomposição do espectro de XPS de Mo3d para CoMo/Co50c.....	117
Figura 60	Imagens de MEV para o catalisador CoMo/Co1c.....	118
Figura 61	Imagens de MEV ampliadas 5000 vezes para os catalisadores.....	119
Figura 62	Curvas de TGA e DTA para as amostras de HDL da série Ni-Co-Al.....	123
Figura 63	Isotermas de adsorção e dessorção para os suportes da série Ni-Co-Al.....	125
Figura 64	Difratogramas para os precursores da série Ni-Co-Al.....	126
Figura 65	Difratogramas para os suportes da série Ni-Co-Al.....	128
Figura 66	Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al para os precursores da série Ni-Co-Al.....	129
Figura 67	Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al para os suportes da série Ni-Co-Al.....	130
Figura 68	Espectros IV para os precursores da série Ni-Co-Al.....	131
Figura 69	Espectros IV para os suportes da série Ni-Co-Al.....	132
Figura 70	Espectros UV-vis para os suportes da série Ni-Co-Al.....	134
Figura 71	Curvas de TPR para os suportes da série Ni-Co-Al.....	135
Figura 72	Distribuição dos tamanhos de poros para os catalisadores.....	137
Figura 73	Isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores.....	137
Figura 74	Difratogramas para os catalisadores.....	138
Figura 75	Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al para os catalisadores.....	139
Figura 76	Curvas de TPR para os catalisadores.....	140
Figura 77	Difratogramas para os catalisadores do tipo CM/suporte.....	142
Figura 78	Curvas de TPR para os catalisadores do tipo CM/suporte.....	143
Figura 79	Conversão de tiofeno para catalisadores do tipo CM/suporte.....	145
Figura 80	Conversão de cicloexeno para catalisadores do tipo CM/suporte.....	146

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais sulfurados encontrados no petróleo.....	7
Tabela 2	Análise química para a amostra ALU3.....	59
Tabela 3	Resultados de RMN de <sup>27</sup> Al para precursores e suportes.....	64
Tabela 4	Área específica (BET/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) e diâmetro médio de poros (BJH/nm) para precursores e e suportes $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Tabela 5	Resultados de RMN de <sup>27</sup> Al para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	76
Tabela 6	Área específica (BET/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) e diâmetro médio de poros (BJH/nm) para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	77
Tabela 7	Análise química para os catalisadores suportados em aluminas.....	80
Tabela 8	Conversões médias e relação HDS/HID para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.....	85
Tabela 9	Composições químicas dos HDL precursores determinadas através das técnicas de CHN e ICP-AES.....	87
Tabela 10	Fórmulas moleculares propostas e rendimentos calculados.....	87
Tabela 11	Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para amostras de HDL e suportes.....	95
Tabela 12	Resultados de RMN de <sup>27</sup> Al para os suportes da série Mg-Co-Al.....	100
Tabela 13	Energias de ligação e porcentagens atômicas para os suportes da série Mg-Co-Al.....	105
Tabela 14	Análises químicas e propriedades texturais para os catalisadores.....	108
Tabela 15	Resultados de RMN de <sup>27</sup> Al para os catalisadores.....	110
Tabela 16	Volume total de H <sub>2</sub> gasto para redução dos catalisadores.....	111
Tabela 17	Energias de ligação e porcentagens atômicas para os catalisadores da série Mg-Co-Al.....	113
Tabela 18	Estimativa da dispersão de cobalto na superfície dos catalisadores.....	114
Tabela 19	Energia de ligação (eV) para os componentes dos espectros de Co 2p e Mo 3d.....	116
Tabela 20	Atividades catalíticas para sulfetos durante HDS de tiofeno e HID de cicloexeno.....	120

Tabela 21	Composições químicas dos HDL precursores determinadas através das técnicas de CHN e absorção atômica.....	122
Tabela 22	Fórmulas moleculares propostas e rendimento calculado.....	122
Tabela 23	Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para amostras de HDL e suportes.....	124
Tabela 24	Raio iônico dos cátions em coordenação octaédrica.....	127
Tabela 25	Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para os catalisadores.....	136
Tabela 26	Atividades catalíticas para sulfetos durante HDS de tiofeno e HID de cicloexeno.....	141
Tabela 27	Volume total de H <sub>2</sub> gasto para redução dos catalisadores.....	144
Tabela 28	Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para os catalisadores.....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BJH – Barrett-Joyner-Halenda
- DDS – *Direct Desulfurization* – Dessulfurização Direta
- DFT – *Density Functional Theory* – Teoria do Funcional da Densidade
- DRS – *Diffuse Reflectance Spectroscopy* – Espectroscopia de Refletância Difusa
- DRX – Difração de Raios X
- DS – *Divergence slit* – Fenda de Divergência
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA – *Diferential Thermal Analysis* – Análise Térmica Diferencial
- EDS – *Energy Dispersive System* – Sistema de Energia Dispersiva
- ESCA – *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* – Espectroscopia Eletrônica para Análise Química
- EXAFS – *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X
- FCC – Fração de Craqueamento Catalítico
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- HDA – Hidrodesaromatização
- HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares
- HDM – Hidrodesmetalização
- HDN – Hidrodesnitrogenação
- HDO – Hidrodesoxigenação
- HDS – Hidrodessulfurização
- HDT – Hidrotratamento
- HID – Hidrogenação
- HTC – Compostos Tipo Hidrotalcita
- ICP-AES – *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy* – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
- ICSD – *Inorganic Chemistry Structure Database*
- IMPF – *Inelastic Mean Free Path* – Caminho Livre Médio Inelástico



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

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RS – *Receiving slit* – Fenda de recepção

SS – *Sample slit* – Fenda da amostra

STM – *Scanning Tunneling Microscopy* – Microscopia de Tunelamento

TGA – *Thermogravimetric Analysis* – Análise Termogravimétrica

TPD – *Temperature Programmed Dessorption* – Termodesorção à temperatura programada

TPO – *Temperature Programmed Oxidation* – Oxidação à Temperatura Programada

TPR – *Temperature Programmed Reduction* – Redução à Temperatura Programada

TSE – *Tensile Strength Effect*

UHV – *Ultra High Vacuum* – Ultra Alto Vácuo

UV – Ultravioleta

XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy* – Espectroscopia de Absorção de Raios X

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 – CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE HDS.....	5
1.2 – CATALISADORES DE HDS.....	8
1.3 – ALUMINAS.....	17
1.4 – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	20
<b>2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES.....</b>	<b>25</b>
2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS (DRX).....	26
2.2 – ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS).....	28
2.3 – REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	32
2.4 – REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (DRS).....	34
2.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO.....	36
2.6 – ANÁLISE TEXTURAL.....	40
2.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	43
<b>3 – OBJETIVOS.....</b>	<b>45</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
4.1 – PREPARAÇÃO DE SUPORTES $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
4.2 – PREPARAÇÃO DE HDL E SUPORTES.....	47
4.3 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	48
4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	49
4.5 – TESTES CATALÍTICOS.....	51
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
5.1 – PRECURSORES E SUPORTES $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
5.1.1 – Análise térmica para os precursores de aluminas.....	54
5.1.2 – Espectros vibracionais para os precursores de aluminas.....	56
5.1.3 – DRX para os precursores e suportes $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
5.1.4 – RMN de <sup>27</sup> Al para os precursores e suportes $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
5.1.5 – Análise textural para os precursores e suportes $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
5.2 – CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINA.....	73
5.2.1 – DRX para os catalisadores suportados em alumina.....	73
5.2.2 – RMN para os catalisadores suportados em alumina.....	75
5.2.3 – Análise textural para os catalisadores suportados em alumina.....	76

5.2.4 – DRS para os catalisadores suportados em alumina.....	78
5.2.5 – TPR e análise química para os catalisadores suportados em alumina..	80
5.2.6 – Espectros Raman para os catalisadores suportados em alumina.....	82
5.2.7 – Avaliação catalítica.....	83
5.3 – PRECURSORES E SUPORTES DA SÉRIE Mg-Co-Al.....	86
5.3.1. – Análise química para os precursores.....	86
5.3.2 – Análise térmica para os precursores.....	87
5.3.3 – DRX para os precursores.....	89
5.3.4 – RMN de <sup>27</sup> Al para os precursores.....	91
5.3.5 – Espectros IV para os precursores.....	92
5.3.6 – DRS para os precursores.....	94
5.3.7 – Análise textural para precursores e suportes.....	95
5.3.8 – DRX para os suportes.....	97
5.3.9 – RMN de <sup>27</sup> Al para os suportes.....	98
5.3.10 – Espectros IV para os suportes.....	100
5.3.11 – DRS para os suportes.....	101
5.3.12 – TPR para os suportes.....	103
5.3.13 – XPS para os suportes.....	104
5.4 – CATALISADORES DA SÉRIE Mg-Co-Al.....	107
5.4.1 – Análise química e análise textural para os catalisadores.....	107
5.4.2 – DRX para os catalisadores.....	108
5.4.3 – RMN de <sup>27</sup> Al para os catalisadores.....	109
5.4.4 – TPR para os catalisadores.....	111
5.4.5 – XPS para os catalisadores.....	112
5.4.6 – MEV para os catalisadores.....	118
5.4.7 – Avaliação catalítica.....	120
5.5 – PRECURSORES E SUPORTES DA SÉRIE Ni-Co-Al.....	122
5.5.1 – Análise química para os precursores.....	122
5.5.2 – Análise térmica para os precursores.....	123
5.5.3 – Análise textural para precursores e suportes.....	124
5.5.4 – DRX para os precursores e suportes.....	126
5.5.5 – RMN de <sup>27</sup> Al para os precursores e suportes.....	129
5.5.6 – Espectros IV para precursores e suportes.....	131

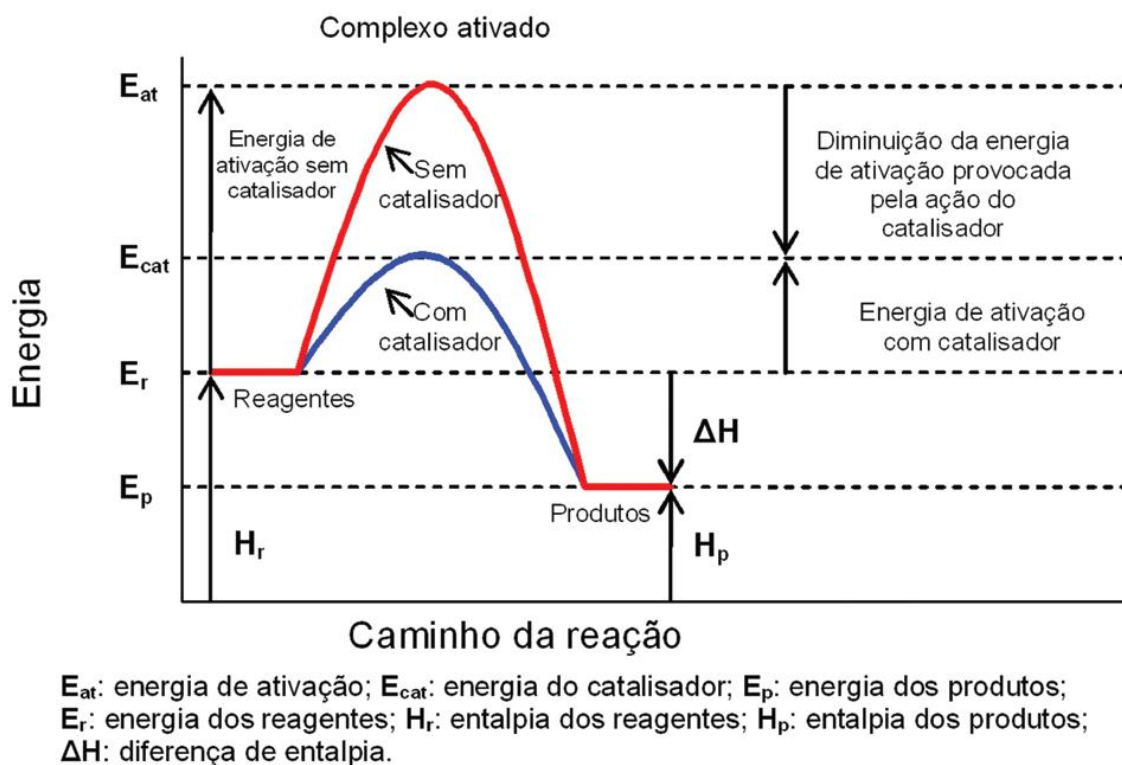
5.5.7 – DRS para os suportes.....	133
5.5.8 – TPR para os suportes.....	134
5.6 – CATALISADORES DA SÉRIE Ni-Co-Al.....	136
5.6.1 – Análise textural para os catalisadores.....	136
5.6.2 – DRX para os catalisadores.....	138
5.6.3 – RMN de <sup>27</sup> Al para os catalisadores.....	139
5.6.4 – TPR para os catalisadores.....	140
5.6.5 – Avaliação catalítica.....	141
5.7 – CATALISADORES DO TIPO CM/SUPORTE.....	142
5.7.1 – Avaliação catalítica.....	145
<b>6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>147</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>149</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>163</b>

# **PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES E SUPORTES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO**

## **1 – INTRODUÇÃO**

Para que um processo possa ser utilizado em escala industrial, as reações químicas têm que ser rápidas; por outro lado, o produto pretendido pode ser um entre vários que podem ser obtidos a partir de um dado conjunto de reagentes. Para acelerar uma reação química ou até mesmo orientar a formação de um determinado produto é necessário mudar as condições do sistema (temperatura, concentração de reagentes, pressão e outros) ou utilizar um catalisador. Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade das reações químicas, sendo regenerados durante o processo. Eles atuam diminuindo a barreira de energia necessária aos reagentes para que ocorra a transformação química, como mostra a Figura 1. Essa energia é chamada de energia de ativação, ou seja, a energia mínima necessária para que os reagentes possam se transformar em produtos. Caso a reação ocorra sem a presença de um catalisador, a energia de ativação é maior, diminuindo assim a velocidade da reação. Ao atingir a energia de ativação forma-se o complexo ativado, que é uma estrutura intermediária que apresenta energia mais alta que reagentes e produtos. Esse aumento de energia (entalpia de ativação) representa a energia necessária para formação do complexo ativado, que posteriormente se decompõe formando os produtos (ALMEIDA, 2008).

Os processos catalíticos são mais eficientes não só em termos de custos, mas também em termos ambientais. Em setores como os de transporte e energia, a catálise é essencial na produção de combustíveis, no controle da poluição e ainda permite minimizar a produção de resíduos. Portanto, os catalisadores são essenciais para o desenvolvimento sustentável da nossa economia e qualidade de vida (FIGUEIREDO, 2007). Particularmente, a indústria petroquímica se caracteriza por utilizar processos catalíticos para aumentar a produção de materiais de maior valor agregado, além de procurar atender as especificações de cada produto e se adequar às legislações ambientais vigentes.



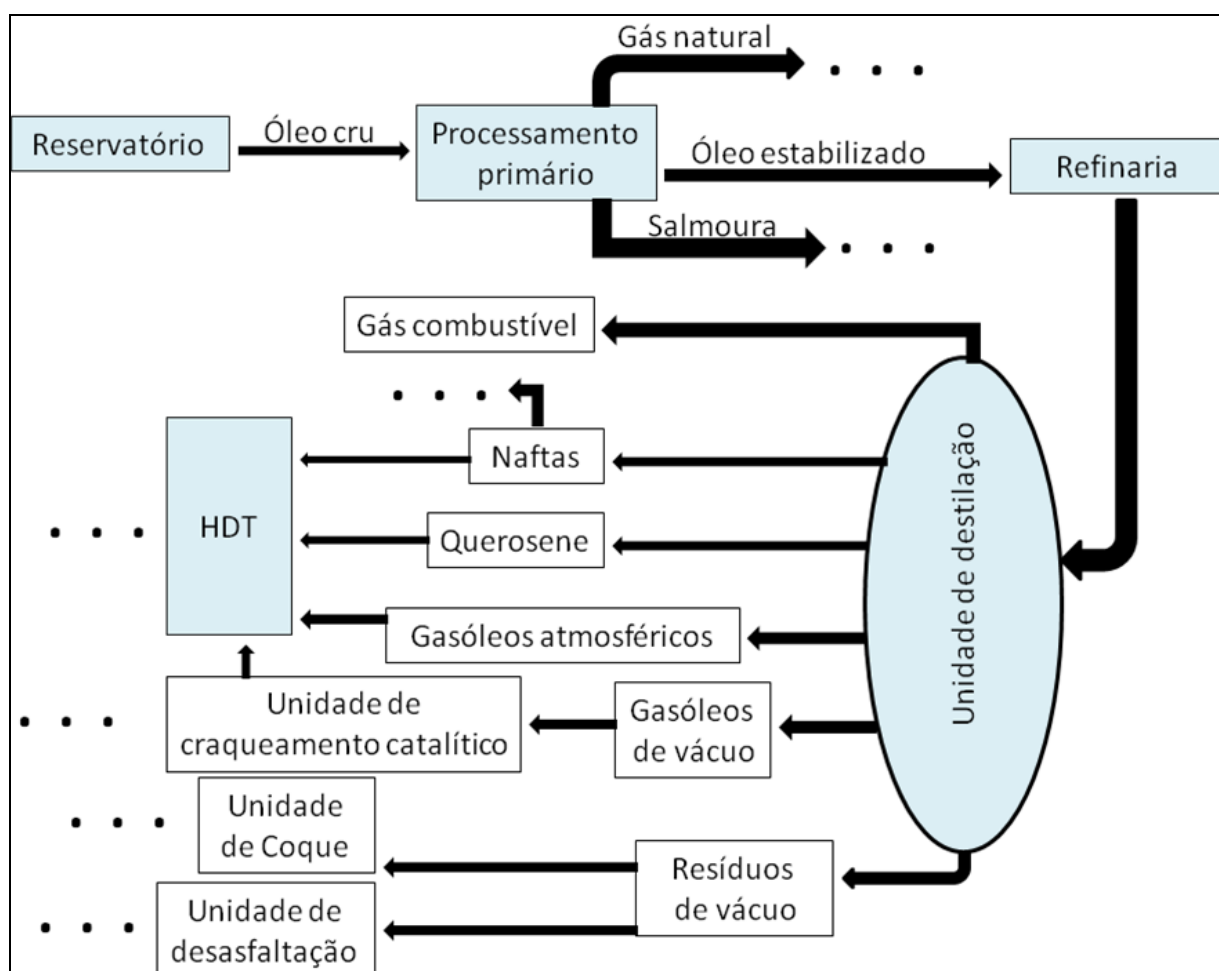
**Figura 1** – Efeito do uso de catalisadores na velocidade da reação química. Adaptado de Almeida et al. (ALMEIDA, 2008).

O petróleo ou óleo cru é uma mistura complexa de hidrocarbonetos encontrada em reservatórios naturais juntamente com gases, água e compostos inorgânicos. Além dessa mistura de hidrocarbonetos, o óleo cru também contém, em proporções bem menores, outras substâncias ricas em heteroátomos (N, S e O) e elementos metálicos tóxicos (V, Ni, Fe, etc.), conhecidos como contaminantes. Dentre estes, os contaminantes que contém enxofre (sulfurados) têm importância especial, já que aparecem em vários tipos de petróleo e normalmente em proporções muito maiores que os demais. Além disso, os sulfurados causam problemas no transporte, manuseio e uso dos derivados em que estão presentes. Entre esses problemas estão a corrosão química nas tubulações de transporte de fluidos, a redução da eficiência dos catalisadores nas refinarias e a poluição ambiental. Para eliminar tais contaminantes e gerar produtos mais puros, o óleo passa pelas etapas de separação, conversão e tratamento, caracterizando o que se chama de refino do petróleo (ANTUNES, 2007).

Um processo fundamental em qualquer refinaria de petróleo é a destilação, que se divide em destilação atmosférica e a vácuo. De forma geral, a destilação é o primeiro processo do refino e o único que tem como entrada o petróleo. Dependendo do tipo de petróleo, a unidade de destilação gera produtos finais e outros (intermediários) que servirão como cargas

para outras unidades, ou serão misturados com produtos de outros processos em tanque ou em linha. Os produtos da unidade de destilação são frações de hidrocarbonetos e contaminantes diferenciadas por suas faixas de ebulição: gás combustível (C1–C2), gás liquefeito (GLP, C3–C4), nafta (corte de 20 a 220 °C), querosene (corte de 150 a 300 °C), gasóleo atmosférico (corte de 100 a 400 °C), gasóleo de vácuo (corte de 400 a 570 °C) e resíduo de vácuo (corte acima de 570 °C) (ANTUNES, 2007). Após a destilação, determinadas frações são submetidas a processos de hidrotreatamento (HDT). Estes processos são classificados como: hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrogenação (HDN), hidredesoxigenação (HDO), hidrodessaromatização (HDA) e hidredesmetalização (HDM), entre outros.

O esquema da Figura 2 ilustra o tratamento do petróleo, desde a extração passando por diversas unidades até chegar aos produtos finais.



**Figura 2** – Esquema geral de refino de petróleo. Adaptado de Antunes (ANTUNES, 2007).

A maior parte da gasolina automotiva é extraída da fração das naftas, a qual geralmente é caracterizada por conter essencialmente hidrocarbonetos leves e baixos teores de

contaminantes (ANTUNES, 2007). Entretanto, para suprir as necessidades do mercado consumidor o volume da produção de gasolina deve ser aumentado. Para isso utilizam-se cargas provenientes da unidade de craqueamento catalítico, que é um processo que consiste em quebrar frações mais pesadas e convertê-las em frações mais leves gerando novos produtos de maior valor agregado. As cargas que saem das unidades de craqueamento catalítico são chamadas de frações de craqueamento catalítico (FCC).

Com a finalidade de melhorar a qualidade do ar atmosférico, governos de vários países têm anunciado novas regras para reduzir os níveis de enxofre, nitrogênio e elementos metálicos (particularmente níquel e vanádio), os quais estão presentes em altos teores nos combustíveis utilizados em transporte. Portanto, é necessário que as refinarias diminuam as concentrações de contaminantes em frações de petróleo, especialmente gasolina e destilados médios (TREJO, 2008). A gasolina proveniente do craqueamento catalítico (FCC) representa entre 30 e 40 % de toda a gasolina automotiva utilizada. Entretanto, a gasolina de FCC é a que mais contribui para o teor total de enxofre na gasolina (entre 85 e 95 %) (BRUNET, 2005).

O hidrotratamento catalítico é o método mais utilizado nas refinarias para produção de combustíveis limpos. O termo hidrotratamento é dado a uma gama de processos de hidrogenação catalítica, os quais englobam saturação de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, remoção de heteroátomos (como nitrogênio, oxigênio e enxofre) e, ainda, metais presentes na matéria prima a ser processada (VALVERDE JÚNIOR, 2008). O hidrotratamento é empregado tanto no processamento de cargas brutas de petróleo quanto para melhorar a qualidade dos produtos finais, dentre os quais os mais importantes economicamente são os combustíveis automotivos e industriais. Além disso, desempenham um papel fundamental em correntes pré-tratadas para outros processos de refinaria, tais como reforma catalítica e craqueamento catalítico em leito fluidizado.

O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos para o hidrotratamento de gasolina visando remoção de compostos de enxofre e preservando olefinas é altamente desejado (DELAROSA, 2004). Devido à importância do hidrotratamento para a indústria de petróleo, o processo precisa ser versátil para aceitar cargas dos mais variados tipos e qualidades e ser eficiente a ponto de que os produtos finais atendam às especificações ambientais cada vez mais rigorosas. Dentre os processos de hidrotratamento, uma das principais linhas de estudo envolve a tentativa de se obter catalisadores de hidrodessulfurização (retirada de enxofre do petróleo) mais eficientes. Isto ocorre porque a demanda por combustíveis utilizados em transporte tem aumentado a cada ano. A presença de compostos sulfurados em frações de



petróleo é extremamente indesejável, devido à ação corrosiva e à poluição atmosférica promovida por gases gerados durante a combustão, tais como SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>. Com isso, um rigoroso controle destes poluentes emitidos por automóveis tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados em combustíveis, sobretudo gasolina e diesel (SCHERER, 2009).

No Brasil, a partir de 2012, iniciou-se a comercialização de diesel S50 e S10 (com teores de enxofre máximo de 50 e 10 mg/kg, respectivamente). Isto significa um avanço na redução da emissão de enxofre na atmosfera, visto que em grande parte do país ainda são comercializados óleos com teores de enxofre de 500 e até 1800 mg/kg (ANP, 2009). Todavia, alguns países europeus já adotaram, desde 2003, especificações para utilização de diesel com teores abaixo de 10 mg/kg (STANISLAUS, 2010). Em relação à gasolina, combustível automotivo mais utilizado no Brasil, a redução no conteúdo de enxofre também deve ocorrer e, segundo resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o teor máximo permitido será de 50 mg/kg a partir do ano de 2014 (ANP, 2009). Tendo em vista a exigência da sociedade por legislações ambientais mais severas no Brasil, é preciso investir bastante na área de abastecimento, com a construção de novas unidades para hidrotratamento.

A entrada das novas especificações dos combustíveis e o refino de petróleo nacional cada vez mais pesados (ANP, 2000) implica em investimentos nas áreas de tecnologia e P&D (DAUZACKER, 2003). A gasolina vendida no Brasil tem uma contribuição significativa da fração de nafta de craqueamento catalítico e, portanto, é a maior fonte de enxofre destas gasolinas. A remoção destes compostos de enxofre pode ser alcançada de diferentes maneiras: através do hidrotratamento da carga das unidades de FCC, removendo os compostos na própria unidade ou ainda por hidrotratamento seletivo após a unidade. A questão chave é a remoção dos compostos de enxofre e a preservação dos compostos responsáveis pela octanagem da gasolina, neste caso as olefinas. Para tanto, é necessário uma etapa de hidrodessulfurização (HDS). Tal processo visa remover seletivamente os compostos sulfurados e, no caso da gasolina, manter intactos os compostos olefínicos responsáveis por sua octanagem. A octanagem ou índice de octanos da gasolina é uma escala utilizada para medir sua tendência à detonação. Nessa escala, atribui-se ao isooctano (2,2,4-trimetilpentano), que detona apenas a compressões elevadas, o índice 100; ao n-heptano, que detona a compressão muito baixa, foi atribuído o índice zero. O índice de octano de uma gasolina é a porcentagem de isooctano e n-heptano, que tem as mesmas características de detonação que a

gasolina. Assim, uma gasolina com índice de octano 80 possui as mesmas características de detonação que uma mistura de 80 % de isooctano e 20 % de n-heptano. Quanto maior a octanagem, maior é a compressão que a mistura gasolina-ar suporta no motor, sem detonação prematura; portanto, melhor é a qualidade da gasolina.


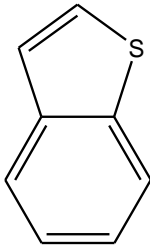
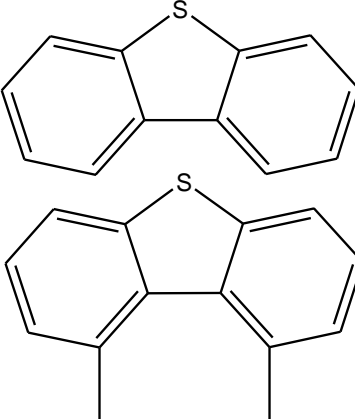
## **1.1 – CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE HDS**

As condições usadas nos processos de HDS, tais como alta pressão, alta temperatura e elevado consumo de hidrogênio, tornam o processo financeiramente dispendioso. O principal problema técnico para HDS de gasolina proveniente de FCC é a remoção profunda de enxofre (ZHAO, 2003). Em contrapartida, vários métodos alternativos como adsorção, alquilação e oxidação, têm sido desenvolvidos nos últimos anos, entretanto a HDS ainda é o processo mais eficiente.

Os principais compostos sulfurados presentes na gasolina de FCC são tiofenos e benzotiofenos (Tabela 1), que são relativamente fáceis de remover utilizando-se catalisadores convencionais de HDS. Todavia, a hidrodessulfurização com esses catalisadores é acompanhada pela hidrogenação de olefinas, as quais estão abundantemente presentes na gasolina de FCC (25 a 50 %). Para preservar as olefinas é necessário melhorar a seletividade dos catalisadores. Uma das alternativas para alcançar esse objetivo é desenvolver catalisadores com capacidade de realizar HDS profunda, mas com baixa perda de olefinas.

O desempenho do processo de HDS, em termos de atividade e seletividade, depende de propriedades específicas do catalisador usado (concentração das espécies ativas, propriedades do suporte, rota de síntese), das condições de reação (protocolo de sulfetação, temperatura, pressão parcial de hidrogênio), da natureza e concentração dos compostos de enxofre presentes na carga e do design e eficiência do reator (BABICH, 2003).

**Tabela 1** – Principais sulfurados encontrados no petróleo.

Tióis (mercaptanas), sulfetos e dissulfetos	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos			

A reatividade dos sulfurados mais comumente encontrados nas correntes de nafta de FCC é a seguinte: Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno. A reação mais simples e que serve de modelo é a do tiofeno e o mecanismo está representado no esquema 1 (SCHMAL, 2011).



Onde:

$T = C_4H_4S$

$B = \text{Butadieno}$

$\theta = \text{sítio 1}$

$* = \text{sítio 2}$

Os catalisadores mais usados para esse fim são constituídos de sulfetos de cobalto-molibdênio (Co-Mo-S), níquel-molibdênio (Ni-Mo-S) ou níquel-tungstênio (Ni-W-S) suportados em óxidos como a alumina ( $Al_2O_3$ ) (RAYBAUD, 2000). O preparo desses materiais na maioria das vezes se dá sob a forma de óxidos suportados e, geralmente, a forma sulfetada (forma ativa do catalisador) é obtida através de um processo de sulfetação *in situ* (dentro do próprio reator) (BREYSSE, 2008). Apesar de a fase ativa do catalisador ser o sulfeto, a forma óxido precursora (neste caso um óxido misto de Mo ou W e Co ou Ni)

também é de extrema importância, ao passo que suas características estruturais e sua dispersão sobre o suporte influenciarão na atividade catalítica.

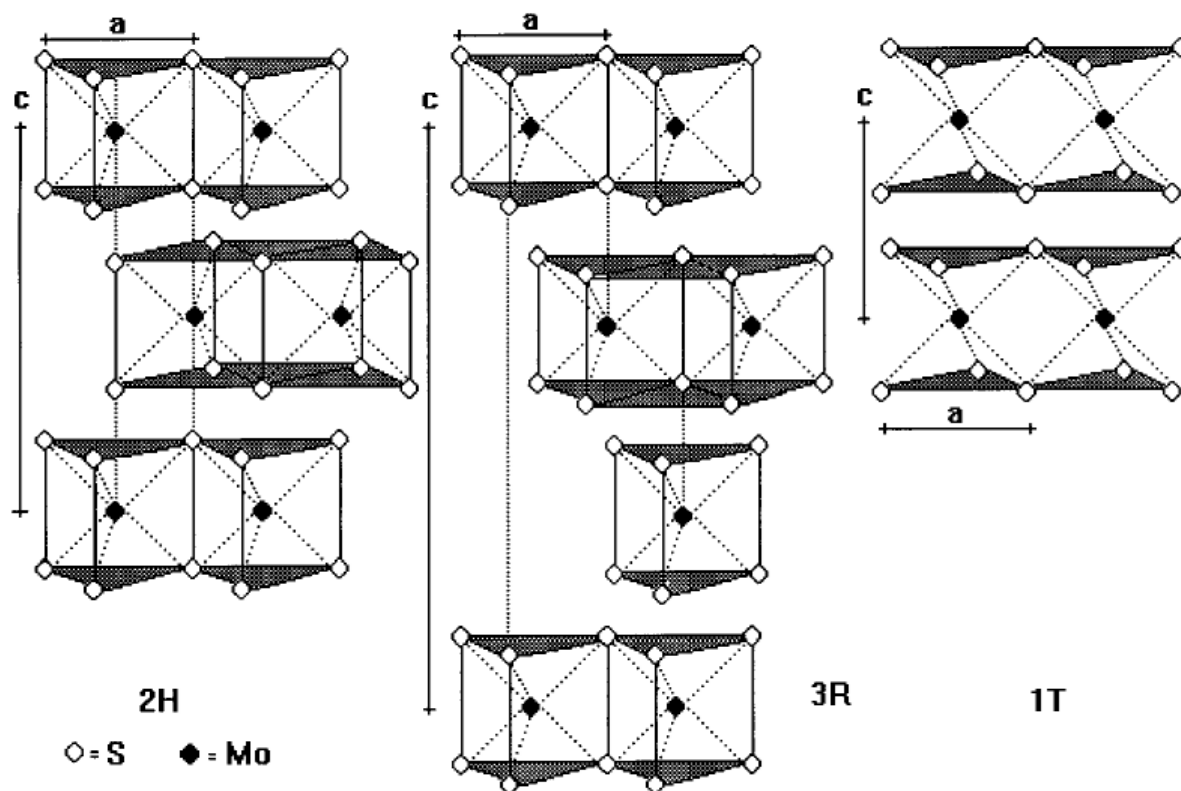
## **1.2 – CATALISADORES DE HDS**

Dentre os elementos de transição, o molibdênio apresenta uma grande variedade de estados de oxidação possíveis, além da capacidade de formar compostos de considerável diversidade estereoquímica. A possibilidade de formar variados tipos de estruturas, nas formas de óxidos, molibdatos e polimolibdatos, nas quais pode admitir variados modos de coordenação, faz com que diversos compostos à base de molibdênio sejam usados em catálise. A química desse elemento encontra-se entre as mais complexas. Particularmente, os molibdatos de cobalto e de níquel, que são precursores da fase ativa de catalisadores de HDS, existem em duas fases cristalinas ( $\alpha$  e  $\beta$ ). A fase  $\alpha$  possui os átomos de molibdênio em coordenação octaédrica e na fase  $\beta$  eles assumem coordenação tetraédrica. Em ambos os casos as estruturas são monoclinicas com simetria  $C2/m$  e os átomos de cobalto encontram-se em geometria octaédrica. Esses molibdatos possuem estruturas complexas que dependem de seus precursores e da forma como foram preparados (FONSECA, 2011).

Embora os Co-Mo-S e Ni-Mo-S sejam utilizados há décadas na indústria, a estrutura cristalina dos molibdatos hidratados de cobalto e níquel só foram resolvidas recentemente (DING, 2008; EDA, 2010). Utilizando o Método de Rietveld (RIETVELD, 1969) os autores refinaram as estruturas e propuseram a fórmula  $MMoO_4 \cdot 3/4H_2O$ , onde M pode ser Co ou Ni. Entretanto, esta é apenas uma das etapas na busca pelo entendimento de todo o processo. Além de conhecer a estrutura precursora da fase ativa é necessário entender como esta estrutura interage com o suporte, como a sulfetação influencia no desempenho do catalisador e qual o papel de cada componente do sistema durante a reação catalítica.

Tentando responder a algumas dessas perguntas, pesquisadores têm se dedicado a investigar os possíveis mecanismos das reações de HDS. Entretanto, a estrutura e localização dos sítios onde ocorrem as diferentes reações na superfície dos catalisadores mais usados ainda é motivo de amplo debate (CHIANELLI, 2009). A descoberta chave para esse entendimento foi a identificação das estruturas denominadas Co-Mo-S, que foram observadas primeiramente pelo grupo Haldor Topsøe por meio de espectroscopia Mössbauer (TOPSØE, 1981). As estruturas apresentam átomos de cobalto, molibdênio e enxofre, sendo que os

átomos de cobalto estão localizados em sítios entre camadas de enxofre nas bordas das lamelas de  $\text{MoS}_2$  formando uma estrutura semelhante à do  $\text{MoS}_2$ . O dissulfeto de molibdênio é um material lamelar que possui três fases polimórficas (2H, 3R e 1T). A fase mais comum (2H) ocorre na natureza e é chamada de molibdenita. Nas fases 2H e 3R os átomos de molibdênio estão ligados covalentemente a átomos de enxofre numa geometria trigonal prismática regular (Figura 3). Os prismas trigonais estão ligados entre si pelas arestas, formando lamelas que estão conectadas por forças fracas do tipo Van der Waals e podem se ordenar de maneira diferente originando os dois politipos. Na fase 1T a forma ondulada se deve à distorção da esfera de coordenação octaédrica do centro metálico (WYPYCH, 2002).

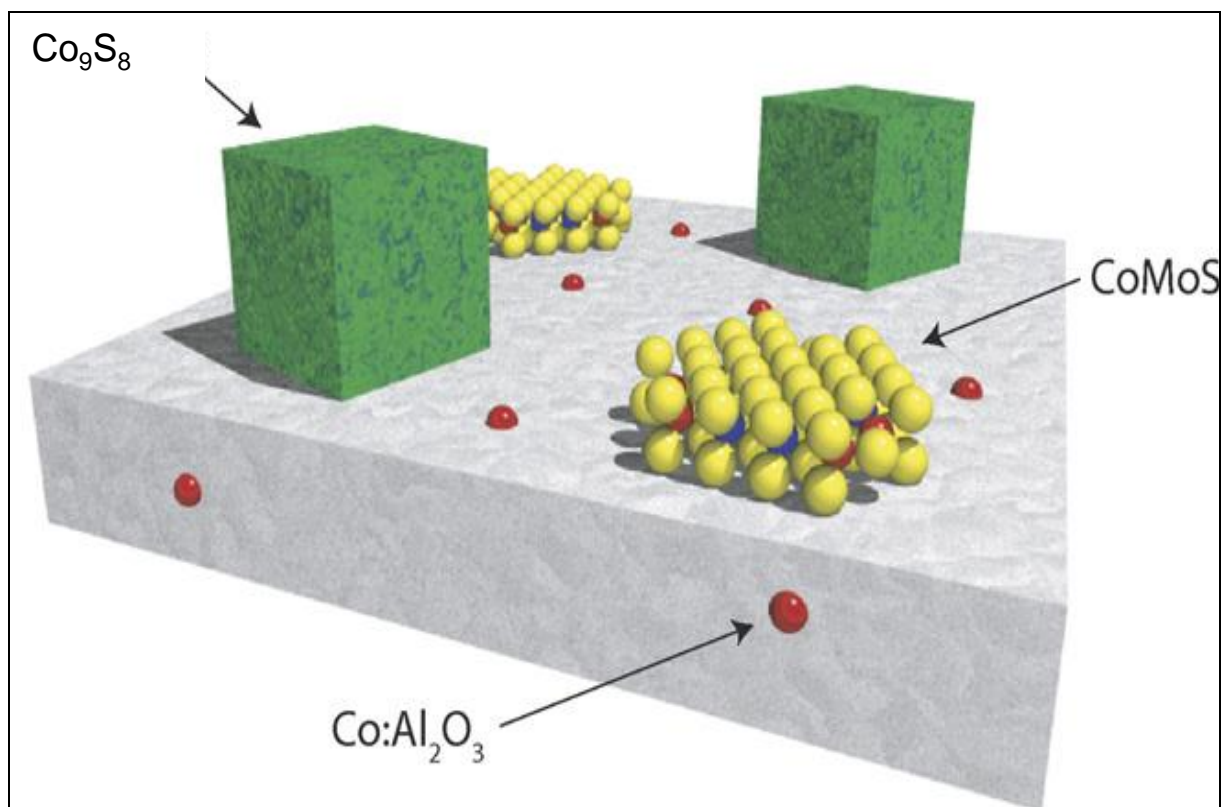


**Figura 3** – Representação esquemática das estruturas das fases 2H, 3R e 1T do dissulfeto de molibdênio.

Na estrutura do  $\text{MoS}_2$ , se todos os cátions de  $\text{Mo}^{4+}$  tiverem sua esfera de coordenação completa, haverá um excesso de carga negativa. Assim, íons  $\text{S}^{2-}$  são removidos criando vacâncias aniônicas para manter a eletroneutralidade do sólido. Outra forma de se obter a eletroneutralidade é a adição de íons de metais da primeira série de transição, como cobalto

ou níquel. Os resultados obtidos pelo grupo Haldor Topsøe sugeriram que as estruturas Co-Mo-S são as responsáveis por promover a atividade catalítica.

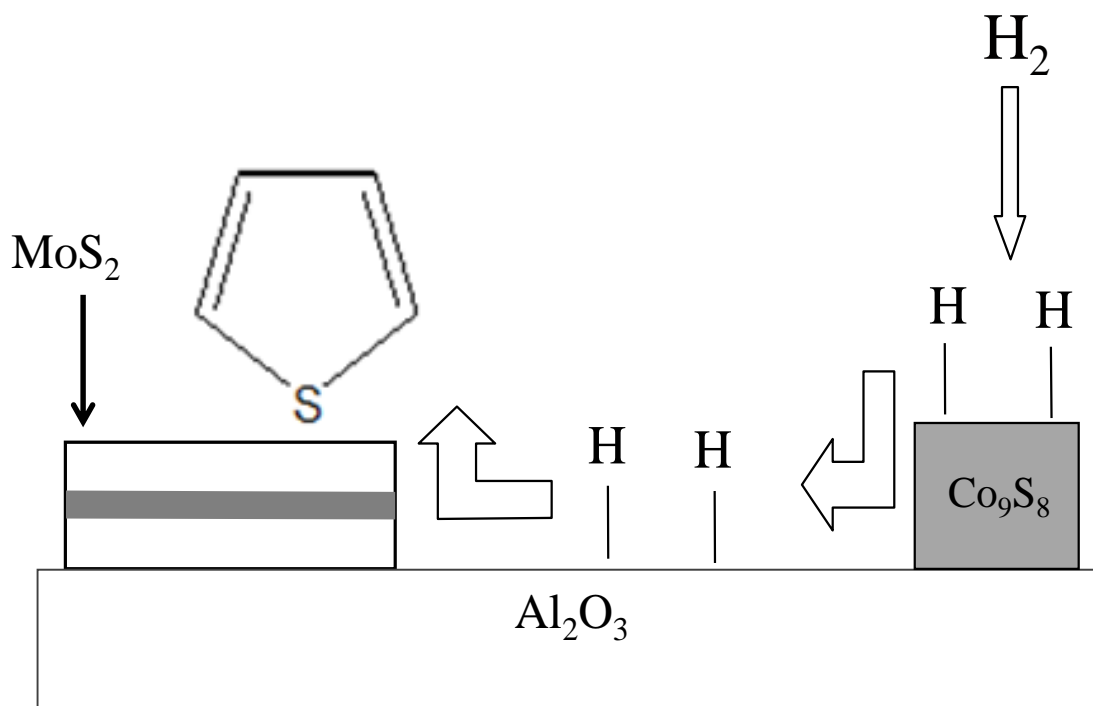
Após o trabalho de Topsøe e colaboradores, boas evidências experimentais concordaram que o sulfeto Co-Mo-S é constituído de cristalitos de  $\text{MoS}_2$ , em cujas bordas estão localizados íons  $\text{Co}^{2+}$  (Figura 4).



**Figura 4** – Esquema geral da estrutura de um típico catalisador de HDS. Adaptado de Lauritsen et al (LAURITSEN, 2007).

Apesar de o modelo proposto por Topsøe ser o mais aceito para catalisadores suportados, outra importante explicação para atividade dos sulfetos foi proposta por Delmon e colaboradores, chamado modelo de sinergia de contato ou de controle remoto (DELMON, 1979). Este modelo atribuiu a atividade dos sulfetos à sinergia existente entre a fase sulfetada do cobalto ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) ou do níquel ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) e a do molibdênio, sem o requisito de interação direta entre o níquel ou cobalto com o molibdênio. A primeira fase sulfetada contendo níquel ou cobalto ativaria o hidrogênio que migraria por efeito de derramamento (*spillover*) pela sua superfície até o sulfeto de molibdênio (Figura 5). Este efeito manteria o molibdênio coordenativamente insaturado (sítios CUS) e facilitaria a formação de grupos S-H. Portanto, somente se requereria um contato íntimo entre ambas as fases. Uma revisão recente desse

modelo foi feita num trabalho do grupo de Gil-Llambías (VILLARROEL, 2008) e sugere que o modelo de Delmon seria válido para catalisadores mássicos.

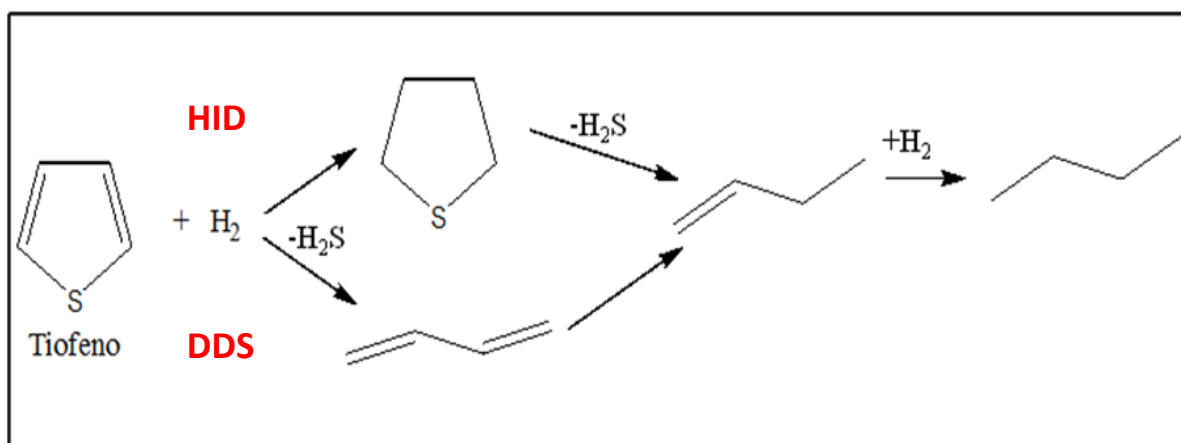


**Figura 5** – Modelo de sinergia de contato. Adaptado de Fujimoto et al. (FUJIMOTO, 1983).

Sabe-se que ao menos duas rotas de reação são possíveis quando se trata de HDS. Em uma delas ocorre dessulfurização direta do organossulfurado (DDS). Na outra rota, primeiramente o material sofre hidrogenação (HID) deixando enfraquecidas as ligações C–S que posteriormente sofrem hidrogenólise (Figura 6). Segundo as propostas iniciais de Lipsch e Schuit (LIPSCH, 1969a; LIPSCH, 1969b) os sítios ativos são vacâncias de enxofre na estrutura do sulfeto. De acordo com essa teoria as duas rotas são possíveis e o  $\text{H}_2\text{S}$  formado durante a reação compete com os reagentes pelos sítios ativos. Assim, essa competição seria a origem da inibição causada pelo  $\text{H}_2\text{S}$  na rota DDS.

Para inovar no processo de HDS é necessário entender as naturezas das fases ativas nos catalisadores, além de como diferentes moléculas podem interagir com as superfícies dessas estruturas. Essa visão não pode ser limitada às moléculas que reagem, uma vez que outras moléculas presentes na carga podem interagir com os sítios sem sofrer reação. Isto é muito importante, visto que tais moléculas podem dar origem a fortes efeitos de inibição. Dois tipos de sítios ativos são conhecidos e podem ser distinguidos pela localização nas lamelas: os

sítios chamados de “*rim*” (ou aro) situam-se nas extremidades superior e inferior das lamelas e são capazes de hidrogenar e também quebrar as ligações C–S. Os sítios “*edge*” (ou sítios de borda) são localizados nas camadas interiores e aptos somente a quebrar ligações C–S (LIANG, 1982). Recentemente, usando microscopia de tunelamento (STM), pesquisadores do grupo Haldor Topsøe propuseram uma nova interpretação sobre os sítios catalíticos, baseados na observação de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>. Os experimentos mostraram que sítios com caráter metálico estão em locais imediatamente adjacentes às bordas do MoS<sub>2</sub>. Esses sítios foram denominados de “*brim*” (TOPSØE, 2007). Entretanto, sua presença apenas nas extremidades das lamelas leva a uma relação estrutura-função similar à observada a partir do modelo *rim-edge*.



**Figura 6** – Rotas DDS e HID propostas para HDS de tiofeno. Adaptado de Babich e Moulijn (BABICH, 2003).

Muitos trabalhos tentam explicar os mecanismos envolvidos nas rotas DDS e HID, porém são escassas as informações diretas sobre as etapas envolvidas em ambos os processos. Estudos com a técnica de STM forneceram informações de como essas reações podem ocorrer (LAURITSEN, 2004). Concluiu-se que os sítios *brim*, devido ao seu caráter metálico, podem ligar-se ao átomo de enxofre de organossulfurados. Além disso, quando hidrogênio está presente em sítios *edge* vizinhos, na forma de grupos S–H, pode haver reações de transferência de hidrogênio. Observou-se ainda que nos sítios *brim* as moléculas de tiofeno podem sofrer HDS tanto pela rota HID como pela DDS.

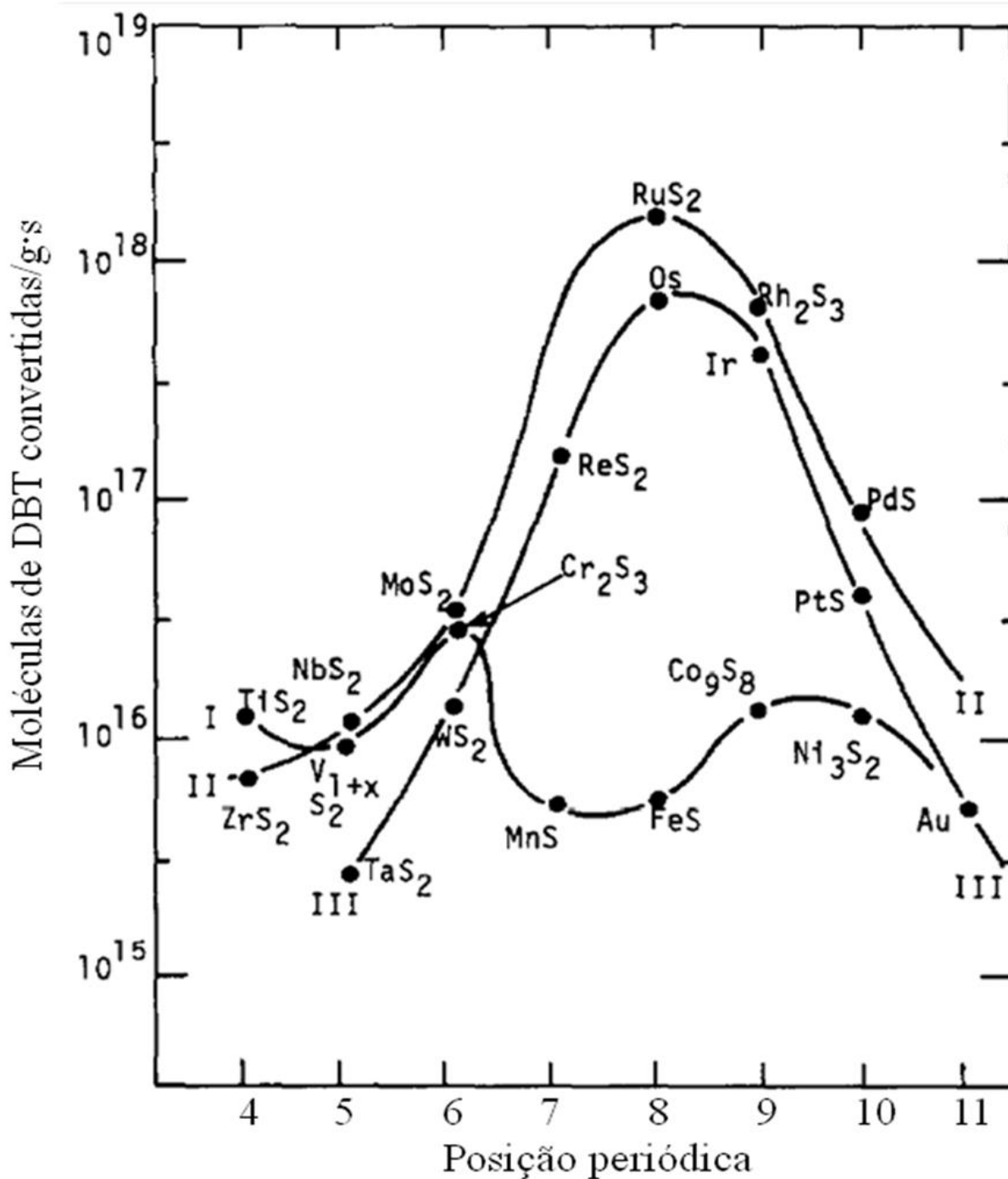
Um fator importante na descoberta dos sítios *brim* é que estes são considerados bastante abertos, permitindo a adsorção de moléculas refratárias (estericamente impedidas), as quais devem ser removidas quando o objetivo é obter combustíveis altamente limpos. Os



sítios *brim* também têm a vantagem de não serem envenenados por H<sub>2</sub>S. Sendo assim, é possível entender como as reações HID não são inibidas por H<sub>2</sub>S. Todavia, os sítios *brim* promovem forte interação com moléculas básicas contendo nitrogênio que, por sua vez, inibem a rota HID (TOPSØE, 2007). Para desenvolvimento de catalisadores mais eficientes é preciso aperfeiçoar as propriedades dos sítios ativos e entender melhor a estrutura do catalisador como um todo, seja ele suportado ou não.

Somente um modelo considera a influência das interações com o suporte para sistemas catalíticos contendo promotores. Trabalhos do grupo Haldor Topsøe propuseram que podem existir duas fases para catalisadores de MoS<sub>2</sub> promovidos por cobalto (TOPSØE, 1986). A fase tipo I interage fortemente com o suporte e é pouco ativa em HDS de tiofeno e a fase tipo II é muito ativa e interage pouco ou nada com o suporte, pois se situa nas bordas das lamelas de enxofre. Quando o suporte é alumina a fase tipo I seria particularmente favorecida devido à formação de ligações Mo–O–Al, que dificultam a sulfetação. A fase tipo II seria mais fácil de sulfetar e interagiria pouco com suportes como carbono e sílica (BERHAULT, 2008). Entretanto, durante a reação de HDS, a dispersão dos cristalitos do sulfeto diminui, resultando numa diminuição total de ambos os sítios. Além disso, a segregação do cobalto das bordas, devido a fatores como a alta temperatura, aumenta formando Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, que é uma fase inativa. A maior atividade da fase tipo II foi observada na HDS do tiofeno. Por outro lado, Reinhoudt e colaboradores (REINHOUDT, 2001) observaram efeito oposto na HDS de dibenzotiofeno (DBT). Essa discrepância estabelece diferenças no mecanismo de HDS para tiofeno e DBT. Apesar do fato de que pesquisas tenham sido feitas de forma intensa sobre ambos os tipos de Co-Mo-S, este modelo ainda é deficiente para se distinguir entre uma fase tipo I e uma do tipo II.

Apesar de a fase ativa dos catalisadores comerciais de HDS ser constituída de sulfetos mistos (Co-Mo-S), outros sulfetos apresentam atividade alta para esse tipo de reação. O trabalho de Pecoraro e Chianelli (PECORARO, 1981) mostrou que a atividade máxima para HDS de DBT a 400 °C é obtida para a seguinte ordem de sulfetos de metais da segunda série de transição: RuS<sub>2</sub> > Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub> > PdS > MoS<sub>2</sub> > NbS<sub>2</sub> > ZrS (Figura 7).



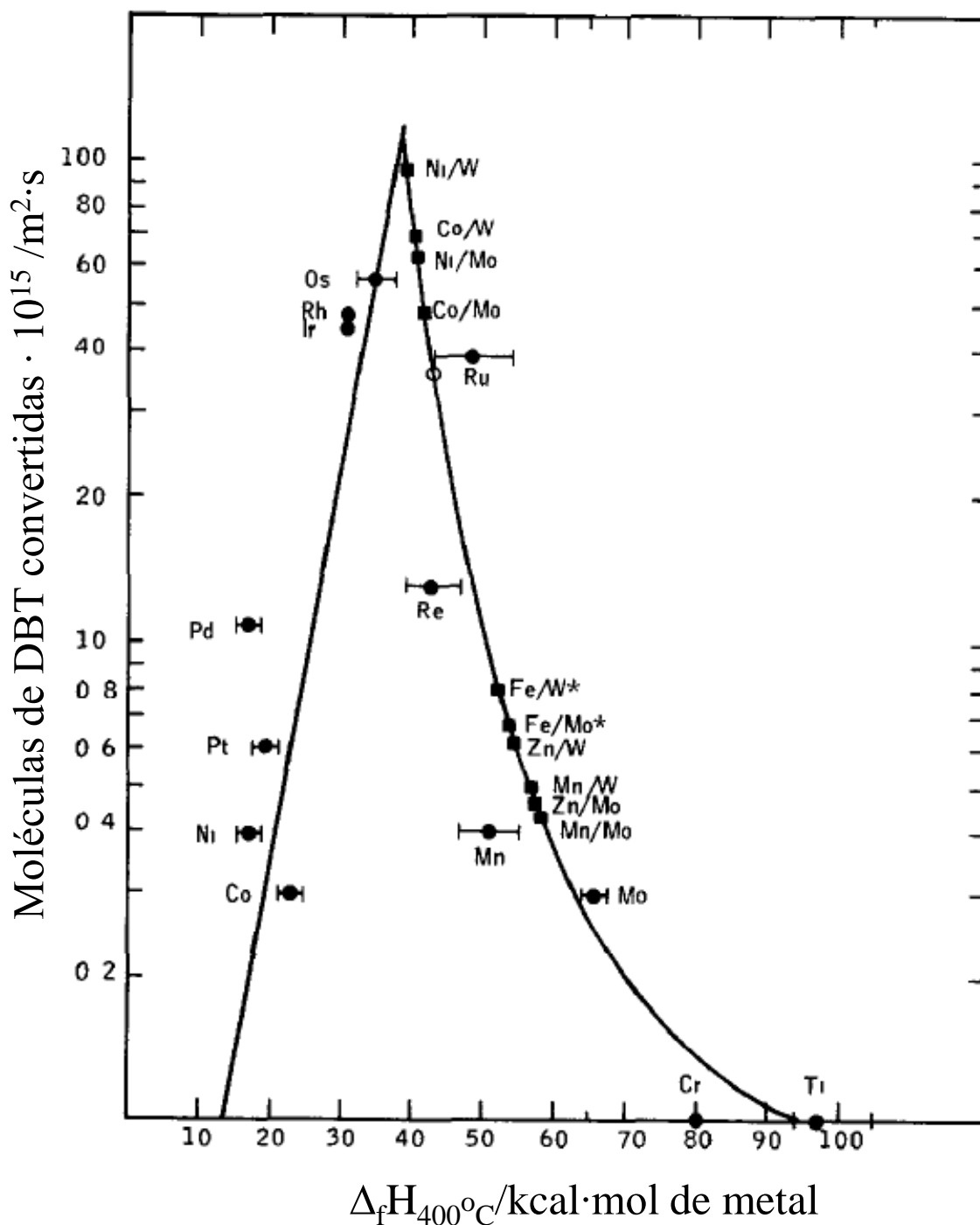
**Figura 7** – Variação da atividade por grama de catalisador com a periodicidade. Adaptado de Pecoraro e Chianelli (PECORARO, 1981).

Para a terceira série de transição a ordem de atividade é a seguinte:  $Os^0 + S > Ir^0 + S > ReS_2 > PtS > WS_2 > TaS_2$ . Os sulfetos de metais da primeira série de transição são muito menos ativos que os da segunda e terceira séries. Nesse caso, os sulfetos de cromo ( $Cr_2S_3$ ), de cobalto ( $Co_9S_8$ ) e de níquel ( $Ni_3S_2$ ) representam dois máximos na curva.

Em um trabalho posterior, Chianelli (CHIANELLI, 1984) propôs um modelo de sinergia entre sulfetos da primeira série de transição e sulfetos de metais do grupo 6 da tabela periódica para explicar a atividade de sulfetos tais como Co-Mo-S e Ni-Mo-S. Como visto anteriormente, para os sulfetos de elementos da segunda série de transição a atividade máxima ocorre para o  $\text{RuS}_2$  ( $\Delta_f H_{400}^\circ \text{C} = 49,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e para a terceira série o mais ativo é sulfeto de ósmio ( $\Delta_f H_{400}^\circ \text{C} = 35,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Sendo assim, os catalisadores mais ativos têm entalpia de formação entre 30 e 50  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Estes valores de  $\Delta_f H_{400}^\circ \text{C}$  estão diretamente relacionados à entalpia de adsorção ( $\Delta_{\text{ads}} H_{400}^\circ \text{C}$ ) de enxofre na superfície desses metais e ambos estão relacionados à atividade desses sulfetos em reações de HDS. Em determinadas condições catalíticas esses fatores correlacionam-se à facilidade ou não de se formarem vacâncias de enxofre na superfície dos catalisadores. Esta correlação reflete a necessidade de uma força ideal da ligação metal-enxofre para que se obtenha atividade catalítica máxima. Numa curva de atividade catalítica versus  $\Delta_f H_{400}^\circ \text{C}$  (Figura 8), os sulfetos à esquerda do máximo possuem forte ligação metal-enxofre, levando à baixa formação de vacâncias aniônicas. Nos sulfetos à direita do máximo a fraca ligação metal-enxofre conduziria a uma baixa ativação do intermediário sulfurado adsorvido. Portanto, os sulfetos que possuem  $\Delta_f H_{400}^\circ \text{C}$  próximo ao valor de 40  $\text{kcal mol}^{-1}$  tendem a serem mais efetivos como catalisadores de HDS, pois têm uma força ideal de interação metal-enxofre (CHIANELLI, 1984).

Quando considerados isoladamente, os sulfetos de metais do grupo 6 (principalmente  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$ ) e da primeira série de transição ( $\text{Co}_9\text{S}_8$  e  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) possuem atividades catalíticas modestas em HDS. Entretanto, os sulfetos mistos, especialmente as fases Co-Mo-S e Ni-Mo-S, possuem atividade comparável à dos sulfetos mais ativos do grupo 8 da tabela periódica. Essa relação sugere um efeito de sinergia entre esses sulfetos.

Como visto anteriormente, o processo de hidrodessulfurização, por utilizar o  $\text{H}_2$ , sofre competição com a hidrogenação (HID) de olefinas. Como os compostos olefínicos são responsáveis pela octanagem da gasolina, a competição HDS/HID se configura como um problema, pois diminui a qualidade do produto. Dessa maneira, é interessante buscar catalisadores mais seletivos e que sejam eficientes em condições mais brandas de reação, visto que em condições severas de temperatura e pressão uma grande quantidade de olefinas torna-se saturada. Além disso, nestas condições a formação de coque aumenta, contribuindo para a desativação do catalisador (BABICH, 2003).



**Figura 8** – Atividades de HDS versus  $\Delta_f H_{400^\circ C}$  para sulfetos de metais de transição (círculos são para sulfetos binários, quadrados são para  $\Delta_f H_{400^\circ C}$  médio de pares de sulfetos binários e o círculo aberto é para Co-Mo-S). Adaptado de Chianelli (CHIANELLI, 1984).

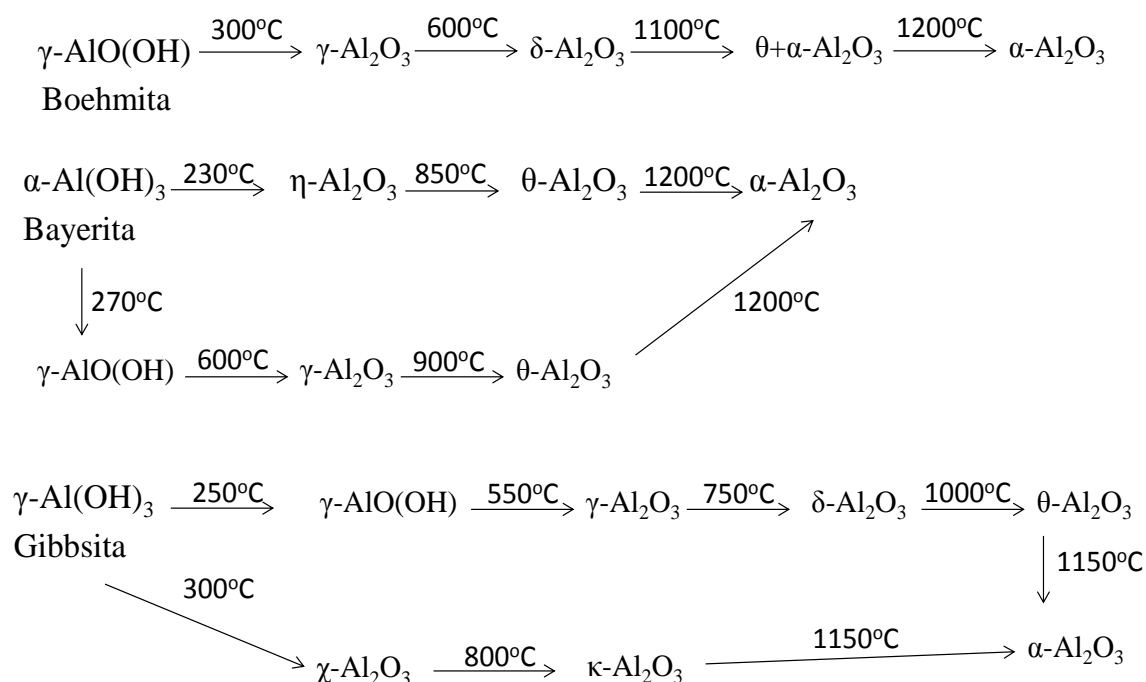
Os catalisadores do tipo Co-Mo-S tem se mostrado com menor atividade hydrogenante que os Ni-Mo-S, portanto, quando o objetivo do HDT é a remoção de enxofre, com consumo mínimo de hidrogênio, a combinação preferida deve ser cobalto/molibdênio. Nesse sentido,

um maior esforço tem sido devotado à pesquisa de suportes que levem nanopartículas desse material a terem uma maior atividade e melhor relação HDS/HID (SONG, 2003).

### **1.3 – ALUMINAS**

Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tradicionalmente referido como alumina, é um material muito importante para a indústria devido as suas várias aplicações tecnológicas. Essas aplicações vão desde óptica, eletrônica e cerâmica até materiais utilizados no campo medicinal. Os diversos polimorfos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são conhecidos como aluminas de transição ( $\beta$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ ) e são tradicionalmente obtidos a partir da calcinação de seus precursores (usualmente hidróxidos ou oxihidróxidos) (WANG, 1999). Os precursores mais comumente usados para a obtenção de aluminas são Gibbsita [ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ], Bayerita [ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ] e Boehmita [ $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ]. O tipo de precursor e as condições de calcinação determinam as características estruturais do polimorfo obtido (CESTEROS, 1999). No entanto, a maior dificuldade na preparação das aluminas de transição está em conseguir determinar a temperatura em que cada fase cristalina pode ser observada separadamente das outras. Isso depende de fatores, tais como a cristalinidade e as impurezas presentes no material de partida, além do tipo de tratamento térmico (ZHOU, 1991). Uma vez obtidas, todas elas são estáveis à temperatura ambiente, porém a sequência de transformação não é reversível com o decréscimo da temperatura. O esquema mostrado na Figura 9 ilustra as fases obtidas a partir dos precursores mais comuns calcinados em ar.

Dentre os principais polimorfos de alumina, a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ou corundum, é a mais estável termodinamicamente. Esta fase cristalina é obtida após a calcinação do hidróxido ou oxihidróxido acima de  $1200^\circ\text{C}$ , podendo variar de acordo com o precursor. Entretanto, grande atenção é dada ao estudo da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido ao seu uso em catálise. Particularmente, na indústria petroquímica a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é usada como catalisador ou suporte para catalisador, porém, devido à sua baixa cristalinidade e conseqüente dificuldade na caracterização estrutural, diversos trabalhos teóricos e experimentais têm sido direcionados ao melhor entendimento de suas propriedades (AHUJA, 2004; DIGNE, 2004; DIGNE, 2006; FERREIRA, 2011; PANASYUK, 2011; SANTOS, 2000; SOHLBERG, 1999; SUN, 2006; WEISER, 1932).

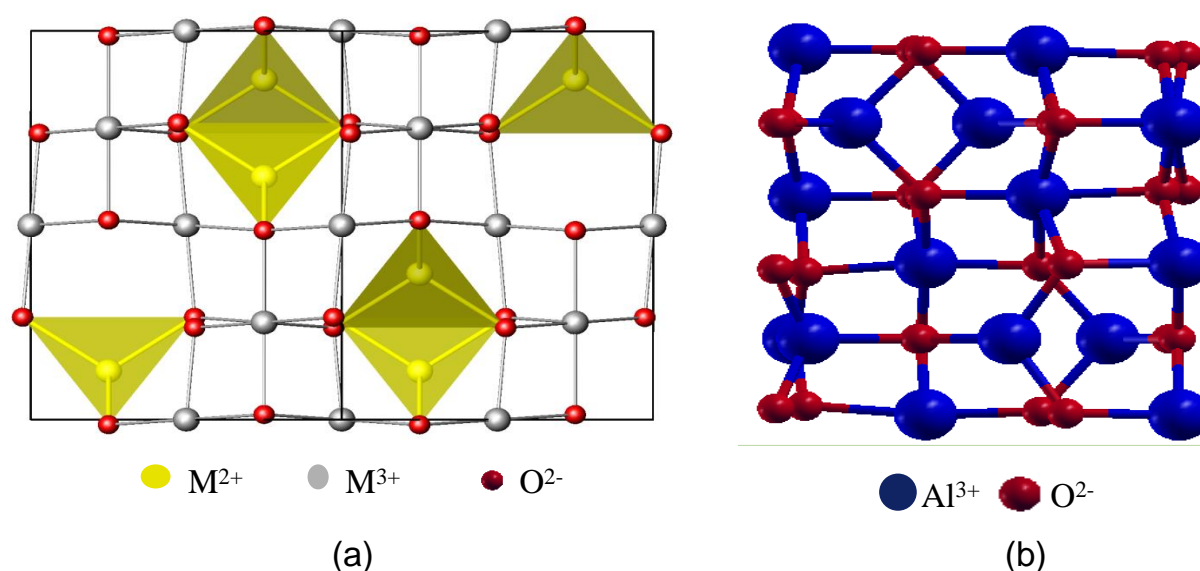


**Figura 9** – Esquema de algumas rotas possíveis para obtenção de aluminas. Adaptado de Cesteros et al. (CESTEROS, 1999).

O suporte mais utilizado nos catalisadores de HDT é a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , embora em alguns casos tenham sido empregados óxidos mistos, zeólitas ou sílica-alumina (STANISLAUS, 2010). Como a atividade e a seletividade das reações de HDT se devem à estrutura e composição da fase sulfeto, o papel da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  neste tipo de reação passa a ser secundário. Entretanto, ela ajuda a diminuir o teor de metal (Mo, Co, Ni, etc.) no catalisador final, estabiliza os precursores dos sulfetos, possibilita seu transporte e armazenamento, facilita a extrusão do catalisador, além de ter um custo relativamente baixo (SILVA, 1998). Em contrapartida, sua principal desvantagem é a forte interação com os componentes ativos do catalisador, formando ligações do tipo Mo–O–Al e podendo gerar fases tipo espinélio que dificultam a sulfetação.

Dentre todas as fases já observadas a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é uma das mais importantes comercialmente, pois possui grande aplicação como suporte ou como catalisador devido especialmente à sua estabilidade térmica, resistência à corrosão, baixa condutividade elétrica e alta área superficial (geralmente acima de  $100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Estudos mostram que quanto maior a área superficial (importante para catálise) menor a cristalinidade do material. Esta baixa cristalinidade impossibilita a determinação estrutural do composto por difração de raios X de policristais (DRX) devido à presença de picos largos e difusos no difratograma experimental.

Apesar de inúmeros estudos relacionados à caracterização estrutural de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ainda há controvérsias sobre qual é o modelo estrutural correto (Figura 10). Tradicionalmente, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é descrita como uma estrutura do tipo espinélio ( $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4$ ), com sistema cristalino cúbico, rede de face centrada e vacâncias em algumas posições catiônicas. Esse sistema cristalino cúbico apresenta simetria  $Fd\bar{3}m$ , com célula unitária contendo 8 cátions  $\text{M}^{2+}$ , 16 cátions  $\text{M}^{3+}$ , e 32 átomos de oxigênio. Neste modelo tipo espinélio,  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  são cátions que ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Há ainda a possibilidade de espinélios invertidos, nos quais os cátions  $\text{M}^{3+}$  ocupam sítios tetraédricos. No caso da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  os cátions  $\text{M}^{2+}$  são substituídos por vacâncias. Entretanto, um estudo teórico sugere que a simetria local desse sistema pode ser mais bem descrita como monoclinica com grupo espacial  $C2/m$  (PINTO, 2004).



**Figura 10** – a) Estrutura tipo espinélio – sistema cristalino cúbico e b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – sistema cristalino monoclinico.

Um estudo feito por Sun e colaboradores (SUN, 2006) compara modelos estruturais do tipo espinélio com modelos não-espinélio através de cálculos DFT e refinamentos Rietveld e conclui que o modelo tipo espinélio descreve melhor a estrutura da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Entretanto, Digne e colaboradores (DIGNE, 2006) questionam os resultados obtidos por Sun e colaboradores e relatam que o modelo com estrutura não-espinélio proposto por Krokidis e colaboradores (KROKIDIS, 2001) descreve corretamente a calcinação da Boehmita e seu processo de desidratação até a obtenção de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , passando pelas fases  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\theta$ . No mais recente estudo teórico a esse respeito, modelos com estruturas tipo espinélio e não-espinélio

foram investigados quanto às suas estabilidades termodinâmicas, além de suas propriedades eletrônicas e vibracionais (FERREIRA, 2011). Através de cálculos *Ab initio* os autores concluíram que o modelo tipo espinélio é mais estável. Enfim, estes e outros trabalhos mostram que a estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e de outras aluminas de transição ainda não é totalmente compreendida pela comunidade científica internacional. Assim, devido à grande importância econômica desse material, especialmente em catálise, é necessário entender a fundo as propriedades do interior ou *bulk* e da superfície, além das interações entre o suporte e os componentes da fase ativa.

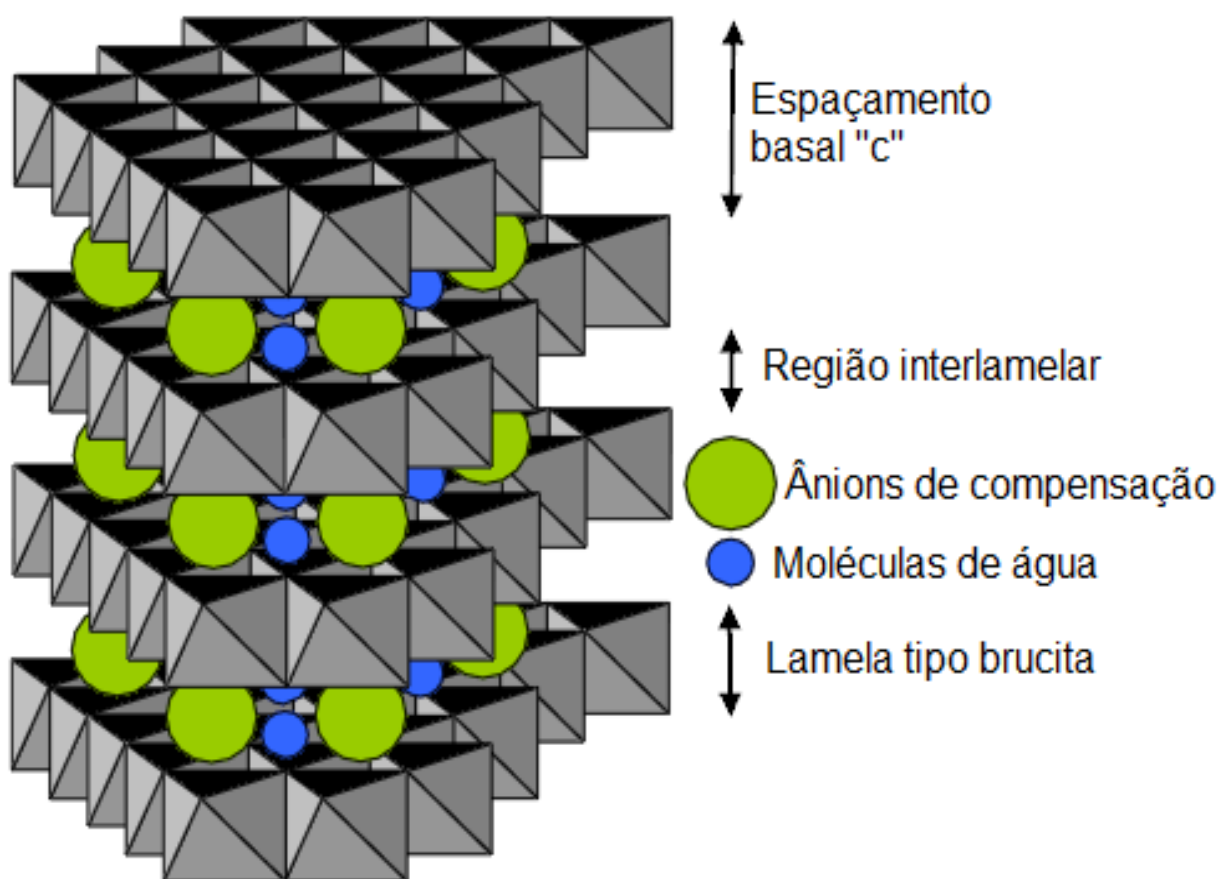
#### 1.4 – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

De forma geral, deseja-se que os sítios ativos estejam bem dispersos na superfície do catalisador. A modificação na atividade catalítica devido ao suporte pode surgir como um resultado da boa dispersão aliada à morfologia do componente ativo. Variando os metais presentes no suporte muda-se seu caráter ácido bem como as propriedades eletrônicas de sua superfície. Sendo assim, o suporte pode influenciar na reatividade possibilitando maior ou menor interação com a fase ativa. Nesse sentido, óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) (Figura 11) têm mostrado grande importância tecnológica na obtenção de novos materiais catalíticos para hidrodessulfurização (ZHAO, 2003). Além de derivados de HDL, outros materiais têm sido testados como suportes para catalisadores de HDS, tais como zeólitas,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Nesse sentido, Zdražil estudou diferentes sistemas contendo Mo, Co-Mo-S ou Ni-Mo-S suportados em MgO (ZDRAŽIL, 2003). O autor concluiu que os catalisadores, tanto na forma óxido como na sulfetada, aparecem altamente dispersos sobre a superfície do suporte. Essa alta dispersão se deve à elevada basicidade do suporte, que acaba favorecendo a interação com a fase ativa. Portanto, materiais com superfícies básicas podem ser uma promissora alternativa para suportes de catalisadores de HDS.

Os hidróxidos duplos lamelares são também conhecidos como argilas aniônicas, devido à possibilidade de intercalação de espécies aniônicas no espaço interlamelar. Essa nomenclatura se refere às características estruturais, onde se destaca a presença de dois tipos de cátions metálicos na lamela destes compostos (CREPALDI, 1998). Outro termo bastante utilizado para designar esses materiais é *compostos do tipo hidrotalcita* (HTC). A hidrotalcita



é uma argila aniônica de ocorrência natural, cujas lamelas possuem estrutura tipo brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ . A fórmula molecular para a hidrotalcita encontrada na natureza é  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , na qual os ânions carbonato encontram-se intercalados entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (DUAN, 2005).



**Figura 11** – Estrutura lamelar de uma hidrotalcita Adaptado de Goh et al. (GOH, 2008).

A possibilidade de variar a identidade e a proporção relativa de cátions di- e trivalentes, bem como a identidade dos íons interlamelares, fornecem uma ampla variedade de materiais que apresentam fórmula geral  $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pertencentes à família dos HDL. Os cátions metálicos  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$ , na estrutura dos HDL, devem ser acomodados no sítio octaédrico formado pelos grupos hidroxilas, e para isso os raios iônicos devem estar em uma faixa coerente. A partir da fórmula geral é possível prever infinitas combinações de cátions que podem formar HDL. Em geral, as fases puras de HDL só são formadas em estequiometrias no intervalo de  $0,20 < x < 0,33$ , ou seja, relações de  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  no intervalo de 2 a 4 (CREPALDI, 1998). Para proporções acima de 0,33 seria necessária a

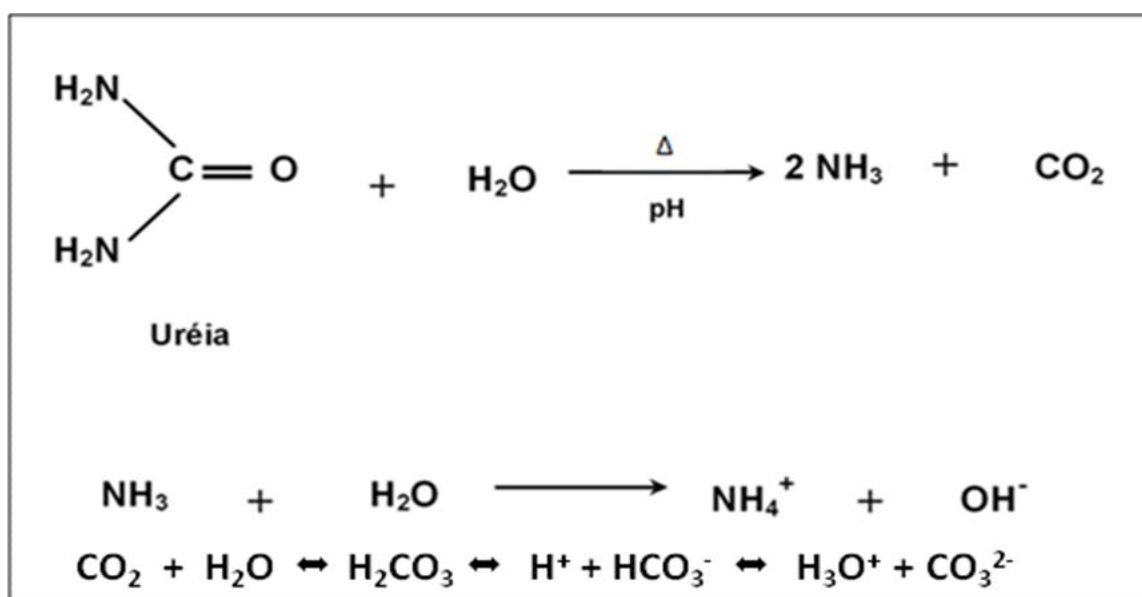
presença de ligações  $M^{3+}-O-M^{3+}$ , no entanto este tipo de ligação é desfavorável devido à repulsão de cargas (DUAN, 2005). Cabe aqui salientar que o valor de  $x$  igual a 0,33 é o ideal para a formação de HDL puro contendo carbonato como ânion interlamelar, porém o trabalho de Arias e colaboradores (ARIAS, 2013) reporta hidrotalcitas, contendo  $Ni^{2+}$  e  $Al^{3+}$  intercaladas com o ânion tereftalato, com valores de  $x$  entre 0,3 e 0,8. Entretanto, foi observado que fases segregadas contendo hidróxido de alumínio se formam principalmente quando o valor de  $x$  é maior ou igual a 0,5.

Na maioria dos casos, a produção de HDL requer um rigoroso controle de temperatura, agitação e pH a fim de se evitar a formação de impurezas tais como hidróxidos simples (RADHA, 2003). No caso das indústrias esses procedimentos podem elevar o preço do produto final. Geralmente a produção de HDL ocorre pelo método de coprecipitação, que consiste em adicionar lentamente uma solução contendo os íons metálicos  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  sobre uma solução contendo os íons hidroxila (geralmente NaOH) e o ânion a ser intercalado (CAVANI, 1991). Usualmente este processo acarreta na formação de compostos com baixa cristalinidade e alta área específica após a calcinação. Porém, mesmo após lavagem exaustiva o material costuma apresentar traços de sódio (devido aos reagentes utilizados). Em determinados processos catalíticos a presença de sódio é indesejável, pois este pode interagir fortemente com os sítios ácidos da superfície do catalisador e contaminá-lo diminuindo sua atividade.

Uma alternativa para obtenção de HDL intercaladas por íons carbonato é a síntese por hidrólise de ureia. Neste método a solução contendo os íons metálicos é misturada a uma solução de ureia e a mistura é mantida a temperaturas em torno de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por várias horas (LIU, 2006). A hidrólise da ureia em meio aquoso gera os íons carbonato e as hidroxilas formadoras das lamelas (Figura 12). O processo ocorre com pH aproximadamente igual a 9 e garante a obtenção de materiais livres de impurezas. Geralmente este método leva à formação de materiais com cristalinidade superior aos materiais gerados por coprecipitação (CHAGAS, 2012).

HDL contendo cobalto têm sido bastante utilizados em processos catalíticos como síntese de Fischer-Tropsch, decomposição de  $N_2O$ , reforma de etanol e outros processos catalíticos industriais importantes. Além disso, também é utilizado na forma de catalisadores suportados. A redutibilidade das espécies de cobalto, que depende do grau de interação metal/suporte, exerce um papel importante na catálise heterogênea, devido à sua habilidade de fornecer óxidos mistos de alta área superficial após o tratamento térmico. Esse tratamento

induz à desidroxilação das camadas e à decomposição dos ânions interlamelares (KLOPROGGE, 1999). A seletividade e a conversão desses catalisadores dependem da concentração de cobalto e do processo a que foram submetidos (FROST, 2008; FROST, 1999). Por estas razões, é reportado um grande número de hidrotalcitas substituídas por metais da primeira série de transição, onde se substitui parcialmente ou completamente o cátion divalente ( $Mg^{2+}$ ). Íons divalentes de metais da primeira série de transição apresentam como característica o fato de possuírem uma grande versatilidade quanto a diferentes geometrias de coordenação (JOHNSON, 2010). Dependendo dos metais utilizados, a calcinação desse tipo de material em temperaturas em torno de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  conduz à formação de óxidos mistos capazes de resistir a altas temperaturas e que geralmente possuem um caráter básico maior que os suportes convencionais ( $Al_2O_3$ ), podendo atribuir características interessantes ao catalisador final.



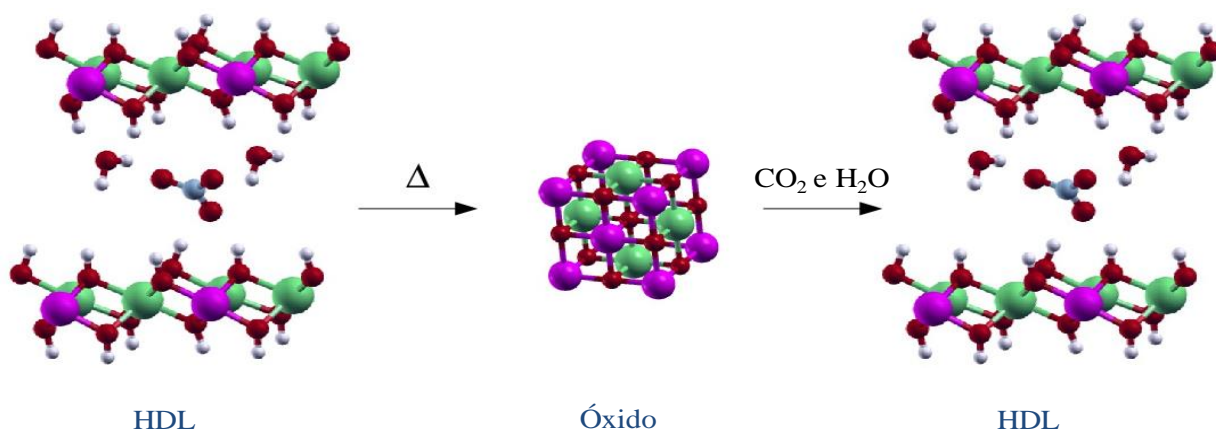
**Figura 12** – Esquema de hidrólise de ureia.

A decomposição térmica dos HDL é fortemente dependente da natureza dos cátions presentes nas lamelas (que podem oxidar-se), da natureza dos ânions interlamelares e também das condições experimentais durante o processo de aquecimento. Um dos sistemas de HDL mais estudados quanto a sua estabilidade térmica é a hidrotalcita e seus similares sintéticos, os sistemas Mg-Al- $CO_3$  (DUAN, 2005). A decomposição térmica desse tipo de material é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda de carbonato do material inicial (COSTA, 2012). A estrutura lamelar

inicial da hidrotalcita forma uma mistura de MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como produto final da decomposição térmica. Os produtos formados apresentam um grande aumento na área superficial e no volume de poros.

Após a calcinação de um HDL de um sistema M<sup>2+</sup>M<sup>3+</sup> os produtos formados são óxidos simples M<sup>2+</sup>O ou óxidos mistos do tipo espinélio M<sup>2+</sup>M<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A variação da distribuição de cátions nas posições M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> provoca algumas mudanças nas propriedades físicas; uma delas é a condutividade elétrica. Em catálise, as propriedades mais interessantes desses óxidos mistos podem ser resumidas como:

- Efeito Memória, que permite a regeneração da estrutura original, em condições brandas de aquecimento, através do contato com uma solução contendo ânions de interesse (Figura 13).
- Elevada área superficial.
- Efeito de sinergia entre os elementos, favorecendo o desenvolvimento de propriedades de interesse em catálise (CAVANI, 1991).



**Figura 13** – Ilustração do efeito memória.

Recentemente compostos do tipo hidrotalcita passaram a ser testados como precursores de catalisadores, com variados cátions di e trivalentes em suas lamelas (TICHIT, 2001). Visando reduzir a perda de olefinas na gasolina de FCC, Zhao e colaboradores usaram catalisadores do tipo Co-Mo-S suportados em óxidos derivados de HDL contendo Mg-Al, Cu-Al ou Zn-Al (ZHAO, 2003). Foi observado que esses catalisadores levam a menores níveis de hidrogenação de olefinas que os catalisadores convencionais suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Portanto, há inúmeras possibilidades de aplicação de óxidos mistos derivados de HDL como suportes para catalisadores de HDS.

## 2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Diversas técnicas são utilizadas na caracterização de sólidos inorgânicos com o objetivo de obter informações estruturais, morfológicas e texturais. Para o estudo envolvendo o *bulk* das amostras, podem ser citadas as espectroscopias no infravermelho e Raman, que estudam o comportamento vibracional das partículas, decorrente da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Não considerando a energia devida aos movimentos translacionais, a energia total de uma molécula será, em primeira aproximação, a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional ( $E_{tot} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}$ ), sendo a eletrônica muito maior que vibracional e esta muito maior que a rotacional. Isto permite que estes níveis de energia possam ser considerados separadamente e cada tipo de espectro pode ser estudado de forma independente. Pela aproximação de Born-Oppenheimer (LEVINE, 2001), considera-se que os núcleos, por terem a massa muito maior, permanecem em repouso em relação ao movimento dos elétrons. Do mesmo modo durante o movimento dos núcleos pode-se considerar uma distribuição média dos elétrons. A interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho ou o espalhamento Raman (SALA, 2008).

Dentre as outras técnicas, como a espectroscopia de absorção de raios X (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) cita-se a EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), que fornece informações estruturais de curto alcance, como o número de coordenação e as distâncias interatômicas ao redor do átomo estudado, permitindo analisar até mesmo materiais amorfos. Entretanto, devido ao baixo custo e às informações relevantes que se pode adquirir a técnica de difração de raios X por policristais (DRX) é a mais utilizada para caracterização do *bulk*. Ao contrário da EXAFS, a DRX é uma técnica que fornece informações estruturais de materiais cristalinos, ou seja, que possuem ordem de longo alcance.

A caracterização físico-química dos catalisadores utilizados em catálise heterogênea é fundamental para poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Após a preparação do catalisador é necessário conhecer sua composição química, podendo-se utilizar os mais variados métodos, como absorção atômica, espectrometria de chama, espectrometria de massa, etc. Conhecida a natureza química, é preciso avaliar as características estruturais, texturais e superficiais do sólido formado. Essas

características serão de grande importância e determinarão as possibilidades de uso do material em um dado processo catalítico.

## 2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS (DRX)

A análise de DRX é um método poderoso na investigação da estrutura dos catalisadores. Quando se incide raios X de comprimento de onda bem determinado sobre um material cristalino, a radiação é espalhada em certas direções, ao passo que com substâncias amorfas a radiação é difundida em todas as direções (WOOLFSON, 1997). Essas direções de espalhamento são determinadas pela lei de Bragg, que é dada por:

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

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos  $hkl$  existentes neste material), apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos  $\theta_{hkl}$ , mais conhecidos como ângulos de Bragg.

No fenômeno da difração dos raios X, os elétrons presentes nos centros espalhadores da radiação (átomos) fornecem um padrão de difração que é característico de cada arranjo cristalino. A intensidade relativa dos pontos de difração depende da natureza e da orientação dos centros espalhadores. A amplitude da onda espalhada por um conjunto de espalhadores é igual à soma das amplitudes de cada espalhador. A expressão para a densidade eletrônica relativa a cada centro espalhador é:

$$F(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) d\mathbf{v} \quad (3)$$

Na Equação 3,  $F(\mathbf{s})$  é denominado fator de estrutura, que se relaciona ao poder de espalhamento de cada átomo presente na estrutura e é função do ângulo de espalhamento  $\theta$  em relação ao feixe incidente e do comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ). O vetor  $\vec{s}$  é o vetor de espalhamento, sendo proporcional a  $2\operatorname{sen}\theta/\lambda$ , e a quantidade  $2\pi \vec{r} \cdot \vec{s}$  é a diferença de fase entre a radiação espalhada e a incidente. O termo  $\rho(r)$  representa a densidade eletrônica, e a integração é feita sobre todo o volume  $v$  do espaço em que  $\rho(r)$  é diferente de zero. O que se

obtem experimentalmente é a intensidade da radiação espalhada que, por sua vez, é diretamente proporcional ao quadrado da amplitude do fator de estrutura ( $I \propto |F|^2$ ).

O resultado de uma medida de difração de raios X de material policristalino é registrado em um difratograma de intensidade (I) versus ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ). Para analisar uma amostra policristalina, deve-se comparar o difratograma observado com um determinado padrão que apresente o mesmo tipo de empacotamento cristalino. Durante a comparação observam-se as posições dos picos e as intensidades relativas entre eles (SANTOS, 2003). Usando a lei de Bragg pode-se transformar os ângulos  $2\theta$  medidos experimentalmente em seus respectivos espaçamentos entre os planos que geram o pico, e a seguir compara-se com os dados dos padrões. As posições dos picos devem ser analisadas juntamente com as intensidades relativas, uma vez que as intensidades dos picos dependem dos átomos presentes na célula unitária. Nesse sentido, materiais com composições diferentes, porém isoestruturais terão picos de Bragg em posições próximas, mas não terão as mesmas intensidades relativas.

Durante a produção de suportes e catalisadores é comum haver a formação de mais de uma fase cristalina. Em alguns casos é possível eliminar a fase indesejada por meio de lavagem ou de calcinação do material. Em outros, porém, é praticamente impossível retirar a fase indesejada sem modificar as características estruturais da fase de interesse. Nos casos em que ambas as fases apresentam alta cristalinidade é possível determinar estrutura e até mesmo a quantidade de cada fase através do método de Rietveld (RIETVELD, 1969).

O método de Rietveld é um modelo matemático que permite o refinamento da estrutura cristalina a partir de dados obtidos por difração de raios X de policristais. Além disso, o método permite, simultaneamente, realizar refinamento de célula unitária, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial com boa precisão. A partir do conhecimento dos picos de Bragg, utiliza-se o método dos mínimos quadrados para ajustar as posições atômicas ao padrão de difração obtido experimentalmente (CHAGAS, 2010). Na literatura encontram-se descritos alguns compostos do tipo hidrotalcita que foram analisados por essa metodologia, uma vez que a mesma permite a identificação e a quantificação de misturas de fases cristalinas bem como a elucidação da estrutura (BELLOTTO, 1996; CHAGAS, 2012; RADHA, 2007). Além disso, algumas aluminas e precursores também já tiveram suas estruturas refinadas pelo método de Rietveld (BOKHIMI, 2001; OLLIVIER, 1997; PAGLIA, 2003).

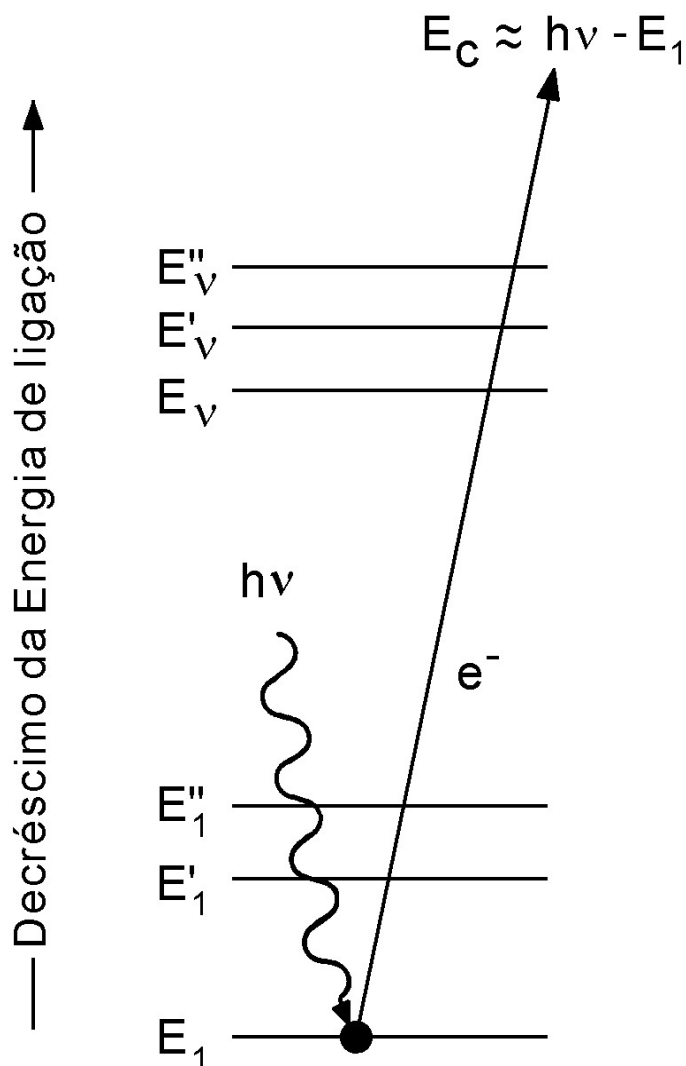
## 2.2 – ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS)

Vários métodos espectroscópicos e microscópicos são utilizados para a caracterização da superfície de suportes e catalisadores. Dentre as técnicas espectroscópicas, a de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), também conhecida por *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA), é uma das mais utilizadas. Esta técnica fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra. Vale lembrar que a superfície de um sólido possui entre 50 e 100 Å de profundidade. Por isso as técnicas de caracterização utilizam raios X moles, que geralmente são gerados em fontes de Mg ( $K\alpha = 1253,6$  eV) ou Al ( $K\alpha = 1486,3$  eV), cujas energias são da ordem de grandeza das energias ligações químicas covalentes e suficientes para penetrar na superfície.

Os fundamentos da técnica de XPS estão relacionados à interação da energia eletromagnética com a matéria. A teoria envolvida nas análises por XPS possui origem nas investigações do efeito fotoelétrico. Em 1905, Albert Einstein explicou este efeito previamente descoberto por Hertz (MENDES, 2011). O efeito fotoelétrico é um fenômeno no qual elétrons são emitidos da matéria após a interação com a radiação eletromagnética (podendo ser raios X, luz visível ou outra). Neste contexto, os elétrons emitidos são chamados de fotoelétrons (Figura 14).

Quando um feixe de raios X incide sobre um determinado material, ele pode ser absorvido ou espalhado, acarretando inúmeras formas de interação e fazendo com que o feixe emergente tenha intensidade menor que o incidente. No efeito fotoelétrico, quando um fóton de energia atinge um átomo ele interage com um elétron de um orbital atômico sendo completamente absorvido. A transferência total de energia do fóton para o elétron é necessária para ocorrer a fotoemissão. A interação também cria um íon no material absorvedor com uma vacância em uma das suas camadas. Quando um átomo é ionizado em uma de suas camadas internas, ocorre decaimento de elétrons de camadas mais externas para que a vacância seja preenchida. O excesso de energia pode ser liberado como um fóton de raios X ou como um elétron. Esse último processo é conhecido como efeito Auger, e o elétron liberado é chamado de elétron Auger (MENDES, 2011).





**Figura 14** – Ilustração do efeito fotoelétrico.  $E_1$ ,  $E_1'$  e  $E_1''$  representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima,  $E_v$ ,  $E_v'$  e  $E_v''$ , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência.

A energia cinética  $E_c$  do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente,  $h\nu$ , e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein:

$$E_c = h\nu - E_1 - \phi \quad (4)$$

Na equação acima,  $h$  é a constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J s),  $\nu$  é a frequência da energia radiante (Hz),  $E_1$  é a energia de ligação do fotoelétron com respeito ao nível de Fermi da amostra, sendo este o nível de mais alta energia ocupado, ou seja, aquele abaixo do qual todos os orbitais encontram-se preenchidos. O termo  $\phi$  é a função trabalho do espectrômetro, que é a energia mínima necessária para o elétron poder escapar. A função trabalho do espectrômetro

é diferente da função trabalho de um sólido, que é a energia mínima necessária para que um elétron que ocupa um nível maior de energia seja ejetado do átomo para o nível de vácuo. Para o espectrômetro,  $\phi$  está relacionada à energia de Fermi e por isso seu valor deve ser conhecido para a determinação da energia de ligação do fotoelétron.

Para realizar a análise de XPS, a amostra é colocada em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV), normalmente menos de  $10^{-9}$  Torr. A amostra é irradiada com raios X de baixa energia, provocando a emissão de fotoelétrons de camadas atômicas dos elementos presentes. Esses elétrons possuem uma energia característica do elemento e dos orbitais moleculares a partir dos quais são emitidos. Ao contar o número de elétrons detectados em cada valor de energia  $h\nu < E_c$ , é gerado um espectro de picos correspondentes aos elementos na superfície. A área sob os picos é uma medida da quantidade relativa de cada elemento presente, enquanto a forma e a posição refletem o ambiente químico de cada elemento (SCHMAL, 2011).

Em XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons  $N(E)$  como função de suas energias cinéticas ( $E_c$ ). Porém, os espectros são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual  $N(E)$  é uma função de  $E_l$ . Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado.

As energias de ligação contêm informações químicas, pois os níveis de energia dos elétrons de caroço dependem fracamente do estado químico do átomo. Estes deslocamentos químicos estão tipicamente no intervalo entre 0 e 3 eV e correspondem a diferentes estados de oxidação. Estes deslocamentos químicos podem ser explicados assumindo que a atração do núcleo por um elétron interno é diminuída pela presença de outros elétrons. Quando um desses elétrons é removido, a carga efetiva sentida por um elétron interno é aumentada, ocorrendo assim um aumento nas energias de ligações. A análise das energias de ligação do material deve ser acompanhada da análise de um padrão para que sejam avaliados os deslocamentos químicos oriundos de outros efeitos, tais como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função-trabalho, cuja teoria ainda não está bem estabelecida (MENDES, 2011).

A análise por XPS é sensível à superfície, pois apenas os elétrons que deixam a superfície sem perder uma quantidade de energia apreciável chegam ao detector. Um elétron emitido nas camadas mais profundas de um sólido precisa atravessar um trajeto maior e inevitavelmente perderá sua energia. A quantidade que determina a capacidade de um elétron atravessar um sólido é denominada caminho livre médio inelástico (IMPF). Os elétrons também podem emergir do sólido sem perder energia, sendo chamados de elasticamente espalhados.

Os picos fotoelétricos são superpostos por um fundo (*background*). Este *background* resulta de fotoelétrons produzidos dentro do ânodo da fonte de raios X, que estiveram sujeitos a um ou mais processos de espalhamento inelástico antes de serem emitidos da superfície. A presença de um buraco interno após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação de picos e o surgimento de picos satélites. Os picos satélites chamados de *shake up* e *shake off* correspondem a efeitos dos estados finais que se originam quando o fotoelétron concede energia a um outro elétron do átomo. Este elétron vai para um estado não ocupado (*shake up*) ou não ligado (*shake off*) de maior energia. Como consequência, o fotoelétron perde energia cinética e aparece a um maior valor de energia de ligação no espectro.

O fato da energia de ligação ser característica dos elementos químicos presentes em uma amostra faz com que possamos utilizar o espectro de XPS para analisar a composição das amostras. Entretanto, alguns fatores relacionados à amostra e ao espectrômetro devem ser levados em conta ao quantificar um espectro. Os fatores relacionados à amostra são:

- A seção reta para fotoemissão, que é a probabilidade de ocorrer emissão de um elétron. A seção reta depende do elemento químico sob investigação, do orbital de onde o elétron será ejetado e da energia da radiação incidente.

- A profundidade de escape do elétron emitido do átomo em questão, que depende da energia cinética do elétron e da natureza da amostra.

Os fatores relacionados ao espectrômetro são:

- A função transmissão, que engloba a capacidade dos elétrons serem transmitidos por todo o aparato experimental.

- Eficiência do detector.

- Campo magnético gerado, que pode afetar, principalmente, os elétrons de baixa energia.

A área dos picos obtidos no espectro por XPS está relacionada à quantidade de cada elemento presente. A expressão matemática para o cálculo da intensidade do pico fotoeletrônico é:

$$I = J_x S(E_K) \sigma(E_K) \int_0^{\infty} n(z) e^{-z/\lambda} (E_K) \cos\theta \quad (5)$$

I = Intensidade do pico.

$J_x$  = Fluxo de raios X da amostra.

$S(E_K)$  = Eficiência do espectrômetro para detectar o elétron de energia cinética  $E_K$ .

$\sigma(E_K)$  = Seção reta para fotoemissão.

$n(z)$  = Concentração do elemento em questão, em número de átomos por unidade de volume.

$\lambda$  = Livre caminho médio do fotoelétron.

$\theta$  = Ângulo de *take off*, ou seja, o ângulo entre a direção na qual o fotoelétron foi emitido e a normal à superfície.

### 2.3 – REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As técnicas que utilizam programação de temperaturas são amplamente utilizadas para caracterizar diversos processos químicos, servindo para prever as condições que devem ser utilizadas em um processo industrial. Nos processos de preparação de catalisadores, por exemplo, é preciso saber como ocorre a decomposição dos precursores, e nos processos de pós-reação é necessário saber como eliminar materiais indesejáveis, os quais podem funcionar como veneno para os sítios ativos do catalisador.

Os métodos com temperatura programada mais utilizados para caracterização de catalisadores, suportes e precursores são os seguintes:

\*Termodessorção programada (TPD).

\*Redução à temperatura programada (TPR).

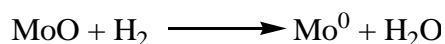
\*Oxidação com temperatura programada (TPO).

\*Análises termogravimétrica e diferencial (TGA e DTA).

\*Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Esses métodos apresentam resultados qualitativos, indicando as condições de tratamento ou pré-tratamento e quantitativos, dando informações básicas para definir os parâmetros importantes como as condições de sulfetação de um catalisador ou as condições de teste catalítico. Particularmente, o método TPR consiste na passagem de um gás redutor (normalmente H<sub>2</sub> diluído em Ar) pelo catalisador com um aumento programado de temperatura. Podem ser obtidos um ou mais picos, representados pelo consumo de hidrogênio em função da temperatura, de acordo com a facilidade de redução dos componentes do catalisador. Os resultados obtidos podem fornecer informações sobre os estados de oxidação, interação entre fase ativa e suporte e parâmetros cinéticos (SCHMAL, 2011).

O modelo cinético mais simples foi desenvolvido por Kissinger (KISSINGER, 1957) e se aplica a reações de redução de um óxido metálico do tipo:



A taxa de redução ou de consumo de H<sub>2</sub> será:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dn_{\text{H}}}{dt} = -k_0 \cdot S^n \cdot \bar{A}^m e^{(-E/RT)} \quad (6)$$

Onde:

S = quantidade da espécie redutível (μmol)

$dn_{\text{H}}/dt$  = taxa de consumo de H<sub>2</sub> (μmol s<sup>-1</sup>)

k = constante cinética

$\bar{A}$  = concentração média de H<sub>2</sub> (μmol cm<sup>-3</sup>) = (C + C<sub>0</sub>)/2

C<sub>0</sub> e C = concentrações de entrada e saída do reator.

Se  $\alpha = 1 - S$  é o grau de redução, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0(1 - \alpha)^n \cdot e^{(-E/RT)} \quad (7)$$

Onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ) da equação de Arrhenius,  $\alpha$  é o grau de redução,  $n$  é a ordem de reação (considerada invariável),  $E$  é a energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Admite-se que a temperatura varia linearmente com o tempo, ou seja,

$$T = T_0 + \beta t \quad (8)$$

A taxa de aquecimento é dada por

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (9)$$

Substituindo na Equação 7 temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} (1 - \alpha)^n \cdot e^{(-E/RT)} \quad (10)$$

Pelos experimentos de TPR determina-se o volume de  $\text{H}_2$  consumido para reduzir o óxido em função do tempo ou temperatura, e obtém-se a variação do grau de redução com o tempo, sendo possível determinar a temperatura  $T_m$ , na qual o valor de  $d\alpha/dT$  é máximo. Conhecendo-se os valores de  $T_m$  e de  $\beta$  pode-se traçar um gráfico de  $\ln(\beta/T_m^2)$  contra  $1/T_m$ , obtendo-se uma reta cujo coeficiente angular é o parâmetros cinético  $-E/R$ .

## 2.4 – REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (DRS)

A técnica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190 – 380 nm) e do visível (380 – 800 nm) é amplamente usada para caracterizar catalisadores. A absorção de luz está diretamente relacionada à mudança de energia dos elétrons de valência, que são promovidos do estado fundamental a estados de energia mais elevada. Os comprimentos de onda  $\lambda$  dos picos de absorção podem ser relacionados aos tipos de ligações presentes nas espécies em estudo, visto que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons

participantes da ligação química. Além disso, as transições  $d-d$ , relacionadas com os centros metálicos que envolvem metais da primeira e segunda série de transição ocorrem na faixa do visível. Estes metais fazem parte das composições de vários catalisadores e, portanto, o conhecimento dos estados de oxidação e da geometria de coordenação é de extrema importância no entendimento das propriedades desses materiais.

A possibilidade de uma transição ocorrer é dada pelas regras de seleção de spin (transições entre termos de multiplicidades diferentes são proibidas, ex:  $simpleto \rightarrow tripleto$ ) e de Laporte (transições entre termos de mesma paridade são proibidas, ex:  $g \rightarrow g$  e  $u \rightarrow u$ ). A possibilidade de uma transição proibida ocorrer é baixa, por isso espectros de compostos formados por metais de transição no estado sólido (policristalino) são formados por um conjunto de bandas de baixa intensidade, geralmente largas e situadas entre 350 e 750 nm, atribuídas às transições  $d-d$ .

Os espectros de refletância difusa podem ser representados a partir da função Kubelka-Munk (GONÇALVES, 2007). A teoria de Kubelka-Munk prevê que, para uma camada de material de espessura  $d$  sendo irradiada com um fluxo  $I$  de radiação difusa monocromática na direção  $-x$ , a relação entre este fluxo e o que está sendo espalhado de volta pelo material (na direção  $+x$ ), representado por  $J$ , em uma fina camada de espessura  $dx$  é dada pelo sistema de equações diferenciais:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (11)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (12)$$

Nas expressões acima  $K$  e  $S$  representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento. Resolvendo o sistema composto pelas Equações 11 e 12, pode-se chegar à função Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (13)$$

Onde  $R_\infty$  representa a refletância de uma camada de material totalmente opaca, ou seja, com espessura tal que a luz não atravessa.

As amostras sólidas geram muitas perturbações nos espectros de absorção devido ao espalhamento da luz. Por isso, para esse tipo de amostra utiliza-se espectrofotômetro contendo um acessório de reflexão difusa. A faixa espectral varia entre 190 e 800 nm.

## 2.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN), como todas as formas de espectroscopia, trata da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Entretanto, a RMN diferencia-se da espectroscopia óptica em vários aspectos como: a separação entre os níveis de energia é um resultado da interação do momento magnético  $\mu$  de um núcleo atômico com um campo magnético externo ( $B_0$ ) aplicado e a interação se dá com a componente magnética da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica (DUER, 2002). A RMN de estado sólido é um método extremamente útil para caracterização de materiais amorfos e insolúveis, porém, devido à baixa mobilidade das partículas, os espectros costumam apresentar baixa resolução.

Todo o sinal de RMN pode ser descrito como um somatório de vários Hamiltonianos (AGUIAR, 1999). Este somatório descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral (Equação 14).

$$H_{RMN} = H_Z + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_J + H_Q \quad (14)$$

Sendo  $H_Z$  e  $H_{RF}$  as interações Zeeman e de radiofrequência, respectivamente. Essas interações são consideradas interações externas, pois a Zeeman é definida pelo campo magnético estático, gerado pelo magneto supercondutor e a de radiofrequência é gerada pelas bobinas onde a amostra é inserida. As interações externas, associadas ao acoplamento do momento magnético de spin com o campo magnético estático e com a oscilação da radiofrequência aplicada perpendicularmente ao campo magnético estático, causam transições entre os níveis de energia adjacentes. As demais interações são: a interação dipolo-dipolo ( $H_D$ ), interação de deslocamento químico ( $H_{CS}$ ), interação escalar ou spin-spin ( $H_J$ ) e interação quadrupolar ( $H_Q$ ), que é resultado do acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta o número quântico de spin maior que  $\frac{1}{2}$ . Essas interações são consideradas internas, visto que são intrinsecamente associadas às características microscópicas da amostra, as quais alteram a distribuição dos níveis de energia definidos pela interação Zeeman (SILVA, 2005).



O Hamiltoniano Zeeman representa o acoplamento do momento magnético de spin (Equação 15) com o campo magnético externo estático ( $B_0$ ).

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (15)$$

Onde  $\gamma$  é o fator giromagnético e  $I$  é o vetor spin. Quando o núcleo atômico está sob influência do campo magnético, este núcleo tende a se alinhar com o campo provocando o efeito Zeeman, que é caracterizado pelo desdobramento das raias espectrais. O Hamiltoniano Zeeman é dado pela equação fundamental de RMN descrita na Equação 16.

$$H_Z = - \sum_i \vec{\mu}_i \vec{B}_0 = - \sum_i \hbar (\gamma_i \vec{B}_0) = -\hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i \quad (16)$$

Em RMN a interação Zeeman ocorre com núcleos que possuem número de spin  $I$  maior que zero, e a separação dos níveis de energia (indicada pela equação  $2I + 1$ ) possui uma separação igual à frequência de Larmor, também chamada de frequência de precessão ( $\nu$ ). A frequência de Larmor é função da força do campo magnético  $B_0$ , sentido pelo núcleo e também função da constante giromagnética do núcleo (Equação 17).

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \quad (17)$$

Outra interação externa, a interação de radiofrequência se dá através da aplicação de um campo magnético oscilante ( $B_{RF}$ ). Com frequência  $\omega_1$  adequada, ocorrem transições entre os níveis de energia originadas pela interação Zeeman. O Hamiltoniano da interação do pulso de radiofrequência é descrito por:

$$H_{RF} = -\omega_1 B_{RF} \quad (18)$$

Se o pulso é aplicado ao longo do eixo  $x$  na frequência de Larmor o sistema gira a uma frequência  $\nu$  dada pela Equação 17. O efeito de  $H_{RF}$  é induzir transições entre os auto-estados

$\alpha$  e  $\beta$ , com probabilidade por unidade de tempo dada pela regra de ouro de Fermi (Equação 19).

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = P_{\beta \rightarrow \alpha} \cong \gamma^2 B_1^2 \langle \alpha | I_x | \beta \rangle^2 \delta(\omega - \omega_1) \quad (19)$$

A expressão da probabilidade é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo de radiofrequência de excitação. Para que ocorra absorção de energia pelo sistema de spins, a função  $\delta$  (centrada na frequência de Larmor) garante que o campo  $B_1$  oscile com frequência exatamente igual ao espaçamento dos níveis Zeeman (SILVA, 2005).

O acoplamento entre os spins nucleares através dos seus momentos dipolares magnéticos é representado pelo Hamiltoniano dipolar, que é expresso pela Equação 20.

$$H_D = \sum_{i < k} (-2\gamma^i \gamma^k \hbar) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \vec{I}_\alpha^i \cdot \vec{D}_{\alpha\beta} \cdot \vec{I}_\beta^k \quad (20)$$

Onde  $D_{\alpha\beta}$  é um tensor simétrico de segunda ordem que representa a interação dipolar magnética. Os acoplamentos dipolares heteronucleares são provocados pelas interações diretas entre os momentos magnéticos associados a dois núcleos diferentes ( $\alpha$  e  $\beta$ ) no sólido. O campo magnético produzido pelos spins  $I_\alpha$  se adiciona ou se subtrai ao campo  $B_0$  sentido pelo spin  $I_\beta$ , dependendo de sua orientação, modificando sua frequência de ressonância.

Diferentemente do que acontece para um líquido, a posição da linha de RMN para o estado sólido não depende somente do ambiente eletrônico, depende do tensor de deslocamento químico anisotrópico. O movimento dos elétrons na nuvem eletrônica induzida pelo campo elétrico estático do espectrômetro ( $B_0$ ) pode alterar o campo elétrico do núcleo ( $B_{eff} = (1 - \sigma) B_0$ , onde  $\sigma$  é o tensor de proteção ou blindagem magnética). O efeito de proteção nuclear produzida pode ser descrito pelo Hamiltoniano da Equação 21.

$$H_{CS} = - \sum_i \vec{\mu}^i \cdot (\vec{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0) = - \gamma \hbar \sum_i \vec{I}^i \cdot \vec{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0 \quad (21)$$

Onde  $\sigma$  representa um tensor simétrico de segunda ordem, denominado tensor de deslocamento químico, que caracteriza a blindagem do sítio nuclear por sua nuvem eletrônica

(SILVA, 2005). A forma da linha dos espectros de amostras em pó é muito distinta, dependendo da simetria do tensor de blindagem, que também depende da simetria do sítio onde se encontra o núcleo.

As interações escalares, também chamadas de interações spin-spin, representam o acoplamento entre dois spins nucleares devido à influência de elétrons de ligação sobre o campo magnético que funciona entre os dois núcleos (AGUIAR, 1999). O efeito produzido por esse tipo de interação acaba por influenciar no alargamento das linhas do espectro. Este efeito é definido pela Equação 22.

$$H_j = 2\pi J_{jk} \vec{I}^j \vec{I}^k \quad (22)$$

A última das interações previstas na Equação 14 é a interação quadrupolar. Esse tipo de interação está presente somente quando núcleos com spin  $I > 1/2$  estão envolvidos. Tais núcleos possuem uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campos elétricos ( $\vec{V}$ ) presentes na amostra. A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta o tempo de vida dos estados de spin nuclear ( $\alpha$  e  $\beta$ ) resultando também no alargamento da linha de ressonância.

$$H_Q = \vec{I}^j \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I}^k \quad (23)$$

Onde o tensor quadrupolar é dado por:

$$\vec{Q} = \left[ \frac{eQ}{(2I - 1)h} \right] \vec{V} \quad (24)$$

Analisando as interações tanto dipolar magnética quanto de deslocamento químico anisotrópico observa-se que ambas dependem do fator  $(3\cos^2\theta - 1)$ , onde  $\theta$  representa um ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo molecular  $z$ . Igualando-se esse fator a zero, encontra-se que  $\theta = 54,74^\circ$ , sendo este ângulo conhecido como ângulo mágico (SILVA, 2005). A rotação da amostra em torno do ângulo mágico é utilizada para eliminar a anisotropia do deslocamento químico além de diminuir os efeitos de alargamento e assimetria das linhas nos espectros.

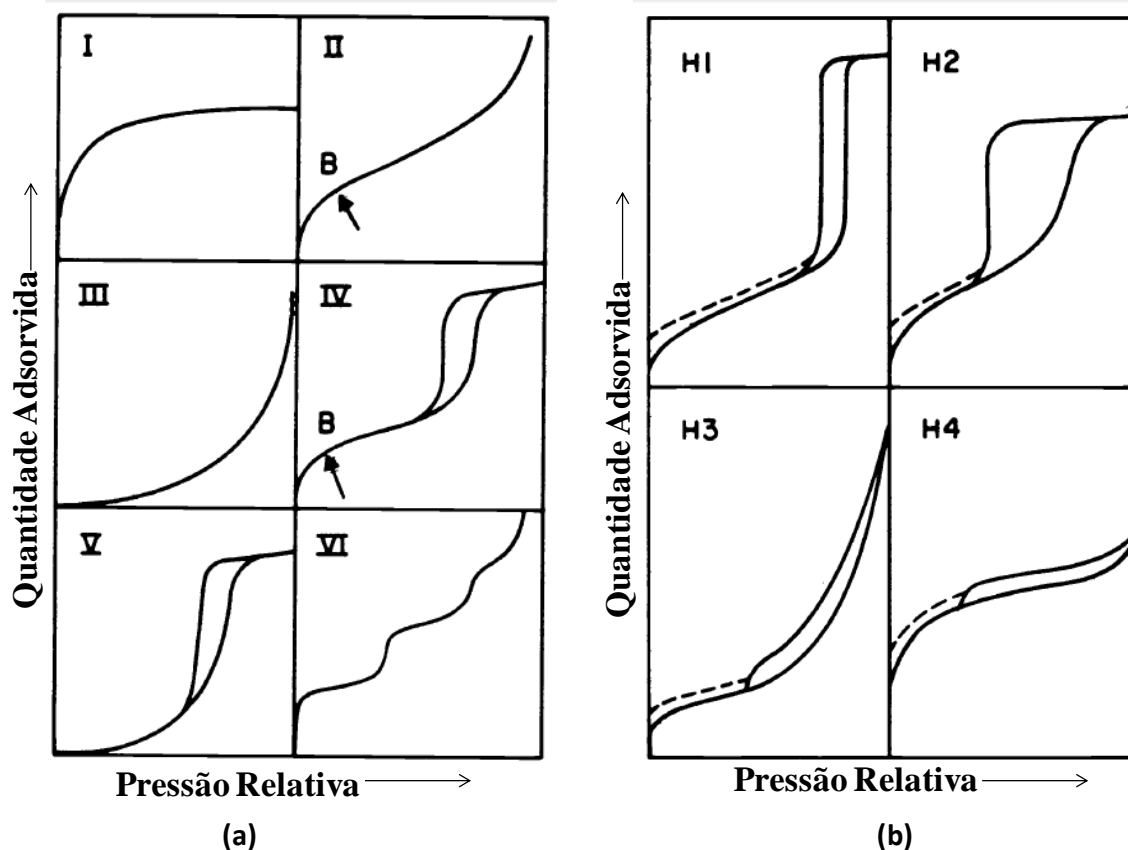
## **2.6 – ANÁLISE TEXTURAL**

Os métodos de adsorção de gases são importantes para a determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais utilizados em catálise heterogênea. Com esses métodos pode-se determinar a textura do catalisador e a área ativa de metais suportados. As técnicas de caracterização textural levam em conta tanto a superfície externa quanto interna dos poros (SCHMAL, 2011). Sendo a catálise um fenômeno essencialmente de superfície, o conhecimento da área específica do catalisador será importante para a interpretação de sua atividade catalítica. Por outro lado, os mecanismos das reações catalíticas envolvem etapas de natureza física, cujas velocidades dependem das dimensões dos poros (FIGUEIREDO, 2007).

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente, à temperatura constante, é a função que relaciona a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa (FIGUEIREDO, 2007). A maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em seis tipos característicos, conforme apresentado na Figura 15.

As isotermas do tipo I caracterizam-se por apresentarem um patamar em baixas pressões relativas e são comumente observadas para sólidos essencialmente microporosos. As isotermas dos tipos II e III são características de adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos e macroporosos. A letra B indica o ponto em que a monocamada de adsorção se torna saturada e a adsorção passa a ocorrer em multicamadas. As isotermas do tipo IV são associadas à condensação capilar em mesoporos. As isotermas do tipo IV e V são incomuns e são relacionadas a interações fracas entre adsorvente e adsorbato. O fenômeno de histerese que ocorre para essas isotermas está associado a diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido nos poros. As isotermas do tipo VI ocorrem em superfícies uniformes e não porosas, representando adsorção em multicamadas (SING, 1985).

Os fenômenos de histerese (isotermas de adsorção e dessorção não coincidem) resultam de as pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros. Segundo a classificação da IUPAC, existem quatro tipos principais de histerese: H1, H2, H3 e H4 (SING, 1985).



**Figura 15** – a) tipos de isothermas de adsorção e b) tipos de laços de histerese. Adaptado de Sing et al. (SING, 1985).

A histerese do tipo H1 é caracterizada por dois ramos verticais quase paralelos da isoterma e normalmente está associada a materiais mesoporosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas ordenadas regularmente. A histerese do tipo H4 também possui os ramos quase paralelos, porém na horizontal. Este tipo está associado a partículas em forma de placas, causando poros estreitos em forma de fenda. O caráter tipo I da isoterma é indicativo da presença de microporos. As histereses dos tipos H2 e H3 são intermediárias entre os extremos H1 e H4 (SING, 1985).

A estrutura de um catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido. A textura do catalisador é definida em função da geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a sua porosidade. Segundo a IUPAC, os poros são classificados em três grupos, de acordo com o seu tamanho  $L$ : microporos ( $L < 2$  nm), mesoporos ( $2 < L < 50$  nm) e macroporos ( $L > 50$  nm) (SING, 1985). Esses parâmetros são normalmente determinados a partir das isothermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.

A caracterização textural é fundamental para entender o comportamento do catalisador, e exige a determinação da área específica ( $S$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ) e distribuição do tamanho de poros. O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER, 1936), chamado de método BET, é o mais utilizado para determinação da área específica de materiais porosos. Admite-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção e inclui-se a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. A forma linear da equação de BET é dada por:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p^0} \quad (25)$$

Onde  $n^a$  é a quantidade adsorvida na pressão relativa  $p/p^0$  e  $n_m^a$  é a capacidade da monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ ). O parâmetro  $c$  é dado por  $\exp(E_1 - E_L/RT)$ , em que  $E_1$  é o calor de adsorção na primeira camada e  $E_L$  é o calor de condensação (FIGUEIREDO, 2007).

Uma vez que  $n_m^a$  representa a quantidade de adsorvido necessária para cobrir a superfície, a área específica do sólido será:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (26)$$

Onde  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de adsorvido. Para o nitrogênio, a  $-196^\circ \text{C}$ ,  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ .

O volume específico de poros,  $V_p$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) é dado pela regra de Gurvitsch (Equação 27).

$$V_p = n_{sat}^a V_M \quad (27)$$

Onde  $n_{sat}^a$  é a quantidade adsorvida na saturação ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $V_M$  é o volume molar do adsorvido no estado líquido ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Outra propriedade textural muito importante é a distribuição porosa do catalisador. Em alguns casos a seletividade a determinados produtos é fortemente influenciada pelo caminho de difusão no interior dos poros, além da possível presença de sítios ativos dentro dos

mesmos. O quociente  $V_p/S$  fornece uma indicação sobre a estrutura porosa do material. Admitindo poros cilíndricos de raio  $r$ , temos:

$$\frac{V_p}{S} = \frac{r}{2} \quad (28)$$

Para poros com outra geometria, mas todos do mesmo tamanho,  $r$  seria um raio equivalente. Na prática, para a maioria dos catalisadores haverá uma gama extensa de tamanhos de poros, sendo interessante determinar sua distribuição de tamanhos. Considerando que ocorra condensação capilar em poros cilíndricos, é possível utilizar pontos do ramo da dessorção de uma isoterma do tipo IV para calcular a distribuição de poros a partir da equação de Kelvin (Equação 29).

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\gamma V_M} \ln \frac{p}{p^0} \quad (29)$$

Onde  $r_1$  e  $r_2$  são os raios principais de curvatura da superfície em cada ponto,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $R$  é constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura absoluta. A curvatura em qualquer ponto de uma superfície cilíndrica é igual ao inverso do raio da base ( $r_1 = r_2 = r =$  raio do cilindro). Para cada valor de  $p/p^0$  calcula-se o raio de Kelvin ( $r_k = r - t$ , onde  $t$  é a espessura da camada adsorvida na parede do poro). A cada ponto corresponde um valor para o volume adsorvido  $Vr = n^a V_M$ , onde  $Vr$  corresponde aos poros de raio  $r \leq r_k$ . Assim, pode-se representar a curva de distribuição de poros por  $dVr/dr$  em função de  $r$  (FIGUEIREDO, 2007).

## 2.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As técnicas mais utilizadas para analisar a microestrutura e correlacionar defeitos e propriedades de materiais sólidos baseiam-se na microscopia ótica e eletrônica. No caso da microscopia ótica o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura. Entretanto, uma das limitações é o aumento máximo conseguido (em torno de duas mil vezes). Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV)

permite alcançar aumento de até novecentas mil vezes. No caso da MEV a área a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons ao invés da radiação de luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e raios X característicos (DUARTE, 2003). Quando captadas corretamente, essas radiações fornecem informações sobre as características da amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura se deve a diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Essas interações se dividem em elásticas, nas quais ocorrem mudanças na trajetória do elétron sem que haja variação na sua energia cinética, e inelásticas, caracterizadas pela transferência de energia do elétron primário para a amostra. O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados, nos quais a trajetória foi desviada em mais de  $90^\circ$  em relação à direção do feixe incidente devido à interação entre elétrons e o núcleo atômico. Os sinais relativos aos elétrons retroespalhados advêm de partículas com energia cinética igual ou maior que 50 eV. Esses elétrons têm relação de dependência com o número atômico. Desta forma, amostras com diferentes números atômicos geram diferentes contrastes com variação de tons de cinza, indicando diferentes fases presentes no material.

Dentre os sinais oriundos das interações inelásticas com a amostra, os de elétrons secundários equivalem aos elétrons de baixa energia cinética (de 5 a 50 eV). Esses elétrons são gerados por todo o volume de interação, mas, por terem baixa energia, somente os da superfície são emitidos. A quantidade de elétrons secundários emitida depende de fatores como a tensão de aceleração e as características do material estudado (SCHMAL, 2011). Esses sinais são responsáveis por informações sobre a superfície da amostra, sua morfologia e topografia.

O espectro de raios X resultante da interação amostra-feixe é constituído por dois componentes: o contínuo (“*Bremsstrahlung*”, radiação de desaceleração) e os raios X característicos. Os de *Bremsstrahlung* são originados pela desaceleração dos elétrons após atingirem a amostra. Nesse caso as energias são emitidas na forma de raios X contínuos, responsável pelo *background* em todos os níveis de energia. Os raios X característicos são gerados quando um elétron de uma camada mais interna do átomo é ejetado pela interação com o feixe primário: cria-se um buraco que é preenchido por outro elétron de uma camada mais externa. A diferença de energia entre o estado inicial e o final é equivalente aos raios X característicos do elemento em estudo.



Ao equipamento de MEV pode ser acoplado um sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos (DUARTE, 2003). Em uma análise típica por MEV/EDS obtêm-se os picos relativos aos elementos presentes na amostra. Esse espectro ilustra a relação entre contagem de fótons e picos de energia em keV, dando informações sobre as linhas K, L e M, relativas às camadas onde ocorreram os buracos. A radiação gerada pela transição de elétrons da camada L para K é chamada de radiação  $K\alpha$  e da camada M para K é chamada de  $K\beta$ . Existem mais linhas em um espectro de emissão, no entanto, estatisticamente  $K\alpha$  e  $K\beta$  são as duas componentes que mais contribuem e, além disso, as intensidades das demais linhas são substancialmente menores que  $K\alpha$  e  $K\beta$  (PERCHASKY, 2005). A intensidade da emissão depende do número atômico e da abundância de cada elemento na amostra.

### 3 – OBJETIVOS

O presente trabalho é parte de um projeto de pesquisa teórico/experimental assinado entre o Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (GFQSI/UFJF) e a Petrobras, cujo objetivo geral é determinar estruturas e propriedades de materiais nanoparticulados usados em processos de dessulfurização. Para esta tese os objetivos propostos foram obter e caracterizar precursores, suportes e a fase óxido de catalisadores ( $\text{CoMoO}_x$ ) suportados em aluminas e também em óxidos mistos derivados de HDL, com o propósito de tentar melhorar a seletividade para HDS. Especificamente:

- ✓ Obter precursores de aluminas a partir de quatro processos diferentes.
- ✓ Sintetizar duas séries de HDL contendo diferentes cátions ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) em proporções variadas.
- ✓ Calcinar os precursores para obter os suportes de interesse.

- ✓ Caracterizar suportes e precursores através das técnicas de DRX, análise térmica, análise textural, espectroscopia vibracional, espectroscopia eletrônica e RMN de  $^{27}\text{Al}$ .
- ✓ Obter a fase óxido de catalisadores utilizando o método de impregnação ao ponto úmido.
- ✓ Caracterizar a fase óxido dos catalisadores utilizando, dentre outras, a técnica de XPS para tentar correlacionar características superficiais e atividade catalítica.
- ✓ Avaliação catalítica por meio de reações de HDS e HID utilizando carga modelo.

## **4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 – PREPARAÇÃO DE SUPORTES $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

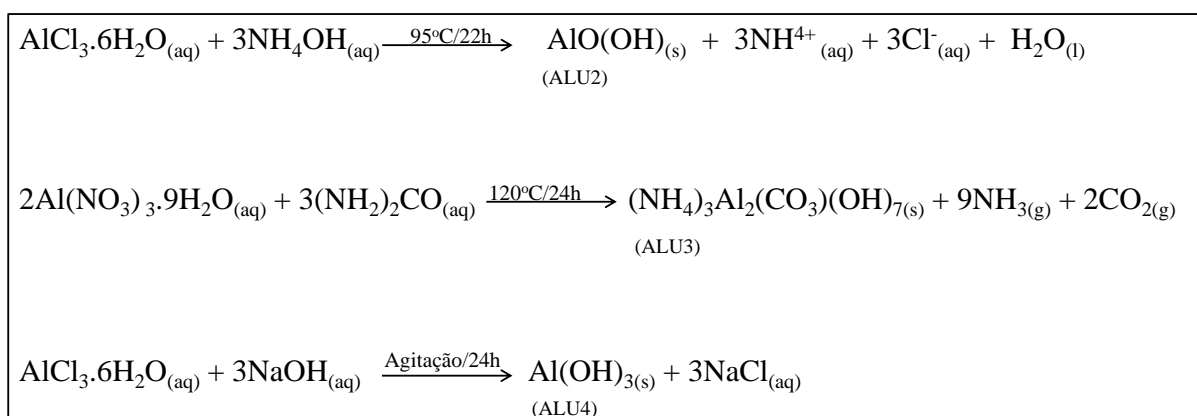
Com o intuito de comparar as características estruturais de amostras de alumina, foram sintetizadas três amostras de precursores a partir de diferentes métodos. Além disso, uma amostra de Boehmita (denominada ALU1) cedida pela Petrobras também foi usada como precursora de alumina. A calcinação de tal amostra a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h (com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) acarreta na formação de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (denominada ALU1c), utilizada como suporte de referência neste trabalho.

O primeiro método de preparo consistiu em adicionar 250 mL de solução aquosa ( $0,5\text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 150 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30 % v/v) (BOKHIMI, 2001). Imediatamente formou-se um gel branco, que foi levado, em uma autoclave, a aquecimento a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  por 22 h. Após o resfriamento até temperatura ambiente, a amostra foi lavada com água destilada até se obter pH igual a 7. Logo após, foi seca a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 16 h e denominada ALU2.

Em um segundo método de síntese, 250 mL de uma solução aquosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5\text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados a 100 mL de solução aquosa de ureia ( $3,0\text{ mol L}^{-1}$ ) e selados

em uma autoclave. A mistura foi levada a uma estufa onde permaneceu por 24 h a 120 °C. Após o resfriamento, o gel branco formado foi lavado exaustivamente com água destilada e seco a 120 °C por 16 h. O sólido resultante foi denominado ALU3.

O terceiro preparo foi realizado adicionando-se, gota a gota (10 mL min<sup>-1</sup>), 450 mL de uma solução aquosa de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,8 mol L<sup>-1</sup>), sob agitação vigorosa, a 300 mL de solução aquosa de NaOH (4,5 mol L<sup>-1</sup>). Um sólido branco se formou e a reação permaneceu sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. O sólido formado foi então lavado com água destilada até se obter pH neutro. Então, o material foi seco a 120 °C por 18 h e denominado ALU4. A Figura 16 resume os esquemas de síntese dos precursores obtidos. Todos os reagentes utilizados são da marca Vetec®.



**Figura 16** – Esquema das reações de obtenção dos precursores de alumina.

Assim como a amostra ALU1, os demais precursores foram calcinados a 500 °C por 3 h ao ar e taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, para obter os suportes tipo alumina. Estes suportes foram denominados ALU2c, ALU3c e ALU4c.

## 4.2 – PREPARAÇÃO DE HDL E SUPORTES

Na tentativa de comparar propriedades texturais e obter HDL livre de impurezas, foram realizadas sínteses de amostras de HDL (Mg-Al-CO<sub>3</sub>) a partir de duas rotas diferentes: coprecipitação e hidrólise de ureia.

A síntese por coprecipitação foi preparada de forma similar ao procedimento de Miyata (MIYATA, 1980). Uma mistura de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,125 mol) e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O (0,063 mol) foi dissolvida em 187 mL de água destilada e adicionada lentamente (cerca de 10

mL min<sup>-1</sup>) a 200 mL de solução aquosa contendo NaOH (2,0 mol L<sup>-1</sup>) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,2 mol L<sup>-1</sup>). O pH permaneceu igual a 10 e a mistura ficou sob agitação por 1,5 h. Filtrou-se e lavou-se o sólido branco até se obter pH neutro. Secou-se a amostra a 120 °C durante 16 h e o produto da síntese foi denominado HTC1.

Um método similar ao seguido por Benito e colaboradores (BENITO, 2006) foi utilizado para as sínteses por hidrólise de ureia. Cerca de 100 mL de uma solução contendo 0,625 mol L<sup>-1</sup> de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, com relação molar Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> igual a 2, foi misturada a 300 mL de uma solução 6,25 mol L<sup>-1</sup> de ureia e colocada em uma autoclave em uma estufa. A mistura foi aquecida a 120 °C durante 24 h e após o resfriamento à temperatura ambiente, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até se obter pH neutro. Finalmente, o sólido foi seco a 120 °C durante 16 h. A amostra foi denominada MgAl. Os hidróxidos lamelares contendo cobalto (Mg-Co-Al-CO<sub>3</sub>) foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento. O teor de alumínio não foi alterado e a relação entre cobalto e magnésio variou nas proporções 1, 3, 5, 25, 50 e 100 %. Desta forma, as amostras da série Mg-Co-Al foram denominadas Co1, Co3, Co5, Co25, Co50 e CoAl, sendo que essa última não possui magnésio. Além disso, outra série de amostras contendo níquel ao invés de magnésio foi sintetizada (Ni-Co-Al), sendo essas amostras denominadas NiCo1, NiCo3, NiCo5, NiCo25 e NiCo, nas quais a numeração se refere ao teor de cobalto em relação a níquel e a amostra NiCo possui 50 % de níquel e 50 % de cobalto como cátions divalentes. Por fim, sintetizou-se uma amostra tetrametálica, contendo Mg-Ni-Co-Al (onde níquel e cobalto têm, cada um, 25 % em massa relativa ao teor de magnésio) denominada MNC.

Para obtenção dos suportes, todas as amostras de precursores foram calcinadas a 500 °C por 3 h ao ar, a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, e receberam a letra *c* na terminação de sua nomenclatura. Por exemplo, o suporte obtido a partir da calcinação do HDL Co1 foi denominado Co1c.

### **4.3 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES**

Inicialmente foram preparados três catalisadores contendo 10 % de óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) e 3 % de óxido de cobalto (CoO) sobre o suporte. Neste caso, os suportes escolhidos foram MgAlc, Co50c e ALU1c. Uma vez prontos, os catalisadores receberam os nomes CM/MgAlc, CM/Co50c e CM/ALU1c, respectivamente. Além disso, os três suportes

citados e todos os outros suportes preparados neste trabalho foram utilizados no preparo de catalisadores contendo 20 % de óxido de molibdênio e 3 % de óxido de cobalto. Desta vez, os nomes dados aos catalisadores receberam o prefixo CoMo. Assim, o nome dado ao catalisador feito sobre o suporte ALU2c, por exemplo, foi CoMo/ALU2c. Um total de vinte catalisadores foi preparado, sendo que três são do tipo CM/suporte e os outros dezessete são do tipo CoMo/suporte.

Todos os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido. O procedimento consiste em adicionar quantidades pré-determinadas dos sais de interesse (neste caso  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sobre o suporte e calcinar o material resultante a fim de se obter um catalisador com os teores desejados de óxidos impregnados. Para isso, primeiramente determina-se o volume de poros do suporte, a fim de que a quantidade de solução utilizada para impregnar o sólido não seja excessiva. O volume de poros do sólido é determinado a partir da seguinte equação:  $V_p = V_g/m_s$ , onde  $V_g$  é o volume de líquido gasto para umedecer o suporte e  $m_s$  é a massa de suporte utilizada. Uma vez conhecido o volume de poros do suporte e a composição desejada ao catalisador, calcula-se o volume de solução ( $V_s$ ) que será utilizado para impregnar o suporte ( $V_s = V_p \cdot m$ , onde  $m$  é a massa que se deseja impregnar).

O controle do pH deve ser rigoroso a fim de que o suporte ou até mesmo o material utilizado na impregnação não seja danificado. Neste trabalho, todas as soluções usadas para impregnar os suportes foram preparadas mantendo-se o pH igual a 2 por meio da adição de ácido nítrico concentrado. Os sais de molibdênio e cobalto foram dissolvidos e impregnados concomitantemente sobre o suporte de interesse. Para facilitar a dissolução destes sais utilizou-se uma mistura de peróxido de hidrogênio e água destilada numa relação de 1:1.

#### **4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

Análise elementar (CHN) foi utilizada para determinar os teores de carbono e hidrogênio presentes nas amostras de HDL, bem como os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra ALU3. Adicionalmente, amostras de precursores e catalisadores tiveram os teores metálicos determinados através da técnica de ICP-AES (Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado), utilizando um espectrômetro ótico, modelo Arcos, da marca Spectro. As amostras foram solubilizadas em uma mistura de ácido

nítrico e ácido clorídrico concentrado (1:1) a uma temperatura de 80 °C. Essas análises foram realizadas na central analítica da USP (São Paulo).

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA 60, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 750 °C. Os experimentos simultâneos TGA e DTA, foram realizados para todos os precursores sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>.

Todas as amostras de precursores e suportes foram analisadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, equipado com tubo de cobre ( $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e geometria de Bragg-Brentano, no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF) em Niterói (RJ). Todas as medidas foram feitas utilizando fendas DS (*Divergence slit*), SS (*Sample slit*) e RS (*Receiving slit*) de 0,6 mm. Para as amostras de HDL e seus calcinados as varreduras foram realizadas na região de 5 a 80° em 2 $\theta$ , com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 1s por passo. A mesma configuração foi utilizada para as medidas de DRX das amostras de alumina, porém as varreduras foram realizadas entre 5 e 100° em 2 $\theta$ . Adicionalmente, todos os catalisadores foram analisados por difração de raios X por policristais, seguindo a mesma configuração utilizada para a análise dos suportes e precursores, entretanto, a região de medida foi entre 5 e 85° em 2 $\theta$ .

Os espectros de refletância difusa na região do UV-visível foram coletados em um equipamento Perkin Elmer Lambda 900, no CENPES/Petrobras. Para os precursores e suportes utilizou-se  $\alpha$ -alumina (Bühler) como padrão de referência. Para obter os espectros dos catalisadores, os próprios suportes foram usados como referência.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um aparelho BOMEM MB 102, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Todas as amostras foram devidamente suportadas em KBr. Uma boa relação sinal-ruído foi obtida usando resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 acumulações.

Espectros Raman foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em um equipamento LabRAM HR-UV800/Jobin Yvon com laser de He-Ne (633 nm), objetivas de 50x e detector CCD. Apenas os catalisadores suportados em aluminas foram analisados por essa técnica, utilizando potência de 10,7 mW.

As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram realizadas no Laboratório de Catálise Heterogênea (LabCat) da UFRJ. Durante as medidas utilizou-se uma mistura de 10 % de H<sub>2</sub> em Ar (v/v) como gás analítico e Ar como gás de pulso, em um

aparelho modelo AMI 90 da Zeton Altamira. As medidas foram realizadas aquecendo-se os materiais de 30 a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Os espectros de RMN de alumínio, <sup>27</sup>Al MAS-NMR, foram coletados em um equipamento Bruker DRX-300, com campo de 7,05 Tesla, na frequência de Larmor de 78 MHz, no Laboratório de RMN (LabRMN) do Instituto de Química da UFRJ. Foram utilizados rotores de 4 mm em velocidade de rotação de 10 kHz, usando-se como referência uma amostra sólida de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (<sup>27</sup>Al, δ = 0,0 ppm).

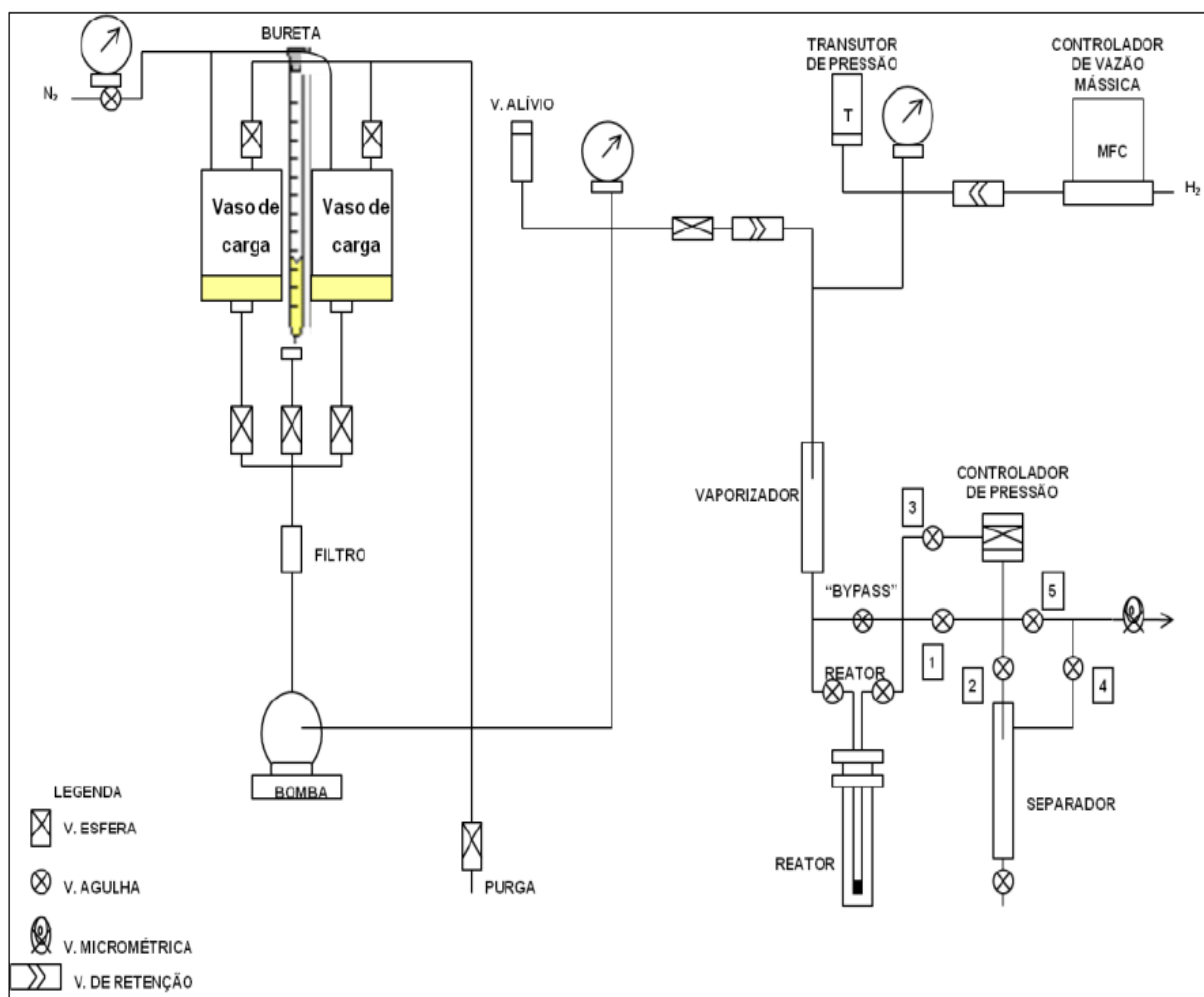
Análises texturais (área específica, volume e tamanho de poros) foram realizadas para todas as amostras utilizando os métodos de BET (BRUNAUER, 1936) e BJH (BARRET, 1951), respectivamente, a partir de dados de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, em um equipamento Tristar 3000 da Micromeritics (CENPES/Petrobras).

Análises por XPS foram realizadas em um equipamento da marca Specs Lab, equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150 e um canhão de raios X (XR-50) de duplo anodo (Mg e Al). As amostras analisadas foram submetidas a uma radiação não monocromática (Al Kα ≈ 1486,6 eV). O anodo foi operado em uma potência de 10 W, voltagem de 10 kV e corrente de 10 mA. As análises foram operadas em uma energia de passagem constante de 50 eV e passo de 1 s para o espectro geral (Survey), e 20 eV com passo de 0,08 s para cada elemento químico analisado. A pressão interna da câmara de análise foi mantida em 1·10<sup>-9</sup> mbar. As variações na energia de ligação devidas ao carregamento da superfície foram corrigidas usando o nível 1s do carbono (284,6 eV) como referência.

Para as análises por MEV, as amostras foram depositadas sobre um *stub* com uma fita adesiva de carbono e levadas a um metalizador da marca Emitech, modelo K 550X. A metalização foi realizada com ouro sob uma corrente de 3 mA e tempo de deposição de 3 minutos. Após a metalização as amostras foram analisadas em um equipamento Inspec S, com sistema EDAX de microanálise por EDS. Tanto as análises de MEV quanto de XPS foram realizadas no Centro de Caracterização em Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT – Rio de Janeiro).

#### 4.5 – TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de alta pressão (Figura 17) no Laboratório de Catálise Heterogênea (LabCat) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

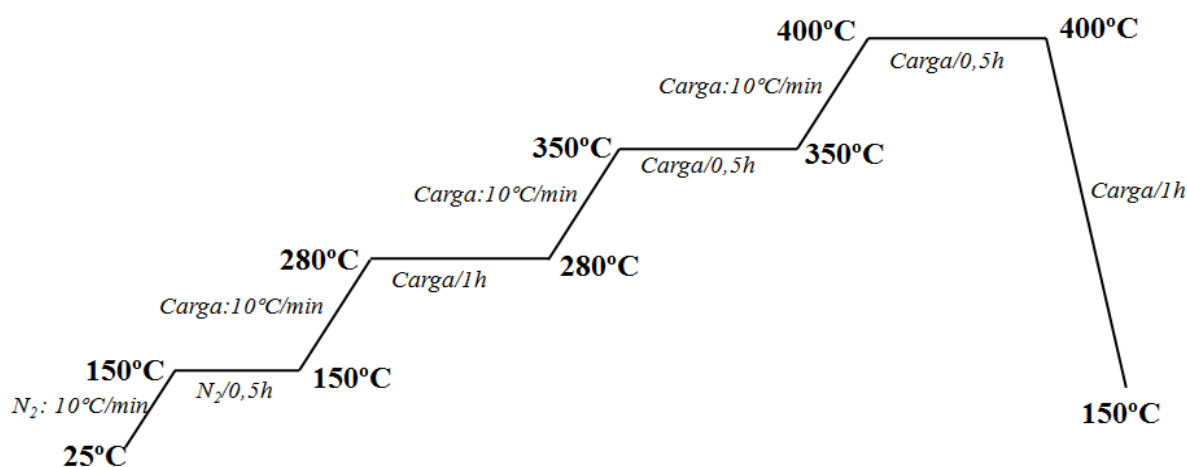


**Figura 17** – Esquema ilustrativo da unidade de testes catalíticos (LOPES, 2011).

A unidade possui um reator tubular vertical de aço ligado a um sistema de fluxo contínuo de gás. A carga líquida é colocada em um vaso âmbar e bombeada ao sistema sob vazão pré-determinada. Esta carga se mistura a uma corrente de gás que passa pelo vaporizador, onde é vaporizada de modo a entrar no reator sob forma de uma mistura gasosa homogênea. A vazão de gás é ajustada através de um controlador de vazão mássico da marca Matheson, modelo 8270. A pressão de hidrogênio é registrada por um manômetro disponível no painel da unidade e ajustada por meio de uma válvula micrométrica acoplada na saída da unidade. A carga vaporizada passa continuamente pelo reator onde se encontra o leito de catalisador e a mistura reacional segue para um cromatógrafo a gás (com detector de ionização de chama) disposto em linha. Todas as linhas e válvulas da unidade são equipadas com sistema de aquecimento e controle individual de temperatura, sendo mantidas aquecidas de modo a garantir a manutenção da mistura reacional sob a forma gasosa.



O objetivo era observar qual a relação HDS/HID utilizando uma carga modelo (tiofeno e cicloexeno em n-heptano) e, além disso, verificar a influência do suporte nos resultados obtidos. Para tal, foram gastos 300 mg de catalisador em cada teste, onde cada catalisador foi diluído em 900 mg de SiC. A granulometria adotada para os testes foi de 80 a 100 Tyler mesh. Esse material ficava disposto entre camadas de lã de quartzo. Após o carregamento do leito, a unidade era pressurizada para testar possíveis vazamentos de gases. Depois do teste de vazamento a unidade era despressurizada e então se iniciava a etapa de sulfetação do catalisador (Figura 18).



**Figura 18** – Rampa de aquecimento utilizada para sulfetação dos catalisadores.

Inicialmente a amostra era seca a 150 °C, à pressão atmosférica, por 30 min sob fluxo de N<sub>2</sub> (450 mL min<sup>-1</sup>). Então, interrompia-se o fluxo de N<sub>2</sub> e iniciava-se o bombeamento da carga de sulfetação (1,66 % v/v de CS<sub>2</sub> em n-heptano) a 20 mL h<sup>-1</sup> sob vazão de H<sub>2</sub> a 450 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura era aumentada para 280 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e mantida neste patamar por 1 h. Após essa etapa, elevava-se novamente a temperatura, a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, até 350 °C e mantinha-se o patamar por 30 min. Finalmente, a temperatura era novamente elevada a 10 °C min<sup>-1</sup> e mantida por mais 30 min a 400 °C. Na etapa seguinte, o sistema era resfriado até 150 °C sob fluxo de H<sub>2</sub> e carga de sulfetação. Então, interrompia-se a carga, purgava-se o sistema com H<sub>2</sub> por 15 min e o reator era pressurizado a 20 bar até o dia seguinte. O sistema era resfriado até a temperatura ambiente.

Na etapa de teste catalítico o reator era novamente aquecido a 150 °C, sob pressão de 20 bar. Neste ponto, iniciava-se o bombeamento da carga reacional pelo *by-pass* (aproximadamente 1,2 % de tiofeno e 17,3 % de cicloexeno v/v em n-heptano) a 16,8 mL h<sup>-1</sup>,

sob fluxo de H<sub>2</sub> a 450 mL min<sup>-1</sup>. Esse processo era acompanhado por cromatografia gasosa para verificar a estabilidade do sistema e detectar possíveis impurezas. Uma vez que o sistema se estabilizava, aumentava-se a temperatura de reação para 280 °C e direcionava-se a carga e o H<sub>2</sub> para o reator, realizando as injeções cromatográficas a cada 20 minutos. Os produtos de reação foram identificados através de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas.

## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

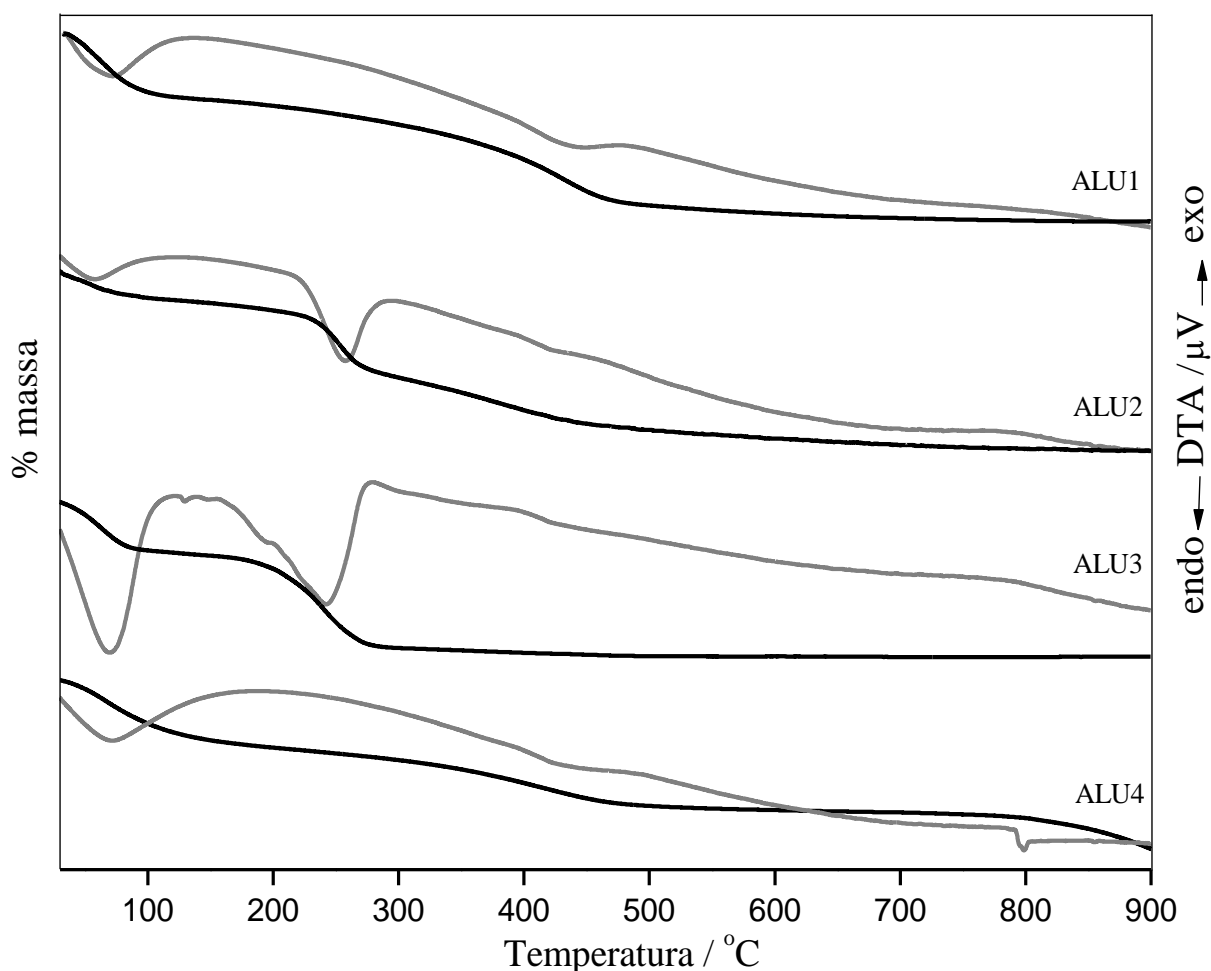
### **5.1 – PRECURSORES E SUPORTES TIPO ALUMINA**

#### **5.1.1 – Análise térmica para os precursores de aluminas**

Os resultados de TGA e DTA para os precursores de aluminas são mostrados na Figura 19. A curva TGA da amostra ALU1 (Figura 19) exhibe um primeiro estágio de perda de massa que se estende de 30 a 250 °C, aproximadamente. Nesta etapa são perdidos cerca de 11,6 % da massa inicial do composto e, devido à baixa temperatura, esta massa pode ser atribuída a moléculas de água fisissorvidas na superfície do material ou presentes na rede cristalina. A segunda etapa vai de 250 a 500 °C e é atribuída a desidroxilação do material, levando à formação de óxido de alumínio. O perfil DTA do composto é típico de Boehmita e é comumente encontrado em trabalhos descritos na literatura (ZHOU, 1991). Nota-se a presença de dois picos principais relacionados a eventos endotérmicos. O primeiro, com máximo em torno de 61 °C é característico da evolução de moléculas de água adsorvidas na superfície. O segundo, centrado em 440 °C se deve a condensação de grupos hidroxila, que ocorre quando a Boehmita é desidratada, levando à formação de aluminas de transição (BOKHIMI, 2001).

No perfil da amostra ALU2 se verificam três estágios de perda de massa, sendo que o segundo deles mostra uma curva mais abrupta na TGA. A perda de cerca de 6 % da massa inicial no primeiro estágio (entre 30 e 150 °C) é atribuída a moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do material. A segunda perda de massa (aproximadamente 15 %) vai

até 295 °C e é atribuída ao início da desidroxilação do material e passagem da fase  $\text{Al}(\text{OH})_3$  para  $\text{AlO}(\text{OH})$ . O terceiro estágio (perda de 12 % de massa) leva a formação de óxido de alumínio acima de 460 °C. Na DTA observam-se três eventos endotérmicos centrados em 58, 257 e 440 °C, respectivamente, relacionados à desidratação e desidroxilação das fases precursoras de alumina. A temperatura onde a transição de fase entre Boehmita e alumina ocorre é diretamente proporcional ao tamanho de grão do precursor. Para a amostra ALU2 o terceiro pico endotérmico na curva DTA ocorre em temperatura menor que para a amostra ALU1 (420 e 440 °C, respectivamente), indicando que ALU2 pode ser menos cristalina (BOKHIMI, 2001).



**Figura 19** – Curvas de TGA (preto) e DTA (cinza) para os precursores de aluminas. TGA, linha cheia e DTA, linha pontilhada.

A amostra ALU4 apresenta perfis de TGA e DTA semelhantes aos da amostra ALU1, com duas etapas de perda de massa, sendo a primeira um evento endotérmico em 70 °C

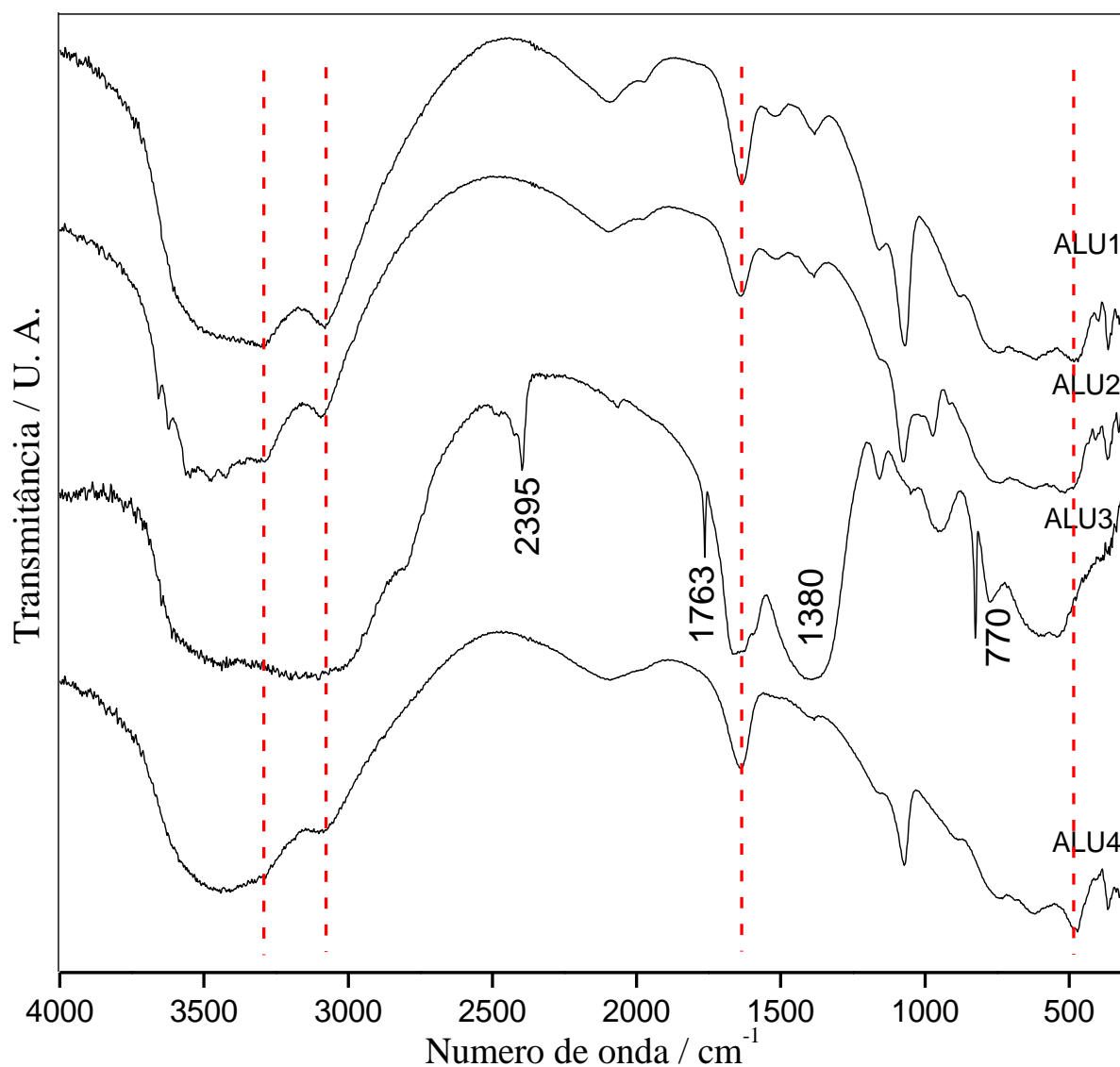
(relacionada a moléculas de água fisissorvidas) e a segunda em 447 °C (característica de desidroxilação). A perda de massa total foi de 33 %. Esse resultado está em bom acordo com o valor esperado para a transição de fases de Al(OH)<sub>3</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (que é de 34,6 %), sendo esse comportamento térmico característico de compostos similares (HILL, 2007). No caso da amostra ALU3 foram observados dois níveis bem definidos de perda de massa na TGA. O primeiro (aproximadamente 28 %), entre 30 e 170 °C, é atribuído a desidratação acompanhada pela perda de gás amônio. No segundo estágio, a perda de aproximadamente 56 % da massa inicial abaixo de 480 °C é relacionada à desidroxilação e descarbonatação do material. O perfil DTA corrobora esses resultados exibindo dois picos endotérmicos intensos centrados em 70 e 240 °C, acompanhados por dois ombros em 128 e 195 °C, respectivamente. Esse comportamento sugere a presença de dois eventos associados para cada um dos picos. Em todos os casos, acima de 520 °C, apesar das amostras não exibirem perda de massa significativa, os perfis permanecem decrescentes. Essa situação é causada pela perda gradual de grupos hidroxilas na estrutura cristalina de aluminas de transição (WANG, 1999).

### **5.1.2 – Espectros vibracionais para os precursores de aluminas**

Os espectros de absorção na região do infravermelho são mostrados na Figura 20. Todos os espectros exibem um perfil largo devido às moléculas de água presentes na rede cristalina. Os modos vibracionais relacionados a grupos hidroxila são observados em 3300, 3090 e 1639 cm<sup>-1</sup>. Além disso, os modos  $\nu_{\text{Al-O}}$  aparecem como parte de uma banda larga e intensa entre 900 e 400 cm<sup>-1</sup> (PRADHAN, 2000). Todos esses modos encontram-se indicados por linhas tracejadas na Figura 20.

O espectro da amostra ALU3 se diferencia dos demais pela presença das bandas relacionadas a íons amônio e carbonato. A região de 3000 a 3200 cm<sup>-1</sup>, onde normalmente se observam os modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  dos íons amônio (estiramentos simétrico e assimétrico, respectivamente), é alargada devido a presença de hidroxilas presentes na rede cristalina. Em 2395 cm<sup>-1</sup> encontra-se uma banda de intensidade média relativa à presença de íons amônio em geometria tetraédrica distorcida. Esta banda é atribuída ao modo de deformação no plano ( $\delta_{\text{NH}}$ ). Uma banda fina característica da contribuição dos modos de deformação fora do plano ( $\delta_{\text{fNH}}$ ) e do modo de rotação de rede ( $\nu_6$ ) é observada em 1763 cm<sup>-1</sup>. O modo  $\nu_6$  é observado para sistemas no estado sólido em que o íon amônio não pode girar livremente

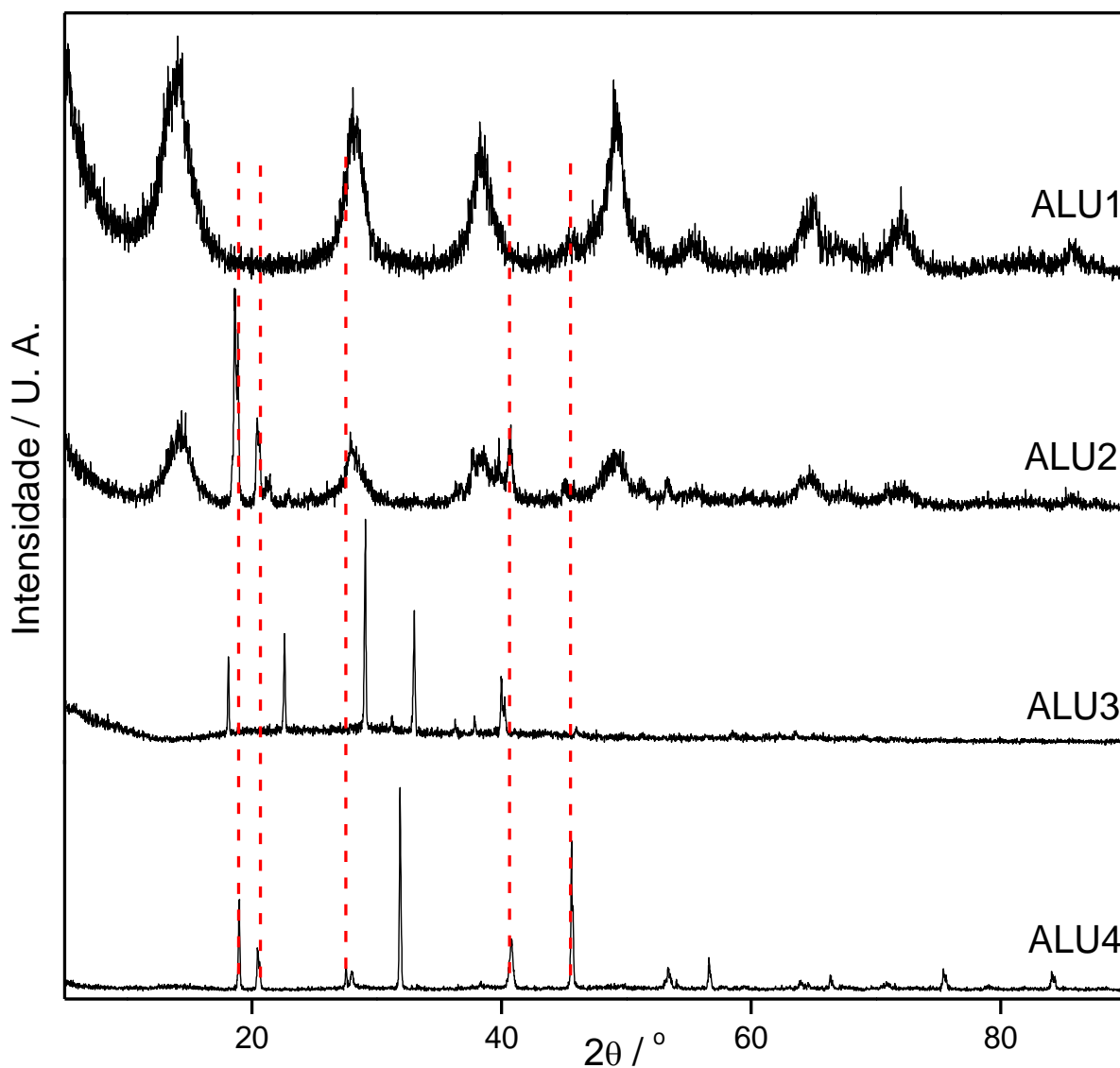
(NAKAMOTO, 1986). No caso da amostra ALU3 o íon  $\text{NH}_4^+$  pode interagir por ligações de hidrogênio com as hidroxilas e carbonatos presentes na esfera de coordenação, além da possível presença de moléculas de água na rede cristalina. A banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento assimétrico de carbonato coordenado de forma bidentada. A banda entre  $770$  e  $790\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de deformação fora do plano de íons carbonato coordenados (KLOPROGGE, 2005).



**Figura 20** – Espectros IV para os precursores de alumina.

### 5.1.3 – DRX para os precursores e suportes tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os padrões de DRX para os precursores são exibidos na Figura 21. A amostra ALU1 possui perfil típico de Boehmita, com grupo espacial *Cmcm* (FARKAS, 1977).



**Figura 21** – Difratogramas das amostras de precursores de alumina. As linhas verticais indicam posições da fase Bayerita.

O difratograma obtido para a amostra ALU2 revela a formação de duas fases cristalinas: Boehmita e Bayerita, com grupos espaciais *Cmcm* e *P2<sub>1</sub>/a* respectivamente. A primeira é identificada pelos picos mais alargados e relativamente menos intensos, e a segunda denota-se pelos picos finos e intensos em 18, 20 e 40° em 2θ (CuKα). Os demais

picos típicos de Bayerita estão encobertos pelos picos da fase Boehmita. De acordo com a literatura, os principais picos da fase Bayerita são encontrados em 18, 20, 27, 31, 40, 45, 53 e 56° em 2 $\theta$  (CuK $\alpha$ ) (CESTEROS, 1999). No presente trabalho esses picos são observados para a amostra de Bayerita sintetizada (ALU4).

A obtenção de aluminas via hidróxidos, tais como Bayerita, ou oxihidróxidos (como Boehmita) é muito comum. Entretanto, quando ureia é usada como precipitante, sob determinadas condições, uma fase cristalina diferente é formada. Seu padrão de DRX corresponde a um carbonato básico de alumínio que, de acordo com a análise química (Tabela 2) possui a fórmula (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>7</sub> (VOGEL, 1984). Geralmente, quando o precursor de alumina é obtido pela combustão de bicarbonato de amônio o produto da reação tem baixa cristalinidade (FIGUEIREDO, 1989). Todavia, quando a combustão é realizada a partir de um excesso de ureia o precipitado formado consiste de um material altamente cristalino.

**Tabela 2.** Análise química para a amostra ALU3\*.

Fórmula Molecular	C (%)		H (%)		N (%)	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>7</sub>	4,2	1,7	6,6	6,5	14,6	17,0
<b>Rendimento: 66 %</b>						

\*As porcentagens são dadas em função das massas dos produtos.

Os difratogramas dos materiais calcinados são mostrados nas Figuras 22, 23, 24 e 25. Até a temperatura de 400 °C o perfil de Boehmita permanece imutável para a amostra comercial (ALU1). Isso indica que houve apenas o processo de desidratação, o qual afeta a cristalinidade do material (Figura 22). A amostra de Boehmita sintetizada (ALU2) exibe um perfil similar, entretanto, a segunda fase existente ainda pode ser observada em 200 °C (Figura 23). Os resultados confirmam as análises de DTA indicando que a amostra sintetizada possui menor cristalinidade que a comercial.

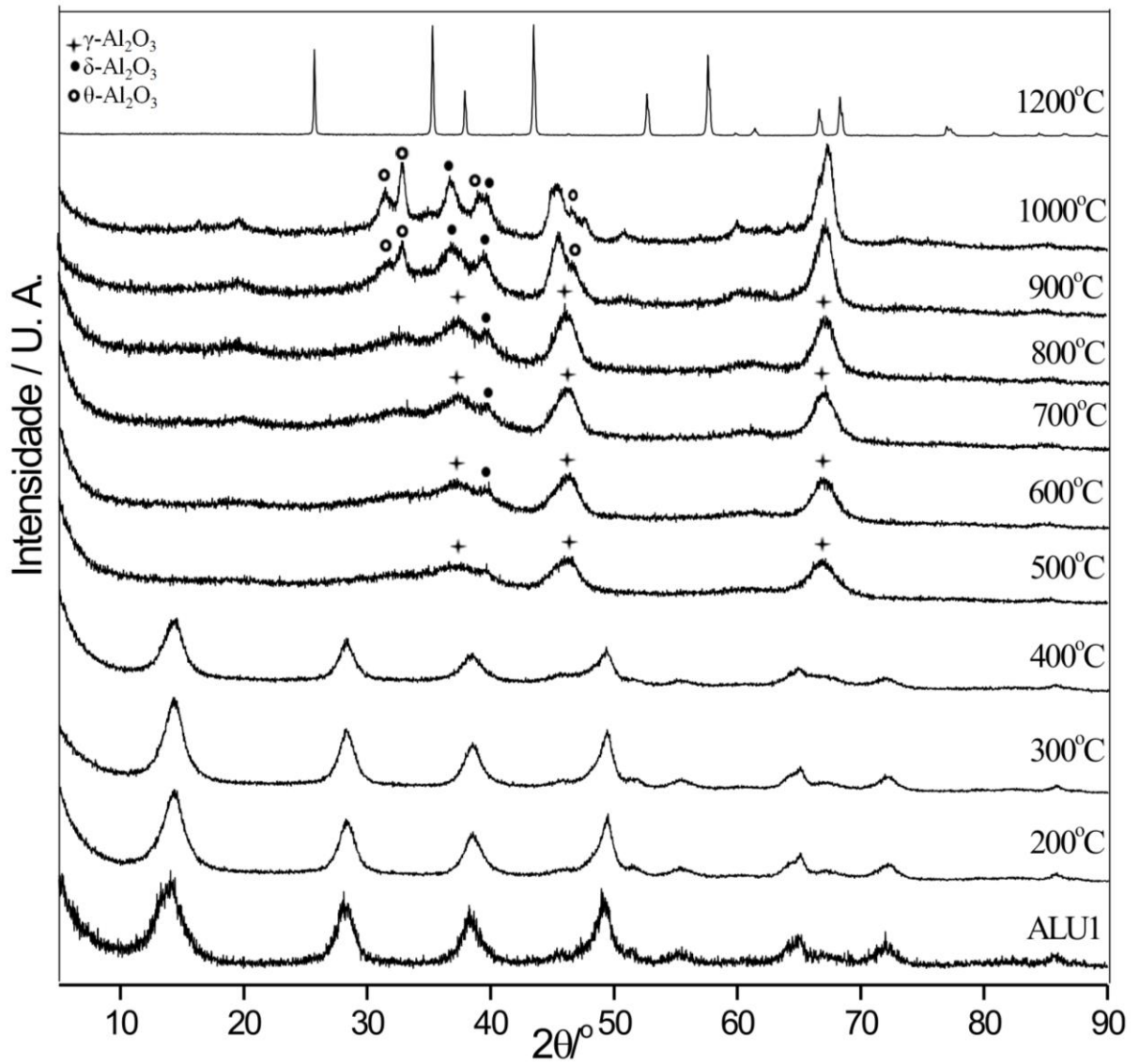
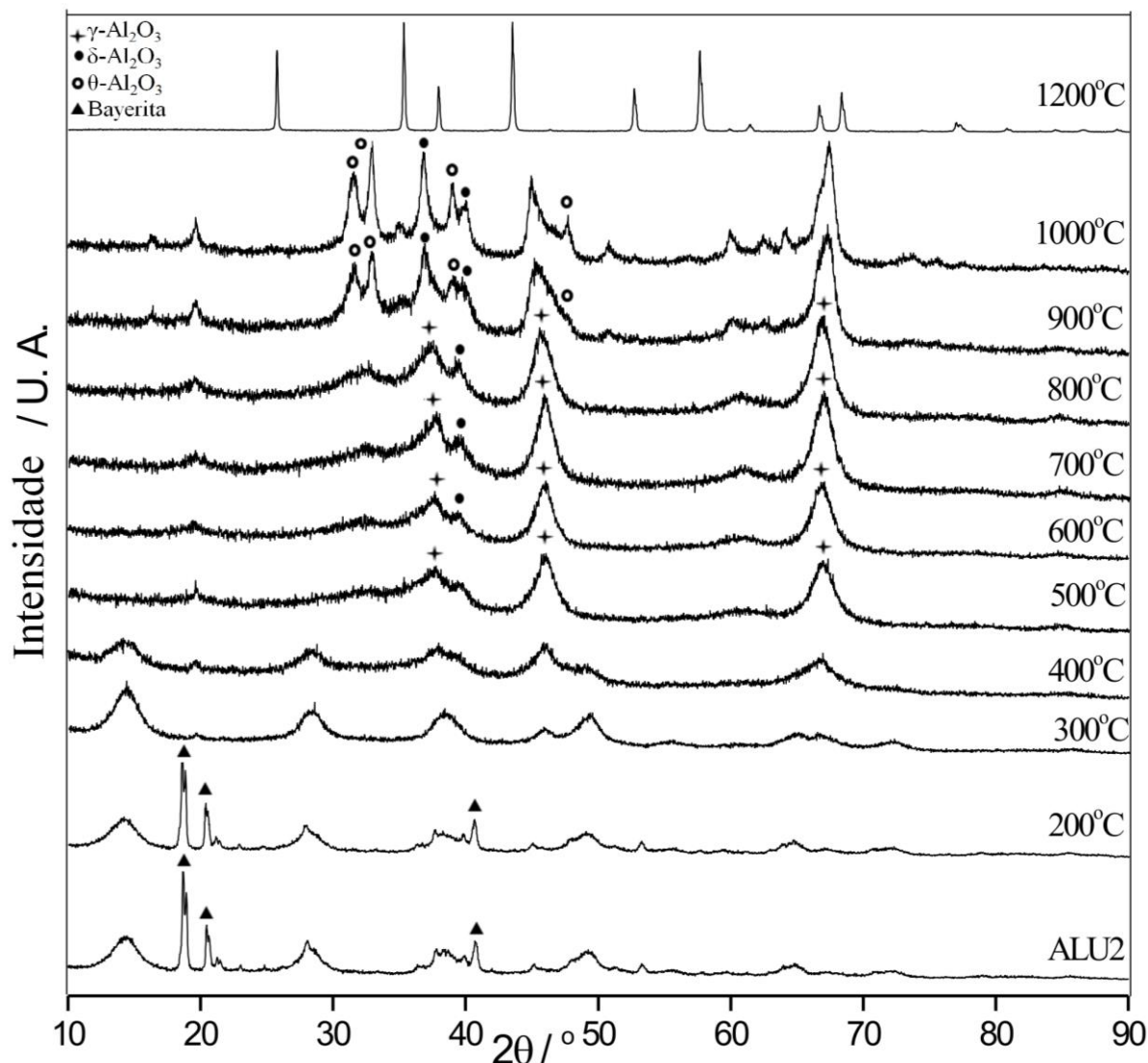


Figura 22 – Difratogramas da amostra ALU1 calcinada em diversas temperaturas.

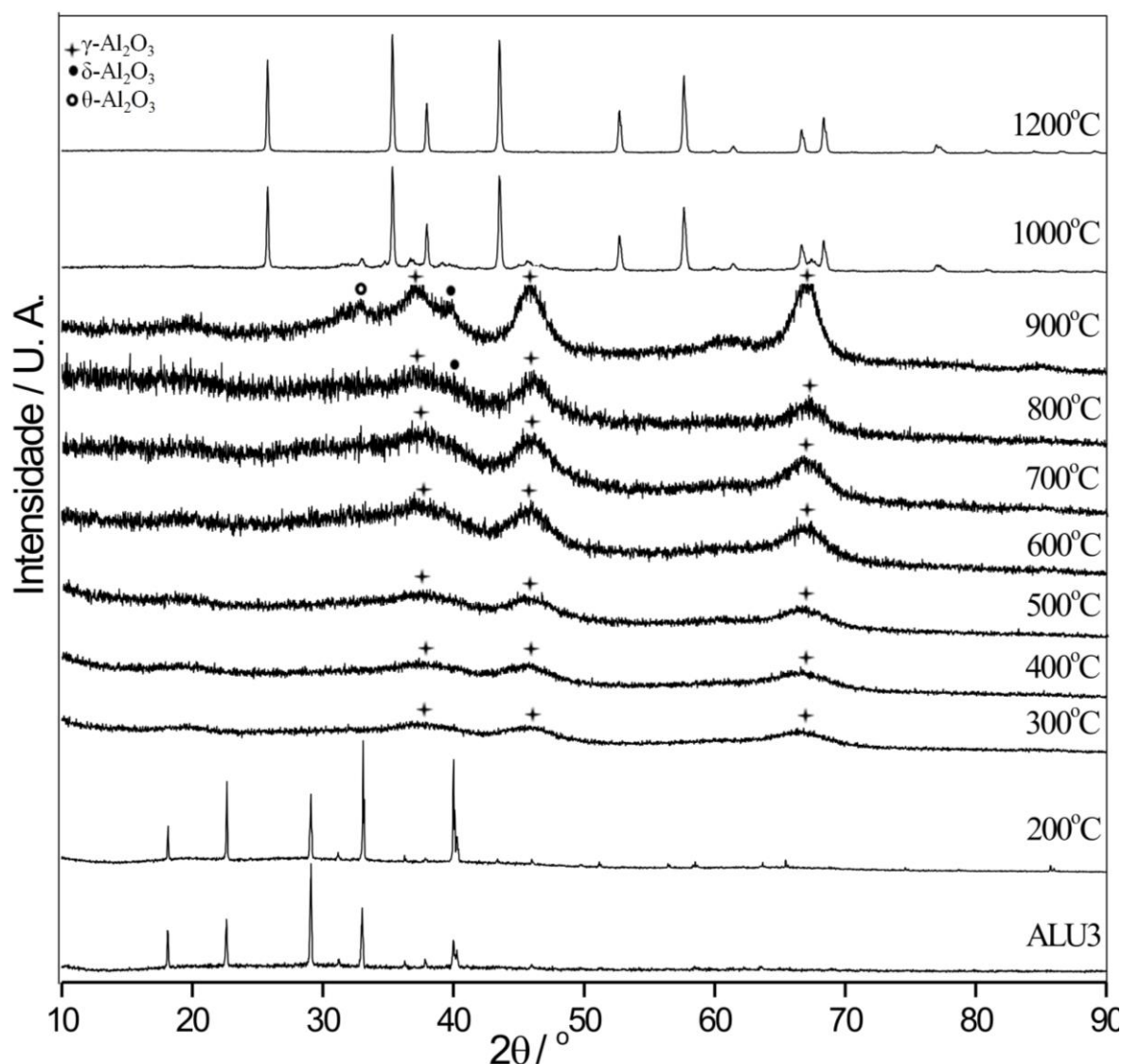




**Figura 23** – Difratomogramas da amostra ALU2 calcinada em diversas temperaturas.

Para o carbonato básico de alumínio (ALU3) a decomposição ocorre em temperatura menor que ALU1 e ALU2 devido à desidratação e saída de íons amônio. Isso causa a quebra da estrutura do material, levando à formação de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $300^\circ\text{C}$  (Figura 24).

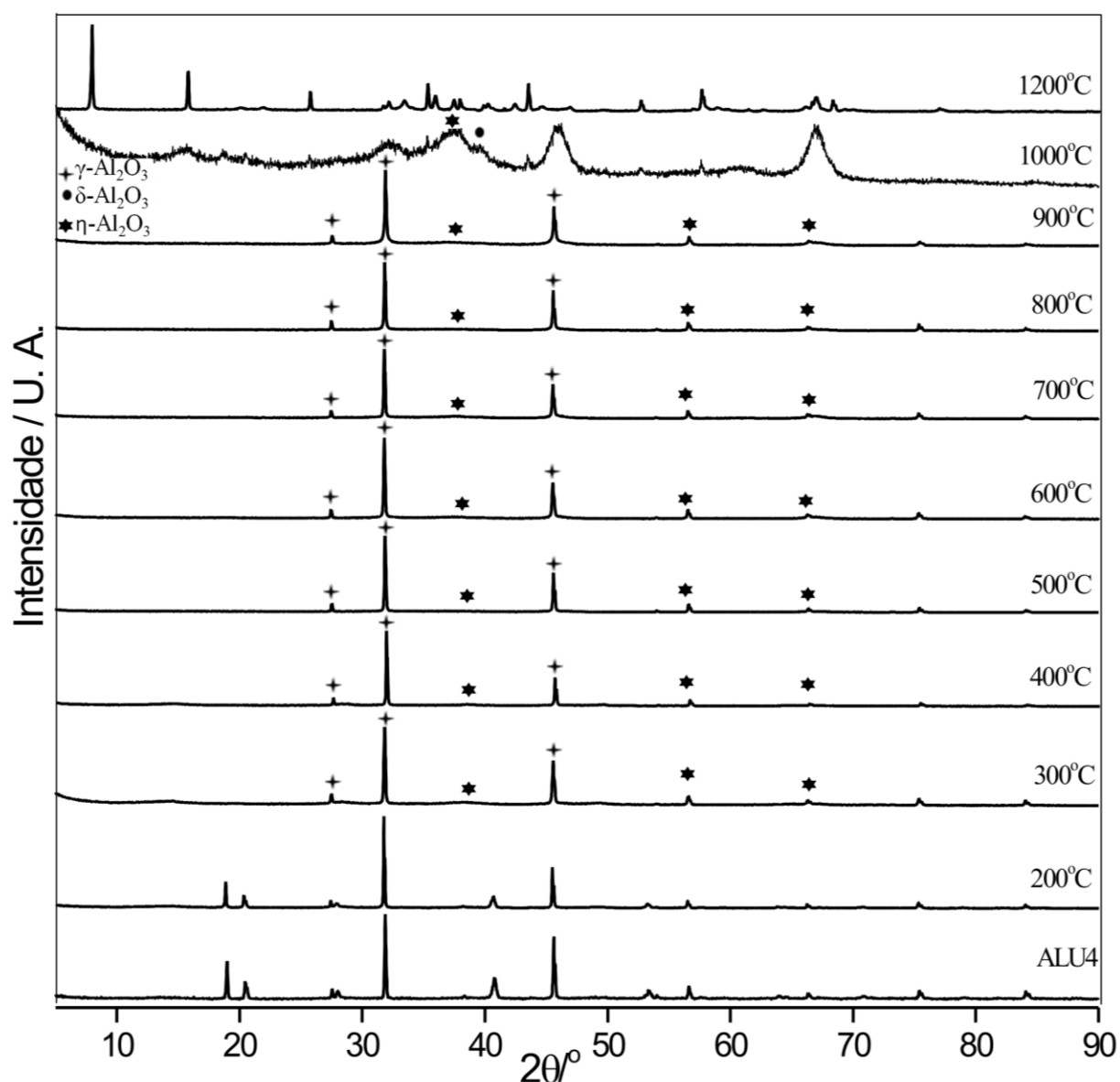
A calcinação dos precursores a  $500^\circ\text{C}$  leva à formação da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A partir dos experimentos de DRX observou-se que nesta temperatura os derivados de Boehmita, tanto comercial quanto sintetizada (ALU1 e ALU2), assim como o derivado do carbonato básico de alumínio (ALU3), possuem padrões similares. Esses padrões são caracterizados como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com estrutura tipo espinélio e simetria local monoclinica ( $C2/m$ ) (PINTO, 2004). Apesar da baixa cristalinidade, principalmente na amostra derivada de ALU3, é possível identificar a fase cristalina pelos picos em  $36, 46$  e  $66^\circ$  em  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ).



**Figura 24** – Difratomogramas da amostra ALU3 calcinada em diversas temperaturas.

Para a amostra derivada de Bayerita (ALU4), os picos em 27, 31 e 45° em  $2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) são relacionados ao sistema cristalino tetragonal, com grupo espacial  $I4_1/amd$  (Figura 25). A literatura reporta essa fase cristalina como sendo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  derivada de um espinélio (PAGLIA, 2003). Além disso, uma segunda fase cristalina, denotada pelos picos largos é identificada como  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A calcinação de Bayerita em temperaturas em torno de 500 °C pode levar à formação de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , através da fase Boehmita, ou diretamente à  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CESTEROS, 1999). Portanto, para a formação de fases cristalinas puras é necessário que a calcinação aconteça de forma branda, com uma baixa taxa de aquecimento. Essa análise explica a presença de duas fases cristalinas, sendo que a taxa de 20 °C  $\text{min}^{-1}$  é alta para que se obtenha  $\gamma$  ou  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  separadamente.

Entre 600 e 800 °C as linhas de difração mostram um ombro em torno de 39° (2 $\theta$ , CuK $\alpha$ ) devido à deformação tetragonal típica da fase  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZHOU, 1991). Neste caso, as fases  $\gamma$  e  $\delta$  coexistem. Acima de 900 °C são observadas as fases  $\delta$  e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse perfil foi observado para as amostras derivadas de ALU1, ALU2 e ALU3, levando à  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1200 °C. A única exceção ocorre para os derivados de ALU4, os quais apresentam características de  $\gamma$  e  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 900 °C. Em 1000 °C o perfil está relacionado à mistura das fases  $\eta$  e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em 1200 °C a fase cristalina não foi identificada.



**Figura 25** – Difratomogramas da amostra ALU4 calcinada em diversas temperaturas.

A partir de diferentes métodos utilizados para sintetizar precursores foi possível obter amostras de aluminas com características cristalográficas similares em uma faixa ampla de calcinação. A única exceção ocorreu para as amostras derivadas de Bayerita.

### 5.1.4 – RMN de $^{27}\text{Al}$ para os precursores e suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

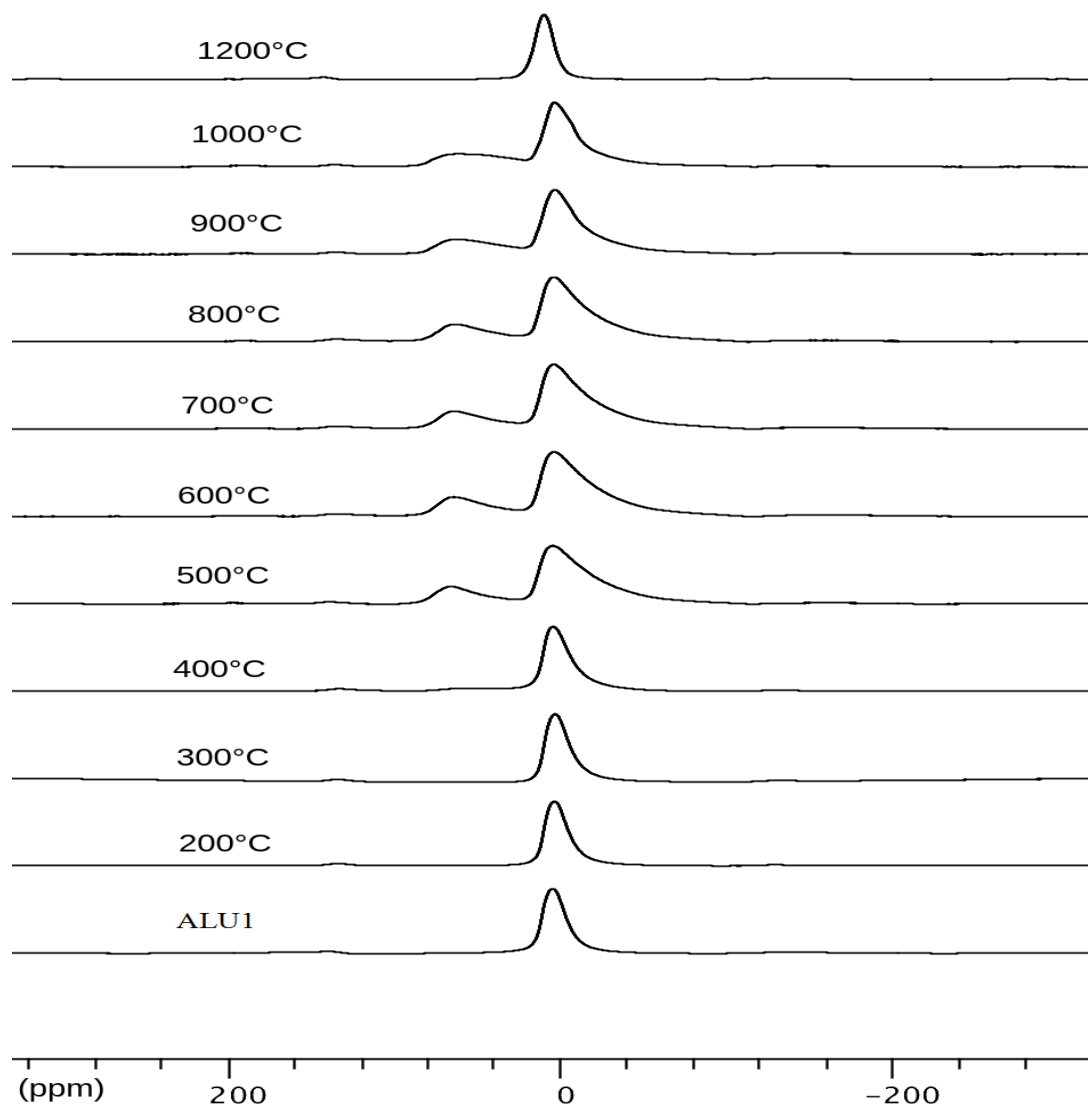
Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  obtidos para os precursores e derivados são mostrados nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

**Tabela 3.** Resultados de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para precursores e suportes\*.

Amostra	Deslocamentos químicos (ppm) e integração (%)					
	( $\text{AlO}_6$ )	( $\text{AlO}_5$ )*	( $\text{AlO}_4$ )	( $\text{AlO}_6$ )	( $\text{AlO}_4$ )	
ALU1	5,17 (100)	-	-	ALU2	5,97 (100)	-
200°C	4,04 (100)	-	-	200°C	5,42 (100)	-
300°C	3,63 (100)	-	-	300°C	4,78 (92,9)	64,68 (7,1)
400°C	4,77 (95,3)	-	64,67 (4,7)	400°C	5,12 (86,7)	64,92 (13,3)
500°C	5,04 (80,3)	-	66,89 (19,7)	500°C	5,43 (78,2)	67,15 (21,8)
600°C	4,33 (77,9)	-	64,54 (22,1)	600°C	4,10 (76,9)	64,72 (23,1)
700°C	4,53 (78,8)	-	63,48 (21,2)	700°C	4,22 (78,2)	64,22 (21,8)
800°C	4,51 (78,6)	-	63,69 (21,4)	800°C	4,00 (79,2)	63,90 (20,8)
900°C	3,78 (75,7)	-	63,93 (24,3)	900°C	3,54 (75,1)	62,78 (24,9)
1000°C	3,96 (73,7)	-	64,04 (26,3)	1000°C	3,51 (73,7)	59,67 (26,3)
1200°C	10,25 (100)	-	-	1200°C	10,22 (100)	-
ALU3	2,42 (90,8)	-	66,35 (9,2)	ALU4	6,34 (100)	-
200°C	2,90 (87,7)	-	63,48 (12,3)	200°C	8,27 (100)	-
300°C	4,01 (82,0)	-	63,65 (18,0)	300°C	4,97 (89,7)	65,42 (10,3)
400°C	4,21 (83,4)	-	64,27 (16,6)	400°C	4,65 (89,9)	64,95 (10,1)
500°C	5,34 (82,8)	33,77 (4,1)	66,87 (13,1)	500°C	6,31 (72,5)	66,43 (27,5)
600°C	4,38 (78,9)	35,38 (6,5)	65,22 (14,6)	600°C	4,78 (71,0)	65,70 (29,0)
700°C	4,65 (83,1)	34,74 (3,3)	64,87 (13,6)	700°C	3,82 (74,8)	65,40 (25,2)
800°C	4,64 (81,9)	-	64,70 (18,1)	800°C	4,10 (76,0)	66,11 (24,0)
900°C	4,27 (79,5)	-	64,49 (20,5)	900°C	5,61 (72,7)	66,71 (27,3)
1000°C	9,95 (100)	-	-	1000°C	5,86 (73,7)	66,27 (26,3)
1200°C	10,22 (100)	-	-	1200°C	13,88 (80,0)	63,85 (20,0)

\* Os valores entre parênteses representam a porcentagem de alumínio obtida por integração.

A amostra ALU1 exibe um perfil concordante com o observado para Boehmita na literatura (CESTEROS, 1999). Os sinais em 5-6 ppm (Figura 26), relacionados a alumínio em geometria octaédrica, são típicos de hidróxidos (HILL, 2007).

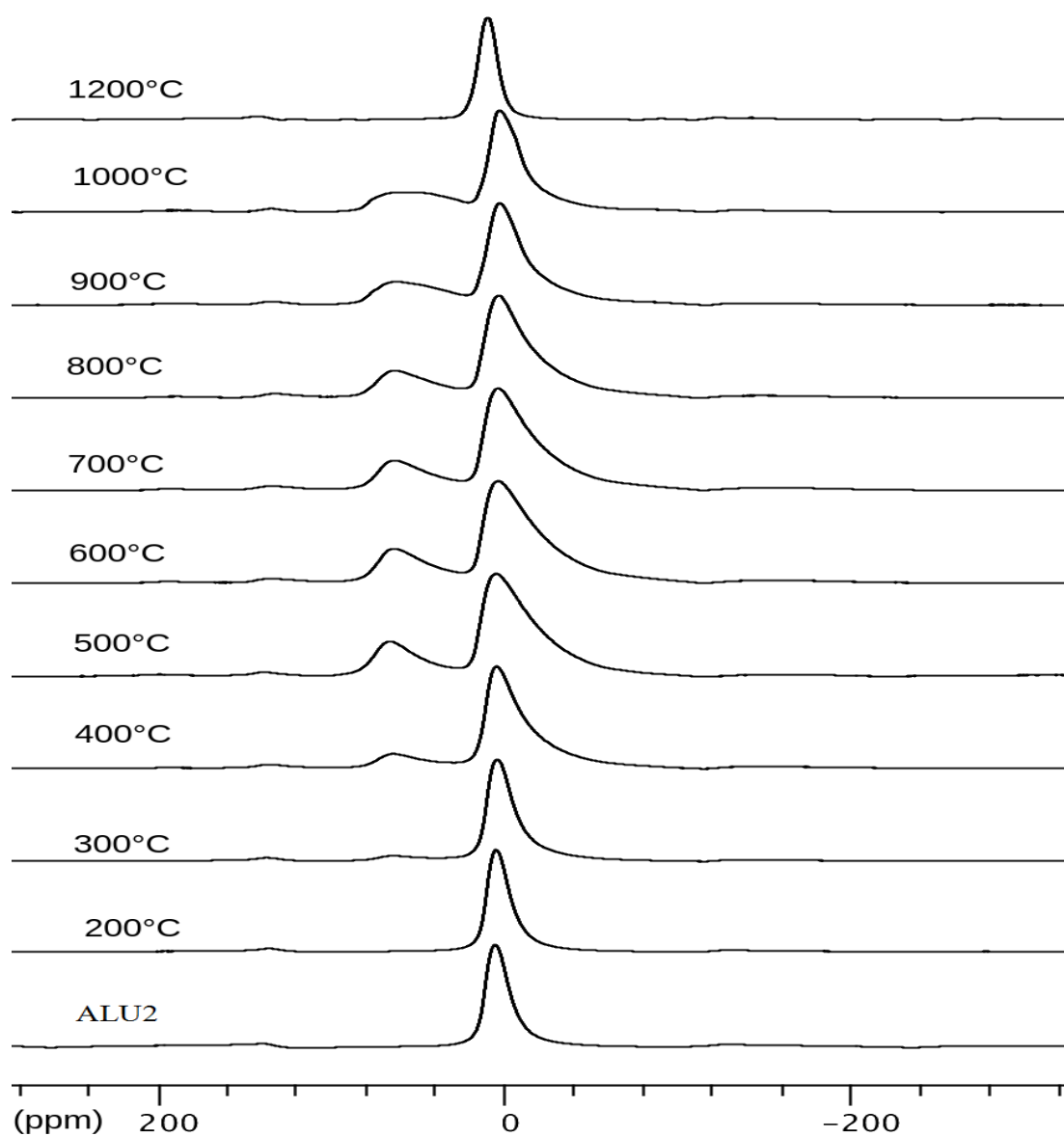


**Figura 26** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para a amostra ALU1 calcinada em diversas temperaturas.

Os produtos de calcinação entre 500 e 800 °C possuem características de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tais como sinais em 5-6 ppm, relacionados a sítios octaédricos, e entre 63 e 67 ppm, devido à presença de alumínio em coordenação tetraédrica ( $\text{AlO}_4$ ). A integração revela valores entre 15 e 20 % para sítios tetraédricos, os quais estão em acordo com o modelo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A baixa quantidade de sítios pentacoordenados para as amostras ALU3 em 500, 600 e 700 °C sugere que eles podem estar presentes apenas na superfície dos materiais. Entretanto, a existência de

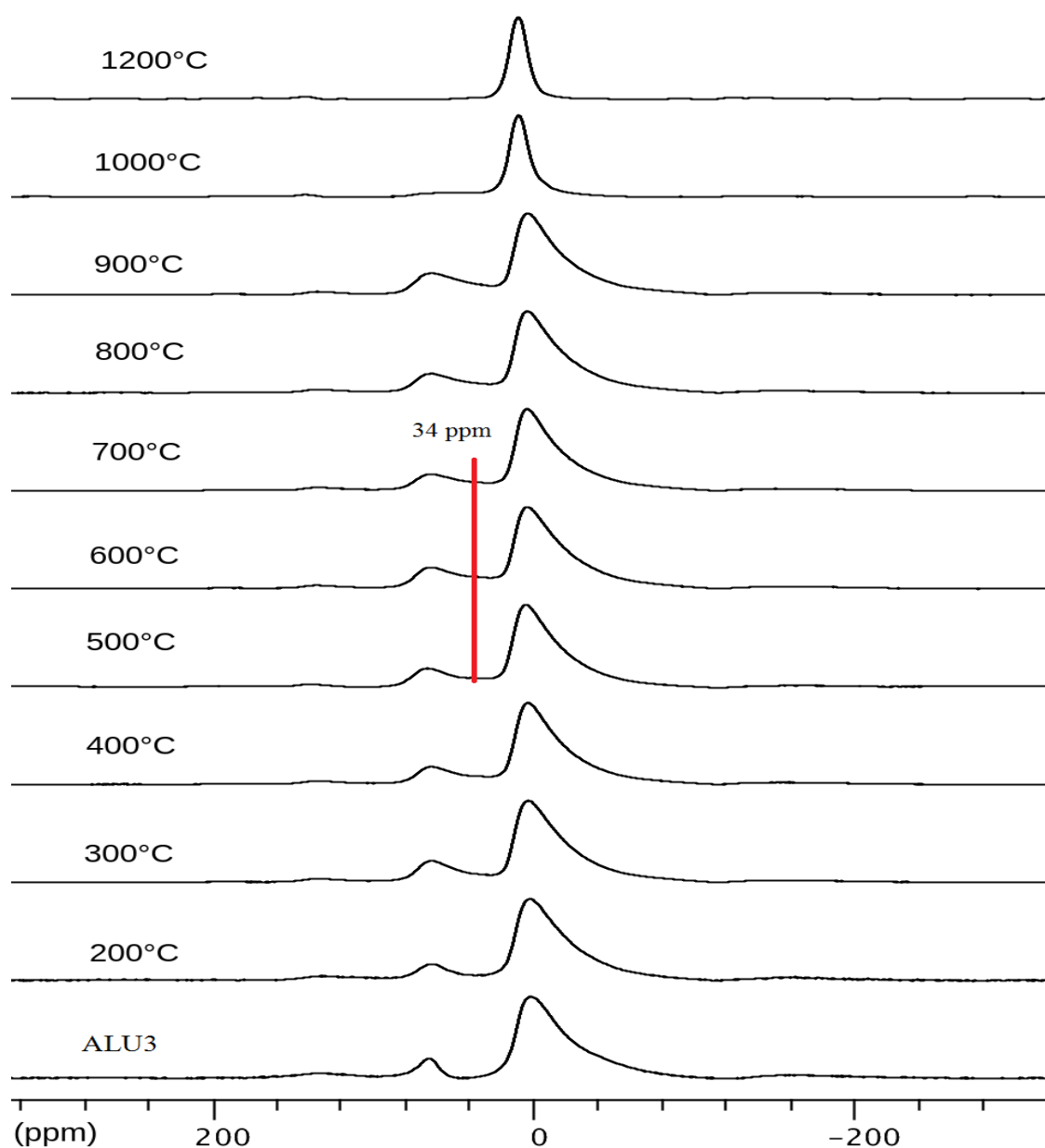
$\text{AlO}_5$  é meramente especulativa, pois os valores relatados podem estar relacionados a espécies tetraédricas ou octaédricas sob forte efeito quadrupolar. Entre 900 e 1000 °C verifica-se, pela modificação do perfil do espectro e aumento da porcentagem de sítios tetraédricos, a formação de outras fases de alumina, tais como  $\delta$  e  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esses resultados corroboram os dados obtidos por DRX e são semelhantes ao observado na literatura (CESTEROS, 1999; HILL, 2007). Finalmente, para a amostra calcinada em 1200 °C há um perfil típico de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com um único pico em 10,22 ppm relativo aos sítios de alumínio octaédricos.

Como esperado, os espectros de RMN obtidos para a amostra ALU2 e seus derivados são muito similares aos análogos da série ALU1. Os resultados são exibidos na Figura 27.



**Figura 27** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para a amostra ALU2 calcinada em diversas temperaturas.

A amostra ALU3 apresentou um perfil diferente dos demais precursores, com sítios octaédricos na região de 2 ppm (Figura 28). Além disso, sítios tetraédricos foram observados em 66 ppm. Todavia, essa diferença era esperada visto que a reação de formação desse material gera íons carbonato. Nesta proposta, íons carbonato conectam-se em ponte entre um átomo de alumínio em geometria tetraédrica e outro em geometria octaédrica. Para a amostra calcinada a 200 °C o espectro é muito semelhante ao esperado para uma  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O mesmo comportamento é observado para as amostras calcinadas em 300 e 400 °C. Então, a partir dessa rota de síntese é possível obter a fase desejada ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em temperaturas menores que o convencional.

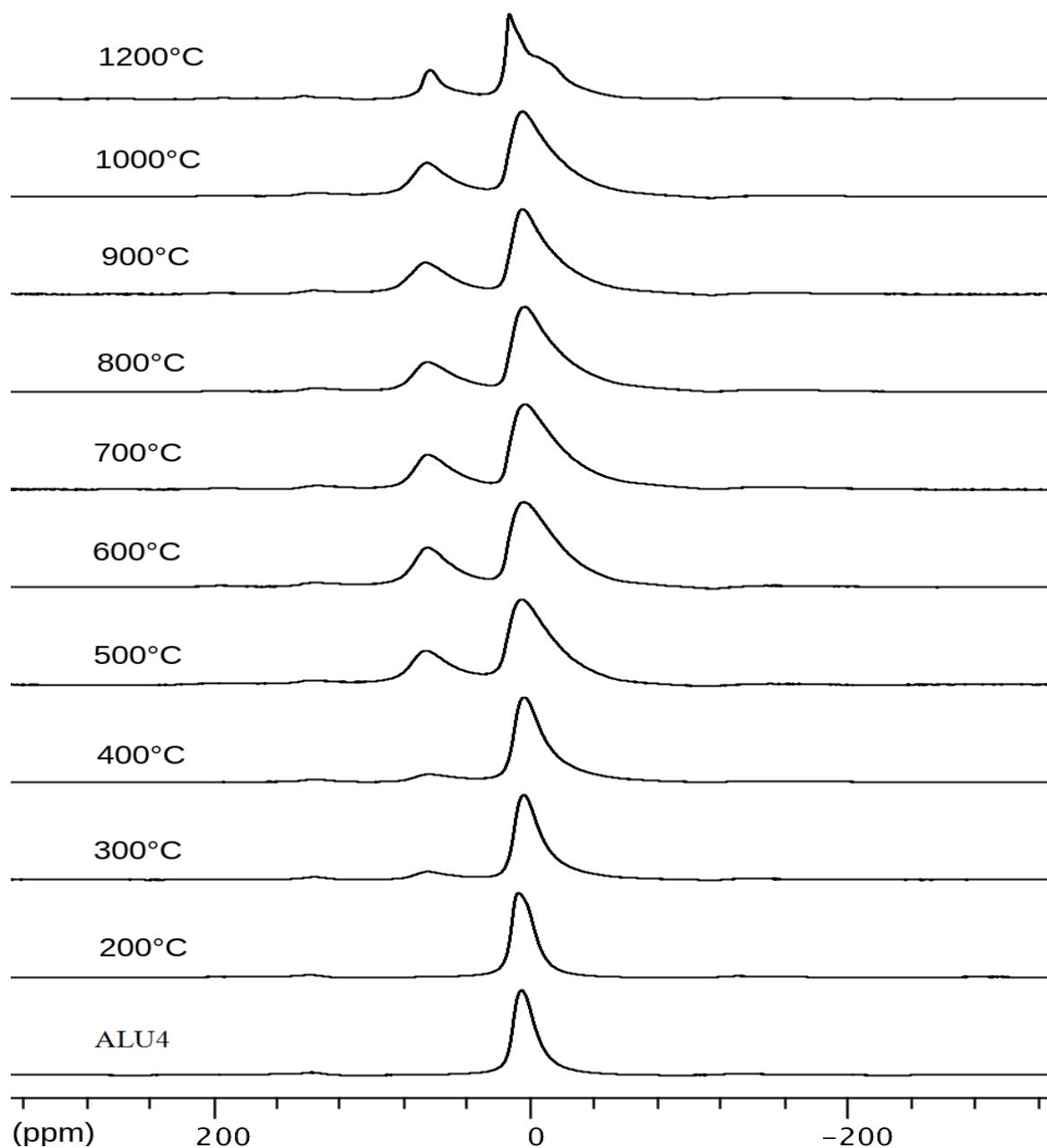


**Figura 28** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para a amostra ALU3 calcinada em diversas temperaturas.

Para os derivados de ALU3 calcinados entre 500 e 700 °C, observa-se a presença de sinais na região de 34 ppm. Esses sinais podem ser atribuídos a sítios de alumínio pentacoordenado, ou alumínio em geometria tetraédrica ou octaédrica bastante distorcida. Para a amostra calcinada em 500 °C, a integração revela que em 4 % dos sítios os átomos de alumínio estão em geometria pentacoordenada e 13 % são sítios tetraédricos. Entretanto, assim como os derivados de Boehmita, essa amostra apresenta aproximadamente 80 % de sítios octaédricos, sendo esta proporção característica de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses sinais em torno de 34 ppm não são observados para as amostras calcinadas em 800 e 900 °C, as quais apresentam apenas sinais relativos a sítios tetraédricos e octaédricos pertencentes às fases  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em 1000 e 1200 °C há apenas sinais relacionados a sítios octaédricos da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para um hidróxido de alumínio tal qual a Bayerita sintetizada (ALU4) observa-se apenas um sinal, relativo a sítios octaédricos, em torno de 6 ppm (Figura 29). Com a calcinação em 300 °C observou-se a formação de sítios tetraédricos na região de 66 ppm, os quais estão em concordância com o observado na literatura (CESTEROS, 1999). Além disso, nota-se que os espectros das amostras calcinadas entre 400 e 900 °C possuem o perfil de uma mistura entre as fases  $\gamma$  e  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com sinais nas regiões de 4-6 ppm e 64-66 ppm. A proporção de sítios tetraédricos aumenta, sendo igual ou maior que 24 % devido a essa mistura de fases. Esse comportamento é previsto na literatura (FERREIRA, 2011) e está em bom acordo com as análises de DRX. É interessante notar que a mistura de fases persiste em altas temperaturas, até mesmo após a calcinação em 1200 °C. Nessa temperatura são esperados somente sinais relativos a sítios octaédricos, entretanto a integração mostrou que a razão entre AlO<sub>6</sub> e AlO<sub>4</sub> é de 80/20 por cento, respectivamente. Os sítios tetraédricos provavelmente são derivados de uma fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que pode ser gerada a partir da calcinação de Bayerita, mas, devido ao perfil difuso, não pôde ser identificada a partir da análise de DRX. Portanto, as análises de RMN de <sup>27</sup>Al estão consonantes com os dados de DRX e, no caso dos precursores, também confirmam os resultados obtidos por análises térmicas e vibracionais.





**Figura 29** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para a amostra ALU4 calcinada em diversas temperaturas.

### 5.1.5 – Análise textural para os precursores e suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A temperatura de 500 °C foi escolhida para obtenção dos suportes. As medidas de área específica e diâmetro médio de poros foram efetuadas após secagem a 250 °C/1h seguida de degaseificação a 250 °C para os precursores e 300 °C para os suportes (Tabela 4).

A amostra ALU3 possui área específica muito pequena ( $0,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e diâmetro médio de poros dez vezes maior que dos demais precursores. Este comportamento textural é típico de materiais onde a condensação ocorre principalmente entre partículas. Isso está relacionado ao tamanho grande dos grãos, como sugerido pelos picos finos no difratograma da amostra.

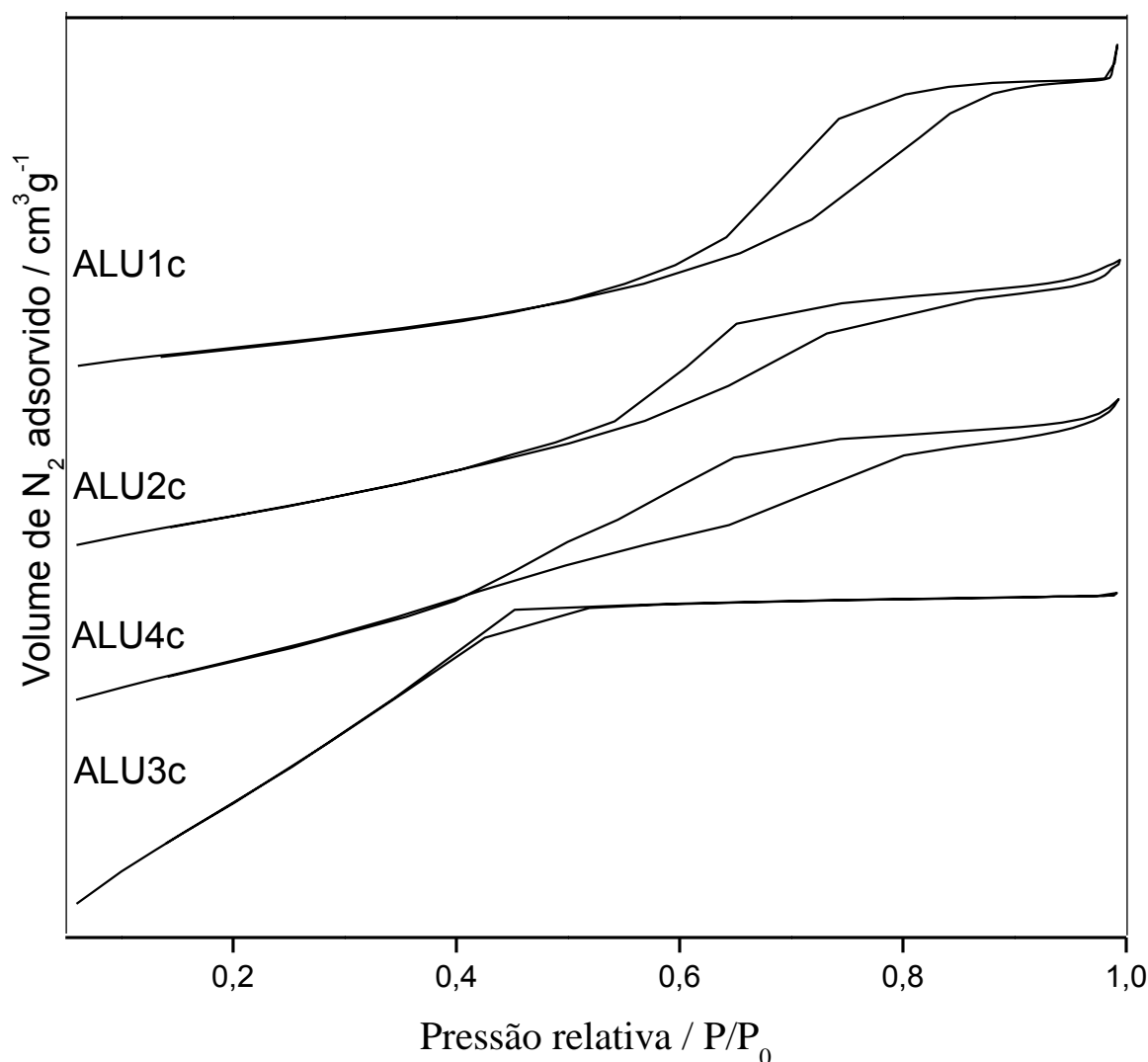
**Tabela 4.** Área específica ( $\text{BET}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) e diâmetro médio de poros ( $\text{BJH}/\text{nm}$ ) para precursores e suportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Seca		500 °C	
	Área específica/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Diâmetro de poro/nm	Área específica/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Diâmetro de poro/nm
<b>ALU1</b>	204	6	240	6
<b>ALU2</b>	198	4	298	5
<b>ALU3</b>	0,44	40	313	3
<b>ALU4</b>	132	4	144	4

Após a calcinação em 500 °C há um considerável aumento nos valores das áreas específicas, causado pela desidroxilação dos precursores, levando à formação de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O suporte com menor valor de área específica foi o ALU4c ( $144 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), derivado de Bayerita. Esse resultado é atribuído aos grãos finos e à baixa porosidade da fase  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SANTOS, 2000). A maior área específica da amostra ALU3c é causada pela estrutura porosa gerada pelos gases formados durante a calcinação e também está relacionada à presença de sítios de alumínio pentacoordenados, corroborando com a proposta feita a partir dos dados de RMN. A presença de átomos de alumínio insaturados na superfície está diretamente relacionada ao tamanho de partícula do material que, por sua vez, é diretamente relacionado à área específica (DÜVEL, 2011; CHEN, 1992). No trabalho de Duvel e colaboradores (DÜVEL, 2011), amostras comerciais de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram submetidas à moagem mecânica gerando materiais cujos tamanhos de partículas são proporcionais ao teor de alumínio pentacoordenado. Comparando resultados obtidos por DRX, RMN, MEV e BET, os autores concluíram que a maioria dos sítios pentacoordenados está na superfície ou próximo à superfície desses materiais e que a quantidade de alumínio insaturado na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depende da morfologia do material de partida. Esses resultados são similares aos reportados para transformações de fases induzidas termicamente (KWAK, 2008). Portanto, para materiais submetidos às mesmas condições de tratamento, quanto maior a quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  pentacoordenados maior o tamanho médio das partículas de alumina e maior a área específica do material. Sendo assim,

aluminas com altos teores de alumínio insaturado são peças-chave na tentativa de melhorar as características superficiais dos suportes, pois são mais susceptíveis à ancoragem das fases cataliticamente ativas.

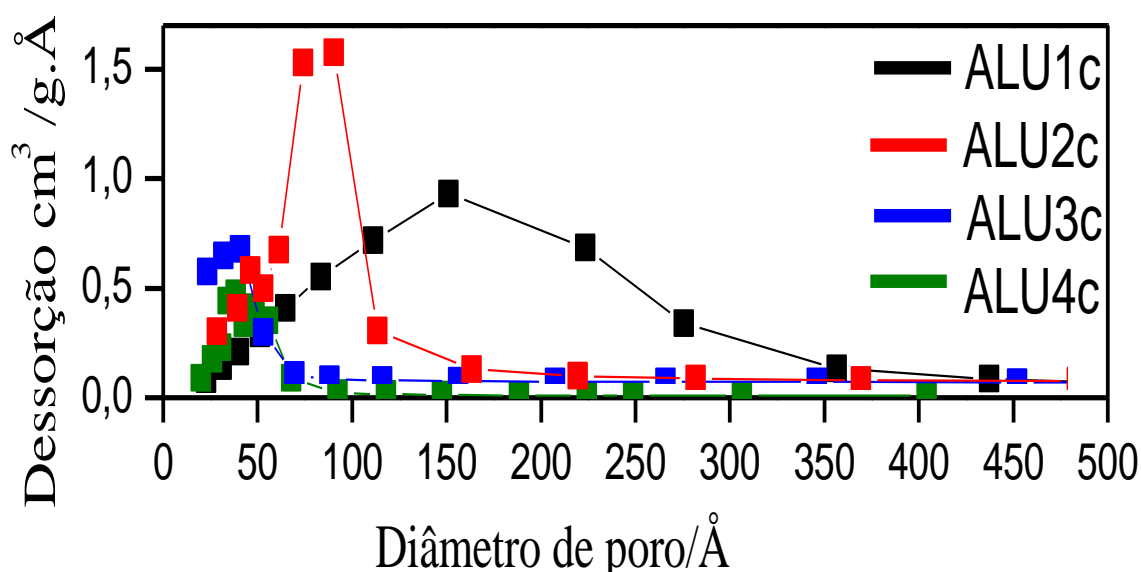
Com exceção da amostra ALU3c, derivada de um carbonato básico de alumínio, as outras aluminas exibem isotermas do tipo IV (Figura 30). Esse tipo de isoterma está associado a mecanismos de condensação capilar em mesoporos, indicado pelo patamar em altas pressões relativas (AHMAD, 2007).



**Figura 30** – Isotermas dos suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Particularmente, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida a partir do carbonato básico de alumínio possui isoterma do tipo I, apresentando um patamar em baixas pressões relativas. Esse comportamento corresponde a um mecanismo de adsorção em microporos. Essa hipótese é condizente com os valores de diâmetro médio de poros (Tabela 4) e os resultados são

confirmados pelo gráfico de distribuição de tamanhos de poros (Figura 31). É possível notar que todos os suportes exibem uma distribuição monomodal de poros, embora se observe picos pequenos na região entre 40 e 50 Å no caso das amostras ALU2c e ALU4c. Isso se deve a um efeito conhecido como *Tensile Strength Effect* (TSE), que provoca um fechamento repentino da histerese em pressões relativas em torno de 0,4 devido ao aumento do potencial químico em regiões com poros pequenos (GREGG, 1982). Todavia, os perfis observados para essas amostras caracterizam materiais majoritariamente mesoporosos.



**Figura 31** – Distribuição de tamanhos de poros para os suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A amostra ALU1c apresenta uma distribuição de diâmetros de poros mais ampla do que as demais, entretanto o perfil é mesoporoso assim como das amostras ALU2c e ALU4c. Adicionalmente, a amostra ALU3c possui menor porosidade entre os suportes, exibindo um caráter majoritariamente microporoso.

A partir de diferentes rotas de sínteses, porém adotando o mesmo procedimento de calcinação, foi possível obter materiais com a mesma composição química. Todavia, esses materiais têm diferentes características estruturais e texturais, as quais podem influenciar significativamente no desempenho de um catalisador suportado.

## 5.2 – CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINA

### 5.2.1 – DRX para os catalisadores suportados em alumina

Os padrões de difração obtidos para a forma óxido dos catalisadores suportados são exibidos na Figura 32. Para CoMo/ALU1c e CoMo/ALU4c o padrão de DRX não exibe grandes diferenças em relação ao suporte, apesar da diminuição das intensidades. O perfil é típico de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com os principais picos em 36, 46 e 66° em 2 $\theta$  (CuK $\alpha$ ), indicando que houve boa dispersão das partículas de cobalto e molibdênio sobre as superfícies dos suportes. Esses resultados são bastante coerentes com os dados obtidos por RMN para os suportes (ver Tabela 3). A análise mostrou que entre os materiais calcinados a 500 °C, as amostras ALU1c e ALU4c são as que possuem maiores quantidades de Al<sup>3+</sup> insaturado (19,7 e 27,5 % de AlO<sub>4</sub>, respectivamente). Portanto, a probabilidade desses suportes terem altas quantidades dessas espécies na superfície é maior que para os outros suportes (ALU2c e ALU3c). Os altos teores de alumínio em geometria tetraédrica na superfície permitem melhor dispersão das partículas de cobalto e molibdênio.

A menor intensidade nas linhas de difração em relação ao suporte indica diminuição da cristalinidade após a impregnação. Isso ocorreu para todos os catalisadores desta série. Entretanto, além do efeito de perda de cristalinidade, para CoMo/ALU2c e CoMo/ALU3c observam-se ainda os picos finos em 12, 23, 27 e 34° em 2 $\theta$  (CuK $\alpha$ ), atribuídos à MoO<sub>3</sub> (esses picos foram marcados na Figura 32). Segundo Desikan e colaboradores (DESIKAN, 1992) esses picos só aparecem no difratograma quando a quantidade de MoO<sub>3</sub> impregnada é maior que 15 %. Neste caso, a maior parte do óxido impregnado fica dispersa sobre a superfície do suporte e o restante acaba se cristalizando, provavelmente sobre o topo de uma camada da espécie dispersa. A fase de MoO<sub>3</sub> presente sobre a amostra CoMo/ALU2c se cristaliza no sistema ortorrômbico e grupo espacial *Pbnm* (ICSD, n. 35076).

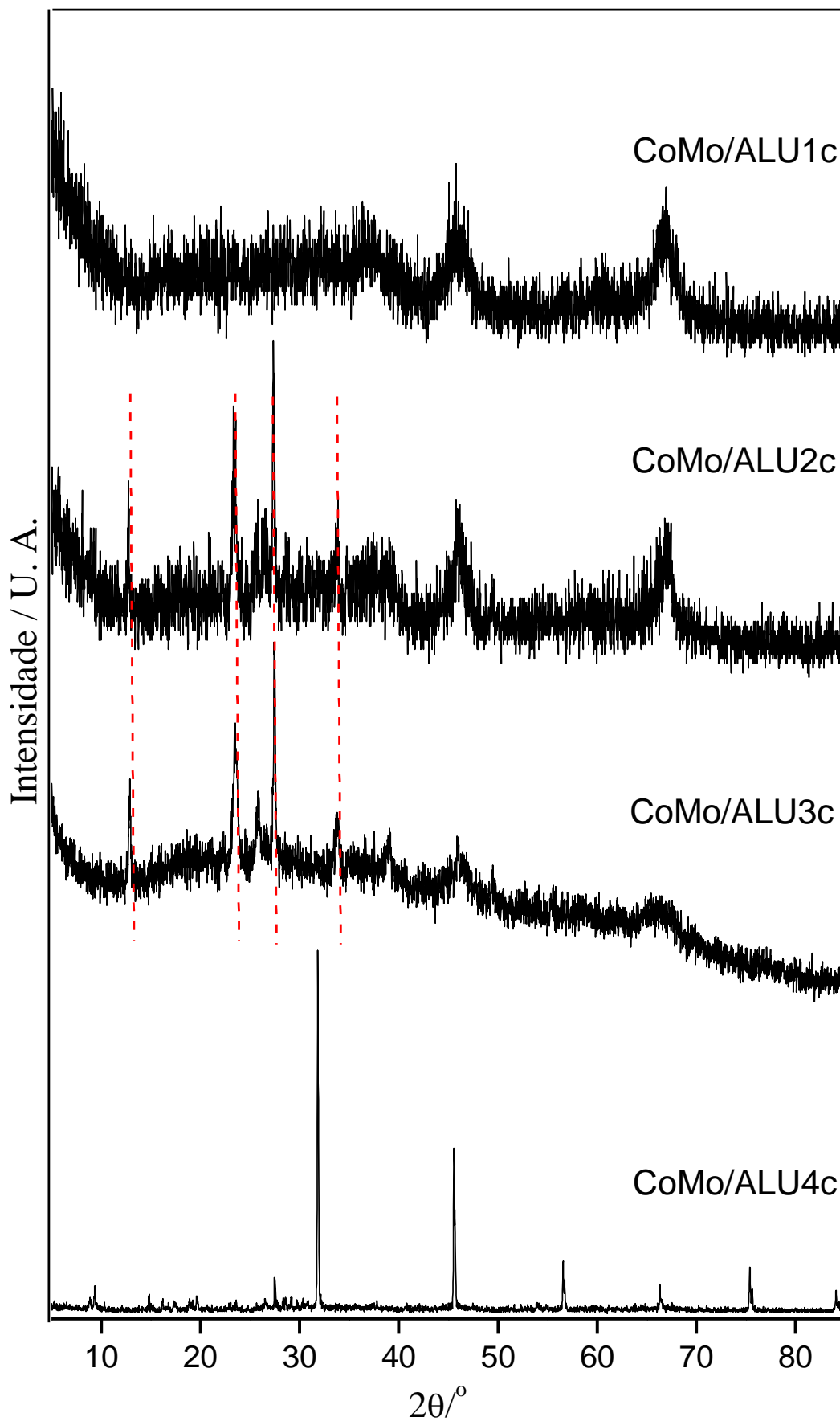
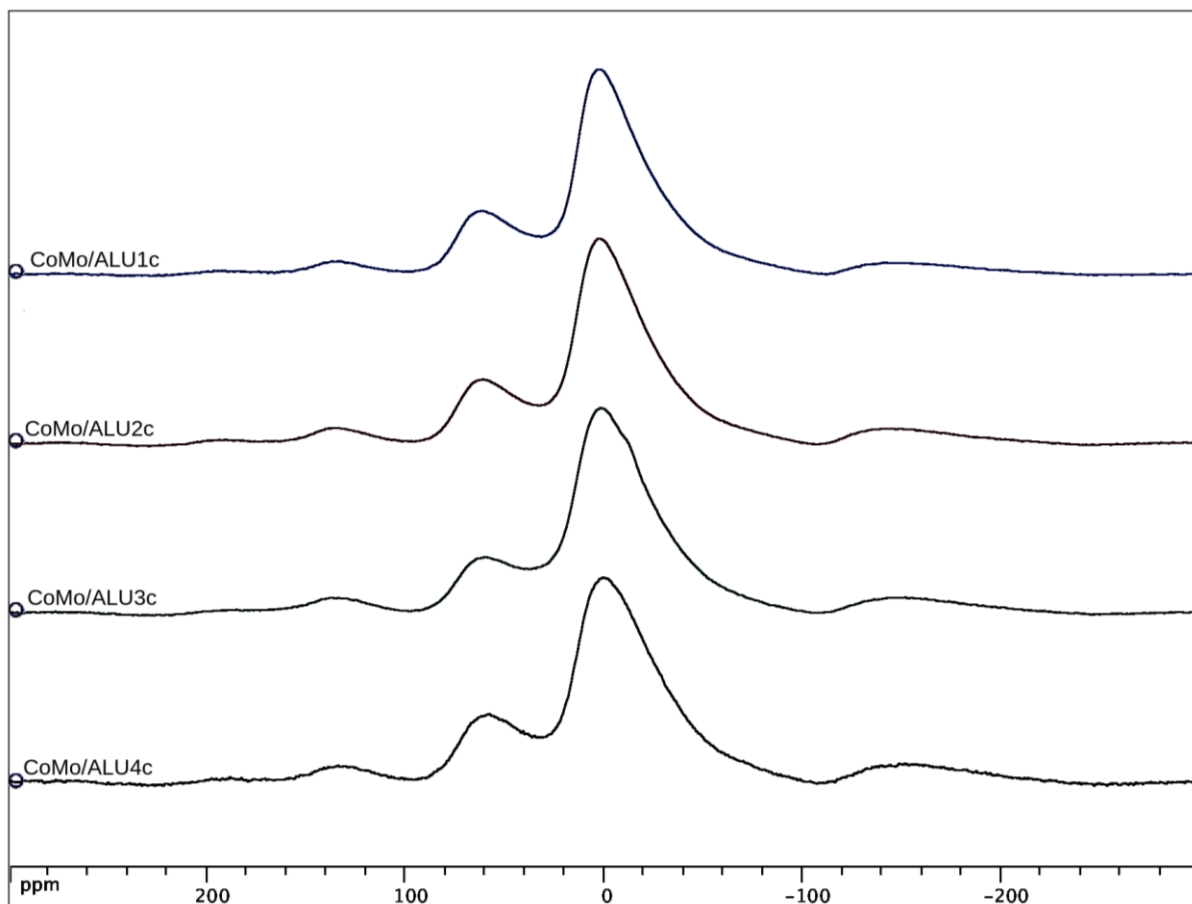


Figura 32 – Difratoformas para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

### 5.2.2 – RMN para os catalisadores suportados em alumina

Os resultados obtidos para as análises de RMN dos catalisadores do tipo CoMo/alumina são listados na Figura 33 e na Tabela 5.



**Figura 33** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  apresentaram uma diferença significativa no deslocamento químico de todas as amostras (CoMo/ALU1c, CoMo/ALU2c, CoMo/ALU3c e CoMo/ALU4c), quando comparados aos respectivos suportes (ALU1c, ALU2c, ALU3c e ALU4c). Possivelmente, este deslocamento ocorre devido à forte influência dos metais adicionados (cobalto e molibdênio). A proporção de sítios octaédricos e tetraédricos permaneceu a mesma, com exceção da amostra CoMo/ALU3c, que não apresentou sinal na região de sítios pentacoordenados. Acredita-se que isto ocorreu provavelmente porque os metais adicionados causaram efeito quadrupolar maior e também uma diminuição do teor metálico de alumínio nas amostras, ocasionando o alargamento dos sinais referentes aos sítios

$\text{AlO}_6$  e  $\text{AlO}_4$  e, encobrindo o sinal de alumínio pentacoordenado. Além disso, a presença de  $\text{Co}^{2+}$  causa um forte alinhamento com o campo magnético aplicado, acarretando em baixa resolução dos espectros.

**Tabela 5.** Resultados de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os catalisadores do tipo CoMo/alumina\*.

Amostra	Deslocamentos químicos (ppm) e integração (%)	
	( $\text{AlO}_6$ )	( $\text{AlO}_4$ )
CoMo/ALU1c	2,76 (79,4)	61,04 (20,6)
CoMo/ALU2c	2,35 (79,9)	60,84 (20,1)
CoMo/ALU3c	1,67 (82,7)	59,88 (17,3)
CoMo/ALU4c	0,34 (80,4)	57,58 (19,6)

\* Os valores entre parênteses representam a porcentagem de alumínio obtida por integração.

### 5.2.3 – Análise textural para os catalisadores suportados em alumina

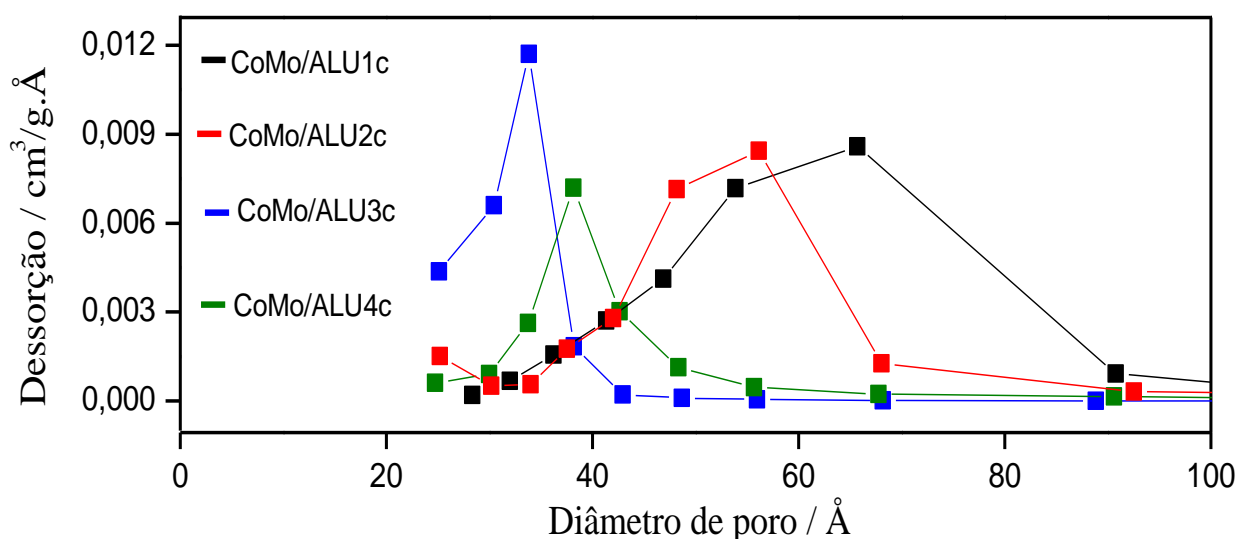
Todos os catalisadores apresentaram áreas específicas menores do que seus respectivos suportes (Tabela 6). O percentual de redução em relação ao suporte vai de 22 %, para CoMo/ALU1c, à aproximadamente 27 % para CoMo/ALU3c. No caso de CoMo/ALU4c a diminuição chega a 48 %. Considerando os diâmetros médios dos poros dos suportes relativamente altos, é de se esperar que as soluções aquosas de heptamolibdato de amônio e nitrato de cobalto penetrem na estrutura mesoporosa desses materiais. Assim, o decréscimo das áreas específicas é causado, principalmente, pela oclusão dos poros e deposição dos materiais impregnados nas paredes desses poros. Esse efeito se deve à grande quantidade de molibdênio usada na impregnação.

Após a impregnação, o diâmetro médio dos poros permanece semelhante ao dos respectivos suportes, porém a distribuição de tamanhos de poros foi aumentada (Figura 34), sendo o catalisador CoMo/ALU1c o que possui poros com maior tamanho e distribuição mais ampla e o catalisador CoMo/ALU3c o que possui menor porosidade.



**Tabela 6.** Área específica (BET/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) e diâmetro médio de poros (BJH/nm) para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

Amostra	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro médio de poros / nm
CoMo/ALU1c	187	6
CoMo/ALU2c	227	5
CoMo/ALU3c	229	3
CoMo/ALU4c	74	4

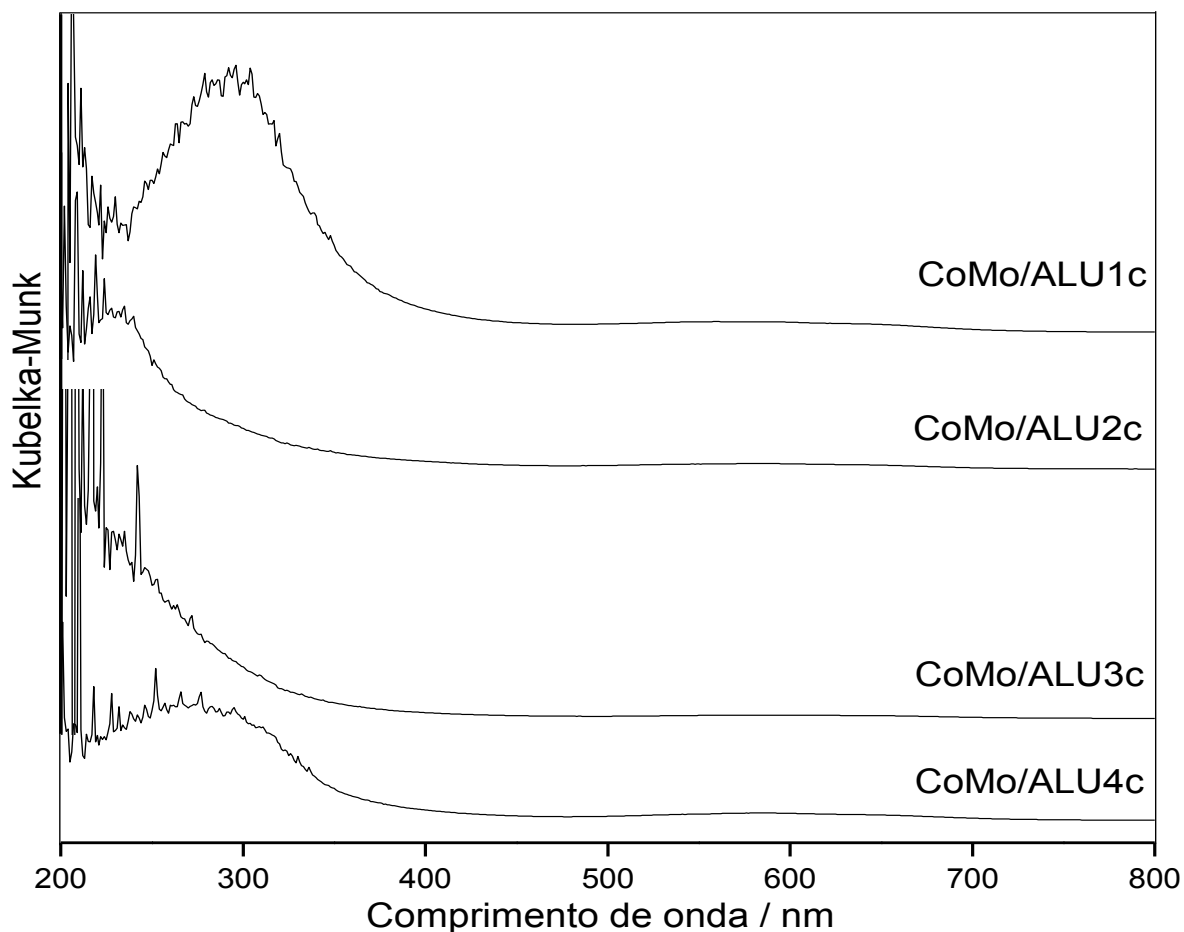


**Figura 34** – Distribuição de diâmetros de poros para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

De acordo com a literatura, a capacidade de suportes convencionais ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), possuindo áreas superficiais com valores entre 150 e 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, para dispersar óxido de molibdênio na forma de monocamada está em torno de 15 a 17 % de MoO<sub>3</sub> (KALUŽA, 2002). Nestes casos, espera-se que os difratogramas dos catalisadores apresentem perfis similares aos do suporte. Entretanto, no presente trabalho verificou-se por DRX que mesmo partindo de materiais com alta área específica, como ALU3c (313 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), a fase óxido do catalisador não se mostrou totalmente dispersa sobre o suporte. Na verdade, como observado pela análise dos dados de RMN, a boa dispersão depende, entre outros fatores, da quantidade e distribuição de átomos de alumínio insaturados na superfície.

### 5.2.4 – DRS para os catalisadores suportados em alumina

Os espectros de refletância difusa no UV-visível obtidos para os catalisadores do tipo CoMo/alumina são mostrados na Figura 35.

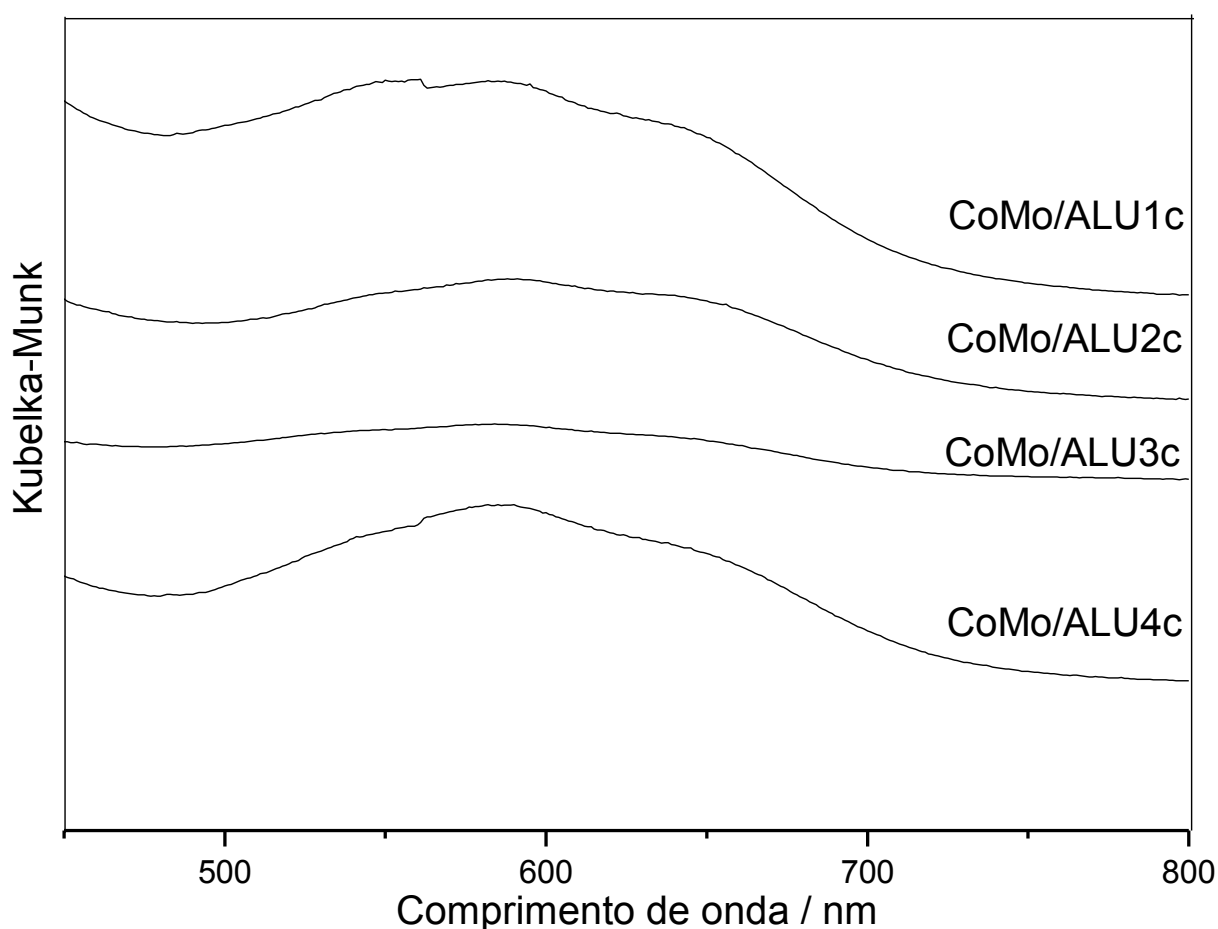


**Figura 35** – Espectros UV-vis para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

Todos os espectros apresentam bandas largas e intensas entre 200 e 350 nm, características de formas poliméricas contendo  $\text{Mo}^{6+}$ . De acordo com a literatura, as bandas relacionadas à  $\text{Mo}^{6+}$  em coordenação octaédrica ocorrem entre 290 e 330 nm e, quando a coordenação é tetraédrica, ocorrem entre 250 e 280 nm (GAJARDO, 1980). Para os catalisadores CoMo/ALU1c e CoMo/ALU4c os máximos estão em torno de 300 nm, indicando que a maioria das espécies de  $\text{Mo}^{6+}$  encontram-se em geometria octaédrica. O contrário ocorre para os demais catalisadores, sugerindo maior presença de espécies em geometria tetraédrica, apesar da predominância de espécies octaédricas. É esperado que essas bandas apresentem-se deslocadas para maiores números de onda para os materiais cujos

suportes possuem áreas específicas menores (ALU1c e ALU4c). Isso ocorre porque quando a quantidade de molibdênio é elevada há a tendência de se formarem espécies poliméricas contendo  $\text{Mo}^{6+}$  em geometria octaédrica, tal qual o óxido  $\text{MoO}_3$ . Pode-se concluir que os átomos de molibdênio mostram-se mais passíveis de estarem em coordenação octaédrica nos catalisadores CoMo/ALU1c e CoMo/ALU4c devido às áreas superficiais dos mesmos serem menores (LI, 2009).

Devido à baixa intensidade, a região onde se encontram as bandas relacionadas à presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  foi ampliada (Figura 36).



**Figura 36** – Espectros UV-vis para os catalisadores do tipo CoMo/alumina: região entre 450 e 800 nm.

As bandas presentes entre 500 e 700 nm são atribuídas a íons  $\text{Co}^{2+}$  em geometria tetraédrica. Em casos onde a calcinação é severa, acima de  $500^\circ\text{C}$  forma-se  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , que possui íons  $\text{Co}^{2+}$  em geometria tetraédrica e exibe bandas intensas no espectro UV-vis (GAJARDO, 1980). Outra fase cristalina, que possui a mesma simetria do  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (grupo

espacial  $Fd\bar{3}m$ ) e também tem íons  $\text{Co}^{2+}$  em geometria tetraédrica, é o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nesse caso, as bandas são bem menos intensas, resultantes da sobreposição de bandas relativas à  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico e  $\text{Co}^{3+}$  octaédrico. Essas fases não foram identificadas na análise por DRX, devido à baixa abundância. Porém, a partir da análise dos espectros eletrônicos, sugere-se que uma pequena quantidade da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está presente na superfície dos quatro catalisadores do tipo CoMo/alumina.

### 5.2.5 – TPR e análise química para os catalisadores suportados em alumina

Na Tabela 7 apresentam-se os valores calculados e observados para os teores de molibdênio, cobalto e alumínio nos catalisadores do tipo CoMo/alumina. Os valores observados podem ser considerados satisfatórios, visto que os cálculos desconsideram a possível presença de moléculas de água na superfície dos materiais.

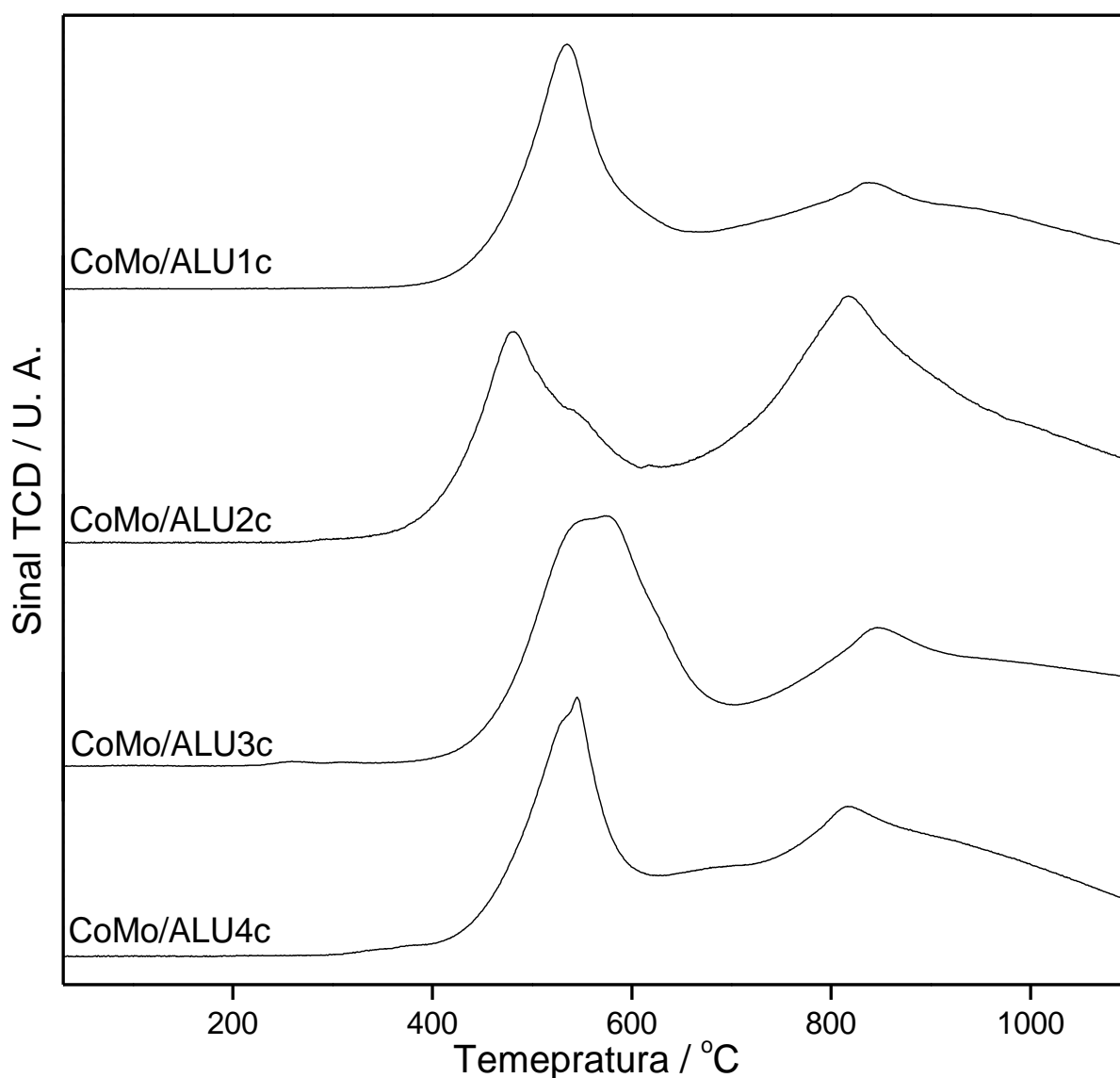
**Tabela 7.** Análise química para os catalisadores suportados em aluminas\*.

Amostra	Mo (%)		Co (%)		Al (%)		Co/(Co+Mo)
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	
CoMo/ALU1c	13,30	10,65	2,36	1,94	40,70	35,32	0,15
CoMo/ALU2c	13,30	10,21	2,36	1,88	40,70	34,05	0,15
CoMo/ALU3c	13,30	11,64	2,36	2,22	40,70	33,67	0,16
CoMo/ALU4c	13,30	9,48	2,36	1,85	40,70	16,82	0,16

\*As porcentagens são dadas em função das massas dos produtos.

Na Figura 37 encontram-se os perfis de TPR para os catalisadores suportados em aluminas. Todos os catalisadores exibem um pico entre 400 e 680 °C, além de um pico em altas temperaturas. Para catalisadores que contém apenas cobalto disperso sobre alumina ( $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) há um pico em torno de 340 °C, atribuído à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , além de picos entre 600 e 700 °C, atribuídos à redução de íons  $\text{Co}^{2+}$  em diferentes ambientes químicos (LIU, 2010). No caso de haver apenas molibdênio disperso sobre alumina ( $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), a redução  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  ocorre em 500 °C, indicando que os íons  $\text{Mo}^{6+}$  são facilmente reduzidos. Além disso, na região de altas temperaturas, acima de 800 °C, geralmente observa-se sobreposição de picos relacionados a diferentes etapas de redução ( $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$ ) (EL KADY,

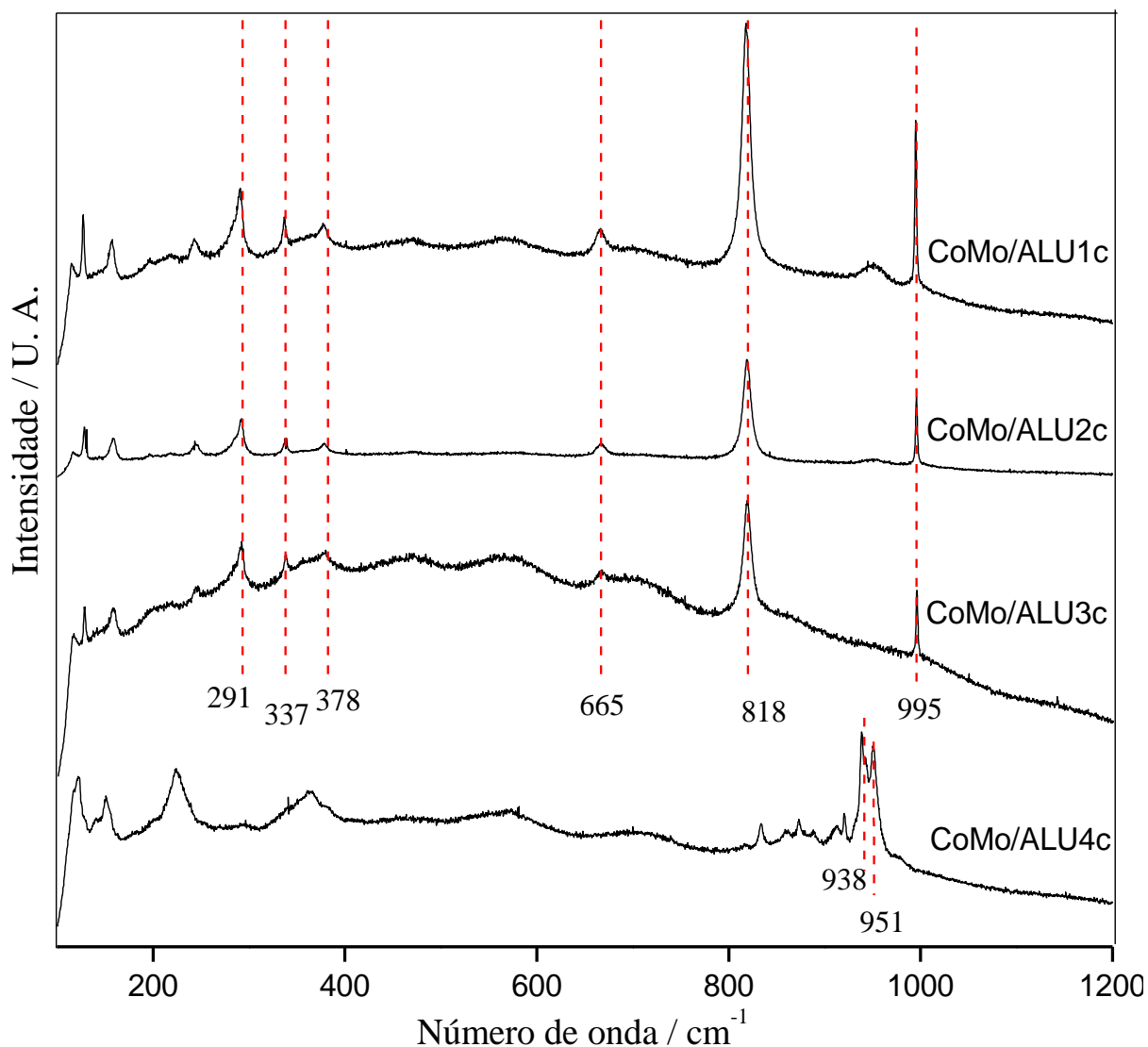
2010; NAVA, 2007). Entretanto, os perfis obtidos no presente trabalho indicam que há interação entre as espécies de cobalto e molibdênio dispersas sobre os suportes. Devido a isso, o primeiro pico de redução ocorre em temperaturas em torno de 540 °C (maiores que no caso de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sugerindo também que há forte interação dessas espécies com o suporte (NAVA, 2007). O mesmo perfil é encontrado no trabalho de Liu e colaboradores (LIU, 2010). A interação entre espécies de cobalto e molibdênio também pode ser considerada forte, visto que os picos relacionados à fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não aparecem nos perfis.



**Figura 37** – Curvas de TPR para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

### 5.2.6 – Espectros Raman para os catalisadores suportados em alumina

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente com a intenção de verificar a presença de  $\text{MoO}_3$  na superfície dos catalisadores (Figura 38).



**Figura 38** – Espectros Raman para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

Para os catalisadores CoMo/ALU1c, CoMo/ALU2c e CoMo/ALU3c os perfis são bastante semelhantes, apresentando as principais bandas em 995, 818, 665, 378, 337 e 291  $\text{cm}^{-1}$ . A banda na região acima de 900  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico da ligação dupla entre molibdênio e oxigênio ( $\nu_{\text{Mo=O}}$ ) (RADHAKRISHNAN, 2001). Para altas quantidades de  $\text{MoO}_3$  há um consenso de que o  $\text{Mo}^{6+}$  está predominantemente em geometria octaédrica, como óxido de molibdênio em uma forma cristalina dispersa sobre uma camada de

molibdato (DESIKAN, 1992). Essas observações são consistentes com os dados obtidos por DRX no caso das amostras CoMo/ALU2c e CoMo/ALU3c. A banda intensa em  $818\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{Mo-O-Mo}}$  (RADHAKRISHNAN, 2001).

A banda de baixa intensidade presente na região de  $665\text{ cm}^{-1}$  também é característica de catalisadores que contém altas quantidades de  $\text{MoO}_3$ , com quantidade de cobalto cerca de três vezes menor. Nesta região, uma banda de intensidade média (em torno de  $670\text{ cm}^{-1}$ ) é característica da fase  $\text{CoMoO}_4$ , precursora da fase ativa Co-Mo-S. Medema e colaboradores (MEDEMA, 1978) compararam espectros Raman de vários catalisadores do tipo CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  com os de amostras como  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , concluindo que esta banda se deve ao estiramento  $\nu_{\text{Co-O}}$  presente na fase  $\text{CoMoO}_4$ . No entanto, essa afirmação só é válida quando uma banda intensa está presente em  $960\text{ cm}^{-1}$ , o que não é o caso do presente trabalho. A ausência dessas bandas indica que é formada uma quantidade pequena de uma fase adicional contendo cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Esses resultados corroboram a análise feita a partir dos espectros na região do UV-visível.

Para a amostra CoMo/ALU4c o espectro Raman exibe um perfil diferente dos demais, apresentando as principais bandas em  $951$ ,  $938$  e  $224\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas são características de formas poliméricas de molibdato na superfície (VAKROS, 2007). Particularmente, as linhas em  $951$  e  $938\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à interação entre a fase dispersa e o suporte, formando ligações do tipo Mo–O–Al (DESIKAN, 1992; BROWN, 1977; ZINGG, 1980). Essa análise indica a formação de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , sugerindo forte interação entre o suporte e a fase óxido do catalisador, concordando com os resultados obtidos por TPR.

### 5.2.7 – Avaliação catalítica

Cada teste catalítico teve duração mínima de seis horas. Cabe salientar que vários testes foram realizados mais de uma vez, a fim de garantir reprodutibilidade aos resultados obtidos e ratificar o sistema utilizado.

Sob as condições experimentais utilizadas, observou-se a formação de butano como principal produto da reação de HDS, com 1-buteno como produto secundário. A concomitante reação de hidrogenação de cicloexeno teve cicloexano como produto. Além disso, em proporções bem menores, verificou-se a formação de metil-ciclopentano e 3-metil-

ciclopenteno. Esses últimos são produtos de reação de isomerização cicloexeno, que se deve a sítios ácidos presentes na superfície do catalisador.

As corridas foram acompanhadas utilizando cromatografia gasosa e os produtos foram identificados através de espectrometria de massas. A Figura 39 mostra um cromatograma típico obtido durante uma corrida.

As conversões dos reagentes (Tabela 8) foram calculadas a partir das frações molares ( $X$ ) dos produtos envolvidos em cada reação:

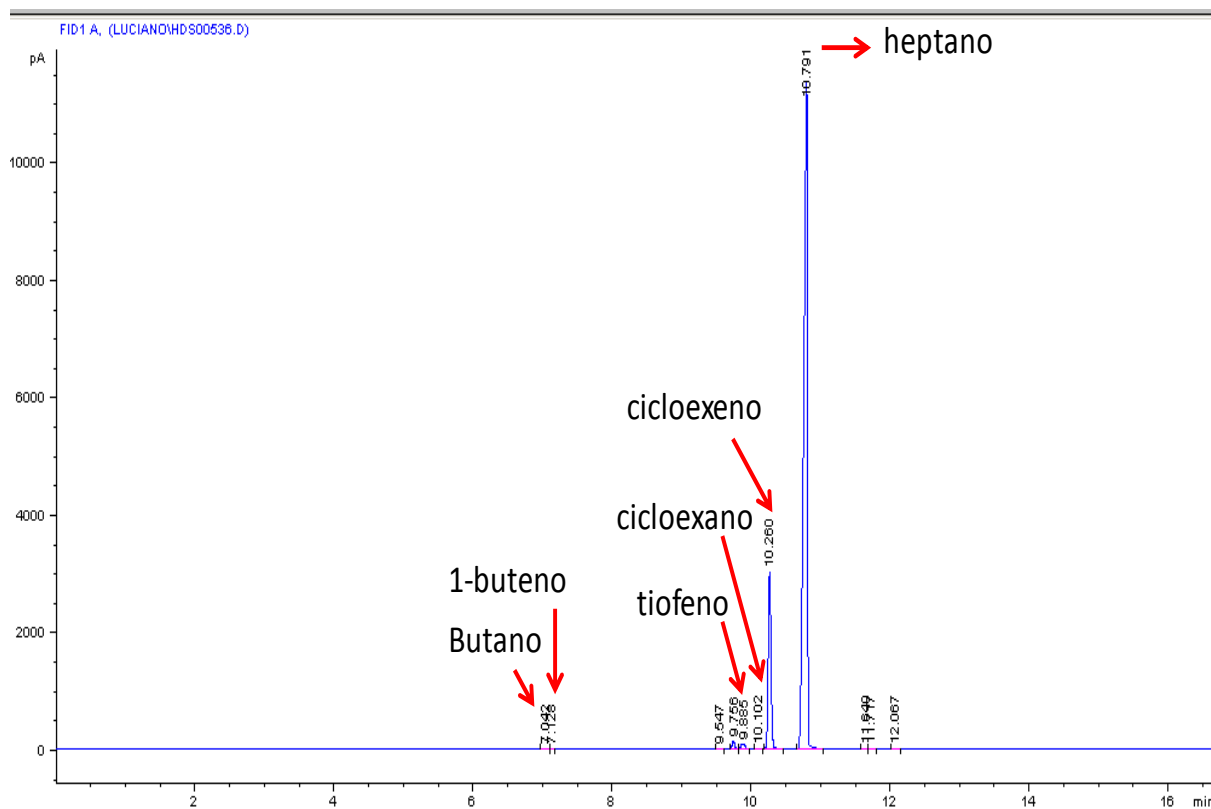
$$X_i = \frac{A_i/M_i}{\sum_i A_i/M_i} \quad (30)$$

Onde  $A_i$  é a área cromatográfica relativa ao produto de interesse,  $M_i$  é sua massa molar e o somatório envolve os reagentes e produtos. No caso da reação de HID, os termos do numerador são relacionados ao cicloexeno, cuja massa molar é  $82,143 \text{ g mol}^{-1}$ . A porcentagem do reagente convertido é dada por  $(1 - X_i) \cdot 100$ . Para a reação de HDS as conversões foram calculadas de forma semelhante, porém a fração molar do tiofeno foi calculada da seguinte maneira:

$$X_t = \frac{f \left( \frac{A_t}{M_t} \right)}{\sum_i A_i/M_i + f \left( \frac{A_t}{M_t} \right)} \quad (31)$$

Onde  $A_t$  é a área cromatográfica relativa ao tiofeno e  $M_t$  é sua massa molar ( $84,140 \text{ g mol}^{-1}$ ). O valor de  $f$  é 1,5 e designa o fator de resposta para o tiofeno nas condições cromatográficas utilizadas.





**Figura 39** – Cromatograma obtido durante teste catalítico de uma amostra da série CoMo/alumina.

**Tabela 8.** Conversões médias e relação HDS/HID para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.

Amostra	Conversão de tiofeno (%)	Conversão de cicloexeno (%)	HDS/HID
CoMo/ALU1c	25,54	16,57	1,54
CoMo/ALU2c	21,31	11,78	1,81
CoMo/ALU3c	7,10	2,89	2,45
CoMo/ALU4c	10,12	6,83	1,48

Os resultados revelam que a maior conversão de tiofeno ocorre para a amostra CoMo/ALU1c. No entanto, a mesma amostra também apresenta a maior conversão de cicloexeno, proporcionando uma razão HDS/HID de 1,54. O trabalho de Koranyi e colaboradores sugere que existe um valor para a relação  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  tal que a atividade é máxima para HDS de tiofeno sobre catalisadores suportados em alumina (KORANYI, 1989). Segundo os autores, quando esse valor está entre 0,15 e 0,50 ocorre um efeito de sinergia que potencializa a atividade e depende da concentração de cobalto na superfície. No presente

trabalho, as atividades catalíticas não podem ser explicadas a partir dessa teoria, pois o valor da razão  $r$  é praticamente o mesmo para todos os catalisadores (ver Tabela 7).

Dentre os catalisadores desta série, a amostra CoMo/ALU3c apresentou as menores atividades para HDS e HID. Como visto nos resultados de DRX, esta amostra exibiu picos característicos de MoO<sub>3</sub>, indicando baixa dispersão dessa fase cristalina sobre o suporte. Isso se deve à baixa distribuição de poros do suporte ALU3c, o que, após a impregnação, levou a um catalisador com diâmetro médio de poros mais baixo que os demais. Portanto, as conversões de tiofeno e cicloexeno crescem com o aumento do diâmetro médio de poros, sugerindo que as atividades para HDS e HID estão diretamente relacionadas à dispersão da fase contendo molibdênio (KALUŽA, 2002; RANA, 2004). Adicionalmente nota-se, de acordo com os dados obtidos por RMN, que as atividades aumentam com o aumento do teor de alumínio tetracoordenado (ver Tabela 5). A maior quantidade de sítios insaturados na superfície acarreta em melhor dispersão da fase ativa sobre o suporte. Nesse sentido, a forma de preparação dos precursores e suportes exerce efeito determinante na atividade catalítica.

### **5.3 – PRECURSORES E SUPORTES DA SÉRIE Mg-Co-Al**

#### **5.3.1. – Análise química para os precursores**

As composições químicas dos HDL precursores estão listadas na Tabela 9. Exceto para a amostra CoAl, as razões  $M^{2+}/Al^{3+}$  foram bem diferentes das utilizadas nas soluções de partida. Para a amostra MgAl a quantidade de alumínio observada é quase 22 % maior que a calculada. Esse efeito é comumente observado quando os experimentos são realizados sob altas pressões e temperaturas superiores a 60 °C (PAUSCH, 1986). Em outras palavras, o sólido é enriquecido em alumínio quando comparado com a quantidade utilizada na síntese. Para as amostras contendo cobalto, a presença de íons  $Co^{2+}$  causa esse mesmo efeito, o qual pode ser atribuído à diferença entre os raios iônicos dos íons metálicos utilizados (FERNÁNDEZ, 1997). Isso indica que a precipitação completa dos íons  $Mg^{2+}$  é dificultada devido ao aumento nas quantidades de alumínio e cobalto. Além disso, os altos valores utilizados para razão ureia/ $M^{2+} + Al^{3+}$  associados às condições de temperatura e pressão contribuem para inibir a precipitação de  $Mg^{2+}$  (ADACHI-PAGANO, 2003).

**Tabela 9.** Composições químicas dos HDL precursores determinadas através das técnicas de CHN e ICP-AES\*.

Amostra	C (%)		H (%)		Mg (%)		Al (%)		Co (%)		M <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
MgAl	2,6	2,3	3,8	3,2	20,7	17,8	11,5	14,0	-	-	1,80	1,27
Co1	2,5	2,5	3,8	3,6	20,4	19,8	11,5	13,7	0,5	0,5	1,77	1,44
Co3	2,5	3,0	3,8	3,7	19,9	15,7	11,4	14,0	1,5	1,8	1,74	1,12
Co5	2,5	2,5	3,8	3,6	19,4	15,0	11,3	14,6	2,5	3,1	1,72	1,03
Co25	2,4	2,1	3,6	3,4	14,5	7,5	10,7	15,1	11,7	15,9	1,35	0,50
Co50	2,2	2,1	3,3	3,3	9,0	4,2	10,0	11,8	21,9	25,7	0,90	0,36
CoAl	2,0	2,3	3,0	2,9	-	-	8,9	9,4	38,8	38,6	4,36	4,11

\*As porcentagens são dadas em função das massas dos produtos e a razão M<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> é expressa em função das massas dos componentes.

As fórmulas moleculares foram calculadas a partir das relações estequiométricas utilizadas nas sínteses, com base no trabalho de Radha e colaboradores (RADHA, 2007). Entretanto, ocorrem variações nas razões estequiométricas principalmente devido aos altos teores de alumínio observados nas análises químicas. As fórmulas propostas e os rendimentos calculados para cada síntese são apresentados na Tabela 10.

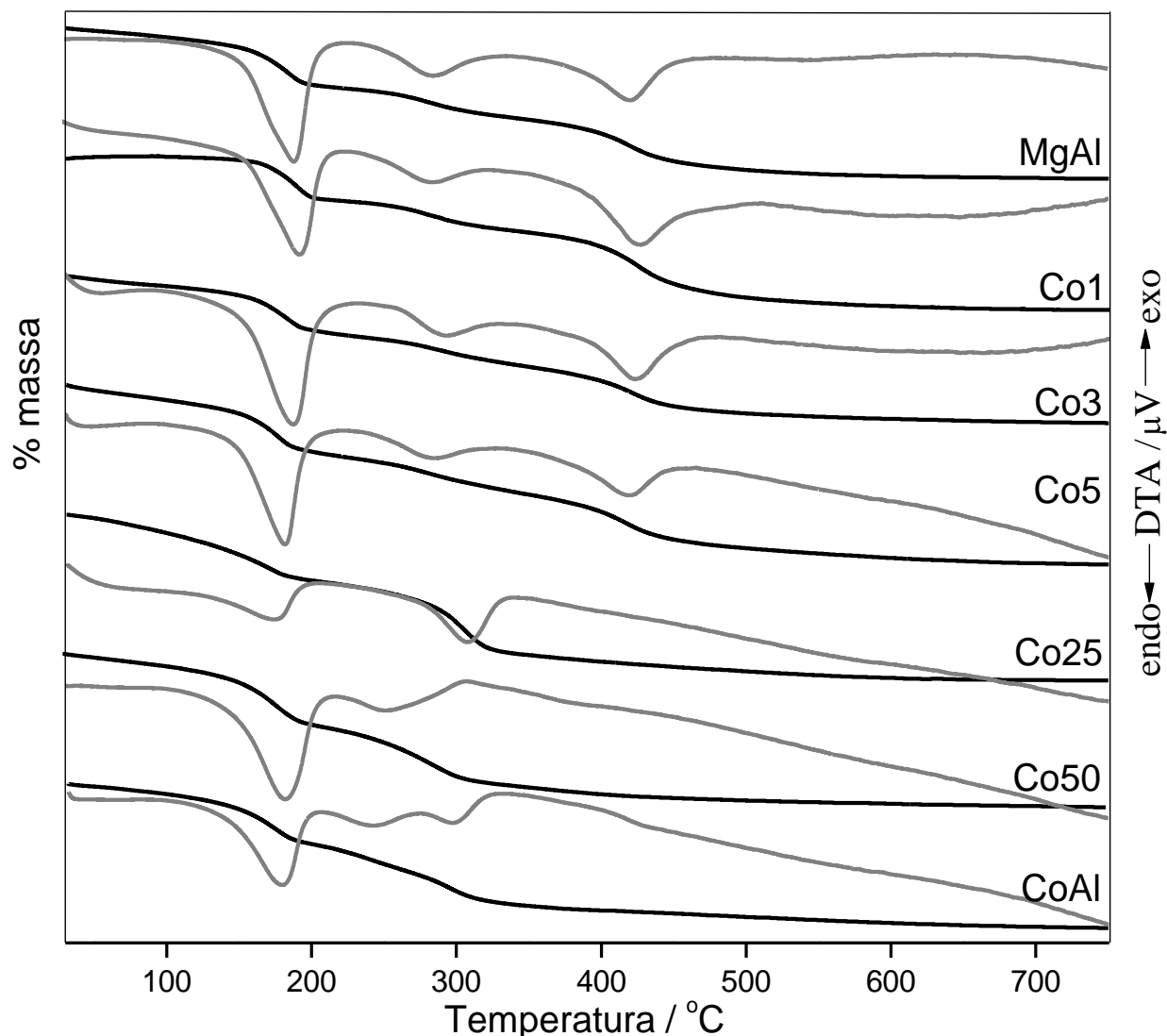
**Tabela 10.** Fórmulas moleculares propostas e rendimentos calculados.

Amostra	Fórmula molecular calculada	Fórmula molecular proposta	Rendimento (%)
MgAl	[Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Mg <sub>3,40</sub> Al <sub>2,40</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	44,0
Co1	[Mg <sub>3,96</sub> Co <sub>0,04</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Mg <sub>3,84</sub> Co <sub>0,04</sub> Al <sub>2,38</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1,45</sub> ·3H <sub>2</sub> O	41,0
Co3	[Mg <sub>3,88</sub> Co <sub>0,12</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Mg <sub>3,06</sub> Co <sub>0,14</sub> Al <sub>2,46</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>0,9</sub> ·3H <sub>2</sub> O	37,6
Co5	[Mg <sub>3,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Mg <sub>2,94</sub> Co <sub>0,25</sub> Al <sub>2,58</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1,06</sub> ·3H <sub>2</sub> O	37,4
Co25	[Mg <sub>3</sub> CoAl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Mg <sub>1,55</sub> Co <sub>1,24</sub> Al <sub>2,82</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	44,2
Co50	[Mg <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Mg <sub>0,93</sub> Co <sub>2,35</sub> Al <sub>2,36</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>0,82</sub> ·3H <sub>2</sub> O	80,4
CoAl	[Co <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	[Co <sub>3,98</sub> Al <sub>2,11</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1,15</sub> ·3H <sub>2</sub> O	44,0

### 5.3.2 – Análise térmica para os precursores

A decomposição térmica, sob atmosfera de nitrogênio, de HDL contendo carbonato como íon interlamelar é um processo bastante discutido na literatura (ABELLÓ, 2006;

CARJA, 2002; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007). Os resultados dos experimentos de TGA e DTA exibem comportamentos térmicos similares entre as amostras (Figura 40).



**Figura 40** – Curvas de TGA (linha preta) e DTA (linha cinza) para as amostras de HDL da série Mg-Co-Al.

A primeira perda de massa, entre 9 e 14 %, ocorre abaixo de 250 °C e é atribuída a remoção de moléculas de água. Esses resultados são suportados pelo forte pico endotérmico em torno de 180 °C nas curvas DTA (COSTA, 2011). De acordo com as fórmulas moleculares propostas, as quantidades de água estão entre 8,9 e 11,5 %. A pequena diferença entre os valores calculados e observados pode estar ligada à possível presença de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos materiais (ABELLÓ, 2006; CARJA, 2002; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007). O segundo evento de perda de massa ocorre entre 250 e 450 °C, e é

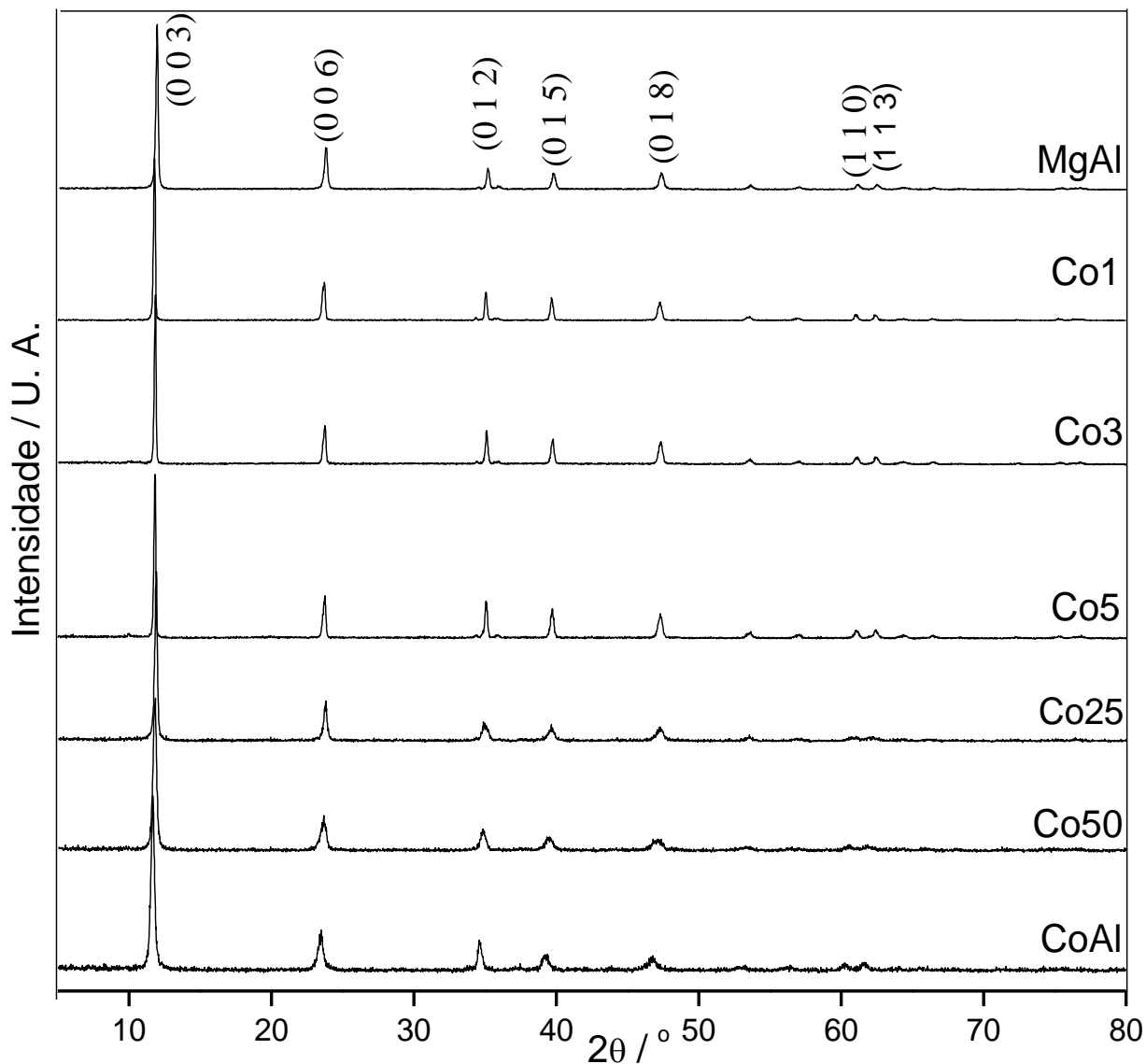
atribuído à ocorrência simultânea de desidroxilação e o processo inicial de descarbonatação, levando à evolução de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (COSTA, 2012; KOVANDA, 2009; RIVES, 1995). Os perfis de DTA confirmam esses resultados através de picos em torno de 280 °C. Os picos próximos a 415 °C são comumente observados nos perfis de DTA de amostras do tipo Mg-Al-CO<sub>3</sub>, devido a ruptura da estrutura lamelar. O terceiro e último estágio da decomposição térmica acontece acima de 450 °C levando ao colapso total da estrutura lamelar e formação de óxidos mistos (REDDY, 2006).

### 5.3.3 – DRX para os precursores

Os padrões de difração das amostras de precursores secas a 120 °C são reportados na Figura 41. Eles mostram que foram formados materiais altamente cristalinos e, em todos os casos foi observada uma única fase tipo HTC, com sistema cristalino romboédrico e grupo espacial  $R\bar{3}m$ . Para todas as amostras, foram observados picos finos e intensos na região abaixo de 30° em 2 $\theta$  (CuK $\alpha$ ). Possíveis impurezas nesse tipo de amostra são, usualmente, devido à formação de hidróxidos simples durante os procedimentos de síntese (RADHA, 2003). A ausência de outros picos nessa região de baixo ângulo é um indicativo de pureza. Comumente, na região média dos difratogramas, os picos são alargados e assimétricos devido à desordem no empacotamento das lamelas (PÉREZ-BERNAL, 2009). No presente trabalho esse perfil é encontrado nos difratogramas das três amostras que contém maiores quantidades de cobalto (Co25, Co50 e CoAl). Os três picos entre 34 e 47° (CuK $\alpha$ ) são característicos das reflexões de planos  $0kl$ : onde o plano (012) é observado em torno de 34°, e as reflexões relativas aos planos (015) e (018) são observadas em 39 e 47°, respectivamente. Na região de alto ângulo há somente dois picos de interesse (60 e 62°, CuK $\alpha$ ), os quais são relacionados aos planos (110) e (113), respectivamente.

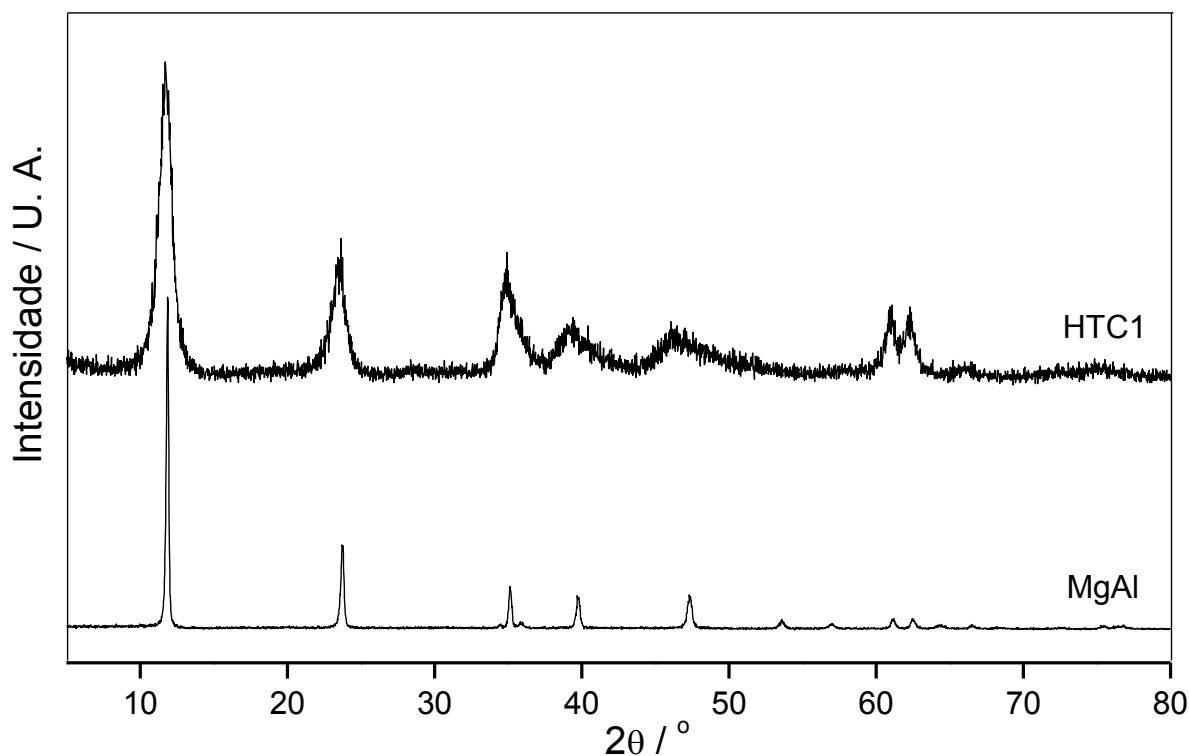
O valor para a distância interplanar calculado a partir da primeira reflexão ( $d_{003} \sim 7,60$  Å) é consistente com valores reportados na literatura (CONSTANTINO, 1995). Se desse valor subtrairmos o valor da espessura de uma lamela de brucita (4,80 Å), o valor remanescente (relativo ao espaço interlamelar) será de 2,80 Å, que é da mesma ordem de magnitude de íons carbonato em orientação vertical. Isso sugere que esses ânions têm mobilidade reduzida na rede cristalina, pois estão envolvidos em fortes interações

eletrostáticas com as hidroxilas lamelares e com as moléculas de água interlamelares (COSTA, 2010; CRIVELLO, 2007).



**Figura 41** – Padrões de DRX para as amostras de HDL da série Mg-Co-Al.

Apesar do perfil fino dos picos nos difratogramas, é possível notar que a cristalinidade diminui com o aumento do teor de cobalto, todavia, é notável que a metodologia de síntese por hidrólise de ureia gera materiais mais ordenados do que quando o procedimento de coprecipitação é adotado. O difratograma obtido para a amostra sintetizada por coprecipitação (HTC1) é mostrado na Figura 42 em comparação com a amostra análoga sintetizada por hidrólise de ureia.

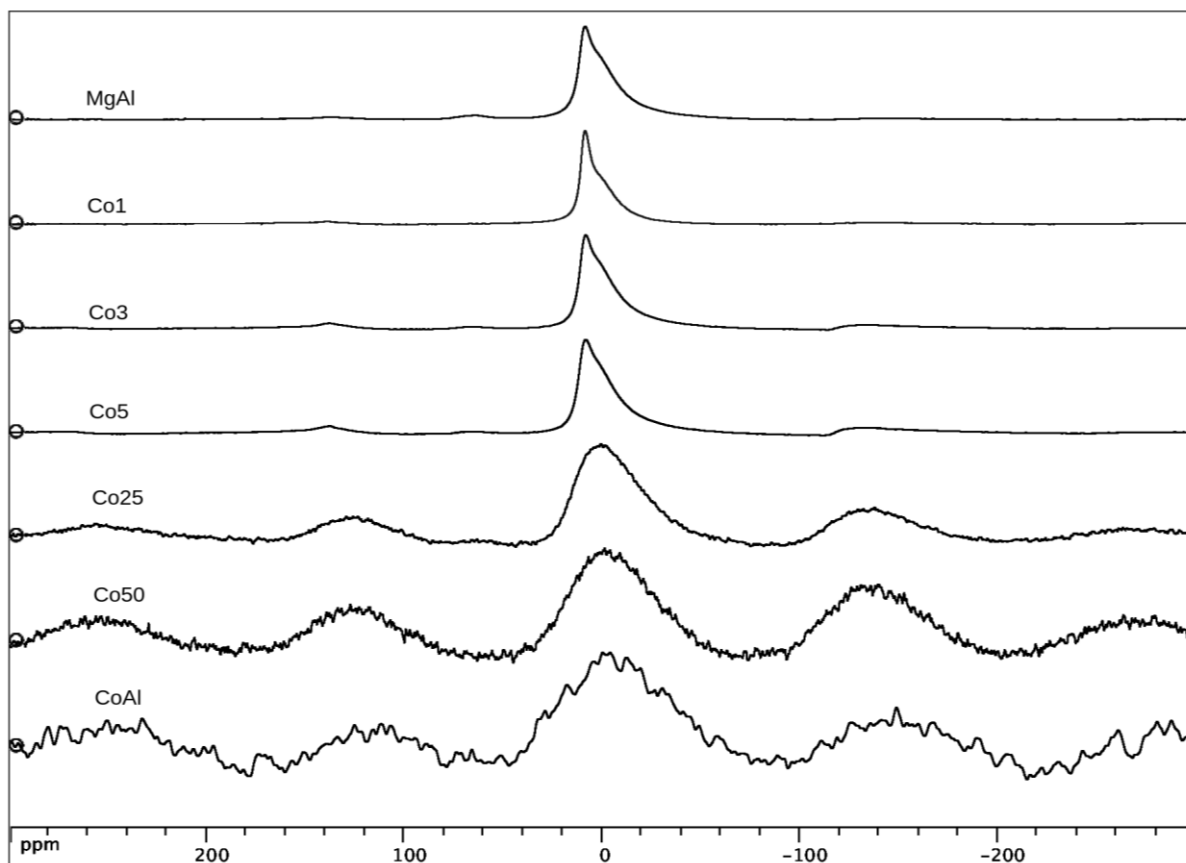


**Figura 42** – Comparação entre os padrões de DRX das amostras de HDL Mg- Al- $\text{CO}_3$  sintetizadas por coprecipitação e hidrólise de ureia.

### 5.3.4 – RMN de $^{27}\text{Al}$ para os precursores

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  obtidos para os HDL precursores são mostrados na Figura 43. Todos os espectros apresentam um sinal próximo a 8 ppm devido a sítios de alumínio octaédrico (PFEIFFER, 2010). O alargamento dos sinais varia significativamente de uma amostra para outra, aumentando com o teor de cobalto. Os resultados para a amostra MgAl, uma hidrotalcita sintética, são consistentes com os reportados na literatura (MACKENZIE, 1993), e os espectros para Co1, Co3 e Co5 são similares aos de MgAl. Essa similaridade é esperada porque a adição de um terceiro metal, no caso o cobalto, em baixas proporções não é suficiente para causar mudanças significativas nos espectros. Entretanto, quando o teor de cobalto aumenta (amostras Co25, Co50 e CoAl) os espectros sofrem um forte efeito quadrupolar, evidenciado pela baixa relação sinal-ruído. Além disso, há fortes deslocamentos químicos em campos mais blindados. Esse fenômeno pode ser explicado pelo aumento do teor de  $\text{Co}^{2+}$  nas amostras. Por ser ferromagnético, o íon  $\text{Co}^{2+}$  interfere na análise

do sinal relativo ao  $\text{Al}^{3+}$ , resultando em um aumento significativo do gradiente de campo elétrico medido nos sítios de alumínio.



**Figura 43** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os precursores da série Mg-Co-Al.

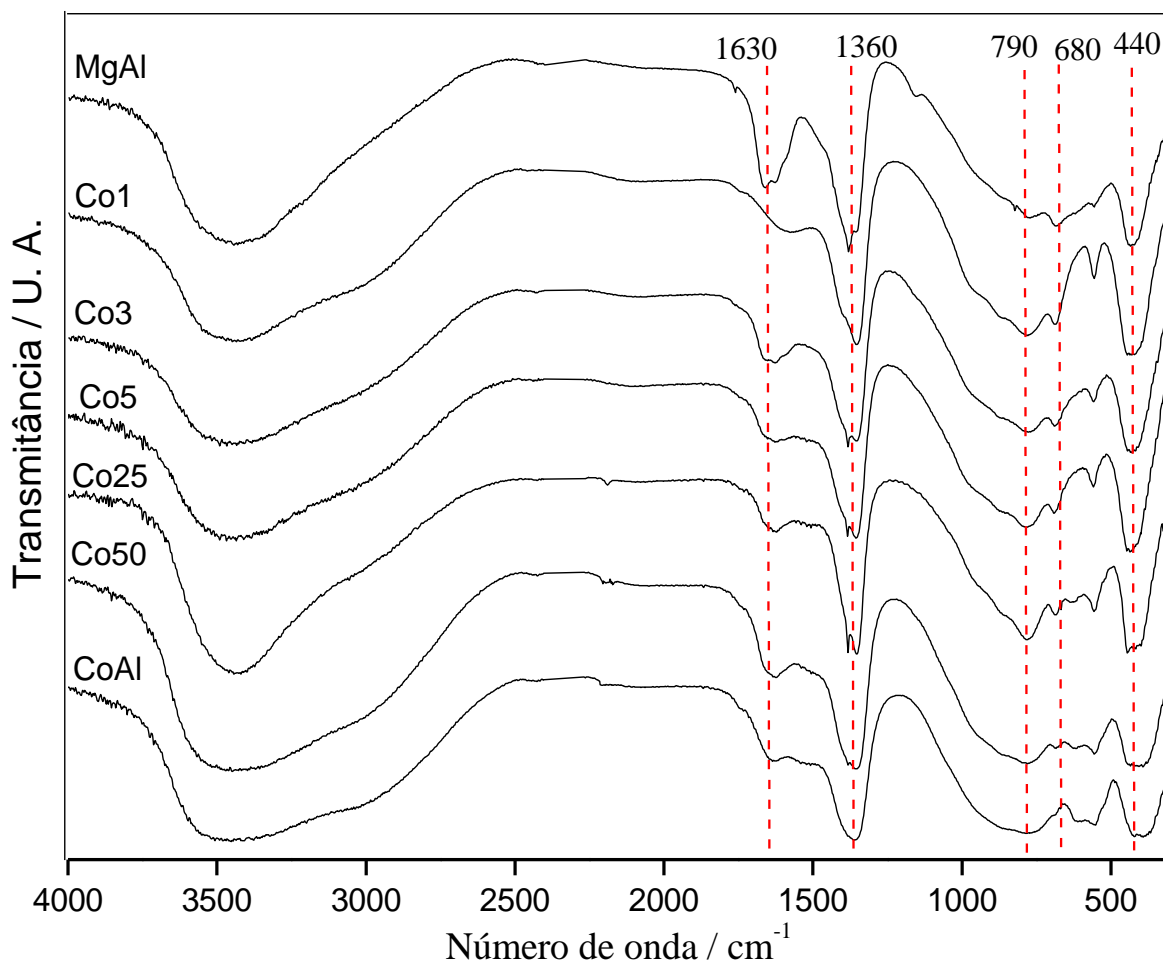
Como conclusão, todos os espectros obtidos são característicos de materiais tipo hidrotalcita contendo íons  $\text{Al}^{3+}$  em geometria octaédrica tal como na estrutura da brucita. Os resultados corroboram os dados de DRX, os quais indicam que com o aumento nos teores de cobalto a estrutura lamelar torna-se menos ordenada.

### 5.3.5 – Espectros IV para os precursores

Os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados na Figura 44. Todos os espectros exibem um pico largo entre  $3000$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  devido a bandas superpostas, atribuído a modos de estiramento de grupos hidroxila conectados por ligações de



hidrogênio. Esses grupos hidroxila estão presentes nas lamelas tipo brucita, nas moléculas de água interlamelares e adsorvidas na superfície (ALEJANDRE, 1999; COSTA, 2010).



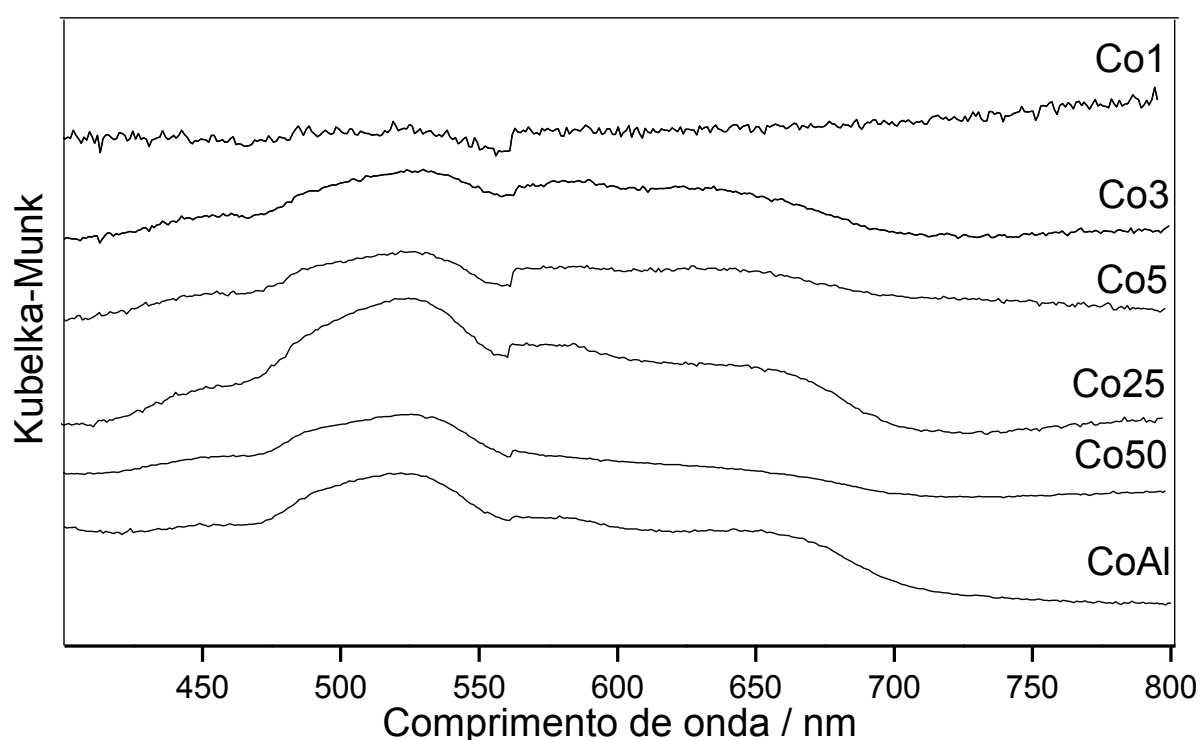
**Figura 44** – Espectros IV para os precursores da série Mg-Co-Al.

O decréscimo na simetria dos ânions carbonato, de  $D_{3h}$  para  $C_{2v}$ , se deve a interação com moléculas de água, gerando uma banda larga na região de 1300 a 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, as amostras apresentam uma banda em 1630  $\text{cm}^{-1}$ , interpretada como modo de deformação de hidroxilas de moléculas água ( $\delta_{\text{OH}}$ ). As bandas fortes observadas em torno de 1360  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de estiramento assimétrico de carbonato presente na região interlamelar (KLOPROGGE, 2005). Na região de baixo número de onda, as bandas entre 770 e 790  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao modo de deformação fora do plano de íons carbonato. Adicionalmente, o modo de deformação no plano para os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  é observado em 680  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos em torno de 550 e 440  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao modo de translação  $\delta_{\text{HO-M-OH}}$  e  $\delta_{\text{O-M-O}}$ .

respectivamente, onde M = Mg, Co ou Al (COSTA, 2010). Todos os espectros são típicos de materiais tipo HTC contendo íons carbonato nos espaços interlamelares.

### 5.3.6 – DRS para os precursores

Os espectros na região do UV-vis foram coletados para verificar a possibilidade de oxidação dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  durante a hidrólise de ureia (Figura 45).



**Figura 45** – Espectros UV-vis para as amostras de precursores da série Mg-Co-Al: região entre 400 e 800 nm.

A cor rosa exibida pela série de HDL sugere que nessas amostras os íons cobalto existem como  $\text{Co}^{2+}$  em geometria octaédrica. Apesar da baixa intensidade há um máximo em 525 nm atribuído a transições proibidas por spin, similar ao reportado na literatura para HDL contendo  $\text{Co}^{2+}$  exclusivamente em coordenação octaédrica (HERRERO, 2007). Quando existem íons  $\text{Co}^{3+}$  em coordenação octaédrica observa-se uma banda larga e intensa entre 600 e 800 nm. Outra possibilidade é a presença de  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica, apresentando uma banda em 400 nm (ULIBARRI, 1991). Entretanto, como essas absorções não foram

detectadas, os espectros observados sugerem que a única espécie presente é  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação octaédrica.

### 5.3.7 – Análise textural para precursores e suportes

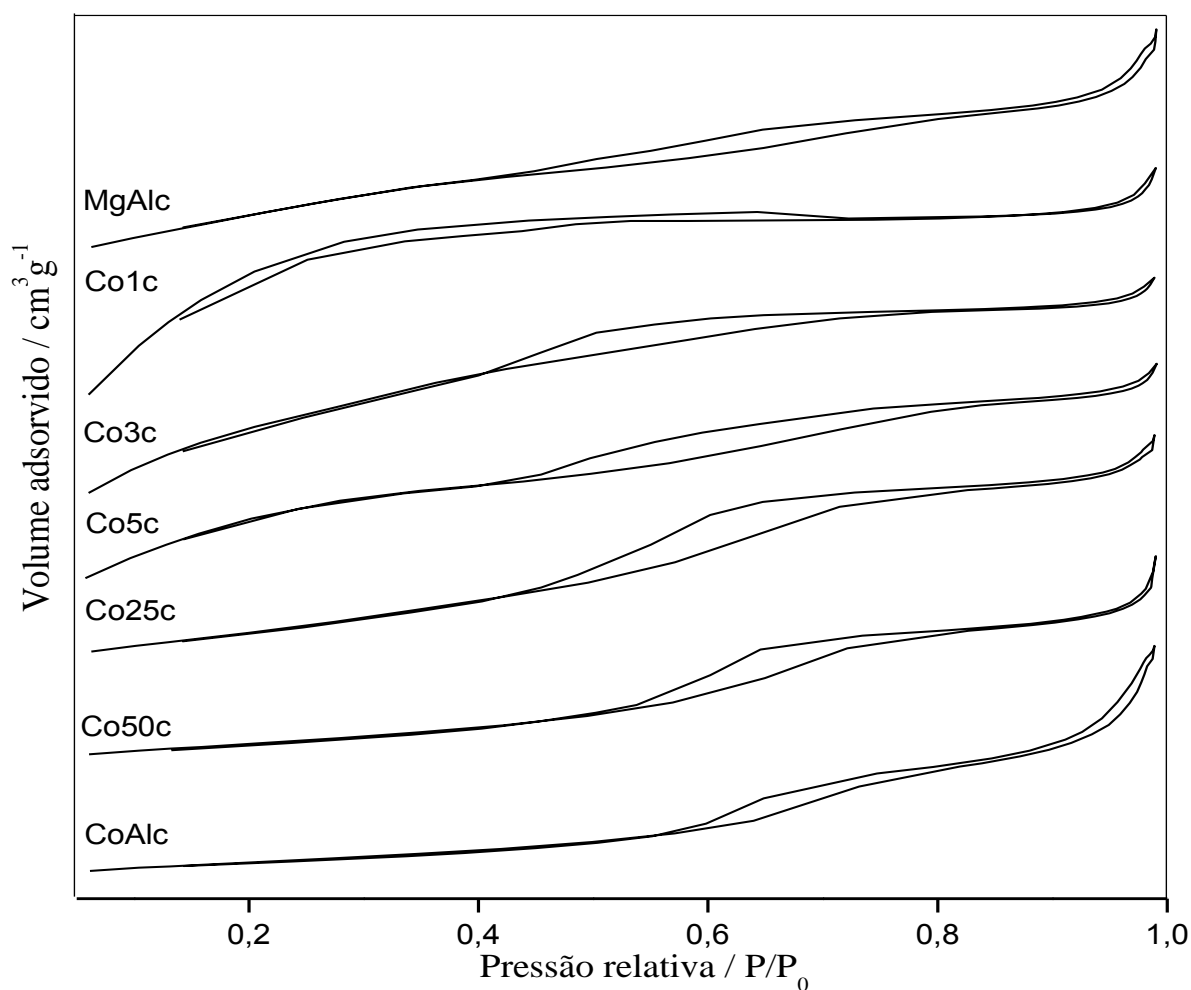
A Tabela 11 resume as propriedades texturais das amostras de HDL e seus derivados. Antes das medidas as amostras de precursores foram secadas a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  e evacuadas a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As temperaturas utilizadas para os suportes foram  $250$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

**Tabela 11.** Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para amostras de HDL e suportes.

Amostra	HDL		Suportes		
	Área específica $/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Diâmetro de poros /nm	Área específica $/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Diâmetro de poros/nm	
MgAl	59	6	MgAlc	232	5
Co1	4	14	Co1c	248	4
Co3	46	4	Co3c	230	4
Co5	40	4	Co5c	235	4
Co25	49	6	Co25c	170	5
Co50	41	8	Co50c	158	5
CoAl	24	18	CoAlc	95	8

A temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi escolhida para obtenção dos suportes, devido a informações obtidas a partir das análises térmicas dos precursores, com a finalidade de obter materiais com altas áreas específicas. Os formatos das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio sobre HDL dependem da natureza e do tamanho das espécies interlamelares. Para materiais tipo HTC com ânions pequenos, tais como carbonato, as distâncias interlamelares são insuficientes para permitir o acesso de moléculas de nitrogênio. Sendo assim, as isotermas são classificadas como do tipo II pela classificação da IUPAC (SING, 1985). As histereses do tipo H3 evidenciam que os poros possuem formato característico de materiais lamelares, com partículas formando agregados em forma de placa (ABELLÓ, 2006).

Os precursores possuem áreas específicas similares (exceto para Co1), com valores entre 24 e 59  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , sendo que o maior valor é observado para a amostra livre de cobalto (MgAl). Na literatura encontram-se materiais com composições semelhantes (contendo Mg, Co e Al) exibindo as mesmas características, sugerindo um efeito estabilizador para o magnésio (RIBET, 1999). Para os suportes, as áreas específicas aumentam e são pelo menos quatro vezes maiores do que as dos respectivos precursores. Esse comportamento é devido à perda de carbonato e água por parte dos HDL durante a calcinação, causando a destruição da estrutura lamelar e gerando óxidos mistos. Observa-se ainda uma tendência de diminuição da área específica com o aumento do teor de cobalto, similarmente ao que ocorre para os precursores. Todos os suportes apresentam diâmetro médio de poros na faixa dos mesoporos. Independente da composição as isotermas são do tipo IV e as histereses são do tipo H4 (Figura 46), associadas a materiais com características mesoporosas contendo poros finos em forma de fendas (BUSCA, 1992; SING, 1985).



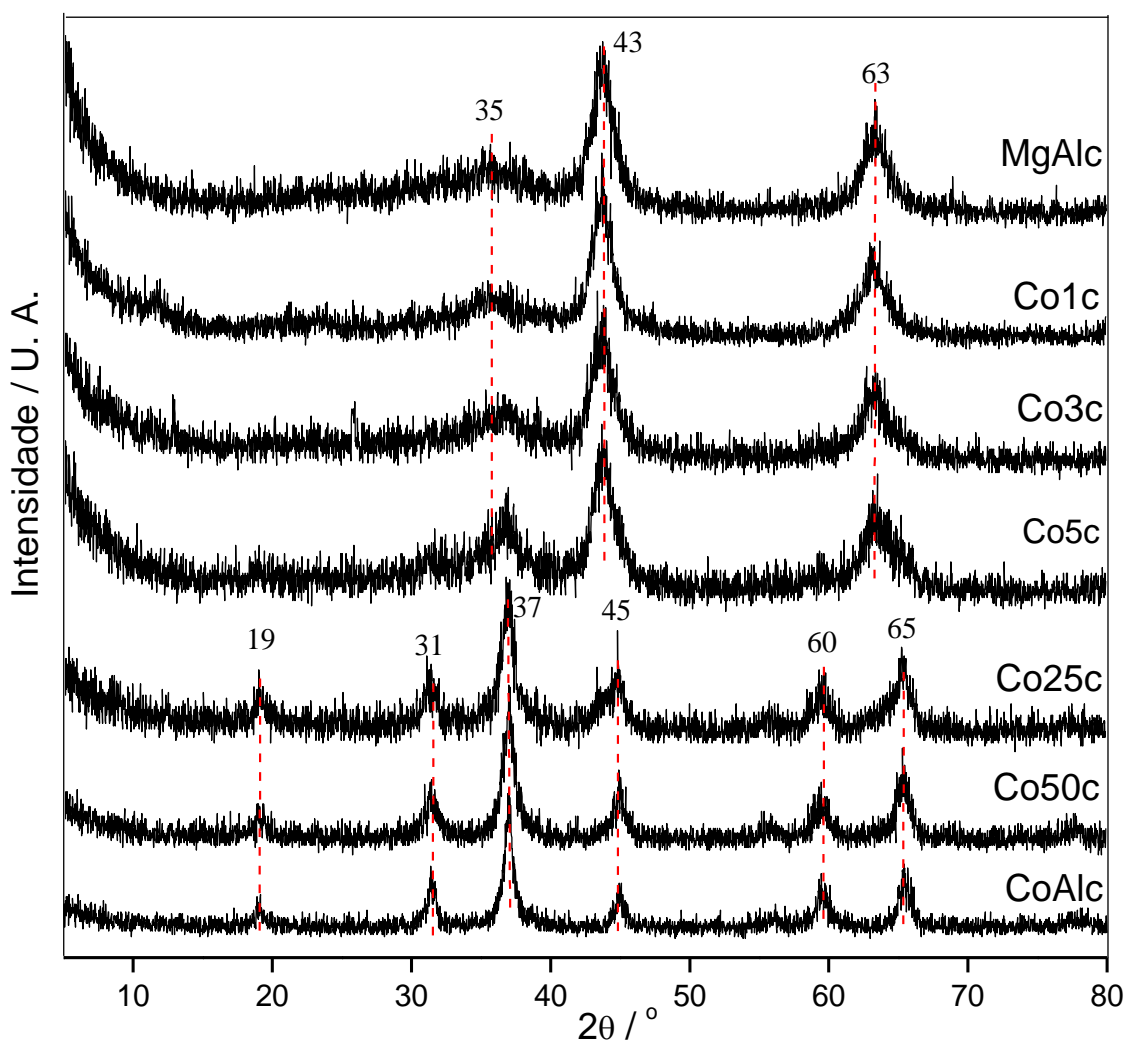
**Figura 46** – Isotermas de adsorção e dessorção para os suportes da série Mg-Co-Al.

### 5.3.8 – DRX para os suportes

Os padrões de DRX obtidos para os suportes são mostrados na Figura 47. Todos os difratogramas são característicos de óxidos com baixa cristalinidade, formados após a calcinação a 500 °C, confirmando que a estrutura lamelar dos materiais tipo HTC colapsa acima de 450 °C. Para as amostras MgAlc, Co1c, Co3c e Co5c, os perfis são largos e exibem picos em 35, 43 e 63° (2θ, CuKα), correspondendo aos planos (111), (200) e (220) de uma fase cristalina tipo periclásio (MgO), com simetria cúbica e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (AVILE, 1999). Velu e colaboradores (VELU, 2000) reportaram que sob estas condições forma-se uma solução sólida contendo íons  $Al^{3+}$  dissolvidos na rede de MgO. Adicionalmente, o pico da fase contendo cobalto (CoO), devido aos íons  $Co^{2+}$  presentes no HDL precursor, aparece em posição muito próxima à do MgO (por terem a mesma simetria), sendo impossível distinguir devido à baixa cristalinidade inerente a estas fases cristalinas. Todavia, no presente trabalho os picos apresentam ligeiro deslocamento em relação às posições esperadas para tais fases, sugerindo que pode haver uma substituição isomórfica  $M^{2+}/Al^{3+}$ , acarretando na formação de uma solução sólida contendo Mg, Co e Al no caso das amostras Co1c, Co3c e Co5c (RIVES, 2002; VELU, 2000).

A cristalinidade para as amostras MgAlc, Co1c, Co3c e Co5c foi calculada assumindo Co1c como padrão. Para isso, usou-se o pico mais intenso, correspondente às reflexões nos planos (200). A ordem de cristalinidade foi: Co1c (100%) > MgAlc (89%) > Co3c (74%) > Co5c (69%). Assim, a cristalinidade desses suportes é diretamente proporcional à quantidade de magnésio.

Para o suporte que não contém magnésio (CoAlc) o perfil de DRX corresponde a fases com estrutura tipo espinélio, tais como  $CoAl_2O_4$  e  $Co_3O_4$  (RIBET, 1999). Para as amostras Co25c e Co50c, foi observado o mesmo perfil, cujo grupo espacial é  $Fd\bar{3}m$ , porém essas amostras têm cristalinidade inferior à CoAlc. Neste caso, a ordem de cristalinidade foi calculada utilizando o pico em 37° (2θ), relacionado aos planos (311). A ordem de cristalinidade foi: CoAlc (100%) > Co50c (88%) > Co25c (78%). Para os suportes com estrutura tipo espinélio a cristalinidade aumenta com o aumento do teor de cobalto. Portanto, após a calcinação a 500 °C, a estrutura do HDL precursor se decompõe formando óxidos mistos cujas características estruturais dependem da composição.

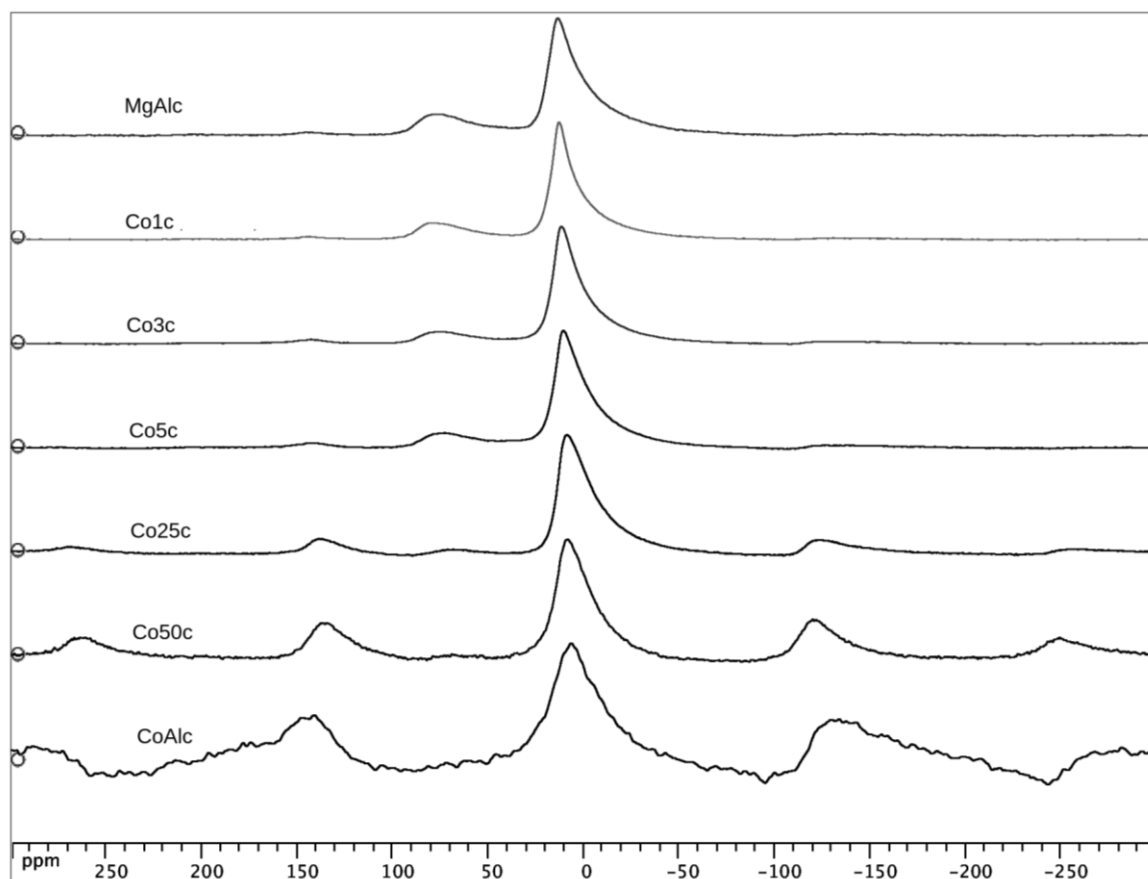


**Figura 47** – Padrões de DRX para os suportes da série Mg-Co-Al.

### 5.3.9 – RMN de $^{27}\text{Al}$ para os suportes

Foram observadas modificações no comportamento dos íons  $\text{Al}^{3+}$  após a calcinação em  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  da Figura 48 apresentam dois sinais alargados: o primeiro em aproximadamente 8 ppm, devido a sítios de alumínio octaédrico ( $\text{AlO}_6$ ), e o segundo próximo a 71 ppm, atribuído a alumínio tetraédrico ( $\text{AlO}_4$ ) (PFEIFFER, 2010). Todas as amostras calcinadas exibiram espectros similares e, assim como no caso dos precursores, com o aumento do teor de cobalto os picos se tornam mais largos e as bandas laterais ficam maiores acarretando na diminuição da relação sinal-ruído. Para Co25c, Co50c e CoAlc, o forte efeito quadrupolar causado pelos altos teores de cobalto não permite uma análise mais aprofundada dos espectros. De fato, as razões  $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$  não foram obtidas

devido à impossibilidade de se fazer a integração dos picos nessas condições. Para CoAlc não foi possível determinar a posição dos sítios de alumínio tetraédrico devido ao mesmo efeito.



**Figura 48** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os suportes da série Mg-Co-Al.

Para os suportes MgAlc, Co1c, Co3c e Co5c observou-se que entre 13 e 19 % dos cátions  $\text{Al}^{3+}$  estão localizados em sítios tetraédricos (Tabela 12). O comportamento apresentado neste caso é típico de materiais com estrutura tipo espinélio (MACKENZIE, 1993). Assim, para as amostras MgAlc, Co1c, Co3c e Co5c, os resultados de RMN indicam a existência de uma fase tipo espinélio que não foi observada nos padrões de DRX.

**Tabela 12.** Resultados de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os suportes da série Mg-Co-Al\*.

<b>Deslocamentos químicos (ppm) e integração (%)</b>		
<b>Amostra</b>	<b>(<math>\text{AlO}_6</math>)</b>	<b>(<math>\text{AlO}_4</math>)</b>
MgAlc	8,30 (80,7)	72,34 (19,3)
Co1c	8,42 (81,7)	75,10 (18,3)
Co3c	8,06 (86,6)	71,79 (13,4)
Co5c	7,81 (84,7)	70,02 (15,3)
Co25c	6,92	67,73
Co50c	8,31	69,75
CoAlc	6,32	-

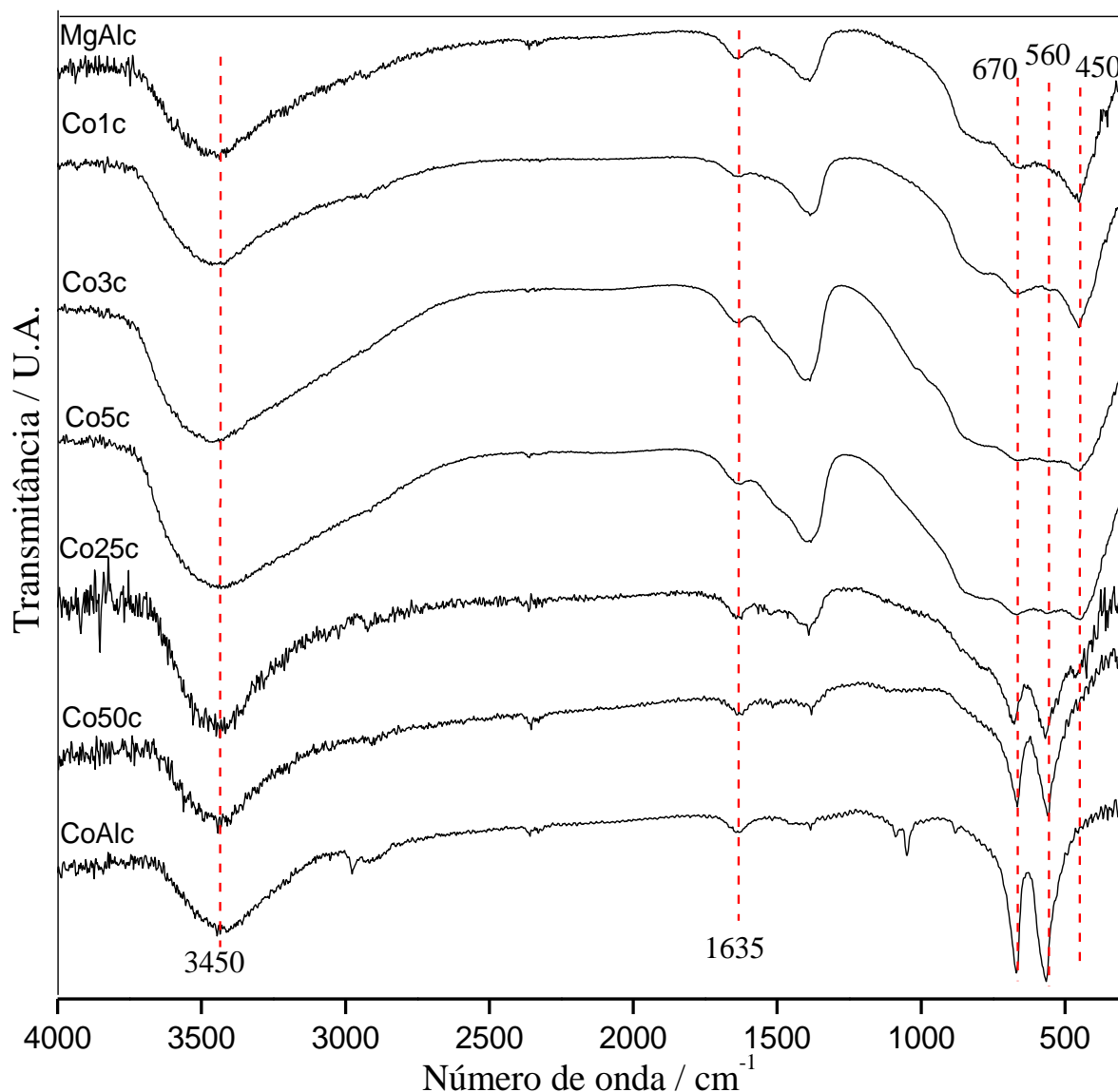
\*Os valores entre parênteses representam a porcentagem de alumínio obtida por integração.

### 5.3.10 – Espectros IV para os suportes

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os suportes são comumente observados para óxidos similares. Todos eles são caracterizados pela ausência de bandas relacionadas aos íons carbonato (Figura 49). Absorções fracas, devido a moléculas de água adsorvidas, são observadas na região de maiores números de onda. Os modos vibracionais  $\nu_{\text{OH}}$  e  $\delta_{\text{OH}}$  são observados respectivamente em 3450 e 1635  $\text{cm}^{-1}$ . A presença de moléculas de água contribui para o alargamento das bandas na região de menores números de onda (CRIVELLO, 2007).

De acordo com a literatura (BUSCA, 1992), as absorções entre 1000 e 350  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a dois tipos de sítios de alumínio coordenado a oxigênio: octaédrico e tetraédrico. Para MgAlc, Co1c, Co3c e Co5c, a banda larga com máximo em 450  $\text{cm}^{-1}$  é associada a fases com estrutura cristalina tipo periclásio. Para as demais amostras é possível observar uma separação em dois máximos. O primeiro, em 670  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuído a presença de  $\text{AlO}_4$  e o segundo, em 560  $\text{cm}^{-1}$ , se deve aos sítios octaédricos ( $\text{AlO}_6$ ) (BUSCA, 1992). Esses resultados concordam com os dados de DRX, indicando a presença de fases com estrutura tipo espinélio nas amostras com altos teores de cobalto.

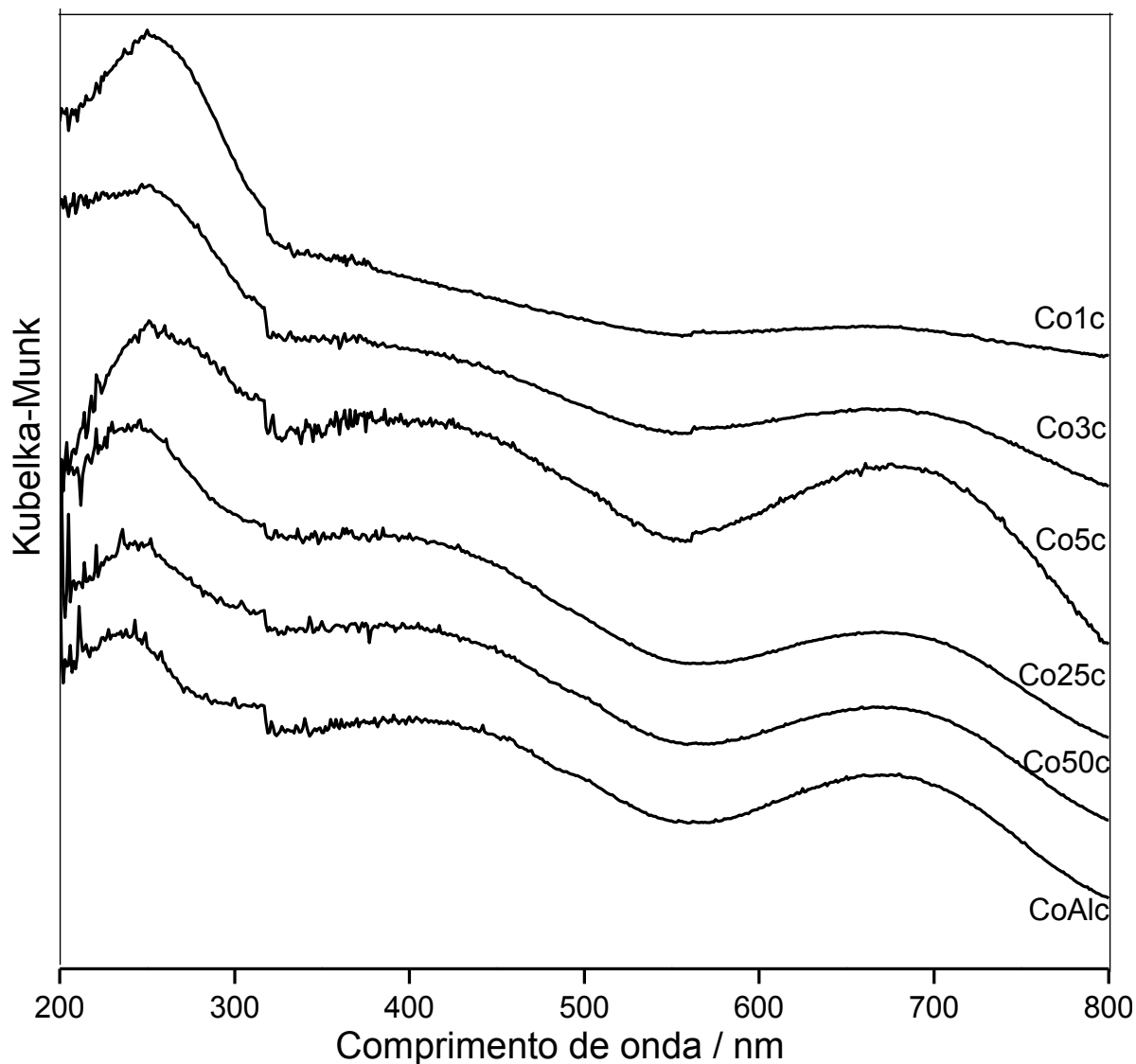




**Figura 49** – Espectros IV para os suportes da série Mg-Co-Al.

### 5.3.11 – DRS para os suportes

Os espectros de refletância difusa na região do UV-vis são mostrados na Figura 50. A mudança na coloração das amostras de rosa para verde sugere que após a calcinação dos HDL ocorre oxidação dos íons  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^{3+}$ . Duas bandas em 400 e 680 nm são atribuídas às transições  $d-d$  do tipo  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  e  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ , de forma semelhante a complexos de spin baixo com  $\text{Co}^{3+}$  em geometria octaédrica. Esse comportamento é típico de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o qual possui estrutura tipo espinélio com íons  $\text{Co}^{2+}$  ocupando sítios tetraédricos e  $\text{Co}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos.

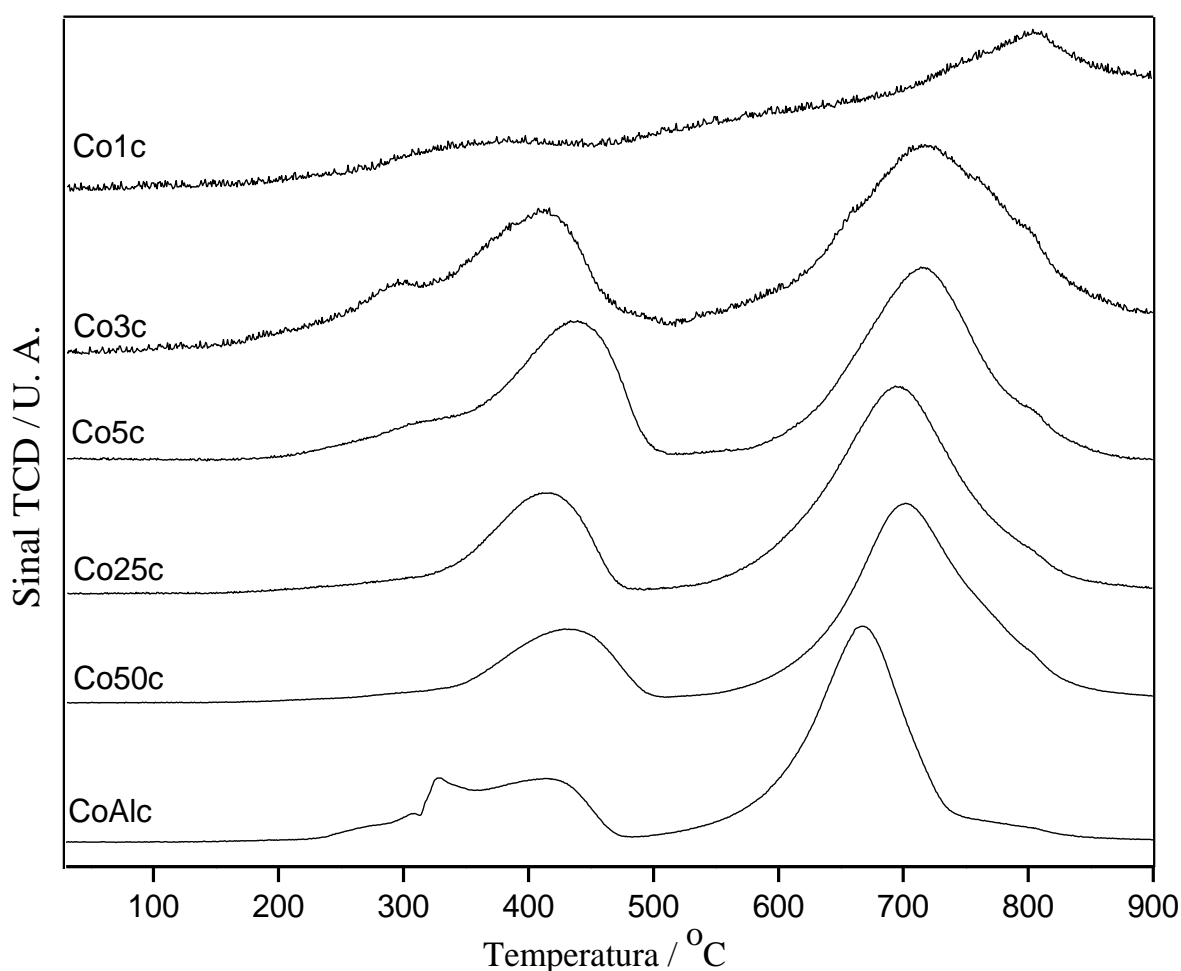


**Figura 50** – Espectros UV-vis para os suportes da série Mg-Co-Al.

Os espectros no UV-visível sugerem que todos os suportes, exceto MgAlc, obviamente, contêm a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que aumenta com o teor de cobalto. Então, como indicado pelas análises de DRX e IV, as amostras Co1c, Co3c e Co5c possuem uma fase cristalina tipo periclásio, provavelmente com íons  $\text{Al}^{3+}$  dissolvidos na rede. Adicionalmente, pelos dados de refletância difusa pode-se concluir que a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que não foi detectada por DRX, está presente nessas amostras. Além disso, para as amostras com alto teor de cobalto há uma ou mais fases sendo que uma delas é  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 5.3.12 – TPR para os suportes

A Figura 51 apresenta os perfis de TPR obtidos para os suportes. Perfis similares foram reportados na literatura (HERRERO, 2007; TICHIT, 2001), exibindo dois domínios de consumo de hidrogênio: o primeiro em região de baixas temperaturas (300-500 °C) e o segundo em altas temperaturas (600-800 °C). Ambos os picos podem ser atribuídos à redução de espécies de cobalto.



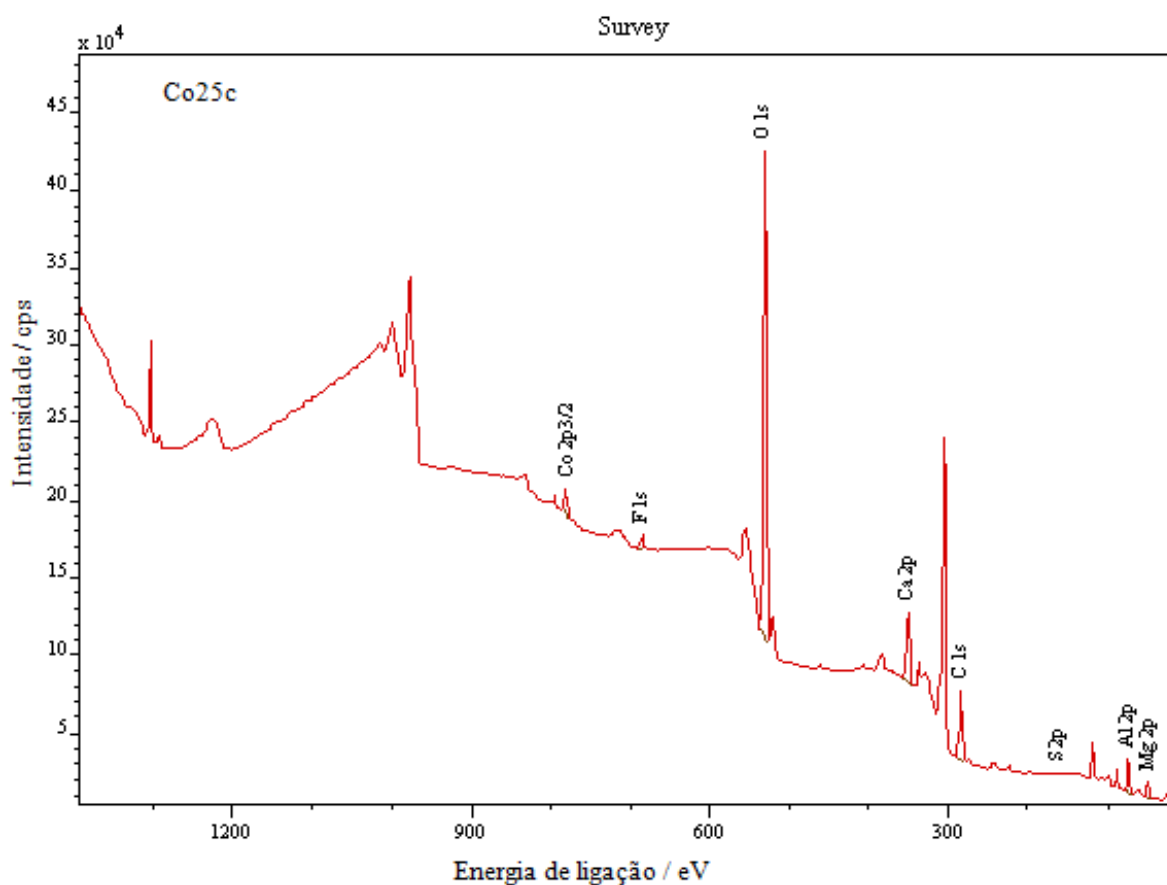
**Figura 51** – Curvas de TPR para os suportes da série Mg-Co-Al.

A redução em baixas temperaturas sugere a presença de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que ocorre em dois estágios ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ ). A redução de cobalto decresce com o aumento das quantidades de magnésio e alumínio, de forma similar aos resultados descritos por Tichit e colaboradores (TICHIT, 2001). Esse comportamento é atribuído à formação de uma solução sólida contendo magnésio, cobalto e alumínio. Outra possibilidade seria a existência de

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , entretanto, esta fase cristalina só se reduz em temperaturas acima de  $850^\circ\text{C}$  devido à presença de íons  $\text{Al}^{3+}$  vizinhos a íons  $\text{Co}^{2+}$ , causando fortes interações do tipo Al–O–Co (ARNOLDY, 1985). Desta forma, a partir dos experimentos de TPR foi possível concluir que diferentes espécies de cobalto coexistem na composição dos suportes. Com exceção da amostra MgAlc, uma das fases cristalinas presentes é  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Essa conclusão está em acordo com os resultados obtidos por espectroscopia eletrônica, os quais complementam os dados de difração de raios X, comprovando que todos os suportes obtidos que contém cobalto possuem uma fase cristalina com estrutura tipo espinélio, a qual não foi observada por DRX em todos os casos.

### 5.3.13 – XPS para os suportes

O espectro geral de XPS, chamado de Survey, obtido para a amostra Co25c foi escolhido como exemplo para ilustrar a série (Figura 52).



**Figura 52** – Espectro geral de XPS obtido para a amostra Co25c.

Os átomos presentes nos suportes foram devidamente identificados e, para realizar as análises quantitativas, as áreas sob os picos foram integradas utilizando-se o software CasaXPS versão 2.3.14.

Uma fina camada de material a base de carbono comumente é encontrada sobre a superfície de materiais expostos ao ar (DEMANET, 1983). Até mesmo pequenas exposições ao ar podem produzir esses filmes de carbono, os quais geralmente são compostos por uma variedade de espécies de cadeias curtas contendo ligações simples e duplas entre carbono e oxigênio. Devido a esse fato é comum utilizar a principal linha do espectro do carbono como padrão de referência para calibração das energias de ligação (C 1s,  $E_L = 284,6$  eV).

É comum observar contaminação da amostra quando uma análise quantitativa é realizada por XPS. Para minimizar o efeito de contaminantes é preciso padronizar as condições de preparo e de medida a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Os contaminantes detectados em todos os espectros foram S, Ca e F, todos em quantidades abaixo de 5 %.

Os elementos detectados em cada espectro, assim como as respectivas energias de ligação ( $E_L$ ), são mostrados na Tabela 13. Adicionalmente, encontram-se listados os valores calculados para as porcentagens atômicas presentes nas superfícies dos materiais. Todos os valores de energias de ligação foram referenciados em relação ao C 1s.

**Tabela 13.** Energias de ligação e porcentagens atômicas para os suportes da série Mg-Co-Al\*.

<b>Energias de ligação (eV) e porcentagens atômicas (%)</b>					
<b>Amostra</b>	<b>C 1s</b>	<b>O 1s</b>	<b>Al 2p</b>	<b>Mg 2p</b>	<b>Co 2p</b>
<b>Co1c</b>	284,60 (15,05)	530,60 (47,77)	73,60 (9,62)	48,60 (20,02)	781,60 (0,46)
<b>Co3c</b>	284,64 (21,52)	531,64 (41,76)	73,64 (14,66)	49,64 (15,30)	779,64 (0,21)
<b>Co5c</b>	284,53 (33,76)	530,53 (39,83)	73,53 (15,51)	49,53 (4,82)	780,53 (0,21)
<b>Co25c</b>	284,80 (22,02)	530,80 (41,40)	73,80 (16,57)	49,80 (13,74)	779,80 (0,48)
<b>Co50c</b>	284,14 (44,32)	531,14 (31,70)	73,14 (11,91)	49,14 (8,04)	780,14 (0,94)
<b>CoAlc</b>	284,58 (30,18)	529,58 (44,50)	73,58 (18,55)	-	779,58 (6,50)

\* Os valores entre parênteses representam as porcentagens atômicas calculadas.

Como esperado, dentre as amostras analisadas por XPS o suporte Co1c é o que possui o maior teor de magnésio na superfície. Entretanto, para as demais amostras não há uma

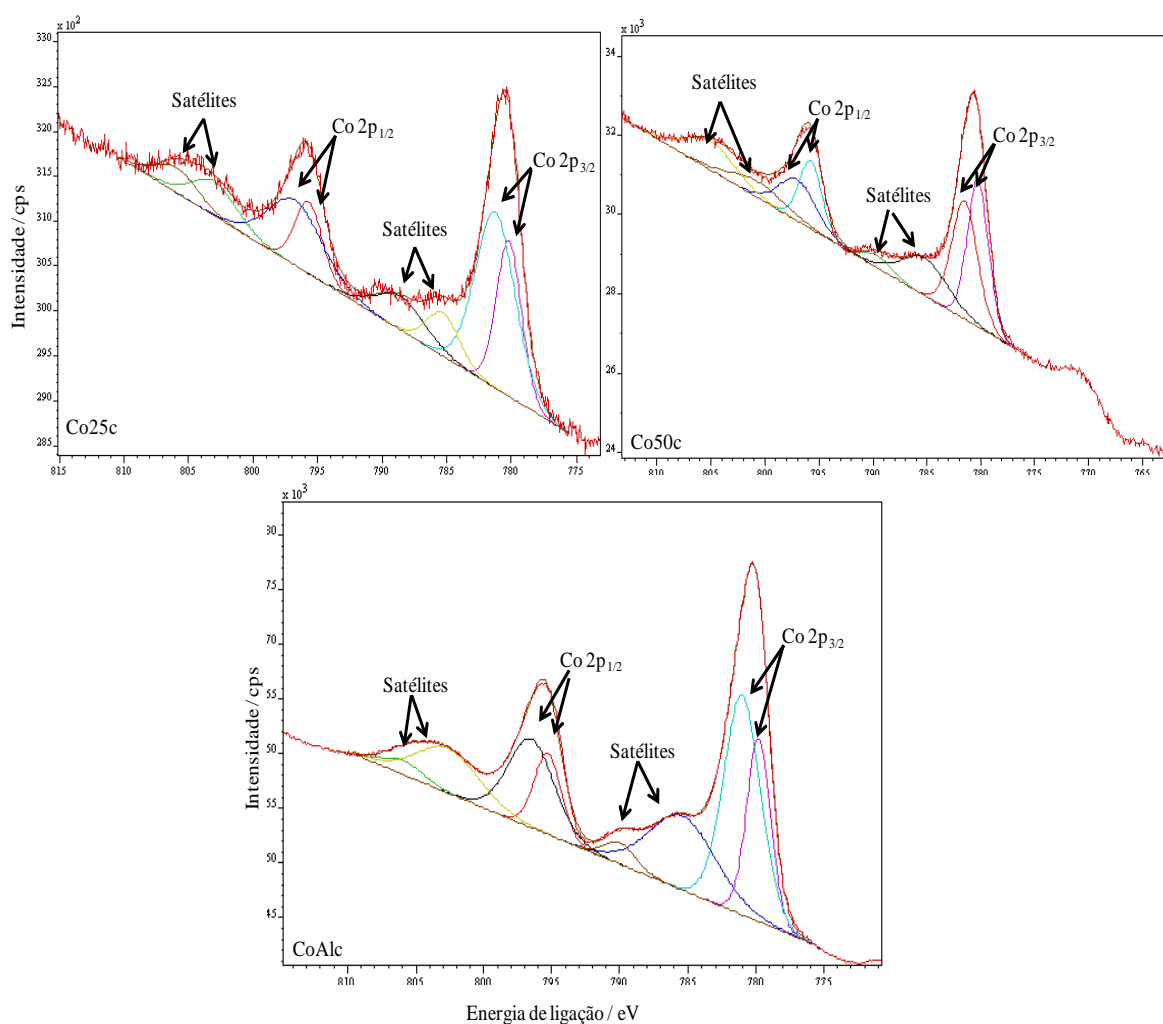
correlação linear entre as quantidades utilizadas no preparo e o observado na superfície dos materiais. Todavia, com exceção da amostra Co5c, nota-se que o teor de magnésio superficial está diretamente relacionado ao valor da área específica do material.

A Figura 53 mostra os espectros obtidos para as linhas  $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Co}2p_{1/2}$  dos suportes Co25c, Co50c e CoAlc. Nota-se que todas as amostras analisadas apresentaram perfis semelhantes e para todas elas utilizou-se uma função linear para ajuste do *background*. Para as amostras Co1c, Co3c e Co5c, as baixas relações sinal-ruído ocasionadas pelos baixos teores de cobalto na superfície impossibilitaram o tratamento dos sinais relacionados ao cobalto.

As regras aplicadas durante a decomposição dos espectros de  $\text{Co}2p$  foram as seguintes:

\*Diferença de energia entre os dupletos:  $\Delta E (2p_{3/2} - 2p_{1/2}) = 15,50 \text{ eV}$ .

\*Áreas relativas entre os dupletos:  $A(2p_{3/2}) = 2A(2p_{1/2})$ .



**Figura 53** – Decomposição dos espectros de XPS de  $\text{Co}2p$  para os suportes.

Além dos picos principais ( $\text{Co}2p_{3/2}$  e  $\text{Co}2p_{1/2}$ ), a estrutura do espectro de  $\text{Co}2p$  para amostras de óxidos contendo  $\text{Co}^{2+}$  também é composta por picos satélites, que aparecem como bandas intensas e largas situadas em valores de energias de ligação acima da linha principal. Para óxidos contendo exclusivamente  $\text{Co}^{3+}$  não se observam satélites (MCINTYRE, 1975).

Para óxidos contendo  $\text{Co}^{2+}$ , tal como  $\text{CoO}$ , o valor da energia de ligação para  $\text{Co}2p_{3/2}$  varia entre 778 e 781 eV (GAJARDO, 1980; MAKOVSKY, 1984; MCINTYRE, 1975). No caso de óxidos contendo exclusivamente  $\text{Co}^{3+}$  os valores ficam entre 778 e 780 eV. Sendo assim, quando há a possibilidade de mistura, é difícil distinguir os estados de oxidação do cobalto por XPS. Entretanto, em todos os casos analisados observa-se a presença de dois componentes no pico principal, em aproximadamente 780 e 781 eV. O componente em torno de 780 eV é indicativo de íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação octaédrica, enquanto o componente em 781 eV indica a presença de  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico. Esses dados sugerem que a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se forma na superfície dos suportes em adição a uma fase contendo  $\text{Co}^{2+}$  octaédrico (CHIN, 1982). Essa hipótese é reforçada pela existência de dois satélites com grandes diferenças de intensidade. Tais resultados estão em acordo com os resultados de TPR e complementam os dados obtidos por DRX e pelas demais técnicas utilizadas.

## **5.4 – CATALISADORES DA SÉRIE Mg-Co-Al**

### **5.4.1 – Análise química e análise textural para os catalisadores**

As análises químicas para os catalisadores são listadas na Tabela 14 juntamente com seus dados de área específica e diâmetros médios de poros. Nota-se que as quantidades de  $\text{MoO}_3$  variam entre 14,6 e 18,8 %. Levando em consideração as áreas específicas dos suportes, os valores apresentados na Tabela 14 podem ser considerados satisfatórios. Os catalisadores apresentam áreas específicas menores que seus respectivos suportes (entre 35 e  $155 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Esse efeito é causado principalmente pela grande quantidade de molibdênio usada na impregnação.

**Tabela 14.** Análises químicas e propriedades texturais para os catalisadores\*.

Amostra	Mo (MoO <sub>3</sub> ) (%)	Co (%)	Al (%)	Mg (%)	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro de poros/nm
CoMo/MgAlc	10,9 (16,4)	1,8	11,9	19,4	155	6
CoMo/Co1c	10,0 (15,0)	2,2	13,3	19,3	96	4
CoMo/Co3c	9,7 (14,6)	4,1	15,5	16,1	35	5
CoMo/Co5c	10,4 (15,6)	5,0	15,4	15,0	127	3
CoMo/Co25c	10,8 (16,2)	17,6	14,2	7,2	86	4
CoMo/Co50c	10,8 (16,2)	29,1	13,3	2,9	84	6
CoMo/CoAlc	12,5 (18,8)	28,7	9,1	-	75	8

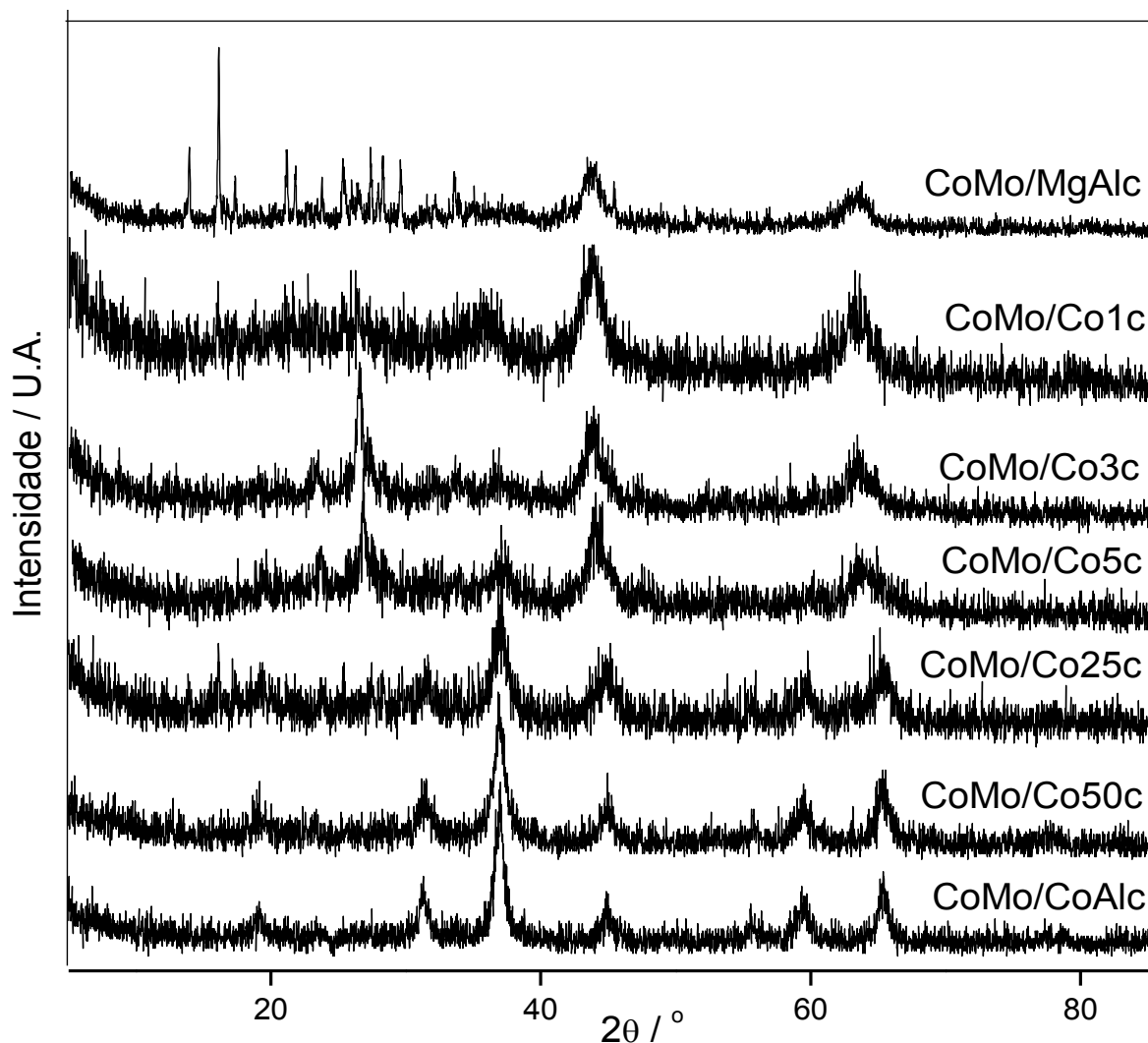
\*As porcentagens são dadas em função das massas dos produtos.

#### 5.4.2 – DRX para os catalisadores

As análises de DRX foram realizadas com o intuito de identificar diferentes fases cristalinas sobre os suportes. Os padrões apresentam linhas largas relacionadas à baixa cristalinidade dos óxidos mistos (Figura 54).

Após a adição de cobalto e molibdênio não foram observadas grandes diferenças em relação aos perfis dos respectivos suportes, indicando boa dispersão dessas partículas sobre a superfície. A única exceção ocorre para a amostra CoMo/MgAlc, que apresenta picos em 23° e 26.5° (2θ, CuKα) associados com a fase MoO<sub>3</sub> (DESIKAN, 1992; LI, 2009; NAVA, 2007). Esses resultados indicam que as espécies de cobalto e molibdênio interagem diferentemente com o suporte MgAlc do que com os demais suportes ou que, após a dispersão dessas espécies formando uma monocamada, o excesso de molibdênio cristaliza-se sobre a superfície sugerindo que a área disponível para a dispersão é baixa para as quantidades impregnadas.





**Figura 54** – Difratogramas para os catalisadores da série Mg-Co-Al.

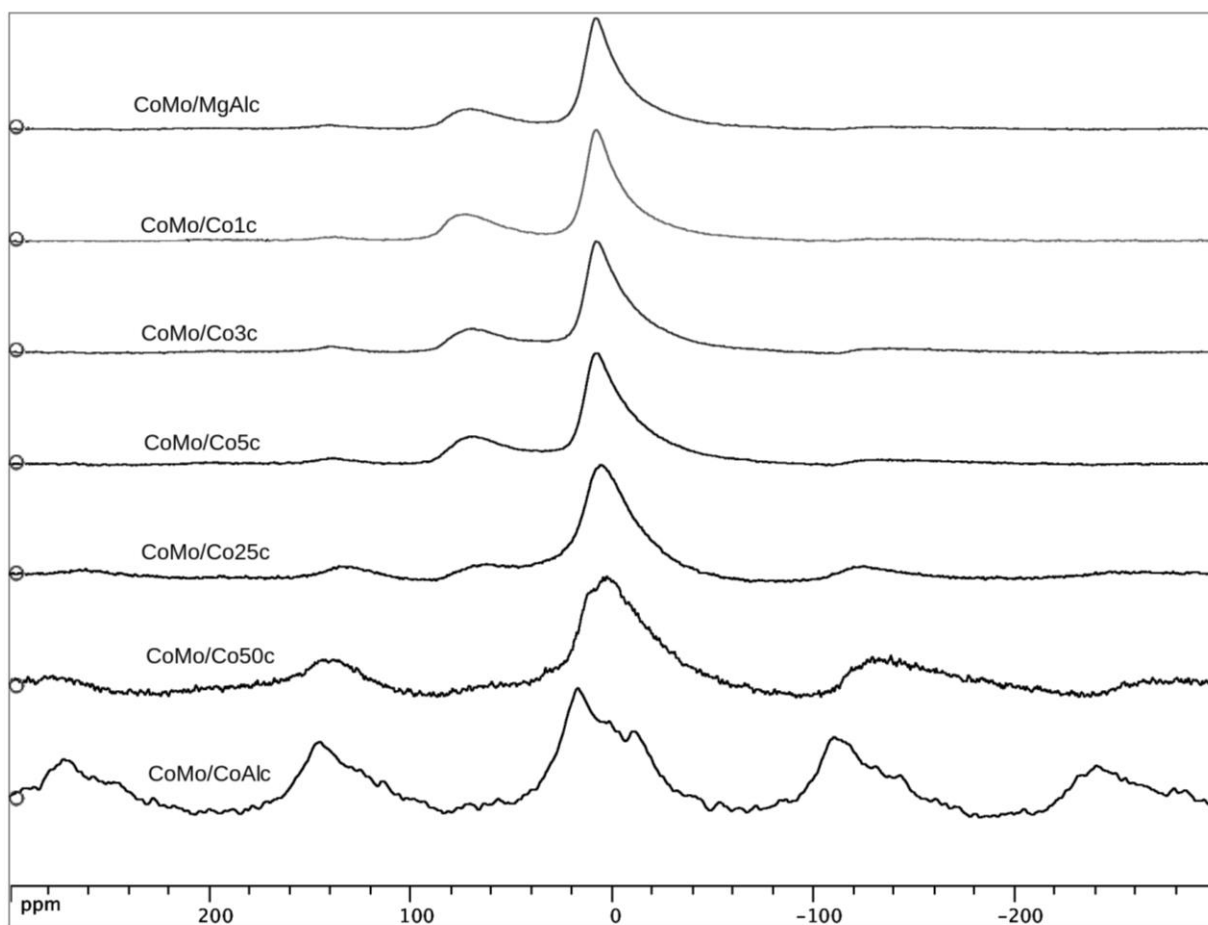
#### 5.4.3 – RMN de $^{27}\text{Al}$ para os catalisadores

A Tabela 15 apresenta as populações relativas às espécies de alumínio presentes nos catalisadores. O pequeno crescimento na ocupação dos sítios tetraédricos em relação aos suportes (ver Tabela 12) é atribuído à migração de íons alumínio ou transformação parcial da estrutura (LI, 2009). A adição de cobalto e molibdênio causa alargamento dos sinais (Figura 55), mas o máximo observado permanece sem grandes alterações em relação aos respectivos suportes. Devido aos altos teores de molibdênio e cobalto não foi possível observar os sinais relativos ao alumínio para as amostras CoMo/Co50c e CoMo/CoAlc.

**Tabela 15.** Resultados de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os catalisadores\*.

Deslocamentos químicos (ppm) e integração (%)		
Amostra	( $\text{AlO}_6$ )	( $\text{AlO}_4$ )
CoMo/MgAlc	7,96 (80,6)	70,93 (19,4)
CoMo/Co1c	7,78 (76,2)	72,05 (23,8)
CoMo/Co3c	8,06 (78,9)	68,92 (21,1)
CoMo/Co5c	7,79 (76,8)	70,33 (23,2)
CoMo/Co25c	5,84	62,28
CoMo/Co50c	-	-
CoMo/CoAlc	-	-

\*Os valores entre parênteses representam a porcentagem de alumínio obtida por integração.

**Figura 55** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os catalisadores.

#### 5.4.4 – TPR para os catalisadores

O perfil de redução dos catalisadores suportados em derivados da série Mg-Co-Al é bem mais complexo que os suportados em alumina. Todavia, o volume total de H<sub>2</sub> gasto para redução dos catalisadores é coerente com o esperado, sendo da mesma ordem de grandeza para amostras com teores semelhantes de metais redutíveis e aumentando à medida que esses teores aumentam (Tabela 16). Considerando que os teores de molibdênio não apresentam grandes variações (ver Tabela 14) é possível inferir que o consumo de H<sub>2</sub> cresce com o aumento do teor de cobalto, entretanto o formato alargado pode conter informações tanto sobre a redução de cobalto como de molibdênio. Sendo assim, devido à complexidade do sistema as atribuições feitas neste trabalho são meramente tentativas.

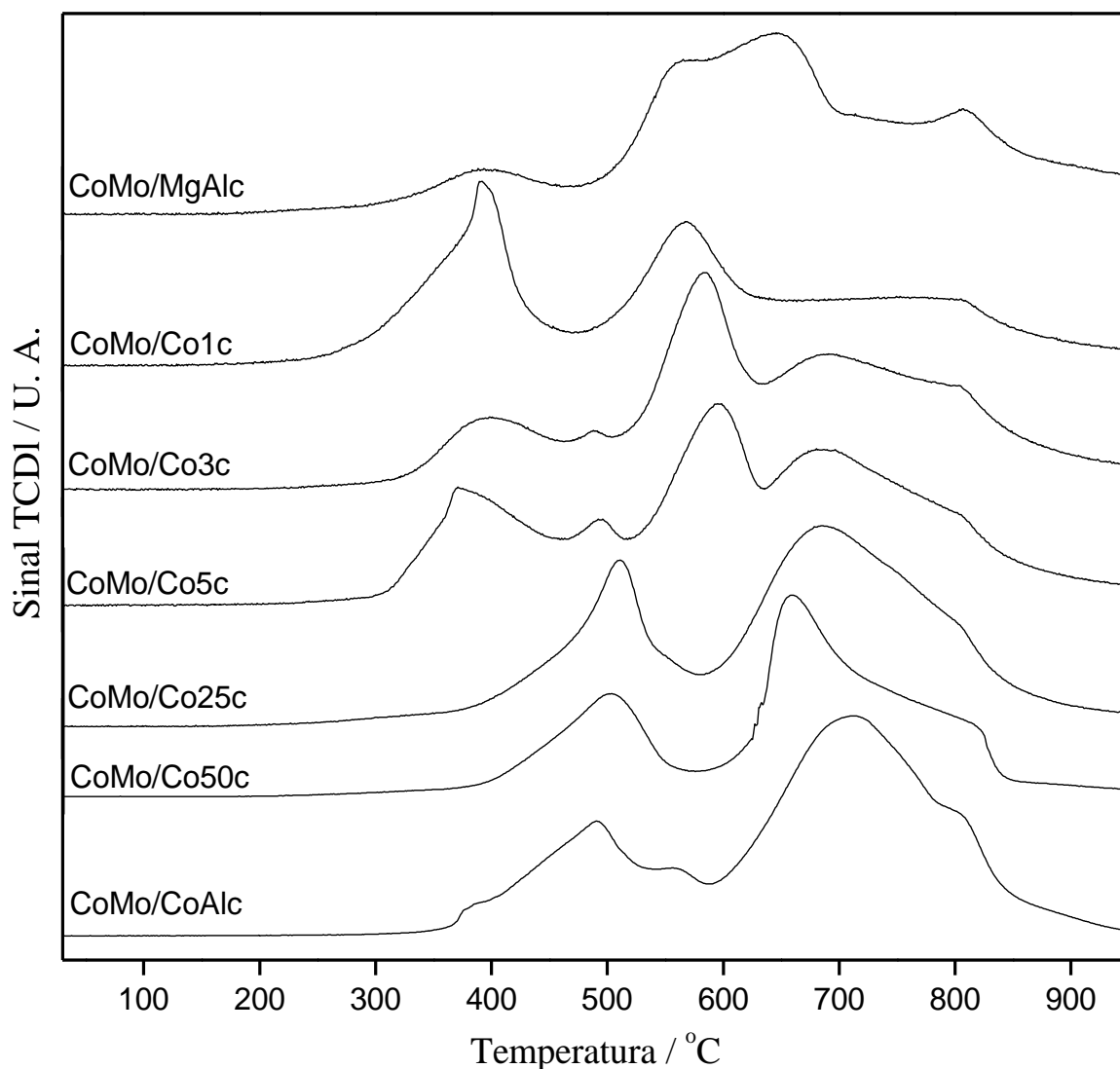
Assim como no caso dos suportes, há dois domínios de redução (Figura 56). Para o conjunto de amostras que vai de CoMo/MgAlc até CoMo/Co5c há picos centrados em 395 °C, atribuídos à redução de Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup>, devido à possível presença da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabela 16.** Volume total de H<sub>2</sub> gasto para redução dos catalisadores.

Consumo de H <sub>2</sub> por grama de amostra (x 10 <sup>3</sup> μmol)	
CoMo/MgAlc	2,5
CoMo/Co1c	3,3
CoMo/Co3c	3,2
CoMo/Co5c	4,5
CoMo/Co25c	6,7
CoMo/Co50c	94,1
CoMo/CoAlc	237,3

Para as outras três amostras desta série a região de baixas temperaturas apresenta picos centrados em 500 °C, sugerindo que as espécies de cobalto presentes na superfície estão interagindo mais fortemente com o suporte (LI, 2009). Os picos alargados que se estendem de 600 a 800 °C podem ser associados à redução de diferentes espécies de molibdênio. A redução de íons Mo<sup>6+</sup> nestas condições ocorre em duas etapas (Mo<sup>6+</sup> → Mo<sup>4+</sup> → Mo<sup>0</sup>). Desta forma, a região de altas temperaturas pode conter contribuições de pelo menos duas fases diferentes (MoO<sub>3</sub> e CoMoO<sub>4</sub>), porém indistinguíveis através da técnica de TPR. As temperaturas onde ocorrem os máximos de redução são maiores quanto maior é o teor de cobalto das amostras.

Todas essas características sugerem que os suportes com maiores teores de cobalto interagem mais fortemente com as espécies impregnadas.



**Figura 56** – Curvas de TPR para os catalisadores.

#### 5.4.5 – XPS para os catalisadores

A Tabela 17 apresenta os valores de energia de ligação e porcentagens atômicas obtidas por XPS para os catalisadores da série Mg-Co-Al. Destaca-se que o catalisador CoMo/Co1c apresenta alto teor de magnésio na superfície (em torno de 20 %), enquanto os demais catalisadores possuem teores abaixo de 10 %. Além disso, nota-se que as superfícies são enriquecidas em cobalto em detrimento dos teores de magnésio e alumínio. Isso indica

que o cobalto adicionado durante a impregnação, juntamente com molibdênio, recobre a superfície dos suportes.

**Tabela 17.** Energias de ligação e porcentagens atômicas para os catalisadores da série Mg-Co-Al\*.

<b>Energias de ligação (eV) e porcentagens atômicas (%)</b>						
<b>Amostra</b>	<b>C 1s</b>	<b>O 1s</b>	<b>Al 2p</b>	<b>Mg 2p</b>	<b>Co 2p</b>	<b>Mo 3d</b>
CoMo/MgAlc	284,60 (23,61)	530,60 (46,54)	73,60 (9,38)	49,60 (7,85)	780,60 (1,16)	231,60 (3,74)
CoMo/Co1c	284,54 (22,61)	531,54 (38,16)	73,54 (8,88)	49,54 (20,63)	780,54 (0,68)	232,54 (2,60)
CoMo/Co3c	285,00 (29,68)	531,00 (41,64)	74,00 (7,68)	89,00 (2,89)	782,00 (2,49)	233,00 (5,48)
CoMo/Co5c	284,60 (28,08)	530,60 (40,91)	74,60 (5,67)	49,60 (9,86)	781,60 (2,00)	232,60 (8,73)
CoMo/Co25c	284,60 (22,46)	531,60 (45,42)	73,60 (17,95)	49,60 (5,04)	780,60 (0,79)	232,60 (3,76)
CoMo/Co50c	284,60 (29,93)	531,60 (41,40)	74,60 (18,62)	49,60 (2,61)	780,60 (2,06)	232,60 (3,28)

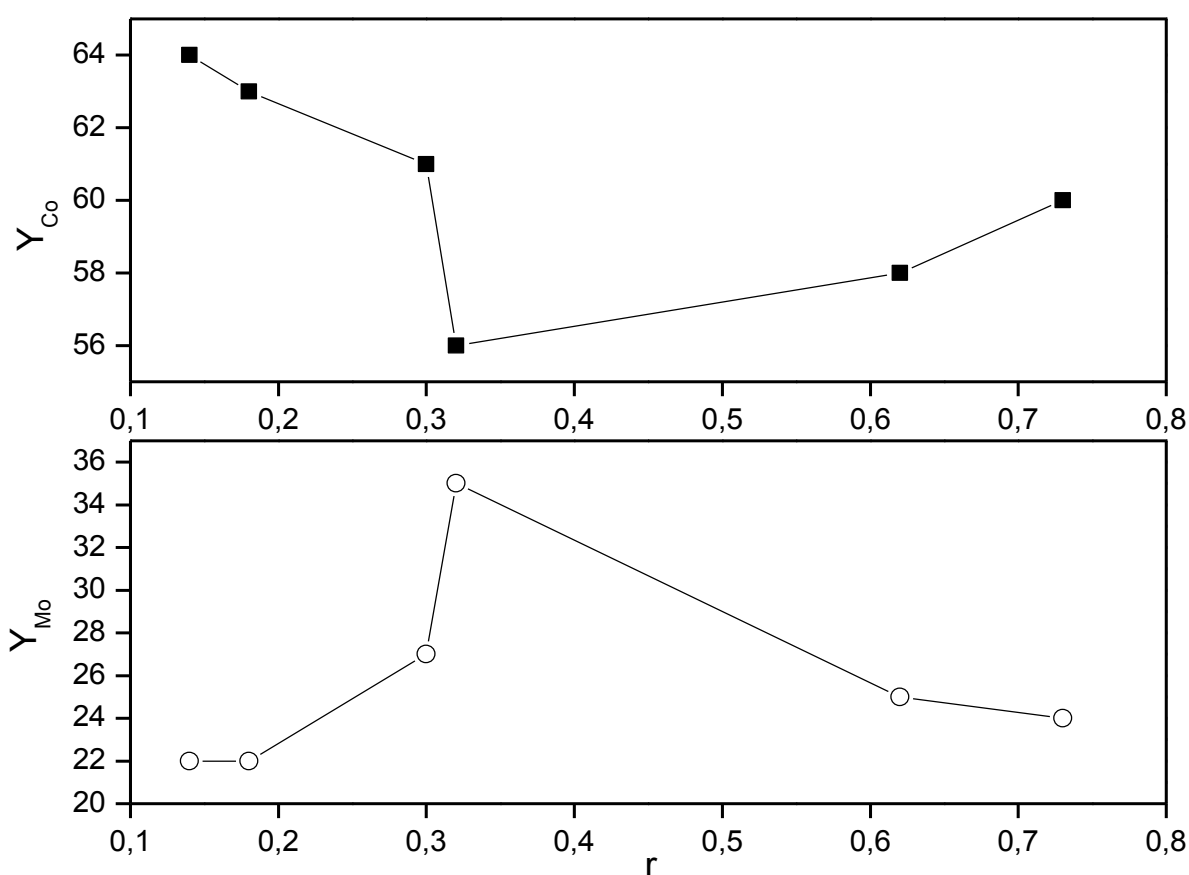
\* Os valores entre parênteses representam as porcentagens atômicas calculadas.

Para catalisadores suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a dispersão de molibdênio sobre suportes com áreas específicas abaixo de 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> é tanto menor quanto maior é o teor do metal (GAJARDO, 1980). No caso de catalisadores com altos teores de molibdênio impregnado (acima de 10 % em massa de Mo), independente do método de preparo observa-se uma grande quantidade de MoO<sub>3</sub> na forma de monocamada. Segundo Gajardo et al. (GAJARDO, 1980) a dispersão de cobalto é aumentada quando a razão  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  é próxima de 0,5, sugerindo uma interação entre cobalto e molibdênio, formando espécies do tipo CoMoO<sub>4</sub> sobre uma camada de MoO<sub>3</sub>.

Uma estimativa da dispersão foi calculada com base nas intensidades dos picos observados em XPS ( $I_x$ ) em função da razão  $r$  (Tabela 18). A intensidade relativa à quantidade de cobalto na superfície é dada por  $Y_{\text{Co}} = I_{\text{Co}}/(I_{\text{Co}}+I_{\text{Mo}}+I_{\text{Mg}}+I_{\text{Al}})$ . O cálculo é análogo para  $Y_{\text{Mo}}$  (GAJARDO, 1980). Os dados foram dispostos na forma de gráfico na Figura 57.

**Tabela 18.** Estimativa da dispersão de cobalto na superfície dos catalisadores.

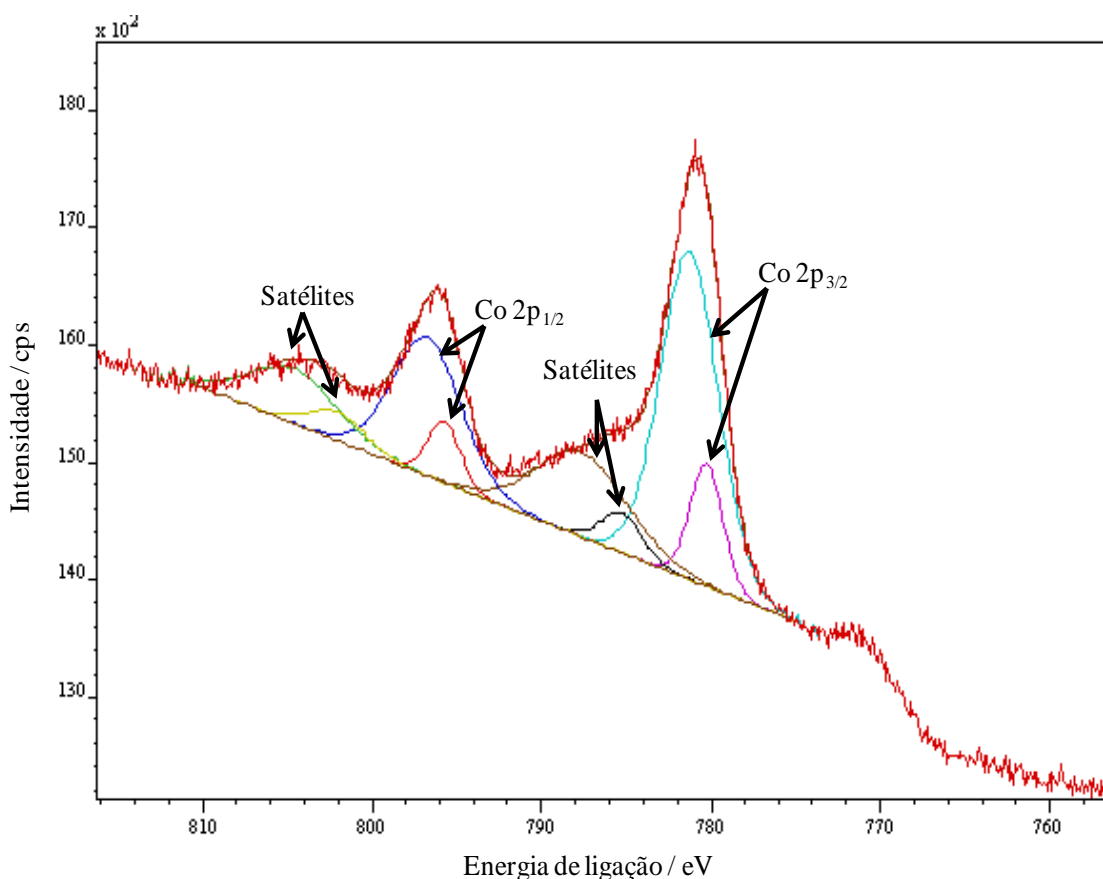
Composto	$Y_{Co}$	$Y_{Mo}$	$r = Co/(Co+Mo)$
CoMo/MgAlc	64	22	0,14
CoMo/Co1c	63	22	0,18
CoMo/Co3c	61	27	0,30
CoMo/Co5c	56	35	0,33
CoMo/Co25c	58	25	0,62
CoMo/Co50c	60	24	0,73

**Figura 57** – Dispersão de cobalto e molibdênio na superfície dos catalisadores.

Pela Figura 57 pode-se observar que a dispersão de cobalto é maior para baixos valores de  $r$  e atinge um valor mínimo quando esta razão é 0,33. Observa-se um efeito inverso no caso do molibdênio, apresentando dispersão máxima em  $r$  igual a 0,33. A baixa dispersão do molibdênio aliada à baixa porcentagem detectada na superfície sugere que a maior parte está disposta como  $MoO_3$  recobrindo o suporte. Sendo assim, devido à alta quantidade de material impregnado, os catalisadores estudados assemelham-se bastante a catalisadores

mássicos. Esses resultados corroboram com os valores obtidos para as áreas específicas dos catalisadores, as quais tiveram uma redução significativa em relação aos seus respectivos suportes (~ 35 %).

Esse tipo de material apresenta espectros característicos de Co2p e Mo3d. A amostra CoMo/Co50c foi escolhida para ilustrar os espectros da série estudada (Figuras 58 e 59). Os espectros de Co2p obtidos para os catalisadores possuem as mesmas características dos espectros observados para os suportes. A estrutura desses espectros, apresentando picos alargados e satélites, é atribuída à transferência de carga de O2p para Co3d (DEMANET, 1983). Os valores de energia de ligação associados à estrutura dos satélites sugerem a presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  ocupando sítios octaédricos e tetraédricos.



**Figura 58** – Decomposição do espectro de XPS de Co2p para CoMo/Co50c.

Como citado anteriormente, em casos onde há a possibilidade de mistura de fases apenas os valores das energias de ligação são insuficientes para descrever a estrutura superficial desse tipo de material. Em estudos sobre óxidos de cobalto, a razão entre a intensidade da linha  $\text{Co}2p_{3/2}$  ( $I_p$ ) e a soma das intensidades  $I_p$  e de seus satélites, dada por

$I_p/(I_p + I_s)$ , pode ajudar a inferir sobre as espécies presentes. Segundo Demanet e Steinberg (DEMANET, 1983), valores de  $I_p/(I_p + I_s)$  entre 0,55 e 0,65 indicam a presença de espécies onde há interação entre cobalto e molibdênio, tais como  $\text{CoMoO}_4$ . Valores acima de 0,8 indicam a presença exclusiva de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . No presente trabalho, os valores calculados estão entre 0,51 e 0,53, sugerindo a presença de  $\text{CoMoO}_4$ . Esses valores, quando associados às energias de ligação indicam a coexistência das fases  $\text{CoMoO}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre os suportes. A Tabela 19 apresenta os valores de energia de ligação para os componentes dos espectros de  $\text{Co}2p$  e  $\text{Mo}3d$ .

**Tabela 19.** Energia de ligação (eV) para os componentes dos espectros de  $\text{Co}2p$  e  $\text{Mo}3d$ .

Composto	$\text{Co}2p_{3/2}$	Satélites	$\text{Co}2p_{1/2}$	Satélites	$\text{Mo}3d_{5/2}$	$\text{Mo}3d_{3/2}$
<b>CoMo/MgAlc</b>	780,53	783,90	796,03	802,81	230,87	234,07
	782,46	788,51	797,96	807,85	231,98	235,18
<b>CoMo/Co1c</b>	780,53	785,61	796,03	802,01	232,03	235,18
	781,55	789,26	797,05	804,76	232,80	235,95
<b>CoMo/Co3c</b>	780,89	786,87	796,39	802,95	231,36	234,56
	783,17	789,18	798,67	805,22	232,21	235,41
<b>CoMo/Co5c</b>	780,77	786,69	796,27	802,36	231,17	234,37
	782,57	789,41	798,07	804,41	232,15	235,35
<b>CoMo/Co25c</b>	780,61	786,57	796,11	803,66	231,28	234,48
	782,43	788,98	797,93	806,75	232,40	235,60
<b>CoMo/Co50c</b>	780,25	785,25	795,75	802,09	232,41	235,61
	781,26	787,60	796,76	804,67	232,79	235,99

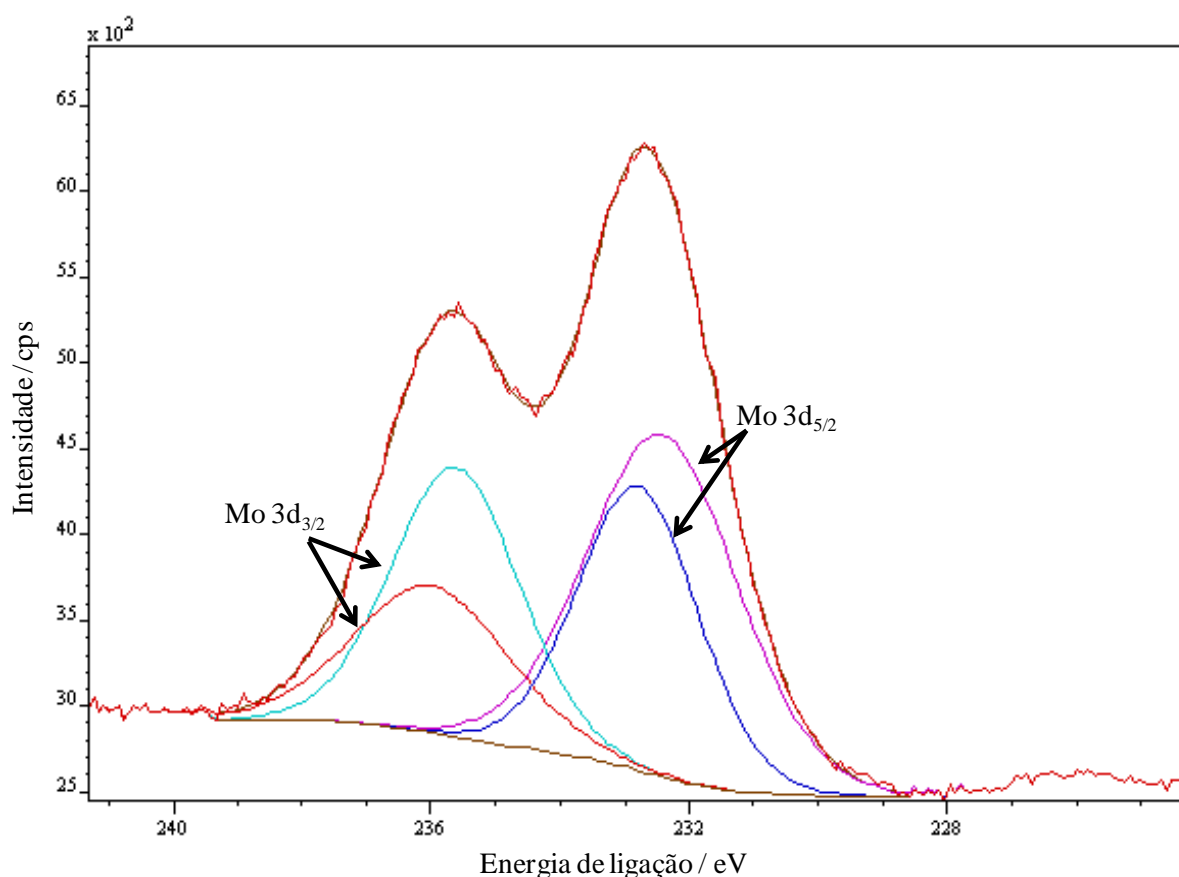
O ajuste das curvas feito para os espectros de  $\text{Mo}3d$  indica a presença de dois estados de oxidação. A decomposição dos espectros foi obtida após o ajuste do *background* com uma função do tipo Shirley (NINH, 2011). Para as diferentes espécies detectadas, os envelopes dos espectros foram decompostos em um pico principal ( $\text{Mo}3d_{5/2}$ ) e um associado ( $\text{Mo}3d_{3/2}$ ). Esses picos são relacionados por energias de ligação e áreas relativas. As regras aplicadas para decomposição dos espectros foram:

\*Diferença de energia entre os dupletos:  $\Delta E (3d_{5/2} - 3d_{3/2}) = 3,20 \text{ eV}$ .

\*Áreas relativas entre os dupletos:  $A(3d_{5/2}) = 1,5 \cdot A(3d_{3/2})$ .



A decomposição do espectro de Mo3d é bem documentada (AL-ZEGHAYER, 2005; GAJARDO, 1980; MAKOVSKY, 1984; NINH, 2011; ZINGG, 1980). O duplete com intensidades máximas em torno de 232 eV (Mo3d<sub>5/2</sub>) e 235 eV (Mo3d<sub>3/2</sub>) pode ser atribuído a presença de Mo<sup>6+</sup>. O segundo duplete, com máximos em torno de 231 eV (Mo3d<sub>5/2</sub>) e 234 eV (Mo3d<sub>3/2</sub>) é característico de Mo<sup>5+</sup> (NAGAI, 2000). Se o tempo de calcinação for pequeno a redução parcial de Mo<sup>6+</sup> para Mo<sup>5+</sup> pode ocorrer em temperaturas em torno de 400 °C (DEMANET, 1983). Portanto, o comportamento observado nos espectros pode ser esperado, pois os catalisadores estudados foram calcinados a 450 °C por 1 h.



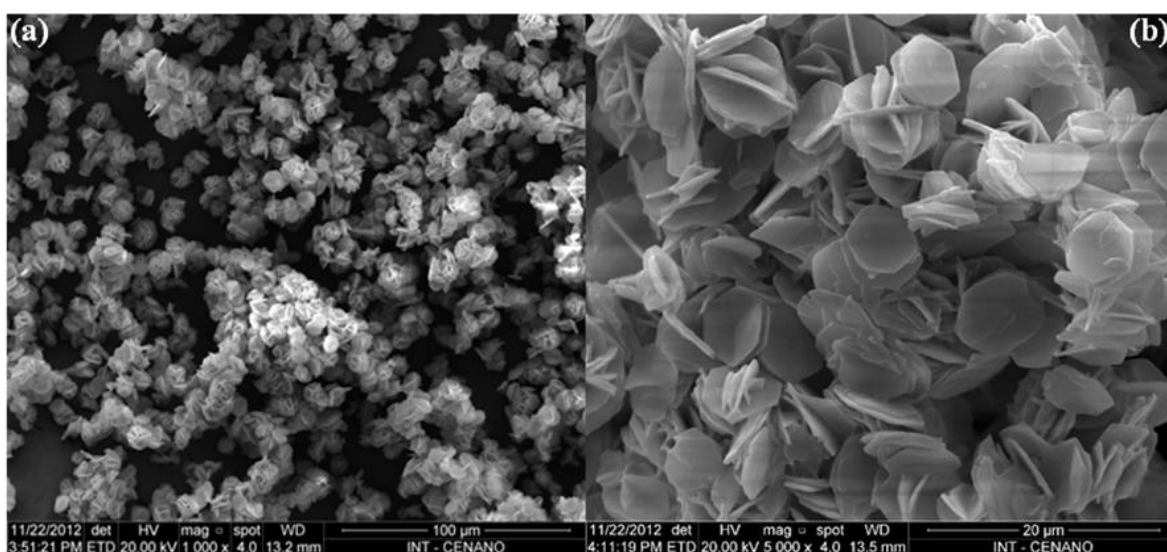
**Figura 59** – Decomposição do espectro de XPS de Mo3d para CoMo/Co50c.

Em resumo, os dados obtidos por XPS indicam que a forma predominante de molibdênio nos catalisadores analisados é Mo<sup>6+</sup>. Esses dados quando associados à baixa dispersão sugerem que camadas de MoO<sub>3</sub> são formadas sobre os suportes e interagem efetivamente com os mesmos. Adicionalmente, a dispersão calculada para o cobalto aliada aos valores de energia de ligação dos picos e satélites indica que as fases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoMoO<sub>4</sub> são formadas sobre os suportes. Essas análises corroboram os resultados obtidos por TPR e

estão em bom acordo com o modelo proposto por Gajardo et al. (GAJARDO, 1980), no qual a superfície dos suportes é coberta por uma camada de  $\text{MoO}_3$ , sobre a qual estão presentes partículas de  $\text{CoMoO}_4$ .

#### 5.4.6 – MEV para os catalisadores

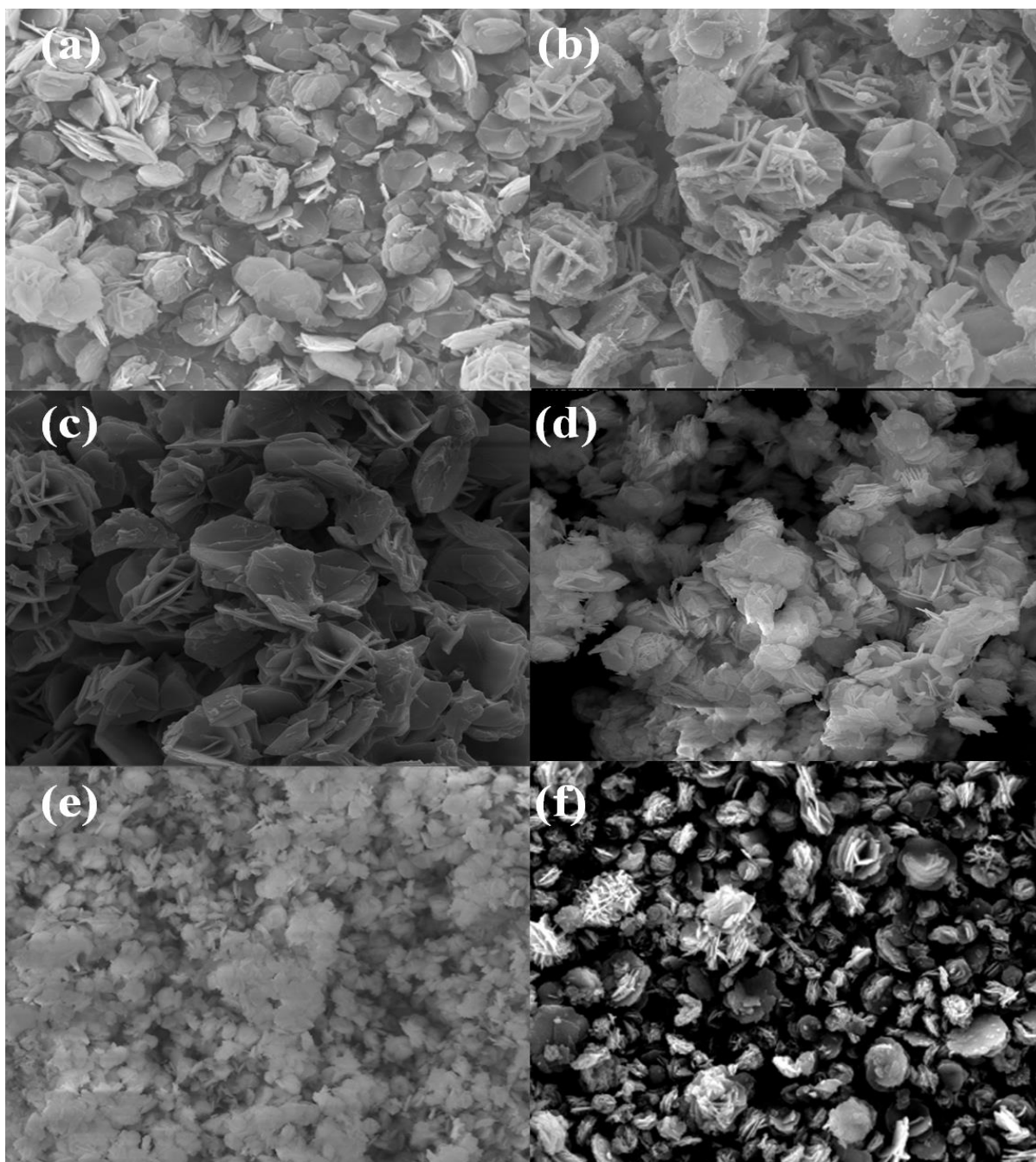
As imagens de MEV obtidas para o catalisador CoMo/Co1c são mostradas na Figura 60. As ampliações de 1000 e 5000 vezes foram escolhidas para comparação. Pela imagem mais ampliada é possível observar que a amostra é caracterizada por apresentar partículas finas com formato hexagonal bem definido. Foi observado um comportamento semelhante para os demais catalisadores da série, entretanto, nota-se maiores aglomerações de partículas (Figura 61). Para as amostras com maiores teores de cobalto ainda é possível observar que há uma distribuição ampla de tamanhos de partículas, típico de materiais que possuem baixa cristalinidade (ADACHI-PAGANO, 2003).



**Figura 60** – Imagens de MEV para o catalisador CoMo/Co1c: ampliação de 1000 vezes (a) e de 5000 vezes (b).

Espera-se que o alto ordenamento estrutural de óxidos mistos suportados afete seu potencial de redução (KOVANDA, 2011). De fato, pelas análises de TPR é possível notar que as amostras CoMo/MgAlc, CoMo/Co1c, CoMo/Co3c e CoMo/Co5c são reduzidas em temperaturas menores que as demais, sugerindo maior organização estrutural. Entre estas

amostras a CoMo/Co1c possui maior consumo de H<sub>2</sub> em baixas temperaturas, sugerindo maior cristalinidade. As imagens obtidas por MEV (Figuras 60 e 61) confirmam que esta amostra é a mais cristalina entre os catalisadores da série.



**Figura 61** – Imagens de MEV ampliadas 5000 vezes para os catalisadores: (a) CoMo/MgAlc, (b) CoMo/Co3c, (c) CoMo/Co5c, (d) CoMo/Co25c, (e) CoMo/Co50c e (f) CoMo/CoAlc.

### 5.4.7 – Avaliação catalítica

Os resultados experimentais para a forma sulfeto dos diversos catalisadores avaliados são mostrados na Tabela 20. Os resultados revelam que todos os catalisadores testados são ativos para as reações de HDS de tiofeno e HID de cicloexeno. Os principais produtos de reação foram 1-buteno e cicloexano. Em todos os casos forma-se butano como produto secundário. A ordem de atividade para HDS foi: CoMo/Co1c > CoMo/Co50c > CoMo/MgAlc > CoMo/Co25c > CoMo/Co3c > CoMo/Co5c > CoMo/CoAlc, e para HID foi: CoMo/Co1c > CoMo/Co3c > CoMo/MgAlc > CoMo/Co50c > CoMo/Co25c > CoMo/Co5c > CoMo/CoAlc.

As taxas específicas de reação,  $A_s$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ ), foram calculadas a partir das conversões médias dos reagentes e obtidas em condições de estado estacionário por meio da Equação 32.

$$A_s = Q \cdot \tau / m \quad (32)$$

Onde  $Q$  é o fluxo de tiofeno ou cicloexeno ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $\tau$  é a conversão no estado estacionário e  $m$  é a massa em gramas do catalisador (OLIVAS, 2001).

**Tabela 20.** Atividades catalíticas para sulfetos durante HDS de tiofeno e HID de cicloexeno.

Composto	Conversão tiofeno (%)	Taxa específica (x $10^{-6} \text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Conversão cicloexeno (%)	Taxa específica (x $10^{-6} \text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	HDS/ HID
CoMo/MgAlc	12,71	8,84	5,72	3,98	2,22
CoMo/Co1c	19,16	13,32	9,57	6,65	2,00
CoMo/Co3c	10,23	7,11	5,85	4,07	1,75
CoMo/Co5c	9,06	6,30	4,02	2,79	2,25
CoMo/Co25c	12,40	8,62	4,35	3,02	2,85
CoMo/Co50c	15,15	10,53	5,16	3,59	2,94
CoMo/CoAlc	7,57	5,26	1,96	1,36	3,86

O catalisador CoMo/Co1c exibiu as maiores atividades para HDS e HID. Esse comportamento é atribuído à maior área específica do suporte Co1c em comparação com os demais suportes contendo cobalto. Além disso, a presença de alta quantidade de magnésio na superfície desse suporte, verificada por XPS, pode ajudar na dispersão de cobalto na superfície do catalisador. Essa boa dispersão das partículas de cobalto pode estar associada à formação de  $\text{CoMoO}_4$ , o qual é precursor da fase ativa Co-Mo-S.

Para os catalisadores que contém suportes com estruturas tipo espinélio (CoMo/Co25c, CoMo/Co50c e CoMo/CoAlc) o CoMo/CoAlc apresenta as menores atividades. Isso pode ser associado à maior cristalinidade desse suporte em relação aos seus semelhantes. Para uma série de materiais similares, o mais cristalino apresenta poucos grupos hidroxila na superfície, favorecendo a interação entre o suporte e a fase óxido. A presença de grupos hidroxila na superfície do suporte contribui para o enfraquecimento das interações com a fase óxido dos catalisadores. Os resultados corroboram os dados obtidos por TPR, os quais revelaram que os catalisadores suportados em materiais com altos teores de cobalto são menos redutíveis, sugerindo maior interação entre fase ativa e suporte. As baixas atividades do catalisador CoMo/CoAlc também podem estar relacionadas à ausência de sítios básicos na superfície do suporte. Adicionalmente, o suporte CoAlc apresentou a menor área específica, podendo levar a um número total de sítios ativos menor que para o restante da série. Além disso, as baixas atividades podem ser atribuídas em parte à grande quantidade de fases tipo espinélio contendo cobalto, tais como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Essas fases cristalinas foram evidenciadas por DRX e confirmadas através de outras técnicas utilizadas. A fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é responsável por gerar um excesso de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , que pode ser uma fase inativa (KORANYI, 1989). Apesar das baixas atividades o catalisador CoMo/CoAlc é mais seletivo que os catalisadores típicos de HDS (CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), apresentando uma razão HDS/HID de 3,86.

Como conclusão, para os catalisadores suportados em óxidos contendo Mg, Co e Al, as razões HDS/HID são maiores quanto maior é o teor de cobalto e, portanto, menor o teor de magnésio, sugerindo que a seletividade para HDS aumenta com o teor de cobalto. Comparando com os resultados obtidos para os catalisadores da série CoMo/alumina (ver Tabela 8) é possível notar que na maioria dos casos os catalisadores suportados em óxidos mistos da série Mg-Co-Al são menos ativos, porém mais seletivos para HDS. Além disso, a hidrodessulfurização neste caso leva a menores quantidades de butano e gera 1-buteno como produto majoritário, indicando que a composição e a estrutura do suporte têm papel determinante no desempenho do catalisador.

## 5.5 – PRECURSORES E SUPORTES DA SÉRIE Ni-Co-Al

### 5.5.1 – Análise química para os precursores

As composições químicas para os precursores tipo HTC foram determinadas por CHN e absorção atômica (Tabela 21).

**Tabela 21.** Composições químicas dos HDL precursores determinadas através das técnicas de CHN e absorção atômica\*<sup>†</sup>.

Amostra	C (%)		H (%)		Mg (%)		Al (%)		Co (%)		Ni (%)	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
NiCo1	1,98	1,19	2,97	2,96	-	-	8,89	6,21	0,39	0,01	38,30	*
NiCo3	1,98	1,56	2,97	3,06	-	-	8,90	10,93	1,17	0,83	37,53	*
NiCo5	1,98	1,52	2,97	2,50	-	-	8,90	12,52	1,94	1,85	36,76	*
NiCo25	1,98	1,98	2,96	3,13	-	-	8,90	2,08	9,70	3,59	29,00	*
NiCo	1,98	1,88	2,96	2,86	-	-	8,90	8,35	19,40	11,21	19,30	*
MNC	2,23	2,08	3,34	3,30	9,00	*	10,00	11,20	10,96	8,12	10,90	*

\* Por problemas operacionais esses valores não foram obtidos. <sup>†</sup>As porcentagens são dadas em função das massas dos produtos.

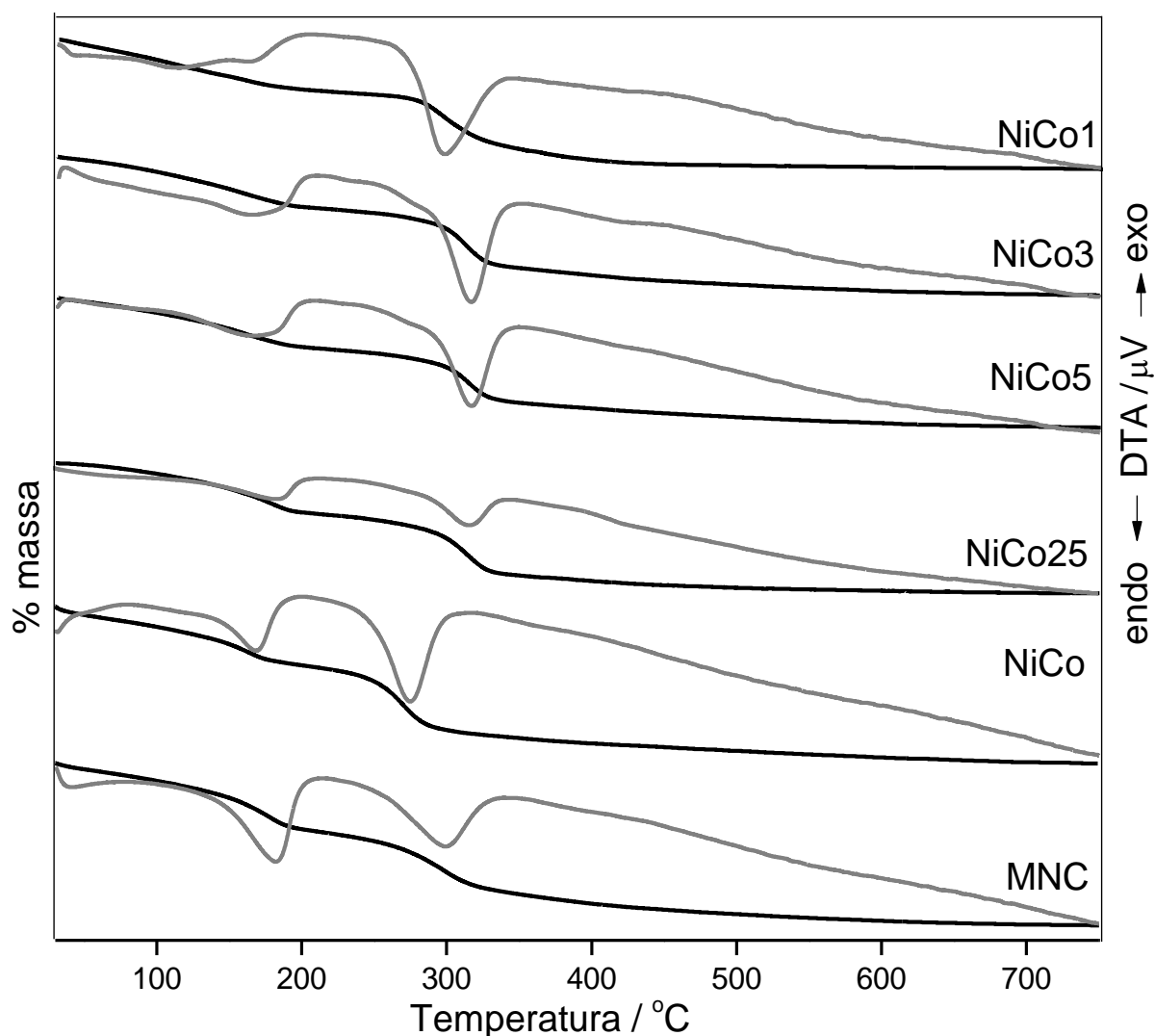
As fórmulas moleculares foram propostas com base no trabalho de Radha e colaboradores (RADHA, 2007). As fórmulas propostas e os rendimentos calculados são exibidos na Tabela 22.

**Tabela 22.** Fórmulas moleculares propostas e rendimento calculado.

Amostra	Fórmula molecular proposta	Rendimento (%)
NiCo1	$[\text{Ni}_{3,96}\text{Co}_{0,04}(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40,6
NiCo3	$[\text{Ni}_{3,88}\text{Co}_{0,12}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	45,6
NiCo5	$[\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	47,2
NiCo25	$[\text{Ni}_3\text{CoAl}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	62,2
NiCo	$[\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	93,2
MNC	$[\text{Mg}_2\text{NiCoAl}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80,0

### 5.5.2 – Análise térmica para os precursores

As amostras da série Ni-Co-Al possuem curvas TGA semelhantes às da série Mg-Co-Al, exibindo três estágios de perda de massa (Figura 62). Entretanto, enquanto a série Mg-Co-Al apresenta perda de massa suave e gradual, os perfis para a série Ni-Co-Al exibem perdas de massa mais acentuadas e patamares mais bem definidos. Nota-se que com o aumento do teor de cobalto as amostras tornam-se termicamente mais instáveis.



**Figura 62** – Curvas de TGA (linha preta) e DTA (linha cinza) para as amostras de HDL da série Ni-Co-Al.

O comportamento ligeiramente diferente em relação às amostras da série Mg-Co-Al também pode ser verificado nas curvas DTA. Para a série Ni-Co-Al as amostras possuem

apenas dois picos largos e endotérmicos centrados em aproximadamente 170 e 315 °C. O primeiro se relaciona às moléculas de água fisissorvidas e o segundo engloba os eventos de descarbonatação e desidroxilação. O término da decomposição térmica das amostras da série Ni-Co-Al ocorre em temperaturas consideravelmente menores que as análogas da série Mg-Co-Al. Estas características indicam que as amostras possuem arranjo estrutural menos organizado do que no caso da série Mg-Co-Al. Estas observações, apesar de sutis, sugerem que as amostras da série Ni-Co-Al são menos cristalinas que as amostras da série Mg-Co-Al.

### 5.5.3 – Análise textural para precursores e suportes

A Tabela 23 resume as características texturais dos precursores e suportes da série Ni-Co-Al. Antes das medidas as amostras de precursores foram secadas a 150 °C/1h e evacuadas a 200 °C. Para os suportes as temperaturas utilizadas foram 250 e 300 °C, respectivamente.

**Tabela 23.** Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para amostras de HDL e suportes.

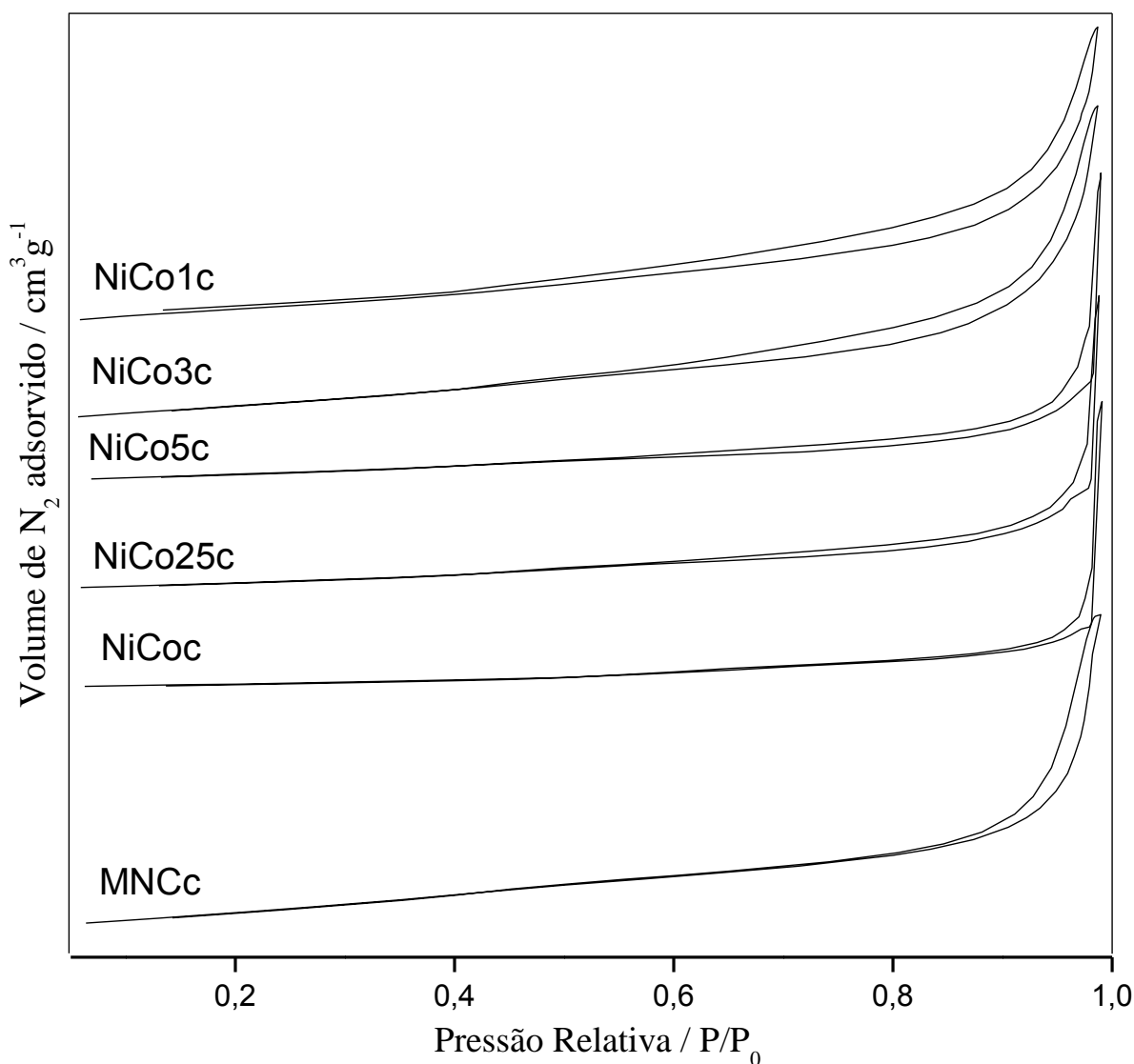
Amostra	HDL		Suportes	
	Área específica/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro de poros/nm	Área específica/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro de poros/nm
NiCo1	50	16	168	10
NiCo3	65	15	169	10
NiCo5	47	15	172	10
NiCo25	58	14	166	9
NiCo	47	15	119	11
MNC	90	20	218	10

As áreas específicas são comumente baixas para os HDL precursores devido à permanência dos ânions de compensação, como indicado pelas análises térmicas. Para os suportes é possível observar que os valores são similares de NiCo1c até NiCo25c, porém a amostra com maior teor de cobalto (NiCoc) possui a menor área específica, sugerindo menor tamanho de grãos e, conseqüentemente, menor cristalinidade. Para a amostra MNCC o valor de área específica de 218 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> indica que a presença de magnésio contribui de alguma forma



para o aumento da área específica desses óxidos. Todos os suportes apresentam diâmetro médio de poros da mesma ordem de grandeza, caracterizando estruturas mesoporosas.

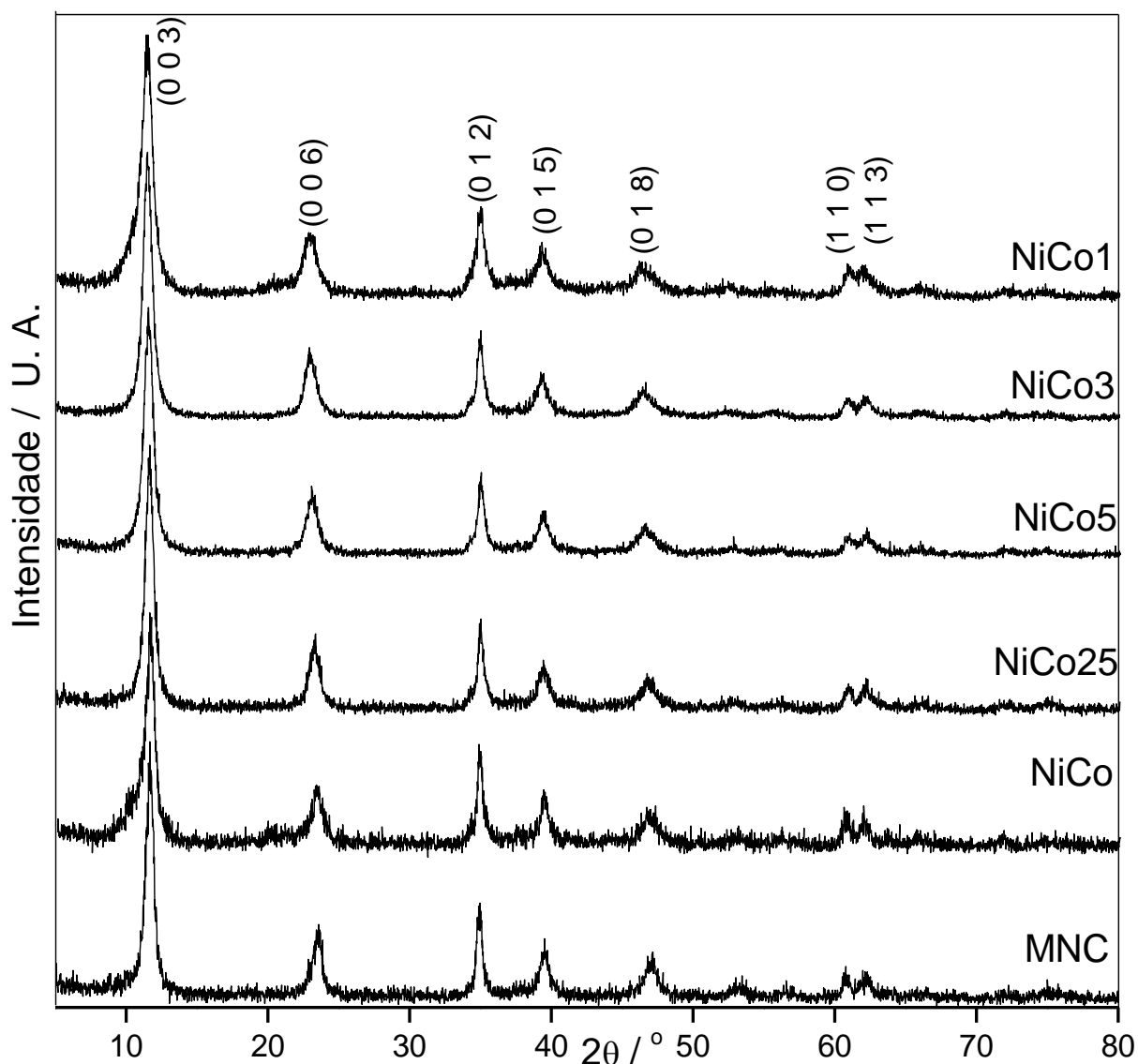
As isotermas obtidas para os suportes da série Ni-Co-Al (Figura 63) são do tipo II e relacionam-se a materiais mesoporosos com geometria tal que a condensação capilar só ocorre à pressão de saturação, sendo este efeito característico de materiais que possuem geometria em forma de fenda entre placas paralelas. A histerese observada para essa série é classificada como H3 e caracteriza-se por dois ramos assintóticos relativamente à vertical nas isotermas. Esse perfil está associado com agregados de partículas em forma de placas, originando poros em fenda (SING, 1985).



**Figura 63** – Isotermas de adsorção e dessorção para os suportes da série Ni-Co-Al.

### 5.5.4 – DRX para os precursores e suportes

A Figura 64 mostra os difratogramas obtidos para os HDL precursores da série Ni-Co-Al. Todas as amostras apresentam perfil típico de materiais tipo HTC, porém os picos largos e a relação sinal-ruído indicam cristalinidade inferior às amostras da outra série estudada.



**Figura 64** – Difratogramas para os precursores da série Ni-Co-Al.

Os parâmetros de rede foram calculados levando em consideração a célula unitária hexagonal de um sistema cristalino romboédrico. Os HDL desse sistema cristalizam-se no grupo espacial  $R\bar{3}m$ , com o parâmetro  $c$  da célula unitária sendo igual a três vezes o valor do espaçamento basal ( $c = 3d_{(003)}$ ). Isso caracteriza o polítipo 3R, para o qual o espaçamento

basal é igual à soma da espessura da lamela mais o tamanho do íon interlamelar (CREPALDI, 1998). Por outro lado, o valor para a distância entre os planos (110) corresponde à metade do parâmetro de rede  $a$ , ou seja,  $a = 2d_{(110)}$ . Este valor está relacionado à distância entre cátions de uma mesma lamela tipo brucita (CARJA, 2002). O valor calculado para o parâmetro  $a$  foi igual a 3,04 Å para todas as amostras da série. Em contrapartida, o valor de  $c$  é igual a 23,26 Å para as amostras com baixos teores de cobalto (NiCo1, NiCo3 e NiCo5) e diminui com o aumento do teor de cobalto ( $c = 23,02$  Å para NiCo25 e NiCo). Para a amostra MNC o valor é ainda menor ( $c = 22,71$  Å). O decréscimo do valor do parâmetro  $c$  e, obviamente, da distância  $d_{(003)}$  pode ser atribuído a um aumento das interações eletrostáticas entre as lamelas e os componentes interlamelares. Essa diminuição no parâmetro de rede sugere que a distorção da rede dos HDL é induzida pela inserção de íons  $\text{Co}^{2+}$ . Esses resultados podem ser atribuídos não somente ao tamanho do raio iônico desses cátions (Tabela 24), mas também a diferentes interações eletrostáticas que agem dentro dos espaços interlamelares.

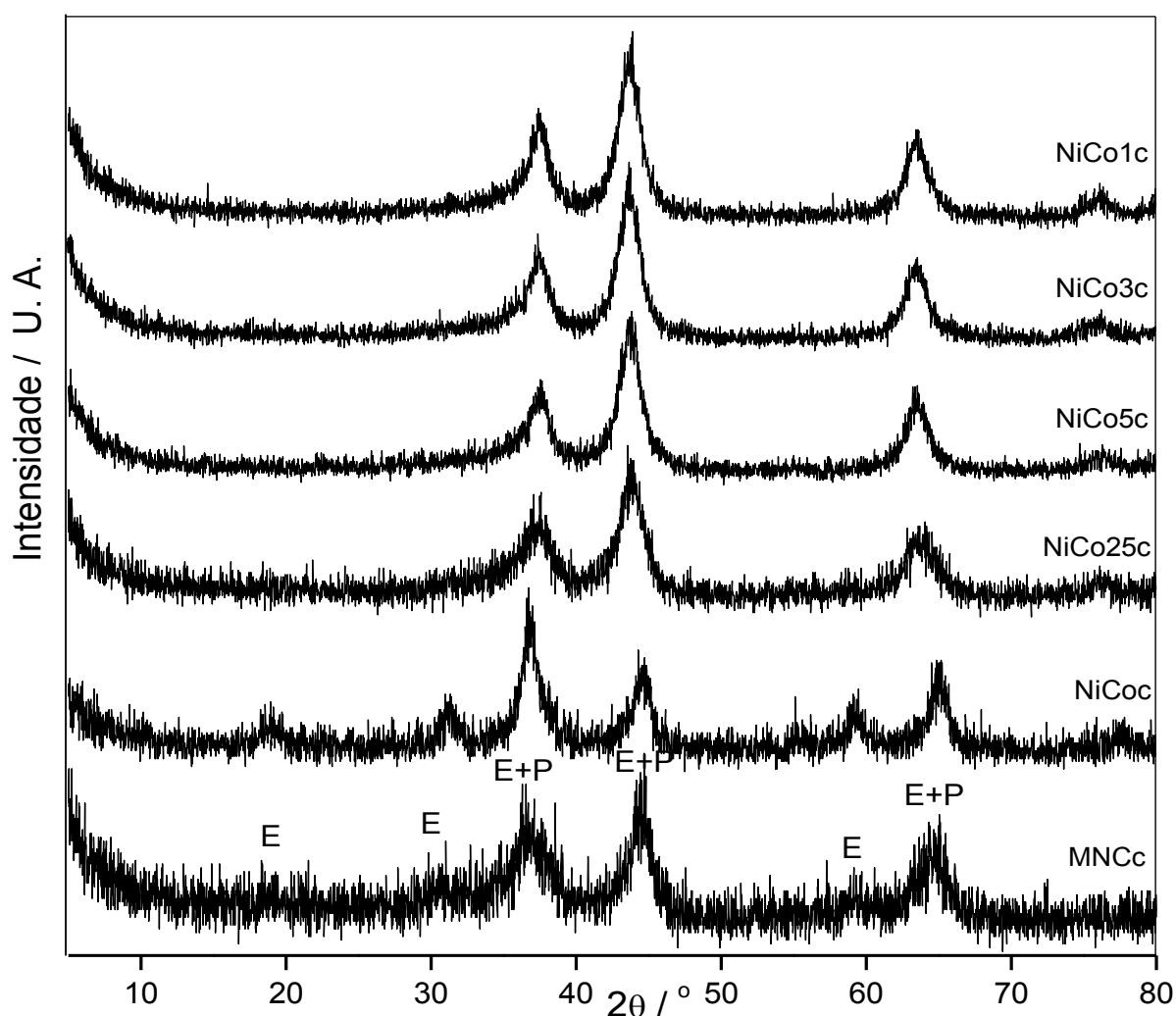
**Tabela 24.** Raio iônico dos cátions em coordenação octaédrica.

Metal	Raio Iônico / Å	
	Carga do íon = 2+	Carga do íon = 3+
Mg	0,72	-
Al	-	0,54
Co	0,75	0,61
Ni	0,69	0,60

Após a calcinação a 500 °C, a maioria das amostras exibiu um padrão de DRX típico de óxidos com estrutura tipo periclásio (Figura 65). Esse perfil é observado da amostra NiCo1c até a NiCo25c, cujos picos em 37, 44 e 63° (2 $\theta$ , CuK $\alpha$ ) correspondem aos planos (111), (200) e (220) de fases como NiO e CoO, contendo íons  $\text{Al}^{3+}$  na rede (BUSCA, 1992). Além disso, há a possibilidade da formação de uma solução sólida contendo Ni, Co e Al. Nota-se um perfil semelhante para a amostra MNCc, entretanto, seu difratograma também possui características da presença de baixa quantidade de uma fase tipo espinélio, como indicando pelos picos de baixa intensidade em torno de 19, 31 e 59° (2 $\theta$ , CuK $\alpha$ ). O principal pico de uma fase tipo espinélio, referente aos planos (311), ocorre aproximadamente em 37°, sendo bem próximo da posição dos planos (111) de uma fase tipo periclásio (35°). Para a

amostra MNCc o pico largo em torno de  $36^\circ$  pode conter informações sobre ambas as fases, indicando que a calcinação do HDL tetrametálico conduz à segregação de fases cristalinas.

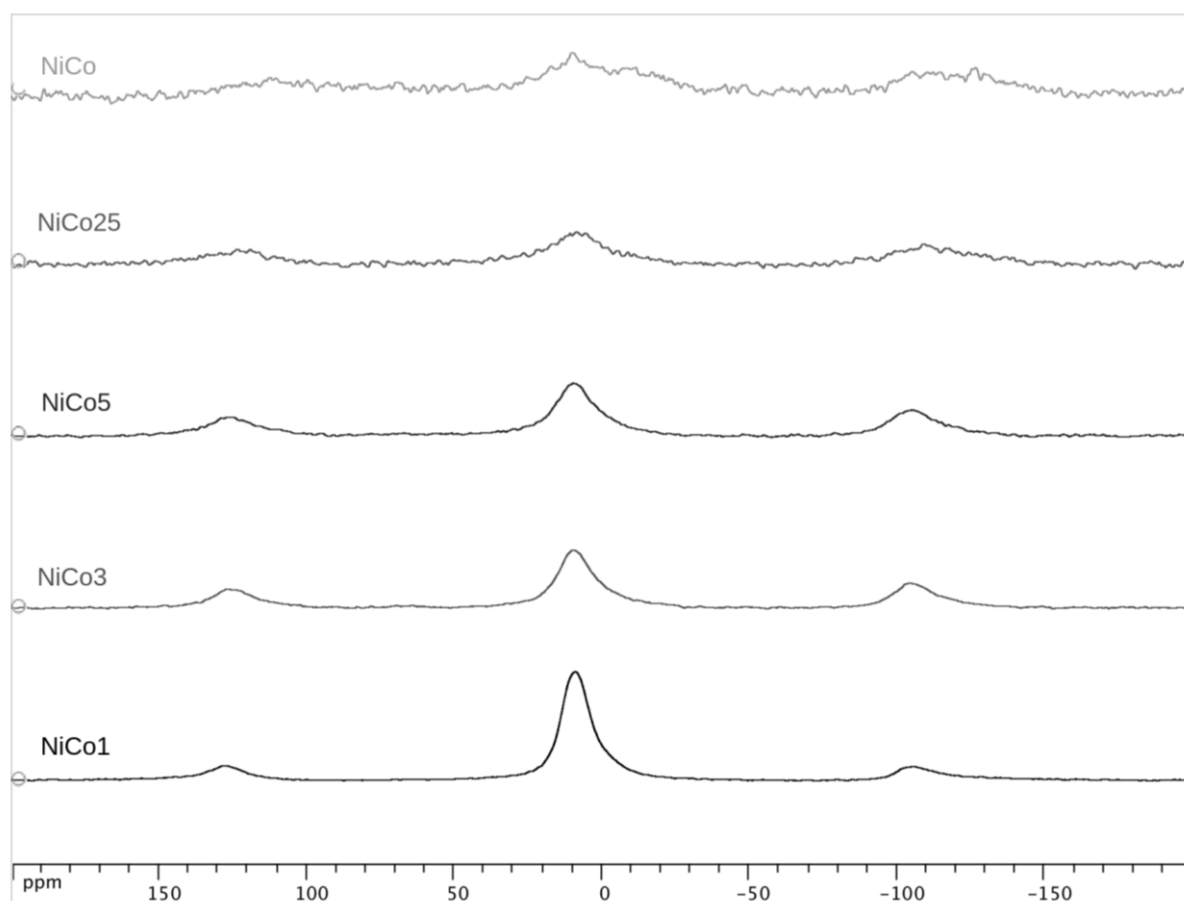
Assim como na série Mg-Co-Al, é possível observar que o aumento do teor de cobalto favorece a formação de materiais com estrutura tipo espinélio. Essa característica pode ser observada no difratograma da amostra NiCoc. Neste caso, o padrão de DRX pode ser atribuído a fases como  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou uma única fase contendo Ni, Co e Al. Esse perfil é coerente com os dados obtidos por análise textural, visto que para materiais com composições semelhantes é comum que óxidos com estruturas tipo espinélio tenham áreas específicas menores que as de óxidos tipo periclásio (TICHIT, 2001). Mais uma vez é possível afirmar que quantidade de cobalto presente no precursor determina as características estruturais do óxido formado a  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 65** – Difratogramas para os suportes da série Ni-Co-Al (E = espinélio e P = periclásio).

### 5.5.5 – RMN de $^{27}\text{Al}$ para os precursores e suportes

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  obtidos para os precursores (Figura 66) indicam que em todas as amostras os íons  $\text{Al}^{3+}$  estão ocupando sítios octaédricos, tal qual o esperado para materiais tipo HTC (MACKENZIE, 1993). O único pico observado, característico desses materiais está presente em 8,91 ppm, para as amostras NiCo1 e NiCo25. Para as amostras NiCo3 e NiCo5 o sinal é observado em 9,84 ppm, e para a amostra NiCo encontra-se mais deslocado (10,64 ppm). Com o aumento do teor de cobalto observa-se uma diferença menor entre o pico central, que pode ser atribuído a sítios de alumínio hexacoordenado ( $\text{AlO}_6$ ), e os picos satélites (bandas laterais de rotação).

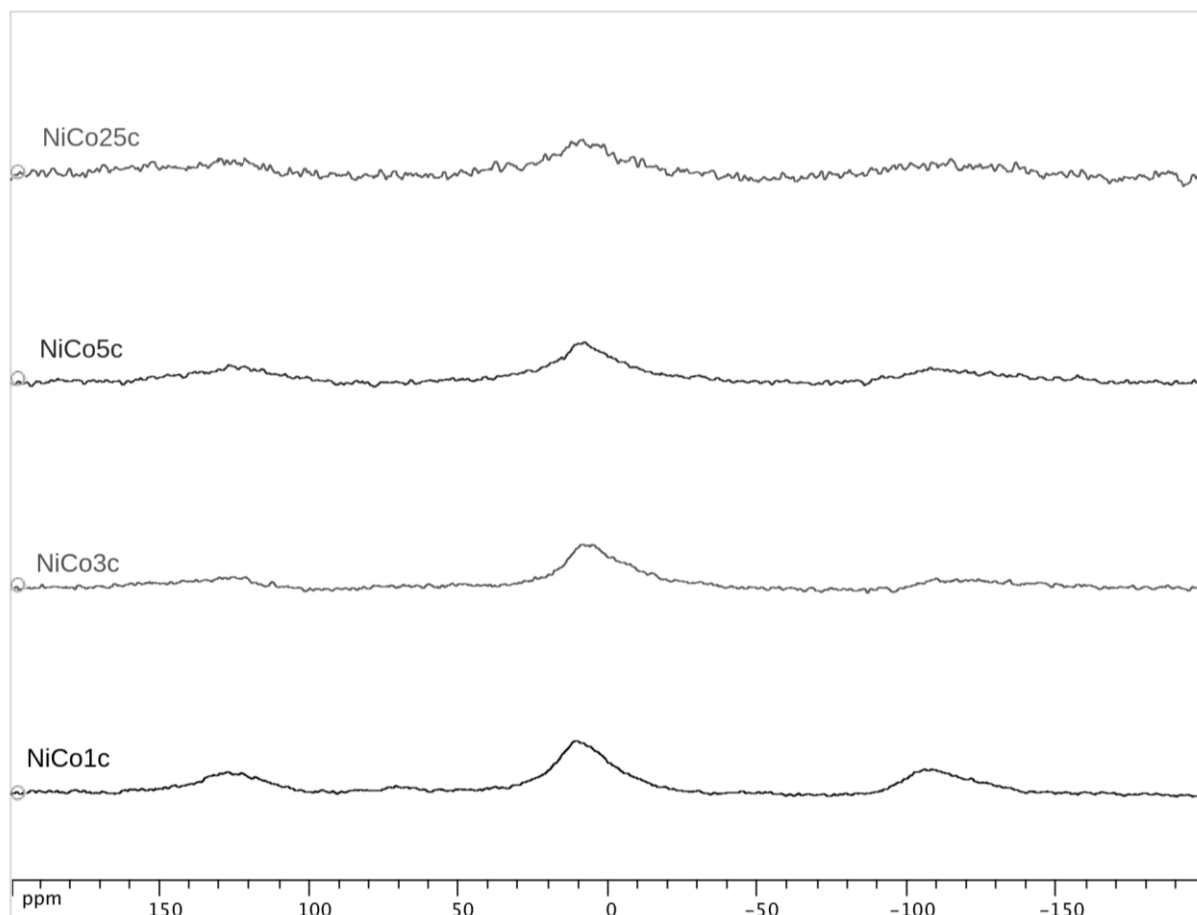


**Figura 66** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os precursores da série Ni-Co-Al.

Os altos teores de níquel e cobalto nestas amostras impossibilitam a obtenção de espectros de alta resolução. Por serem de caráter ferromagnético, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  causam um forte alinhamento com o campo magnético aplicado, acarretando em baixa resolução do

espectro. Além disso, o efeito quadrupolar causado contribui para o alargamento dos picos. Outro fator importante é o tempo de relaxação do núcleo, que interfere na largura do pico. Quando o tempo de relaxação é muito pequeno os sinais tornam-se alargados nos espectros. Esses fatores foram os responsáveis pela não obtenção do espectro para a amostra MNC.

Os espectros obtidos para os suportes da série Ni-Co-Al são mostrados na Figura 67.



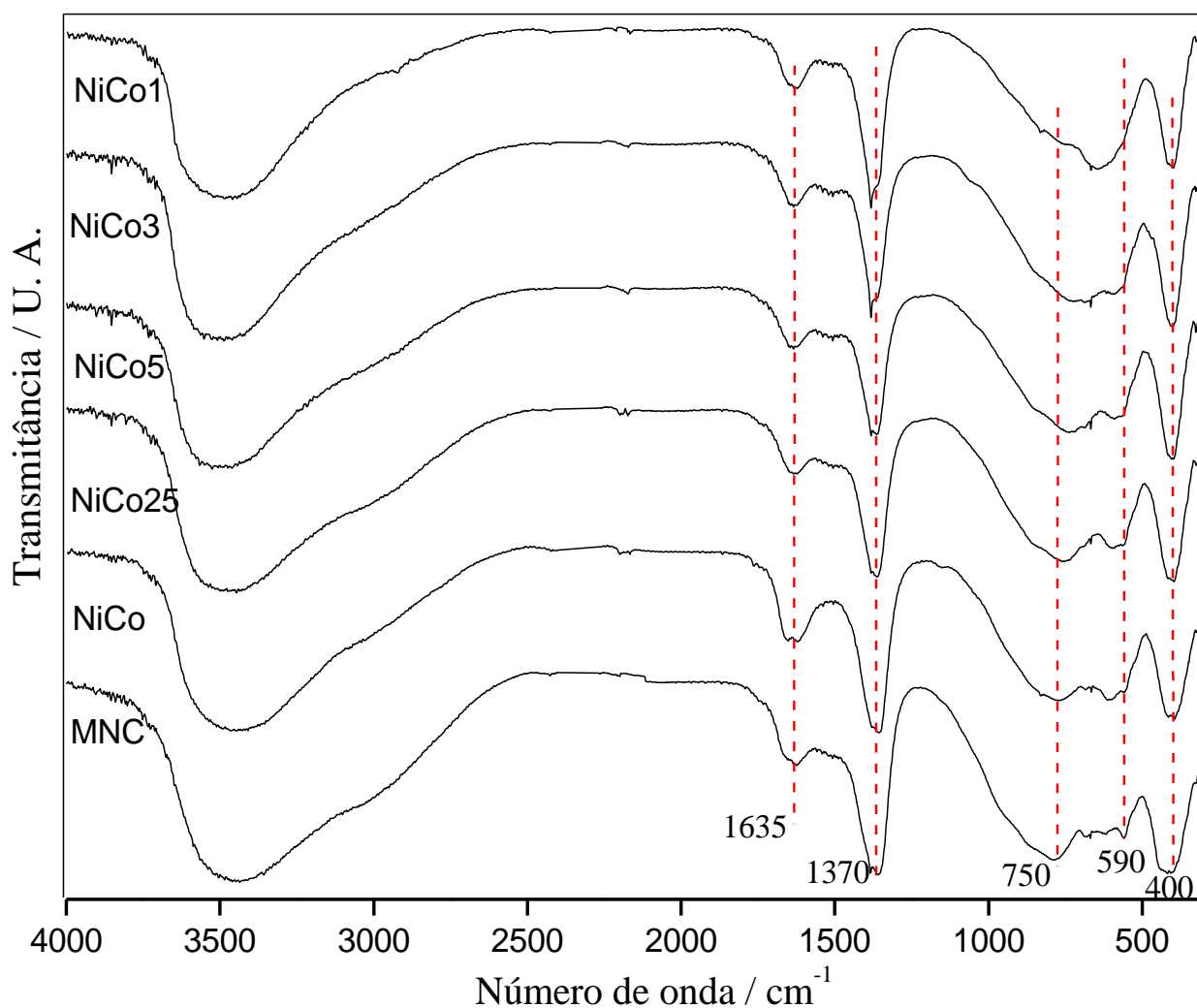
**Figura 67** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os suportes da série Ni-Co-Al.

Os efeitos causados pelas presenças de níquel e cobalto impossibilitaram a obtenção de espectros para as amostras NiCoc e MNCc. Entretanto, para as demais amostras é possível observar que os espectros dos materiais calcinados não exibem grandes diferenças em relação aos precursores. Os picos na região entre 7,70 e 10,72 ppm são característicos de íons  $\text{Al}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos. Esses perfis indicam que, para os materiais com baixos teores de cobalto, os óxidos formados após a calcinação não possuem características de materiais com estrutura tipo espinélio. Como sugerido pelos padrões de DRX, as amostras são constituídas por óxidos mistos com estrutura tipo periclásio. A partir desses dados, sugere-se que

provavelmente os íons  $\text{Al}^{3+}$  estão dissolvidos na rede cristalina formando uma solução sólida contendo Ni, Co e Al.

### 5.5.6 – Espectros IV para precursores e suportes

Como esperado para um HDL, os espectros obtidos para os precursores sintetizados (Figura 68) apresentam bandas alargadas devido à grande presença de moléculas de água nesse tipo de material (ALEJANDRE, 1999; COSTA, 2010).

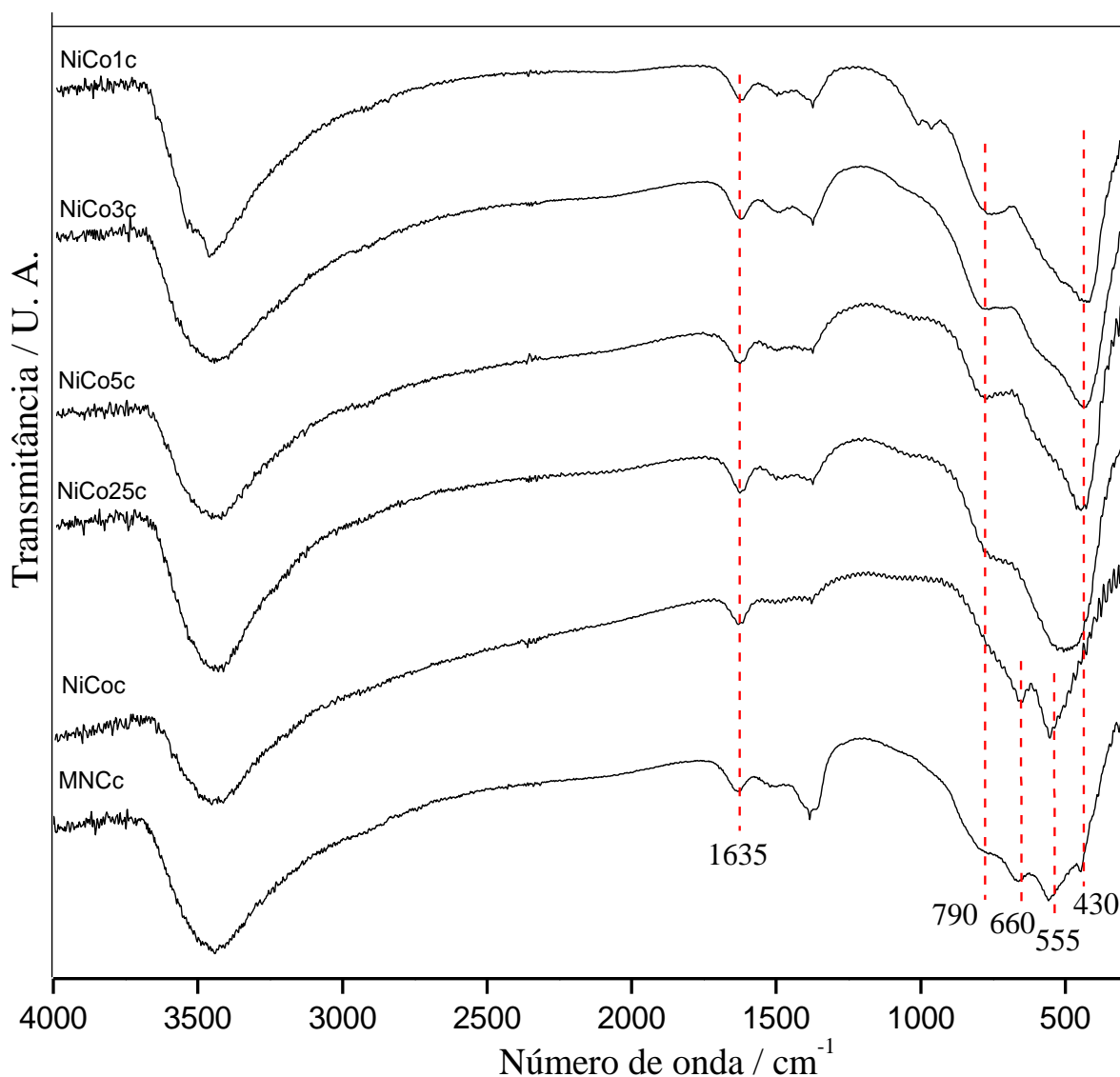


**Figura 68** – Espectros IV para os precursores da série Ni-Co-Al.

O estiramento simétrico  $\nu_{\text{OH}}$  é observado em torno de 3000 a 3700  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas características de HDL contendo carbonato interlamelar estão presentes em: 1635  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ),

$1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ass}}$  de íons carbonato) e  $750\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{fp}}$  de íons carbonato). Além disso, os modos correspondentes a interações M–O (M = Mg, Co, Ni ou Al) são observados em  $590\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{HO-M-OH}}$ ) e  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-M-O}}$ ) (COSTA, 2010).

Os espectros obtidos para os materiais calcinados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  são apresentados na Figura 69.



**Figura 69** – Espectros IV para os suportes da série Ni-Co-Al.

A ausência de bandas correspondentes a vibrações de íons carbonato indica que a estrutura lamelar dos HDL precursores foi destruída. Os modos de vibração referentes aos estiramentos  $\nu_{\text{OH}}$  (em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$ ), além de  $\delta_{\text{OH}}$  ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) aparecem com intensidades menores que nos espectros das amostras precursoras. Isto sugere duas considerações: i) a presença de traços de hidróxidos residuais ou água devido à hidratação do



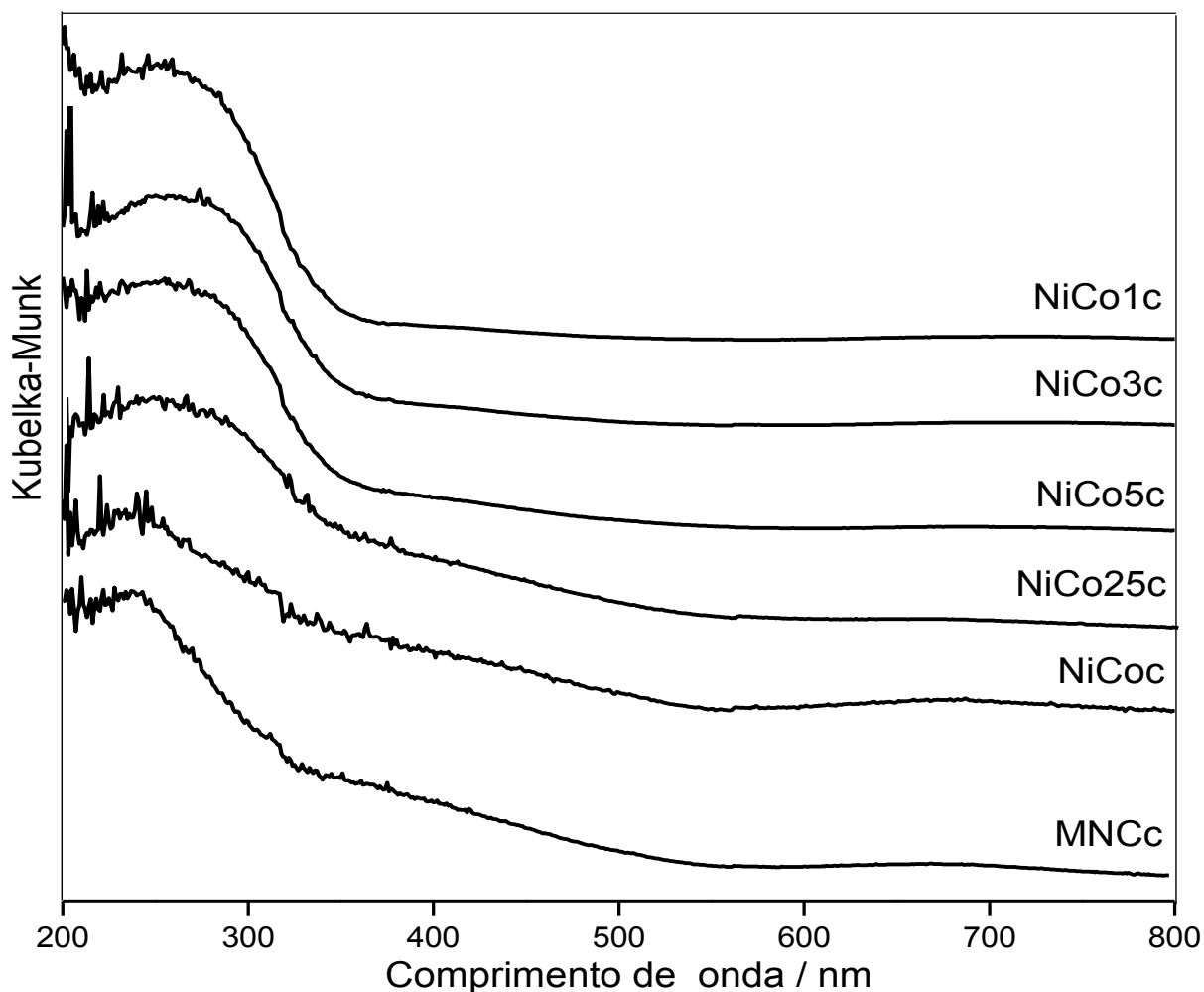
produto calcinado ou ii) absorção de água por parte da pastilha de KBr utilizada no experimento, devido a natureza higroscópica desse suporte.

A presença de moléculas de água contribui para o alargamento das bandas na região de baixo número de onda (CRIVELLO, 2007). Nessa região, as absorções características dos modos de vibrações de rede O–M–O, M–O–M e M–OH aparecem como uma banda larga e intensa entre 900 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . O ombro em aproximadamente 790  $\text{cm}^{-1}$  se enquadra neste perfil, sendo atribuído aos modos de rede de estruturas tipo periclásio (BUSCA, 1992). Adicionalmente, a banda com absorção máxima em torno de 430  $\text{cm}^{-1}$  é relacionada aos modos de vibração metal-oxigênio ou metal-hidroxila, ou ainda devido à combinação de ambos. Particularmente, para as amostras NiCoc e MNCc é possível observar uma separação em dois máximos. O primeiro, em 660  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuído a presença de  $\text{AlO}_4$  e o segundo, em 555  $\text{cm}^{-1}$ , se deve aos sítios octaédricos ( $\text{AlO}_6$ ) (BUSCA, 1992). Então, a análise vibracional para os suportes da série Ni-Co-Al sugere que o processo de calcinação dos precursores tipo HTC leva à ruptura da estrutura lamelar devido à saída dos ânions carbonato, acompanhada pela saída de moléculas de água, acarretando na formação de fases com estrutura tipo espinélio nas amostras com altos teores de cobalto, corroborando assim com os dados das análises termogravimétricas bem como DRX.

### **5.5.7 – DRS para os suportes**

Após a calcinação as amostras da série Ni-Co-Al mudaram a coloração de verde claro para preto, sugerindo a oxidação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  bem como de  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^{3+}$ . Os espectros obtidos para as amostras calcinadas apresentam bandas alargadas típicas de óxidos mistos contendo cátions em diferentes estados de oxidação. As transições atribuídas à presença de íons  $\text{M}^{2+}$  (onde M pode ser níquel ou cobalto) ocorrem entre 240 e 330 nm, com máximo em 290 nm (Figura 70). Entre 600 e 800 nm há uma banda larga de baixa intensidade atribuída às espécies  $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos (HERRERO, 2007; PÉREZ-RAMÍREZ, 2001). A ausência de bandas na região de 400 nm, relativas a íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica, sugere que os materiais em análise não possuem estrutura tipo espinélio (ULIBARRI, 1991). A partir dos espectros eletrônicos na região do UV-visível pode-se concluir que as bandas observadas são características de íons metálicos nos estados

de oxidação 2+ e 3+, ambos em coordenação octaédrica, indicando que a calcinação a 500 °C leva a formação de óxidos mistos possuindo íons com diferentes estados de oxidação.

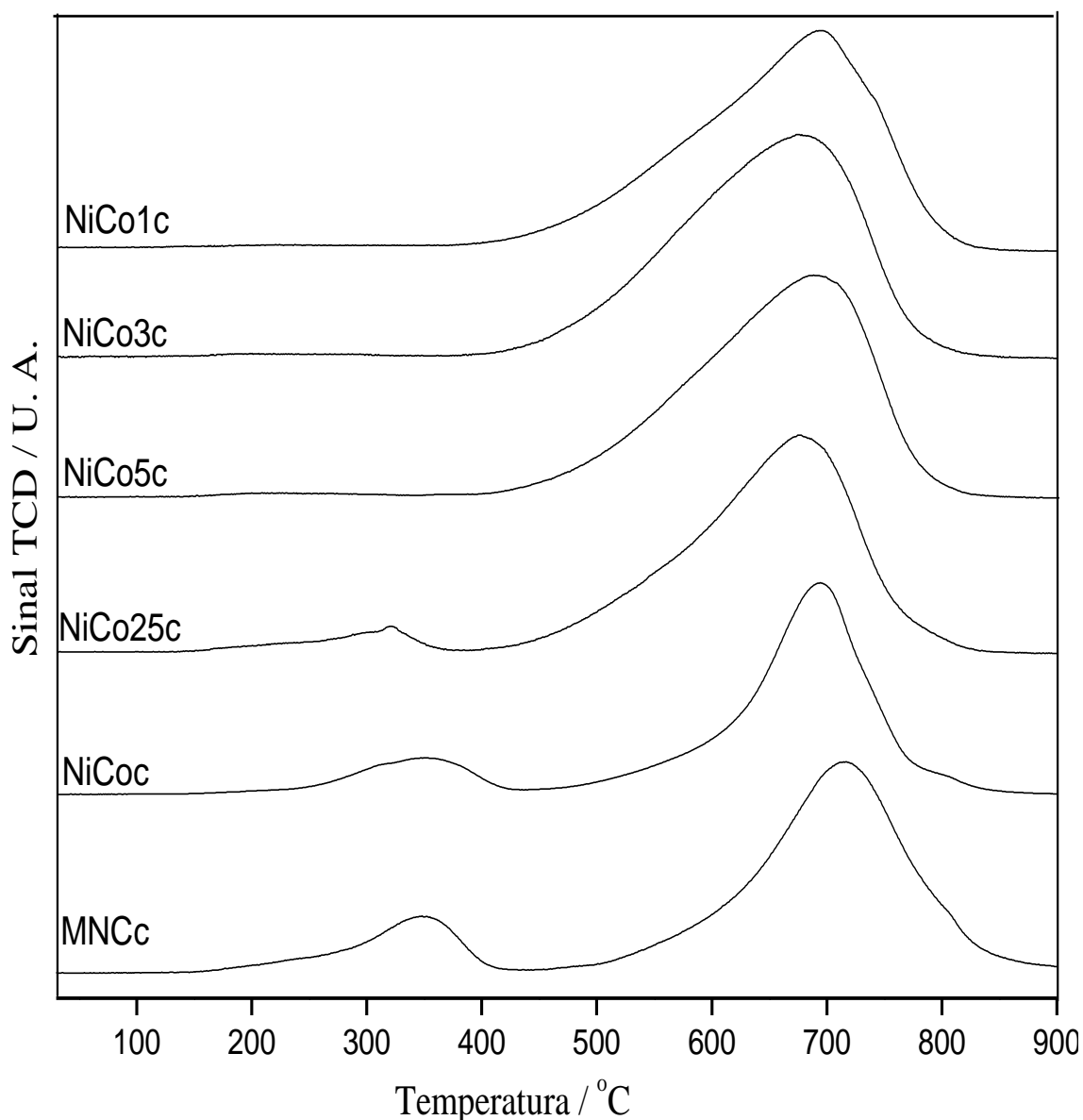


**Figura 70** – Espectros UV-vis para os suportes da série Ni-Co-Al.

### 5.5.8 – TPR para os suportes

Para os suportes da série Ni-Co-Al os picos entre 680 e 720 °C indicam a presença das espécies  $\text{Co}^{2+}$ , sendo também característicos de íons  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 71). Os picos nessa região podem corresponder à redução de fases como  $\text{CoO}$  ou  $\text{NiO}$ , ou ainda uma solução sólida de estrutura tipo periclásio contendo níquel e cobalto. Um pico em torno de 325 °C é observado para as amostras MNCc e NiCo25c, aparecendo deslocado para a temperatura de 360 °C para a amostra que possui maior teor de cobalto (NiCoc). Este pico é atribuído à redução das espécies  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  para  $\text{Co}^0$ , pois não aparece em amostras semelhantes contendo apenas

níquel, magnésio e alumínio (TICHIT, 2001). Esse comportamento é típico da redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A partir destas características pode-se inferir que as fases cristalinas presentes são  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para as amostras NiCo25c, NiCoc e MNCc. Para as amostras com baixos teores de cobalto os perfis indicam a presença apenas de fases tipo periclásio. Para elevados teores de cobalto observam-se misturas de fases cristalinas, sendo uma delas tipo espinélio. Isto também é verificado por meio dos espectros IV e através das linhas características observadas nos difratogramas de raios X.



**Figura 71** – Curvas de TPR para os suportes da série Ni-Co-Al.

## 5.6 – CATALISADORES DA SÉRIE Ni-Co-Al

### 5.6.1 – Análise textural para os catalisadores

Considerando os diâmetros médios dos poros dos suportes relativamente altos (aproximadamente 10 nm), é de se esperar que as soluções aquosas de heptamolibdato de amônio e nitrato de cobalto penetrem na estrutura mesoporosa desses materiais. Assim, o decréscimo das áreas específicas dos catalisadores em relação aos suportes é causado, principalmente, pela oclusão dos poros e deposição dos materiais impregnados nas paredes desses poros (Tabela 25). Esse efeito se deve à grande quantidade de molibdênio usada na impregnação.

**Tabela 25.** Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para os catalisadores.

Amostra	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro de poros / nm
CoMo/NiCo1c	140	11
CoMo/NiCo3c	89	13
CoMo/NiCo5c	109	14
CoMo/NiCo25c	86	14
CoMo/NiCoc	86	11
CoMo/MNCc	79	20

Após a impregnação, a distribuição de tamanhos de poros permanece semelhante à dos respectivos suportes, sendo que o catalisador CoMo/MNCc possui maior porosidade. Verifica-se pela distribuição dos tamanhos de poros que a maioria dos catalisadores possui poros nas faixas micro, meso e macroporosa (Figura 72). Para a maior parte dessas amostras há predominância de mesoporos, levando a diâmetros médios entre 11 e 14 nm. A exceção se dá para o catalisador CoMo/MNCc, que apresenta diâmetro médio de 20 nm. Isso ocorre porque grande parte dos poros se enquadra na faixa entre 20 e 50 nm. As isotermas obtidas para os catalisadores (Figura 73) são do tipo II e as histereses do tipo H3, caracterizando materiais mesoporosos assim como seus respectivos suportes. Esse perfil está associado com

agregados de partículas em forma de placas, originando poros em forma de fenda (SING, 1985).

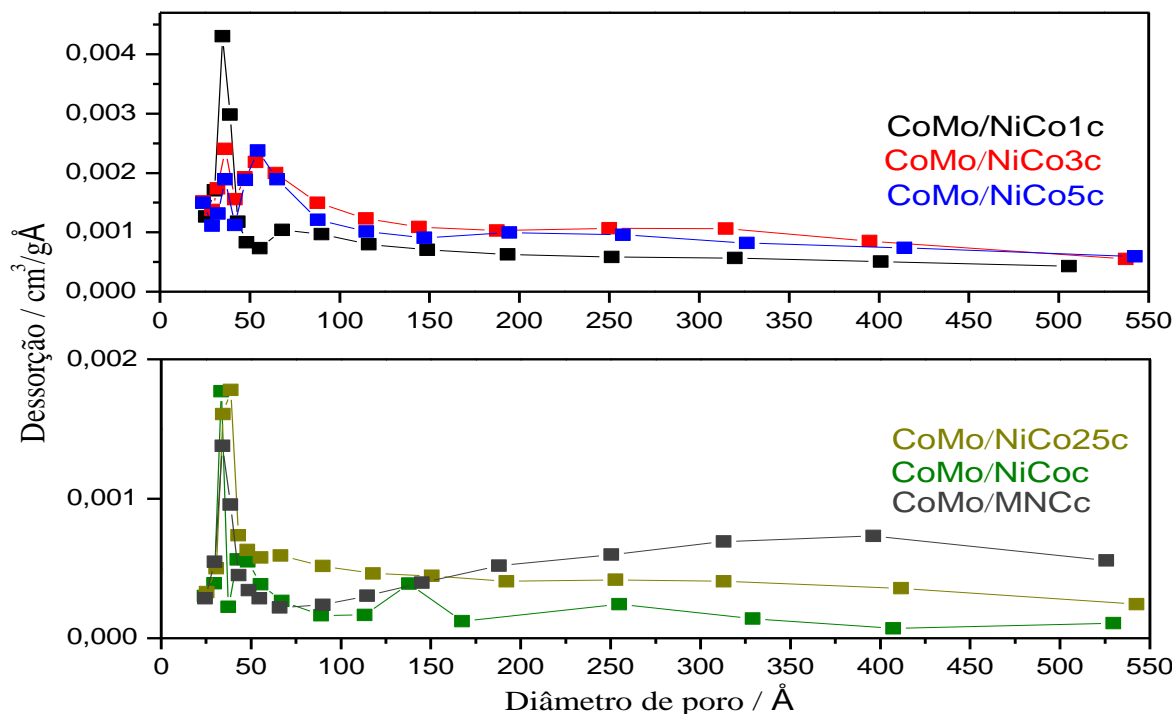


Figura 72 – Distribuição dos tamanhos de poros para os catalisadores.

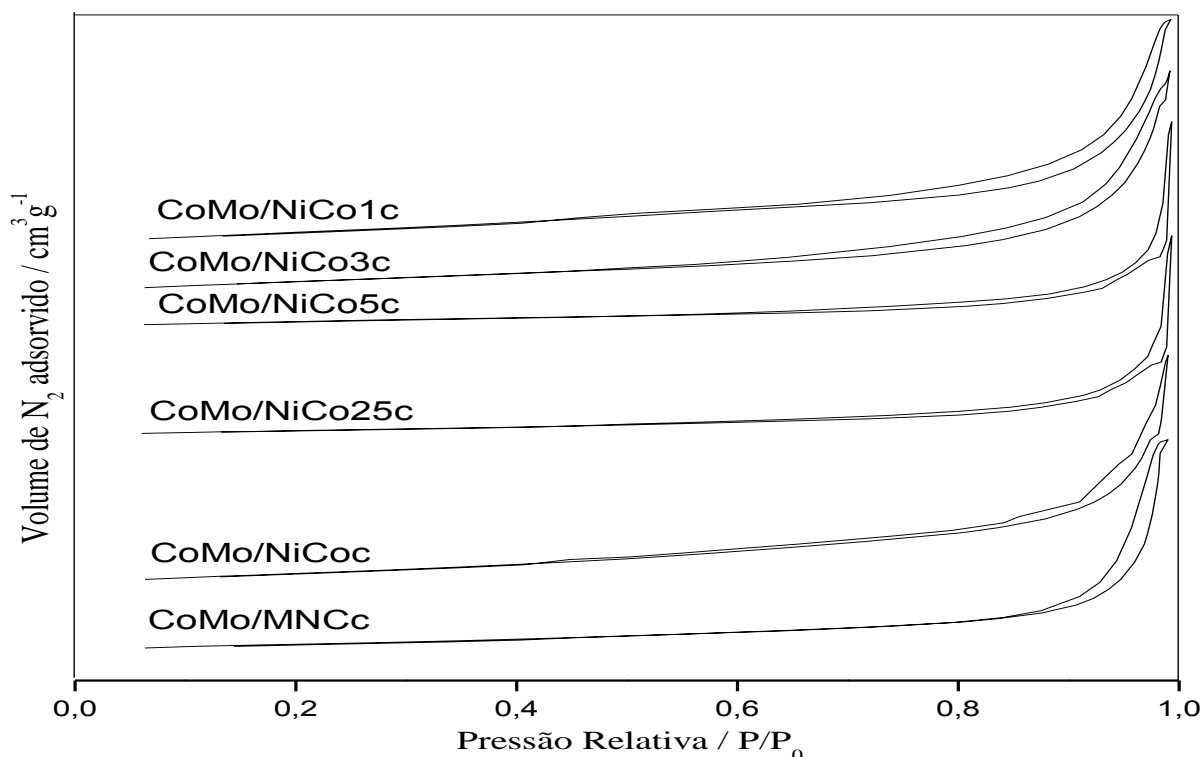


Figura 73 – Isothermas de adsorção e desorção para os catalisadores.

### 5.6.2 – DRX para os catalisadores

Os difratogramas obtidos para os catalisadores suportados em óxidos derivados da série Ni-Co-Al são apresentados na Figura 74. Os catalisadores suportados exibem linhas de difração nas mesmas posições que seus respectivos suportes. Apesar do alto teor de molibdênio utilizado nenhuma outra fase cristalina é observada, sugerindo boa dispersão após a impregnação.

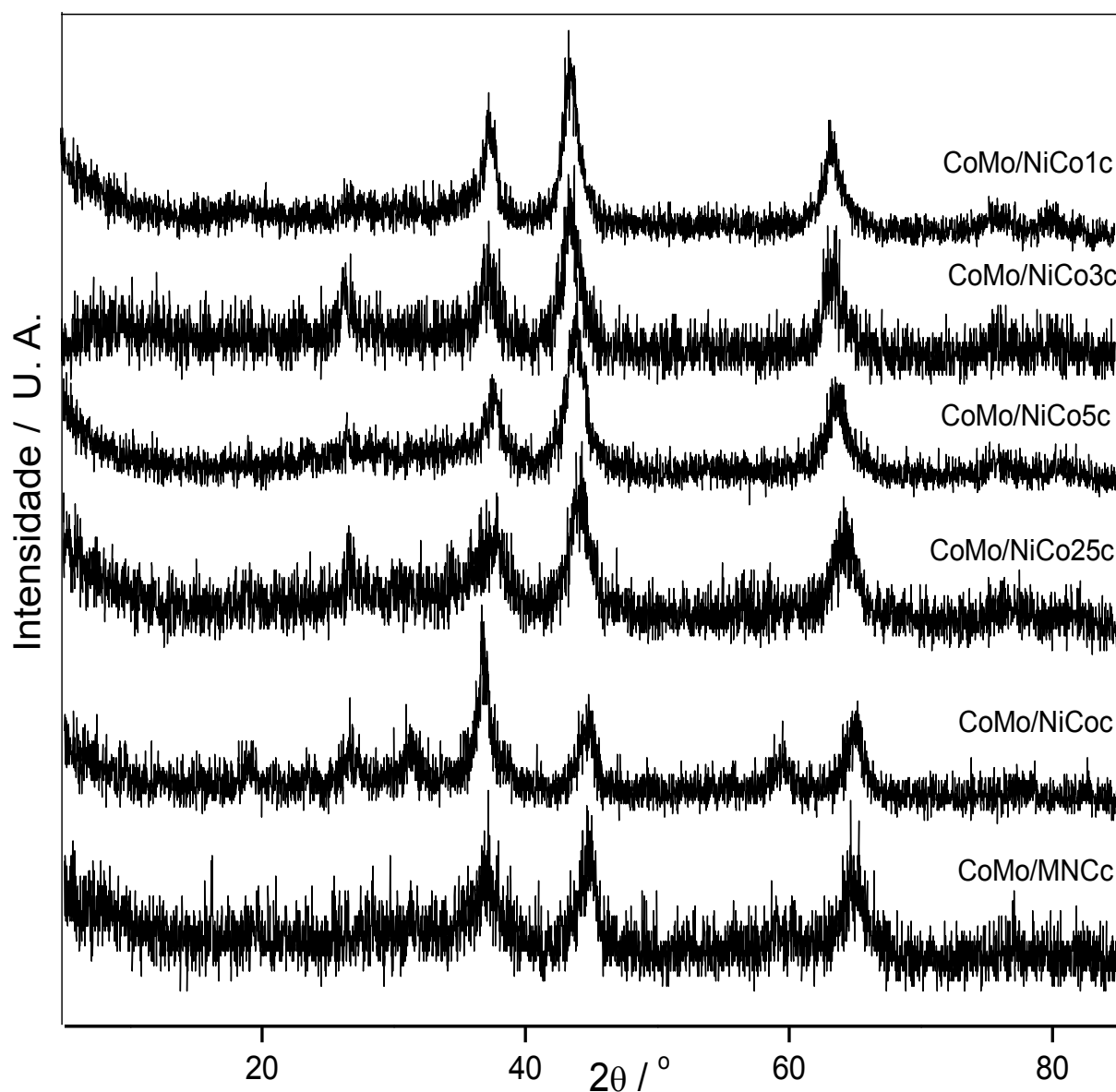
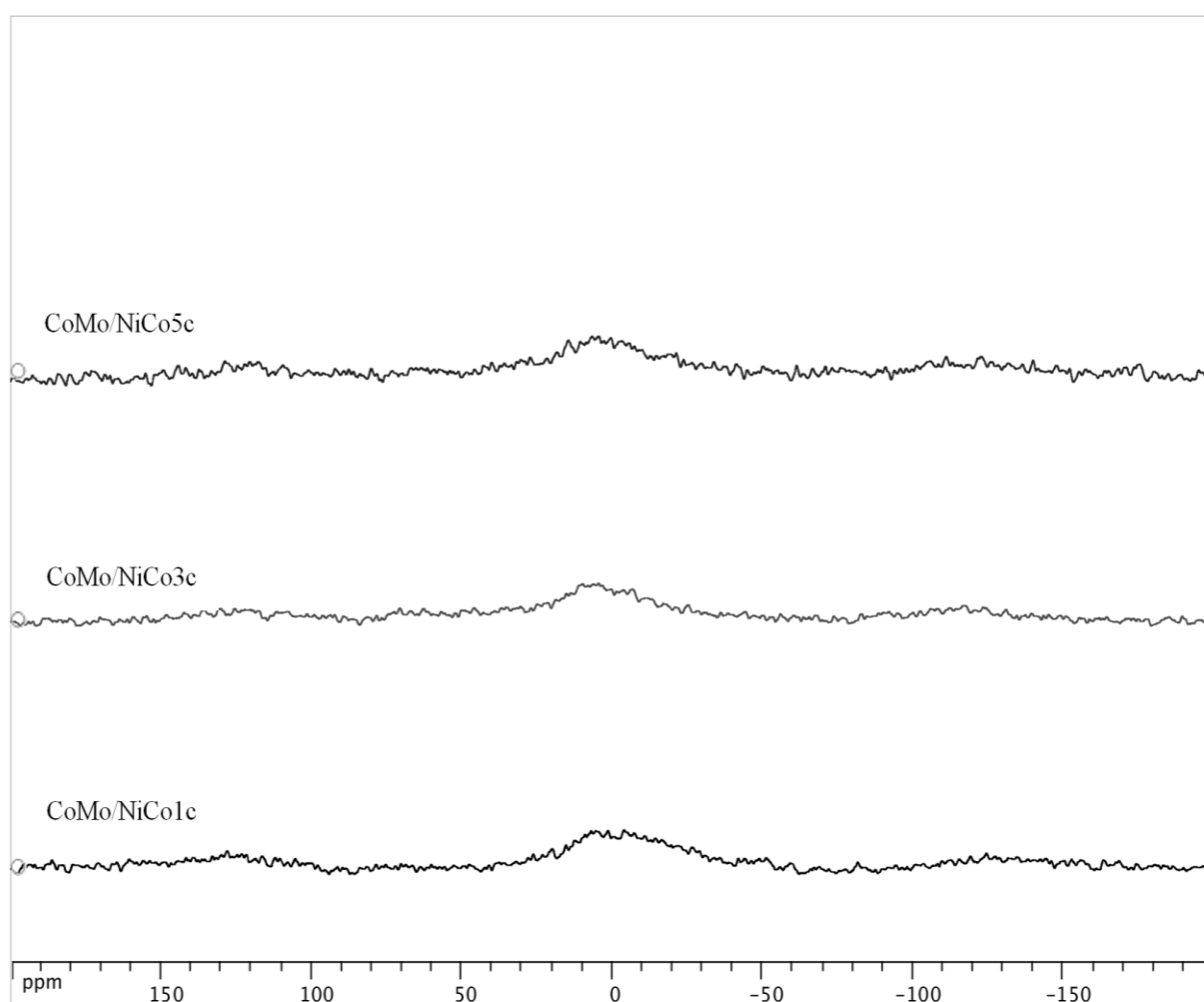


Figura 74 – Difratogramas para os catalisadores.

### 5.6.3 – RMN de $^{27}\text{Al}$ para os catalisadores

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  são exibidos na Figura 75. O efeito quadrupolar causado pelos núcleos ferromagnéticos impossibilita uma análise mais criteriosa dos sólidos.

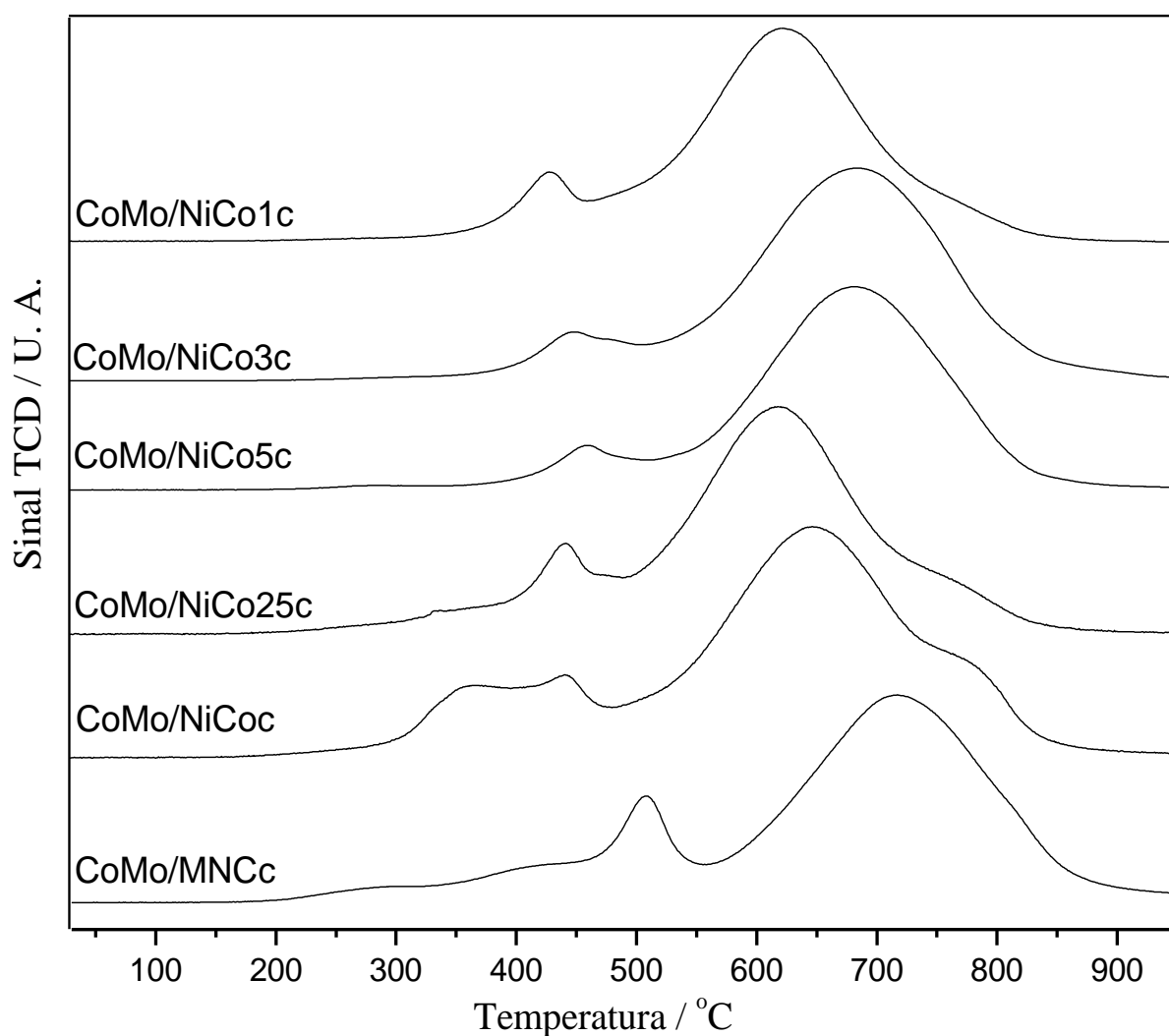
A adição de cobalto e molibdênio causa alargamento dos sinais, porém o máximo observado permanece sem grandes alterações em relação aos respectivos suportes. Assim como no caso dos suportes, nota-se apenas um sinal abaixo de 10 ppm, atribuído a sítios octaédricos.



**Figura 75** – Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para os catalisadores.

#### 5.6.4 – TPR para os catalisadores

Para os catalisadores suportados em derivados da série Ni-Co-Al a análise dos perfis obtidos por TPR é complicada pelo alargamento dos picos entre 500 e 800 °C (Figura 76). Neste caso é possível que haja mais de uma fase contendo  $\text{Mo}^{6+}$ , além de espécies redutíveis contendo cobalto e níquel. Na região de temperaturas mais baixas é possível notar um pico relacionado à redução de cobalto com máximo entre 430 e 450 °C. Comparando com os perfis de TPR dos suportes sugere-se que esse pico se deve a redução da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formada após a inserção de cobalto durante a impregnação. Este pico é deslocado para temperatura mais alta somente no catalisador CoMo/MNCc, no qual os átomos de cobalto situados na superfície sofrem influência dos quatro metais diferentes presentes no suporte, além das espécies de molibdênio superficiais.



**Figura 76** – Curvas de TPR para os catalisadores.



### 5.6.5 – Avaliação catalítica

Nesta série os quatro catalisadores escolhidos para teste foram CoMo/NiCo5c, CoMo/NiCo25c, CoMo/NiCoc e CoMo/MNCc. Os principais produtos de reação foram butano para HDS de tiofeno e cicloexano para HID de cicloexeno.

Os resultados mostrados na Tabela 26 revelam que as atividades catalíticas, tanto de HDS quanto de HID, são maiores para o catalisador CoMo/NiCo5c. Dentre os catalisadores testados este é o que possui maior valor de área específica e distribuição de poros mais homogênea, sugerindo que neste caso a fase ativa pode se dispersar melhor do que nas demais amostras. Essa especulação pode ser reforçada ao analisar a distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores. Apesar de os diâmetros médios de poros serem da mesma ordem de grandeza verifica-se que os catalisadores CoMo/NiCo25c, CoMo/NiCoc e CoMo/MNCc possuem grande quantidade de microporos na estrutura, podendo levar a uma baixa dispersão da fase contendo molibdênio devido a grande quantidade de solução utilizada na impregnação.

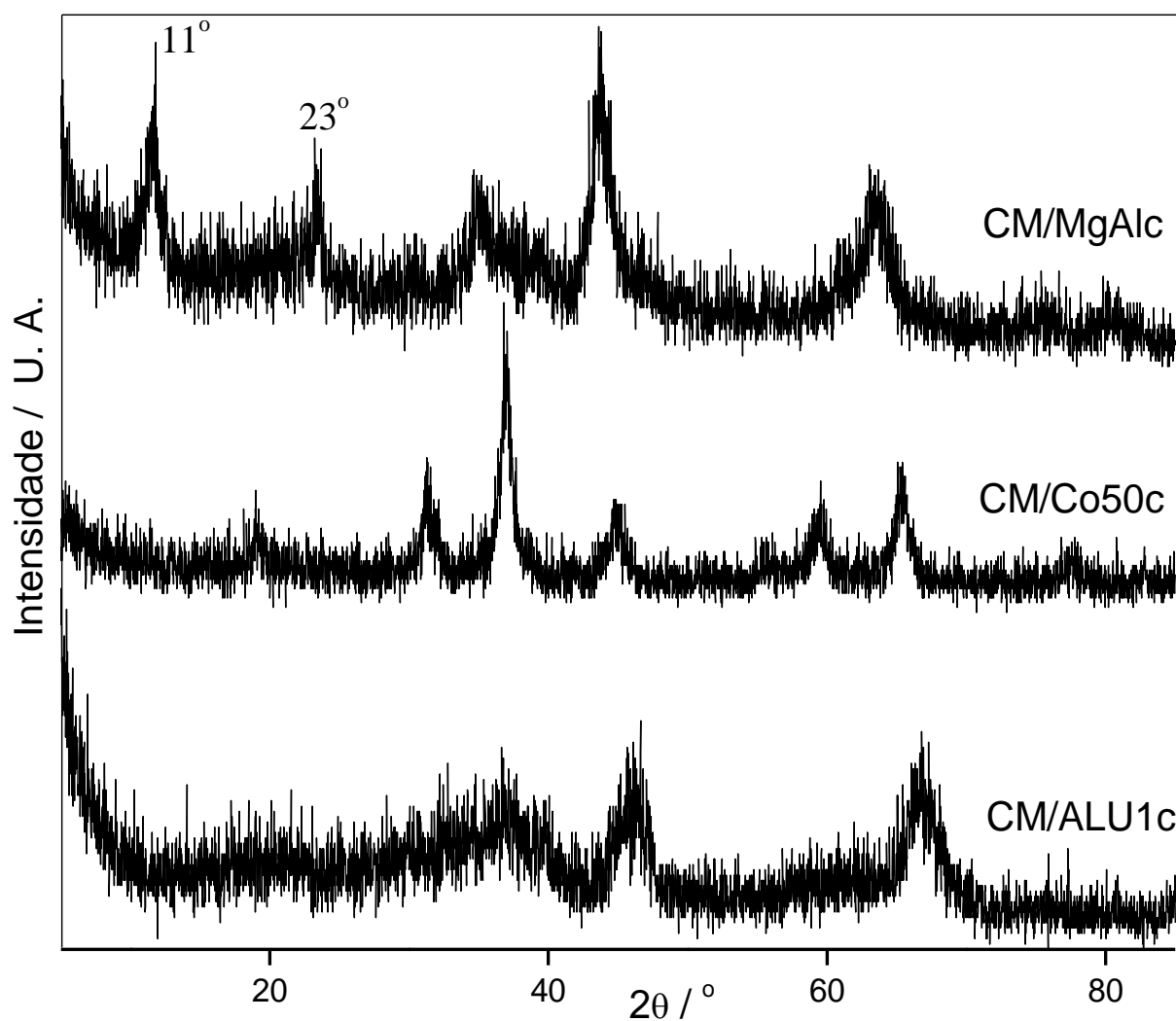
**Tabela 26.** Atividades catalíticas para sulfetos durante HDS de tiofeno e HID de cicloexeno.

Amostra	Conversão tiofeno (%)	Conversão cicloexeno (%)	HDS/HID
CoMo/NiCo5c	24,71	22,07	1,12
CoMo/NiCo25c	10,03	5,60	1,79
CoMo/NiCoc	8,44	7,32	1,15
CoMo/MNCc	14,61	23,73	0,62

Comparando os resultados das três séries de catalisadores testados, nota-se que os catalisadores suportados em óxidos mistos derivados da série Ni-Co-Al apresentaram a pior relação HDS/HID. A presença de fases cristalinas contendo níquel pode levar à formação de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> e Ni-Mo-S após a sulfetação. Essas fases são ativas para hidrogenação de olefinas e hidrodessulfurização, respectivamente. Além disso, devido a efeitos de sinergia, catalisadores contendo níquel e cobalto são altamente seletivos para reações de hidrogenação (COQ, 2000). Portanto, esses efeitos podem justificar as baixas relações HDS/HID apresentadas pelos catalisadores da série Ni-Co-Al.

## 5.7 – CATALISADORES DO TIPO CM/SUPORTE

Com a finalidade de averiguar qual a influência do teor de molibdênio no desempenho dos catalisadores suportados, foram preparados três catalisadores do tipo CM/suporte (com 10 % de  $\text{MoO}_3$  e 3 % de  $\text{CoO}$ ). Para isso foram escolhidos um suporte tipo alumina (ALU1c), e dois derivados de HDL (MgAlc e Co50c). As técnicas de DRX, TPR e análise textural foram usadas para caracterização dos catalisadores. Os padrões de DRX são mostrados na Figura 77.

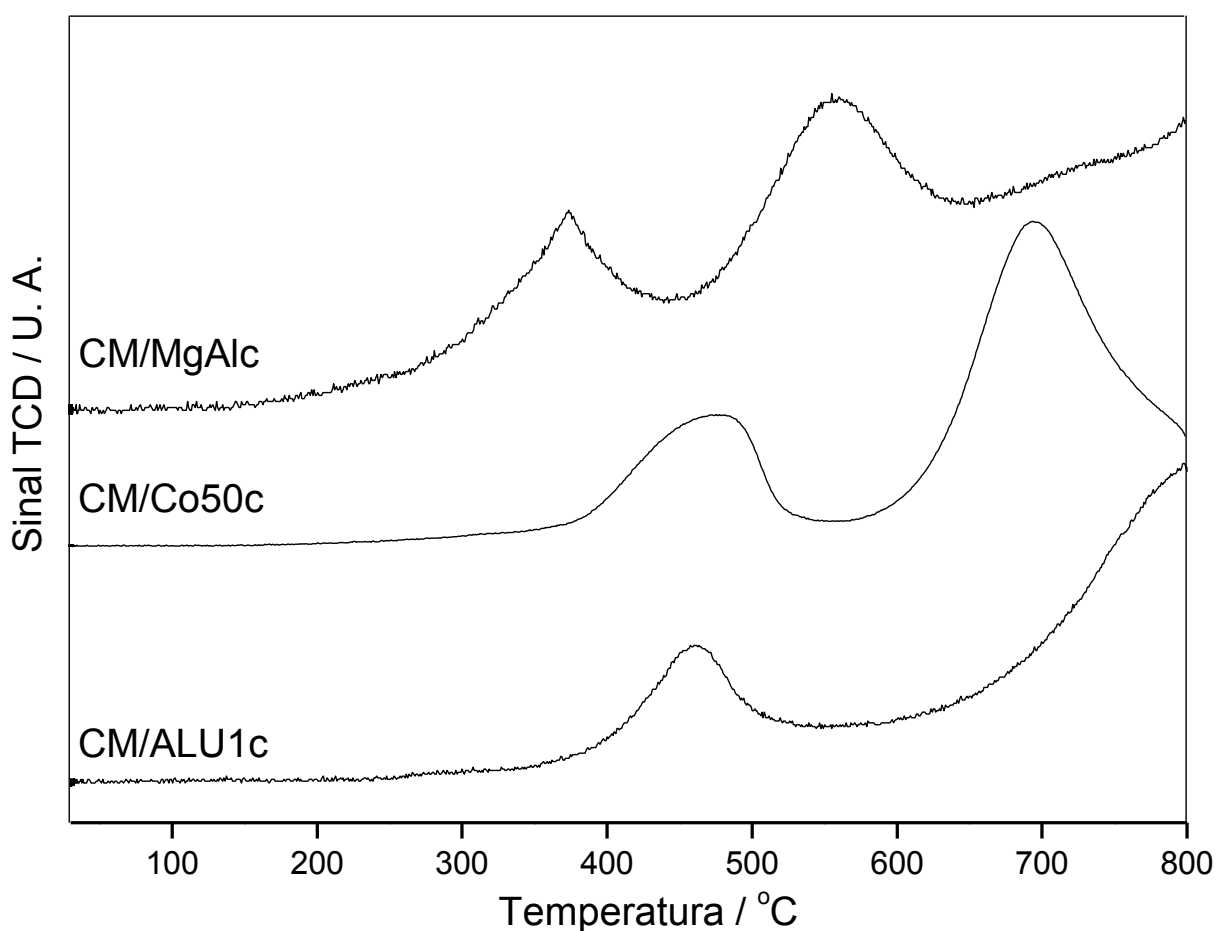


**Figura 77** – Difratoogramas para os catalisadores do tipo CM/suporte.

Com exceção da amostra CM/MgAlc, nenhuma diferença significativa foi observada nos padrões de DRX para os catalisadores do tipo CM/suporte em relação aos seus respectivos suportes. Isto indica que houve boa dispersão das partículas catalíticas sobre o suporte. No caso do catalisador CM/MgAlc, adicionalmente aos picos da fase óxido, notam-se

os picos em 11 e 23° em 2 $\theta$  (CuK $\alpha$ ), relacionados aos planos (003) e (006) de uma fase tipo HTC (BELLOTTO, 1996). A presença destes picos indica a ocorrência de efeito memória, que é comumente observado para hidrotalcitas contendo magnésio e alumínio quando calcinadas em determinadas condições e depois novamente reidratadas (CHAGAS, 2012). Na amostra em questão, este efeito de restabelecimento parcial da estrutura lamelar certamente ocorreu durante o longo tempo em que o suporte permaneceu estocado (seis meses) antes de receber a impregnação.

Os perfis de redução à temperatura programada são exibidos na Figura 78.



**Figura 78** – Curvas de TPR para os catalisadores do tipo CM/suporte.

Para os três catalisadores é possível observar que a redução começa em temperaturas entre 350 e 500 °C, indicativo de redução da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Olhando atentamente para os perfis nota-se que essa redução acontece em duas etapas, sendo esse comportamento típico da redução Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup>. Observa-se ainda que a redução ocorre primeiramente para as amostras suportadas em óxidos derivados de HDL. Isso sugere que as interações das

espécies impregnadas com esses suportes são mais fracas do que com o suporte ALU1c. Adicionalmente, verifica-se que a redução não foi completa, indicando que espécies contendo molibdênio não foram totalmente reduzidas até a temperatura final dos experimentos. Entretanto, o volume total de H<sub>2</sub> gasto para redução dos catalisadores é coerente com o esperado, sendo da mesma ordem de grandeza para amostras com teores semelhantes de metais redutíveis e aumentando para a amostra que tem maior teor de cobalto (Tabela 27).

**Tabela 27.** Volume total de H<sub>2</sub> gasto para redução dos catalisadores.

Amostra	Volume de H <sub>2</sub> (x 10 <sup>3</sup> μmol) por grama de catalisador
CM/MgAlc	1,8
CM/Co50c	10,4
CM/ALU1c	2,2

A Tabela 28 exhibe os resultados das análises de área específica e tamanhos de poros para os catalisadores.

**Tabela 28.** Área específica (BET) e diâmetro médio de poros (BJH) para os catalisadores.

Amostra	Área específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Diâmetro de poros / nm
CM/MgAlc	201	6
CM/Co50c	112	6
CM/ALUc	175	6

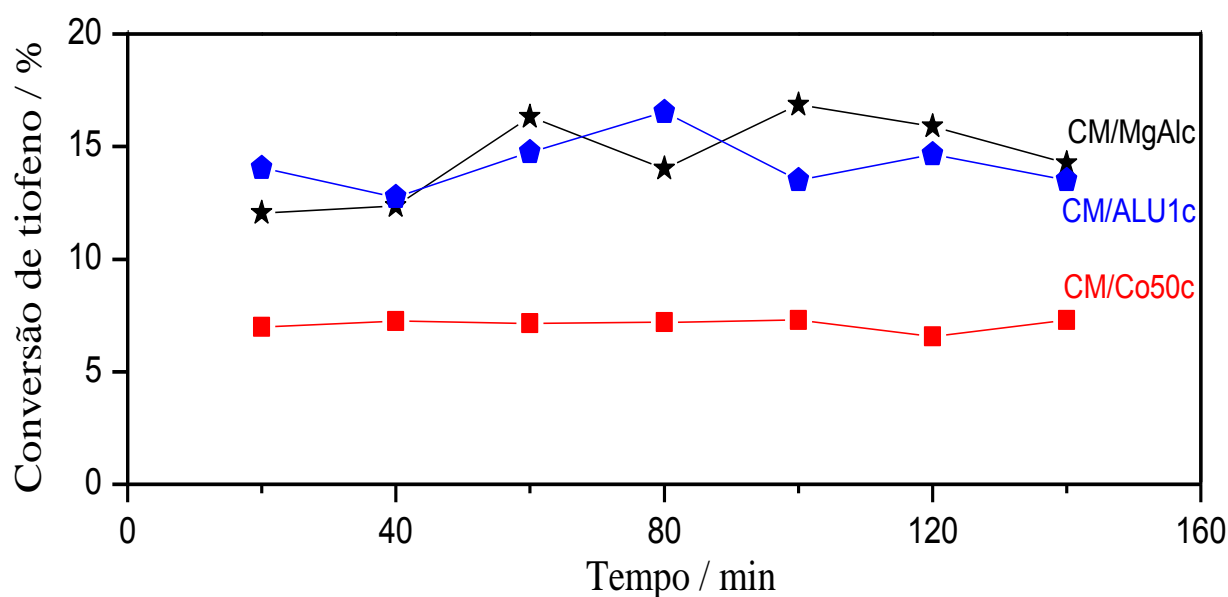
Os três catalisadores do tipo CM/suporte apresentaram tamanhos de poros em torno de 6 nm e as áreas específicas não apresentam grandes decréscimos quando comparadas às áreas dos suportes isolados. Em comparação com os análogos do tipo CoMo/suporte verifica-se que realmente os altos teores de molibdênio utilizados naqueles catalisadores são responsáveis pela diminuição das áreas específicas, provavelmente por causa da oclusão de poros durante a impregnação. Como os valores das áreas específicas mantiveram-se relativamente altos, supõe-se que para os catalisadores do tipo CM/suporte houve uma boa dispersão das partículas catalíticas impregnadas. Como conclusão, por possuírem altas áreas específicas os

suportes permitiram grande dispersão da fase catalítica. Isso pôde ser verificado através da técnica de DRX, pela qual não se observou a formação de uma segunda fase cristalina.

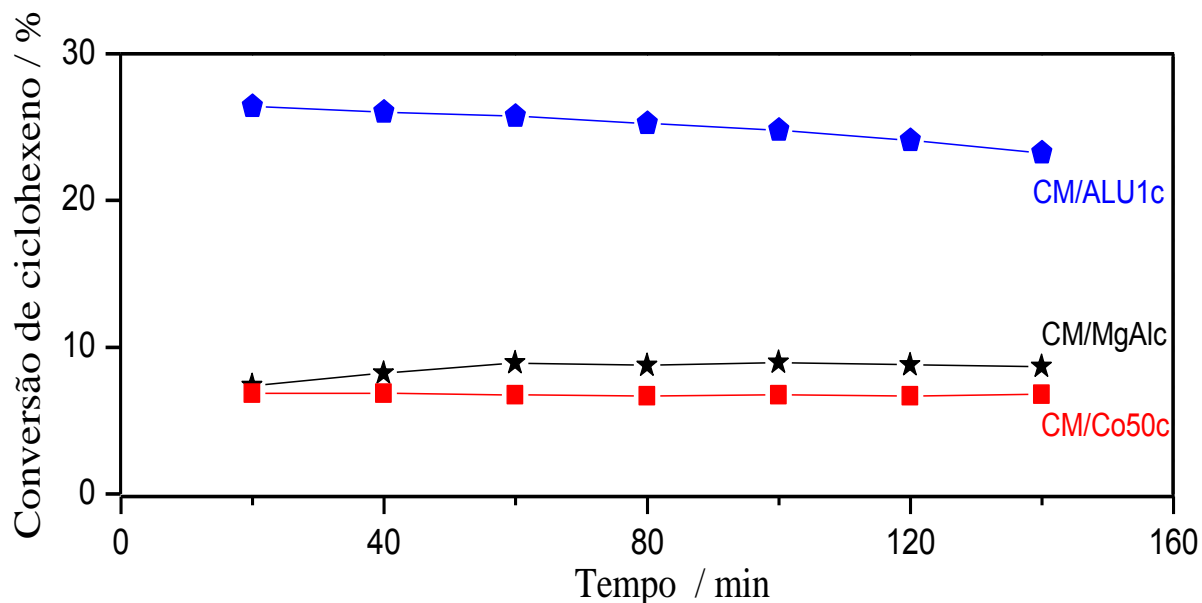
### 5.7.1 – Avaliação catalítica

Os testes dos catalisadores do tipo CM/suporte tiveram duas horas e vinte minutos de duração. A curva da porcentagem de conversão de tiofeno em função do tempo de reação (Figura 79) mostra que entre estes materiais o que apresenta maior conversão média de tiofeno (14,5 %) é o catalisador CM/MgAlc. O catalisador CM/Co50c é o que possui a menor atividade para HDS, 7 % de conversão do sulfurado, nas condições de temperatura e pressão utilizadas (280 °C e 20 bar). Já o catalisador suportado em alumina apresentou atividade para HDS superior à amostra que contém cobalto no suporte (CM/Co50c) e inferior à amostra CM/MgAlc, exibindo uma conversão média de 14 %.

Os resultados da conversão de cicloexeno (Figura 80) revelam que o catalisador suportado em alumina possui maior atividade hydrogenante que os catalisadores suportados em óxidos derivados de HTC, visto que o catalisador CM/ALU1c apresentou conversão de cicloexeno em torno 25 %. A ordem de atividade para HID foi: CM/ALU1c (25 %) > CM/MgAlc (8,5 %) > CM/Co50c (7 %). Isso confirma a hipótese de que suportes com caráter mais básico induzem a menores hidrogenações de compostos olefínicos (TREJO, 2008).



**Figura 79** – Conversão de tiofeno para catalisadores do tipo CM/suporte.



**Figura 80** – Conversão de ciclohexeno para catalisadores do tipo CM/suporte.

As relações HDS/HID foram: 1,70 para CM/MgAlc, 1,00 para CM/Co50c e apenas 0,56 para o catalisador CM/ALU1c. Esses resultados revelam maior seletividade para HDS no caso do catalisador suportado em óxido misto contendo magnésio e alumínio, diferentemente do que aconteceu para os catalisadores do tipo CoMo suportados em óxidos mistos da série Mg-Co-Al, para os quais a seletividade para HDS aumentava com o aumento do teor de cobalto. Assim como no trabalho de Trejo e colaboradores (TREJO, 2008), o teor de  $\text{MoO}_3$  suportado é de aproximadamente 10 %. Essa quantidade de molibdênio dispersa-se amplamente em suportes contendo magnésio formando polimolibdatos do tipo  $\text{MgMoO}_4$ , os quais são facilmente sulfetados. Após a sulfetação forma-se a fase Co-Mo-S do tipo II, caracterizada por promover alta atividade para HDS devido à fraca interação com o suporte. Efeito contrário ocorre quando o material é suportado em alumina, formando ligações do tipo Mo-O-Al, responsável por dificultar a sulfetação do material. Os resultados de TPR corroboram essas hipóteses, mostrando que o catalisador suportado no óxido MgAlc se reduz em temperaturas menores que o suportado em alumina, indicando menor interação entre esse suporte e o óxido precursor da fase ativa. Além disso, o catalisador CM/MgAlc possui a maior área específica dentre esses materiais, levando a maior dispersão da fase ativa, o que contribui para o melhoramento na atividade catalítica.

## **6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Neste trabalho foram descritos a síntese e caracterização de dezesseis materiais precursores de óxidos com possível aplicação em catálise. Esses precursores foram divididos em três grupos de materiais: o primeiro contendo hidróxidos precursores de aluminas e o segundo e o terceiro contendo hidróxidos duplos lamelares compostos por Mg-Co-Al e Ni-Co-Al, respectivamente. Os HDL precursores foram sintetizados utilizando a metodologia de hidrólise de ureia, que gerou materiais de alta cristalinidade enriquecidos em alumínio. Todos os precursores sintetizados foram devidamente caracterizados e então submetidos à calcinação com a finalidade de gerar suportes para catalisadores de HDT e comparar suas características com as de um suporte comercial tradicionalmente utilizado ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A forma óxido dos catalisadores foi obtida por impregnação dos suportes ao ponto úmido, utilizando quantidades apropriadas de soluções de molibdênio e cobalto. Por meio de diversas técnicas buscou-se entender as características estruturais e as propriedades físico-químicas de cada material, comparando as diferenças e semelhanças entre eles.

As aluminas, apesar de bastante descritas na literatura, exibiram características singulares diretamente relacionadas ao modo de preparo de seus precursores. Para os catalisadores do tipo CoMo/alumina os principais produtos das reações de HDS e HID são butano e cicloexano, respectivamente. As conversões de tiofeno e cicloexeno crescem com o aumento do diâmetro médio de poros e com a quantidade de íons Al<sup>3+</sup> insaturados na estrutura do suporte, sugerindo que as atividades para HDS e HID estão diretamente relacionadas à melhor dispersão da fase contendo molibdênio.

Os óxidos mistos obtidos por calcinação de HDL mostraram-se aptos ao uso como suportes para catalisadores. Todos os óxidos obtidos apresentaram estabilidade térmica e resistência às condições utilizadas nos testes catalíticos. Além disso, a maioria dos materiais exibiu valores satisfatórios de áreas específicas, os quais diminuem com o aumento do teor de cobalto, tanto para a série Mg-Co-Al quanto para a série Ni-Co-Al. Na maioria dos casos, os catalisadores suportados em óxidos mistos da série Mg-Co-Al mostraram-se menos ativos que os catalisadores suportados em alumina. Todavia, esses mesmos catalisadores mostraram, em geral, maior seletividade para HDS. Esse comportamento é atribuído principalmente aos altos teores de cobalto presentes nos suportes. Além disso, a hidrodessulfurização neste caso levou à formação de 1-buteno como produto majoritário, indicando que a composição e a estrutura do suporte têm papéis determinantes no desempenho do catalisador. Desta forma, um dos

principais objetivos do trabalho, que consistia em obter catalisadores mais seletivos para HDS, foi alcançado. Em especial, sugere-se que o catalisador CoMo/Co50c deve ser testado com carga real (gasolina), visto que apesar da atividade para HDS ser menor que de um catalisador convencional (CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), os testes realizados mostraram que o referido material apresentou considerável atividade para HDS e excelente relação HDS/HID.

No caso da série Ni-Co-Al os materiais apresentaram a pior relação HDS/HID entre todos os catalisadores testados. A presença de fases cristalinas contendo níquel, além de efeitos de sinergia entre níquel e cobalto, faz com que os catalisadores dessa série sejam altamente seletivos para reações de hidrogenação.

Todos os catalisadores testados apresentaram atividade para as reações de HDS de tiofeno e HID de cicloexeno em carga modelo. Uma comparação entre catalisadores (contendo 10 % de MoO<sub>3</sub> e 3 % de CoO) suportados em óxidos derivados de HDL e um catalisador suportado em alumina revela que os suportes com características mais ácidas (tipo alumina) possuem maior influência sobre a capacidade de hidrogenação do catalisador. Adicionalmente, quando se aumenta a quantidade de óxido de molibdênio suportada, os catalisadores apresentam maior capacidade de conversão de tiofeno e menor hidrogenação de cicloexeno, ou seja, a atividade catalítica para HDS é aumentada. Por fim, para os catalisadores que contém cobalto na estrutura do suporte, quanto maior a quantidade de cobalto menor é a hidrogenação do cicloexeno. Portanto, além das quantidades impregnadas, da composição e características estruturais dos suportes, as condições de preparo de precursores, suportes e catalisadores são primordiais na busca por catalisadores mais ativos e mais seletivos.

É importante ressaltar que para caracterização mais precisa dos sistemas utilizados nesse trabalho é necessário realizar experimentos com os materiais na forma sulfeto. Técnicas como DRX, EXAFS, XPS e análise textural de catalisadores sulfetados são bastante úteis na tentativa de entender as características estruturais bem como as etapas de reação e os sítios envolvidos. Todavia, é difícil propor esse tipo de análise, uma vez que invariavelmente os compostos sulfurados contaminam os equipamentos utilizados.

Para maior entendimento desse tipo de sistema sugerem-se os seguintes trabalhos para o futuro:

- ✓ Caracterização da fase sulfeto e do sistema reacional *in situ* para melhor entendimento da relação estrutura-atividade.



- ✓ Impregnação dos óxidos derivados de HDL apenas com molibdênio, a fim de verificar se o cobalto presente nos suportes atua como promotor.
- ✓ Utilização de outros íons metálicos ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) na formulação dos materiais tipo hidrotalcita, para tentar obter óxidos de maior área superficial.
- ✓ Quantificação de sítios ácidos e básicos dos suportes e catalisadores através da utilização da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de moléculas sonda.
- ✓ Testar como a taxa de aquecimento utilizada para calcinação influencia na formação dos óxidos mistos.
- ✓ Investigar, por meio de cálculos teóricos, a estabilidade das fases óxido formadas após calcinação dos precursores.
- ✓ Realizar testes catalíticos com períodos mais longos para averiguar a estabilidade do sistema.
- ✓ Fazer testes catalíticos em temperaturas maiores para entender como o sistema reage a diferentes condições operacionais.
- ✓ Utilizar compostos aromáticos e nitrogenados na formulação das cargas para investigar a influência destes sobre as atividades catalíticas dos sulfetos.

## 7 – REFERÊNCIAS

- ABELLÓ, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J. Steam activation of Mg–Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 96, p. 102–108. 2006.
- ADACHI-PAGANO, M., FORANO, C., BESSE, J. P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction: control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, p. 1988–1993. 2003.

- AGUIAR, M. R. M. P., GEMAL, A. L., SAN GIL, R. A. S. Caracterização de polimorfismo em fármacos por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido. *Química Nova*, v. 22, p. 553-564, 1999.
- AHMAD, A. L., LEO, C. P., SHUKOR, S. R. A. Vanadium oxide supported  $\gamma$ -alumina with bimodal porous structure for intra-particle diffusion enhancement in styrene oxidation reaction. *Journal of Porous Materials*, v.16, p. 33–40, 2007.
- AHUJA, R., OSORIO-GUILLEN, J. M., ALMEIDA, J. S. DE, HOLM, B., CHING, W. Y., JOHANSSON, B. Electronic and optical properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from ab initio theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, p. 2891–2900. 2004.
- ALEJANDRE, A., MEDINA, F., SALAGRE, P., CORREIG, X., SUEIRAS, J. E. Preparation and Study of Cu-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors, *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 939–948, 1999.
- ALMEIDA, V. V. DE, BONAFÉ, E. G., STEVANATO, F. B., EVELÁZIO, N. Catalisando a Hidrólise da Ureia em Urina. *Química Nova na Escola*, v. 28, p. 42–46, 2008.
- AL-ZEGHAYER, Y. S., SUNDERLAND, P., AL-MASRY, W., AL-MUBADDEL, F., IBRAHIM, A. A., BARTHIYA, B. K., JYBRIL, B. Y. *Applied Catalysis A; General*, v. 282, p. 163–171, 2005.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Conjuntura & Informação, publicação, Superintendência de Estudos Estratégicos, nº 11, Jun. – Out., 2000.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP Nº 42, de 16.12.2009, em: DOU 17.12.2009 - Retificada em DOU 14.1.2010.
- ANTUNES, A., **Setores da indústria química orgânica**. E-papers Ltda., Rio de Janeiro, 2007.
- ARAMENDÍA, M. A., AVILÉS, Y., BENÍTEZ, J. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J. M., RUIZ, J. R., URBANO, F. J. Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 319–328, 1999.
- ARIAS, S., EON, J. G., SAN GIL, R. A. S., LICEA, Y. E., PALACIO, L. A., FARO, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. *Dalton transactions*, v. 42, p. 2084–2093, 2013.
- ARNOLDY, P., VAN DEN HEIJKANT, J. A. M., DE BOK, G. D., MOULIJN, J. A. Temperature-Programmed Sulfiding of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 55, p. 35–55, 1985.
- BABICH, I. V., MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams : a review. *Fuel*, v. 82, p. 607–631, 2003.

- BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 373–380, 1951.
- BELLOTTO, M., REBOURS, B., CLAUSE, O., LYNCH, J., CEDEX, R. M., BAZIN, D., ELKAIM, E. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*. v. 3654, p. 8527–8534, 1996.
- BENITO, P., LABAJOS, F. M., RIVES, V. Uniform Fast Growth of Hydrotalcite-like Compounds. *Crystal Growth & Design*, v. 6, p. 1961–1966, 2006.
- BERHAULT, G., PEREZ DE LA ROSA, M., MEHTA, A., YÁCAMAN, M. J., CHIANELLI, R. R. The single-layered morphology of supported MoS<sub>2</sub>-based catalysts—The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, v. 345, p. 80–88, 2008.
- BOKHIMI, X., TOLEDO-ANTONIO, J. A., GUZMÁN-CASTILLO, M. L., MAR-MAR, B., HERNÁNDEZ-BELTRAN, F., NAVARRETE, J. Dependence of Boehmite Thermal Evolution on Its Atom Bond Lengths and Crystallite Size. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 161, p. 319–326. 2001.
- BOKHIMI, X., TOLEDO-ANTONIO, J. A., GUZMÁN-CASTILLO, M. L., HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F. Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 159, p. 32–40. 2001.
- BREYSSE, M., GEANTET, C., AFANASIEV, P., BLANCHARD, J., VRINAT, M. Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, v. 130, p. 3–13, 2008.
- BROWN, F. R., MAKOVSKY, L. E., RHEE, K. H. Raman Spectra of Supported Molybdena Catalysts. I. Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 50, p. 162–171, 1977.
- BRUNAUER S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319 1938.
- BRUNET, S., MEY, D., PÉROT, G., BOUCHY, C., DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General*, v. 278, p. 143–172, 2005.
- BUSCA, G., LORENZELLI, V., SANCHEZ ESCRIBANO, V. Preparation, solid-state characterization, and surface chemistry of high-surface-area nickel-aluminum (Ni<sub>x</sub>Al<sub>2-2x</sub>O<sub>3-2x</sub>) mixed oxides. *Chemistry of Materials*, v. 4, p. 595–605, 1992.
- CARJA, G., NAKAMURA, R., NIIYAMA, H. Copper and iron substituted hydrotalcites: properties and catalyst precursors for methylamines synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 236, p. 91–102, 2002.
- CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173–301, 1991.

- CESTEROS, Y., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J. E. Several Factors Affecting Faster Rates of Gibbsite Formation. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 123–129, 1999.
- CHAGAS, L. H. Estudos estruturais de hidrotalcitas e derivados por difração de raios X de policristais. **Dissertação de Mestrado**. UFJF, Juiz de Fora, 2010.
- CHAGAS, L. H., FARIAS, S. B. P. DE, LEITÃO, A. A., DINIZ, R., CHIARO, S. S. X., SPEZIALI, N. L., ABREU, H. A. DE, MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. *Química Nova*, v. 35, p. 1112–1117, 2012.
- CHEN, F. R., DAVIS, L. G., FRIPIAT, J. J. Aluminum Coordination and Lewis Acidity in Transition Aluminas. *Journal of Catalysis*, v. 133, p. 263–278, 1992.
- CHIANELLI, R. R. Transition metal sulfide catalysis: Relation of the synergic systems to the periodic trends in hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 226–230. 1984.
- CHIANELLI, R. R., BERHAULT, G., TORRES, B. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, v. 147, p. 275–286, 2009.
- CHIN, R. L., HERCULES, D. M. Surface spectroscopy characterization of cobalt-alumina catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 360–367, 1982.
- CONSTANTINO, V. R. L., PINNAVAIA, T. J. Basic Properties of  $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorganic Chemistry*, v. 34, p. 883–892, 1995.
- COQ, B., TICHIT, D., RIBET, S. Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile. *Journal of Catalysis*, v. 189, p. 117–128, 2000.
- COSTA, D. G., ROCHA, A. B., DINIZ, R., SOUZA, W. F., CHIARO, S. S. X., LEITÃO, A. A. Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 111, p. 14133–14140, 2010.
- COSTA, D. G., ROCHA, A. B., SOUZA, W. F., CHIARO, S. S. X., LEITÃO, A. A. Ab Initio Study of Reaction Pathways Related to Initial Steps of Thermal Decomposition of the Layered Double Hydroxide Compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 116, p.13679–13687, 2012.
- COSTA, D. G., ROCHA, A. B., SOUZA, W. F., CHIARO, S. S. X., LEITÃO, A. A. Ab initio simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing  $Cl^-$  and  $CO_3^{2-}$  counteranions. *The Journal of Physical Chemistry. B*, v. 115, p. 3531–3537, 2011.
- CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, p. 300, 1998.

- CRIVELLO, M., PÉREZ, C., FERNÁNDEZ, J., EIMER, G., HERRERO, E., CASUSCELLI, S., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol. *Applied Catalysis A: General*, v. 317, p. 11–19, 2007.
- DAUZACKER, E. R., PALOMBO, F. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 46, p. 256–269, 2003.
- DELAROSA, M., TEXIER, S., BERHAULT, G., CAMACHO, A., YÁCAMAN, M. J., MEHTA, A., FUENTES, S., MONTOYA, J. A., MURRIETA, F. CHIANELLI, R. R. Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 288–299. 2004.
- DEMANET, C. M., STEINBERG, M. Influence of the temperature on an industrial Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: an XPS study. *Applications of Surface Science*, v. 14, p. 271–280, 1983.
- DELMON, B., A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis: the case of hydrodesulfurization catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, v. 88, p. 979–987, 1979.
- DESIKAN, A. N., HUANG, L., OYAMA, S. T. Structure and dispersion of molybdenum oxide supported on alumina and titania. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, p. 3357–3365, 1992.
- DIGNE, M. SAUTET, P., RAYABAUD, P., EUZEN, P., TOULHOAT, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 54–68, 2004.
- DIGNE, M., RAYBAUD, P., SAUTET, P., REBOURS, B., TOULHOAT, H. Comment on "Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by DFT and Rietveld Refinement". *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110 ,p. 20719–20720, 2006.
- DING, Y., WAN, Y., MIN, Y.-L., ZHANG, W., YU, S.-H. General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates MMoO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Mn, n = 0, 3/4, 1) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry*, v. 47, p. 7813–7823, 2008.
- DUANS, X., EVANS, D. G. **Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding**. Springer-Verlag, Germany, 2006.
- DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. N., DE BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDO, A., et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Pesquisas em Geociências*, v. 30, p. 3–15, 2003.

- DUER, M. J. **Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications**, Blacwell Science Ltd, London, 2002.
- DÜVEL, A., ROMANOVA, E., SHARIFI, M., FREUDE, D., WARK, M., HEITJANS, P., WILKENING, M. Mechanically Induced Phase Transformation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Access to Structurally Disordered  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Controllable Amount of Pentacoordinated Al Sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 22770–22780, 2011.
- EDA, K., KATO, Y., OHSHIRO, Y., SUGITANI, T., WHITTINGHAM, M. S. Synthesis, crystal structure, and structural conversion of Ni molybdate hydrate NiMoO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, p. 1334–1339, 2010.
- EL KADY, F. Y. A., ABD EL WAHED, M. G., SHABAN, S., ABO EL NAGA, A. O. Hydrotreating of heavy gas oil using CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by equilibrium deposition filtration. *Fuel*, v. 89, p. 3193–3206, 2010.
- FARKAS, L., GADÓ, P., WERNER, P. E. The structure refinement of Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) and the study of its structural variability based on Guinier-Hagg powder data. *Materials Research Bulletin*, v. 12, p. 1213–1219, 1977.
- FERNÁNDEZ, J. M., BARRIGA, C., ULIBARRI, M. A., LABAJOS, F. M., RIVES, V. New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium. *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 312–318, 1997.
- FERREIRA, A. R., KÜÇÜKBENLİ, E., LEITÃO, A. A., DE GIRONCOLI, S., Ab initio <sup>27</sup>Al NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases and their precursors. *Physical Review B*, v. 84, p. 1–9, 2011.
- FERREIRA, A. R., MARTINS, M. J. F., KONSTANTINOVA, E., CAPAZ, R. B., SOUZA, W. F., CHIARO, S. S. X., LEITÃO, A. A. Direct comparison between two structural models by DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 1105–1111, 2011.
- FIGUEIREDO, C. M. C. Preparation of aluminas from a basic aluminum carbonate, *Catalysis Today*, v. 5, p. 433–442, 1989.
- FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., **Catálise Heterogénea**, 2ª Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 2007.
- FONSECA, Y. E. L., Sulfetos Mássicos Para Hidrotratamento Obtidos à Partir de Óxidos Mistos Bimetálicos e Trimetálicos. **Tese de Doutorado**. UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.
- FROST, R. L., BAHFENNE, S., GRAHAM, J., REDDY, B. J. The structure of selected magnesium carbonate minerals – A near infrared and mid-infrared spectroscopic study. *Polyhedron*, v. 27, p. 2069–2076, 2008.
- FROST, R. L., KLOPROGGE, J. T. Infrared emission spectroscopic study of brucite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 55, p. 2195–2205, 1999.

- FUJIMOTO, K., OHNO, A., KUNUGI, T. Liquid phase hydrogenolysis of thiophene by decaline as hydrogen donor with metal supported active carbon catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 17, p. 241–249, 1983.
- GAJARDO, P., GRANGE, P., DELMON, B. Structure of Oxide CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hydrodesulfurization Catalysts: An XPS and DRS Study. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 201–216, 1980.
- GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, p. 1343–1368, 2008.
- GONÇALVES, I. G., PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim, *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 60, p. 491–496, 2007.
- GREGG, S. Adsorption of gases - tool for the study of the texture of solids. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 10, p. 153–164, 1982.
- HERRERO, M., BENITO, P., LABAJOS, F. M., RIVES, V. Stabilization of Co<sup>2+</sup> in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, p. 873–884, 2007.
- HILL, M. R., BASTOW, T. J., CELOTTO, S., HILL, A. J. Integrated Study of the Calcination Cycle from Gibbsite to Corundum. *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 2877–2883, 2007.
- ICSD, **Inorganic Crystal Structure Database**, n. 35076.
- JOHNSEN, R. E., KRUMEICH, F., NORBY, P. Structural and microstructural changes during anion exchange of CoAl layered double hydroxides: an in situ X-ray powder diffraction study. *Journal of Applied Crystallography*, v. 43, p. 434–447, 2010.
- KALUŽA L, ZDRAŽIL M, ŽILKOVÁ N, ČEJKA J. High activity of highly loaded MoS<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts supported on organised mesoporous alumina, *Catalysis Communications*, v. 3, p. 151–157, 2002.
- KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, p. 1702-1706, 1957.
- KLOPROGGE, J. T., HICKEY, L., FROST, R. L. The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study. *Materials Chemistry and Physics*, v. 89, p. 99–109, 2005.
- KOOLI, F., RIVES, V., ULIBARRIS, M. A. Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Transition Metal Cations in the Layers . 1 . Samples Containing Nickel- Aluminum Prepared by Anionic Exchange and Reconstruction. *Inorganic Chemistry*, v. 34, p. 5114–5121, 1995.

- KORANYI, T. I., VRIES, G., LUN, X. X., PAÁL, Z. Structure and catalytic properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported and unsupported Co-Mo HDS catalysts: the problem of synergy. *Catalysis Today*, v. 5, p. 185–198, 1989.
- KOVANDA, F., JIRÁTOVÁ, K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 305–316, 2011.
- KOVANDA, F., ROJKA, T., BEZDIČKA, P., JIRÁTOVÁ, K., OBALOVÁ, L., PACULTOVÁ, K., BASTL, Z., GRYGAR, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni–Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 27–36, 2009.
- KROKIDIS, X., RAYBAUD, P., GOBICHON, A.-E., REBOURS, B., EUZEN, P., TOULHOAT, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to  $\gamma$ -Alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 5121–5130, 2001.
- KWAK, J. H., HU, J., LUKASKI, A., KIM, D. H., PEDEN, C. H. F. Role of Pentacoordinated  $\text{Al}^{3+}$  Ions in the High Temperature Phase Transformation of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 9486–9492, 2008.
- LAURITSEN, J. V., NYBERG, M., NØRSKOV, J. K., CLAUSEN, B. S., TOPSØE, H., LÆGSGAARD, E., BESENBACHER, F. Hydrodesulfurization reaction pathways on  $\text{MoS}_2$  nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 94–106, 2004.
- LAURITSEN, J. V., KIBSGAARD, J., OLESEN, G. H., MOSES, P. G., HINNEMANN, B., HELVEG, S., NØRSKOV, J. K., CLAUSEN, B. S., TOPSØE, H., LÆGSGAARD, E., BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted  $\text{MoS}_2$ -based hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 220–233, 2007.
- LEVINE, I. N. **Química Cuántica**. 5ª Ed. Prentice - Hall, Madrid, 2001.
- LI, M., LI, H., JIANG, F., CHU, Y., NIE, H. Effect of surface characteristics of different alumina on metal–support interaction and hydrodesulfurization activity. *Fuel*, v. 88, p. 1281–1285. 2009.
- LIPSCH, J. M. J. G., SCHUIT, G. C. A. The CoO– $\text{MoO}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. I. Cobalt Molybdate and the Cobalt Oxide Molybdenum Oxide System. *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 163–173, 1969.
- LIPSCH, J. M. J. G., SCHUIT, G. C. A. The CoO– $\text{MoO}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. II. The Structure of the Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 174–178, 1969.
- LIU, X.-M., XUE, H.-X., LI, X., YAN, Z.-F. Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina. *Catalysis Today*, v. 158, p. 446–451, 2010.



- LIU, Z., MA, R., OSADA, M., IYI, N., EBINA, Y., TAKADA, K., SASAKI, T. Synthesis, ânion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyânion composite films and magneto-optical studies. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 4872–80, 2006.
- LOPES, C. C. Utilização de catalisadores de Pd-Pt suportados em zeólitas na hidrogenação de hidrocarbonetos. **Dissertação de Mestrado**. UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- MACKENZIE, K. J. D., MEINHOLD, R. H., SHERRIFFB, B. L., XUB, Z.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{25}\text{Mg}$  Solid-state Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence. *Journal of Materials Chemistry*, v. 3, p. 1263–1269, 1993.
- MAKOVSKY, L. E., STENCEL, J. M., BROWN, F. R., TISCHER, R. E., POLLACK, S. S. A surface spectroscopy study of Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts using ESCA, ISS, XRD, and Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis*, v. 89, p. 334–347, 1984.
- MCINTYRE, N. S., GOOK, M. G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and cooper. *Analytical Chemistry*, v. 47, p. 2208–2213, 1975.
- MEDEMA, J., VAN STAM, C., DE BEER, V. H. J., KONINGS, A. J. A., KONINGSBERGER, D. C. Raman Spectroscopic Study of Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts *Journal of Catalysis*, v. 400, p. 386–400, 1978.
- MENDES, F. M. T. **Introdução à Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)**. Synergia: FAPERJ, Rio de Janeiro, 2011.
- MIYATA, S. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clays and Clay Minerals*, v. 28, p. 50–56. 1980.
- NAGAI, M., GOTO, Y., ISHII, H. OMI, S. XPS and TPSR study of nitrated molibdena-alumina catalyst for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A*, v. 192, p. 189–1999, 2000.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- NAVA, R., MORALES, J., ALONSO, G., ORNELAS, C., PAWELEC, B., FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization. *Applied Catalysis A: General*, v. 321, p. 58–70, 2007.
- NINH, T. K. T., MASSIN, L., LAURENT, D., VRINAT, M. A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, p. 29–39, 2011.
- OLIVAS, A., SAMANO, E., FUENTES, S. Hydrogenation of cyclohexanone on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 220, p. 279–285, 2001.

- OLLIVIER, B., RETOUX, R., LACORRE, P., MASSIOT, D., FÉREY, G. Crystal structure of  $\gamma$ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study, *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, p. 1049–1056, 1997.
- PAGLIA, G., BUCKLEY, C., ROHL, A., HUNTER, B., HART, R., HANNA, J., BYRNE, L. Tetragonal structure model for boehmite-derived  $\gamma$ -alumina. *Physical Review B*, v. 68, p. 1–11, 2003.
- PANASYUK, G. P., BELAN, V. N., VOROSHILOV, I. L., SHABALIN, D. G. Aluminum hydroxide transformations during thermal and vapor heat treatments. *Inorganic Materials*, v. 44, p. 45–50, 2011.
- PAUSCH, I., LOHSE, H. H., SCHURMANN, K. S., ALLMANN, R. Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*, v. 34, p. 507–510, 1986.
- PECORARO, T. A., CHIANELLI, R. R. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, v. 67, p. 430–445, 1981.
- PERCHASKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. Springer-Verlag, New York, 2005.
- PÉREZ-BERNAL, M. E., RUANO-CASERO, R. J., BENITO, F., RIVES, V. Nickel–aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 1593–1601, 2009.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J., ABELLÓ, S., VAN DER PERS, N. M. Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 3642–3650, 2007.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. On the stability of the thermally decomposed Co–Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 1767–1775, 2001.
- PFEIFFER, H., LIMA, E., LARA, V., VALENTE, J. S. Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl-layered double hydroxide. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 26, p. 4074–4079, 2010.
- PINTO, H. P., NIEMINEN, R. M., ELLIOTT, S. D. Ab initio study of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces. *Physical Review B*, v. 70, p. 1–11, 2004.
- PRADHAN, J. K., BHATTACHARYA, I. N., DAS, S. C., DAS, R. P., PANDA, R. K. Characterisation of fine polycrystals of metastable  $\eta$ -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis. *Materials Science and Engineering: B*, v. 77, p. 185–192, 2000.
- RADHA, A. V., KAMATH, P. V. Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). *Bulletin of Materials Science*, v. 26, p. 661–666, 2003.

- RADHA, A. V., KAMATH, P. V., SHIVAKUMARA, C. Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach. *Acta crystallographica. Section B*, v. 63, p. 243–250, 2007.
- RADHAKRISHNAN, R., REED, C., OYAMA, S. T., SEMAN, M., KONDO, J. N., DOMEN, K., et al. Variability in the Structure of Supported MoO<sub>3</sub> Catalysts: Studies Using Raman and X-ray Absorption Spectroscopy with ab Initio Calculations, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 8519–8530, 2001.
- RANA, M. S., ANCHEYTA, J., RAYO, P., MAITY, S. K. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today*, v. 98, p. 151–160, 2004.
- RAYBAUD, P. Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS<sub>2</sub> Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study. *Journal of Catalysis*, v. 190, p. 128–143, 2000.
- REDDY, M. K. R., XU, Z. P., LU, G. Q. M., COSTA, J. C. D. Layered Double Hydroxides for CO<sub>2</sub> Capture: Structure Evolution and Regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 7504–7509, 2006.
- REINHOUDT, H., BOONS, C. H., VAN LANGEVELD, A., VAN VEEN, J. A., SIE, S., MOULIJN, J. On the difference between gas- and liquid-phase hydrotreating test reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 207, p. 25–36, 2001.
- RIBET, S., TICHIT, D., COQ, B., DUCOURANT, B., MORATO, F. Synthesis and Activation of Co–Mg–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 142, p. 382–392, 1999.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65–71, 1969.
- RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, v. 75, p. 19–25, 2002.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, 2ª Ed. UNESP, Araraquara, 2008.
- SALMERON, M., SOMORJAI, G. A., WOLD, A., CHIANELI, R., LIANG, K. S. The adsorption and binding of thiophene, butene and H<sub>2</sub>S on the basal plane of MoS<sub>2</sub> single crystals. *Chemical Physics Letters*, v. 90, p. 105–107, 1982.
- SANTOS, C. O. P. **Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen**. UNESP, Araraquara, 2009.
- SANTOS, P. S., SANTOS, H. S., TOLEDO, S. P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research*, v. 3, p. 104–114, 2000.

- SCHERER, R. P., MALVESTI, A. L., PERGHER, S. B. C., SOUZA, W. F. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. *Química Nova*, v. 32, p. 34–37, 2009.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
- SILVA, A. L. B. **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.
- SILVA, C. L. T., ZOTIN, J. L., CAMORIM, V. L. L., FARO, A. C., ROCCO, M. L. M. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. *Química Nova*, v. 21, p. 157–163, 1998.
- SING, K. S. W., EVERETT, T. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603–619, 1985.
- SOHLBERG, K., PENNYCOOK, S. J., PANTELIDES, S. T. Hydrogen and the Structure of the Transition Aluminas. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, p. 7493–7499, 1999.
- SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, v. 86, p. 211–263, 2003.
- STANISLAUS, A., MARAFI, A., RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, v. 153, p. 1–68, 2010.
- SUN, M., NELSON, A. E., ADJAYE, J. Examination of spinel and nonspinel structural models for gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by DFT and rietveld refinement simulations. *The Journal of Physical Chemistry. B*, v. 110, p. 2310–2317, 2006.
- TICHIT, D., RIBET, S., COQ, B. Characterization of Calcined and Reduced Multi-Component Co Ni Mg Al-Layered Double Hydroxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*. p. 539–546, 2001.
- TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., CANDIA, C., WIVEL, C., MØRUP, S. In Situ Mossbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase. *Journal of Catalysis*, v. 68, p. 433-452, 1981.
- TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, v. 25, p. 273–293, 1986.
- TOPSØE, H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 322, p. 3–8, 2007.

- TREJO, F., RANA, M., ANCHEYTA, J. CoMo/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts. *Catalysis Today*, v. 130, p. 327–336, 2008.
- ULIBARRI, M. A., FERNÁNDEZ, J. M., LABAJOS, F. M., RIVES, V. Ânionic clays with variable valence cations: Synthesis and characterization of [Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>.nH<sub>2</sub>O. *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 626–630, 1991.
- VAKROS, J., PAPADOPOULOU, C., VOYIATZIS, G. A., LYCOURGHOTIS, A., KORDULIS, C. Modificação of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurisation activity of the CoMo/ $\gamma$ -alumina catalysts. *Catalysis Today*, v. 127, p. 85–91. 2007.
- VALVERDE JÚNIOR, I. M., PAULINO, J. F., AFONSO, J. C. Rota hidrometalúrgica de recuperação de molibdênio, cobalto, níquel, alumínio de catalisadores gastos de hidrotratamento em meio ácido. *Química Nova*, v. 31, p. 680–687, 2008.
- VELU, S., SUZUKI, K., OSAKI, T., OHASHI, F., TOMURA, S. Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides. *Materials Research Bulletin*, v. 34, p. 1707–1717, 2000.
- VILLARROEL, M., BAEZA, P., ESCALONA, N., OJEDA, J., DELMON, B., e GILLAMBÍAS, F. J. M<sub>D</sub>//Mo and M<sub>D</sub>//W [M<sub>D</sub> = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn] promotion via spillover hydrogen in hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, v. 345, p. 152–157, 2008.
- VOGEL, R. F., MARCELIN, G., KEHL, W. L. The preparation of controlled pore alumina. *Applied Catalysis*, v. 12, p. 237–248, 1984.
- WANG, J. A., BOKHIMI, X., MORALES, A., NOVARO, O., LÓPEZ, T., GÓMEZ, R. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol–Gel Alumina Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 299–303, 1999.
- WEISER, H. B., MILLIGAN, W. O. X-Ray Studies on the Hydrous Oxides . I . Alumina, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 36, p. 3010–3029, 1932.
- WOOLFSON, M. M. **An Introduction to X-ray Crystallography**. 2<sup>a</sup> Ed. Cambridge University Press, 1997.
- WYPYCH, F., Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. *Química Nova*, v. 25, p. 83–88, 2002.
- ZDRAŽIL, M. MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, v. 86, p. 151–171, 2003.
- ZHAO, R., YIN, C., ZHAO, H., LIU, C. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Processing Technology*, v. 81, p. 201–209, 2003.

ZHOU, R. S., SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas. *Acta Crystallographica: Section B*, v. 47, p. 617–630, 1991.

ZINGG, D. S., MAKOVSKY, L. E., TISCHER, R. E., BROWN, F. R., HERCULEST, D. M. A Surface Spectroscopic Study of Molybdenum-Alumina Catalysts Using X-ray Photoelectron, Ion-Scattering, and Raman Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 84, p. 2898-2906, 1980.

**ANEXOS**

## A1 – Quadro de identificação das amostras

Catalisadores com 20 % de MoO<sub>3</sub> e 3 % de CoO.

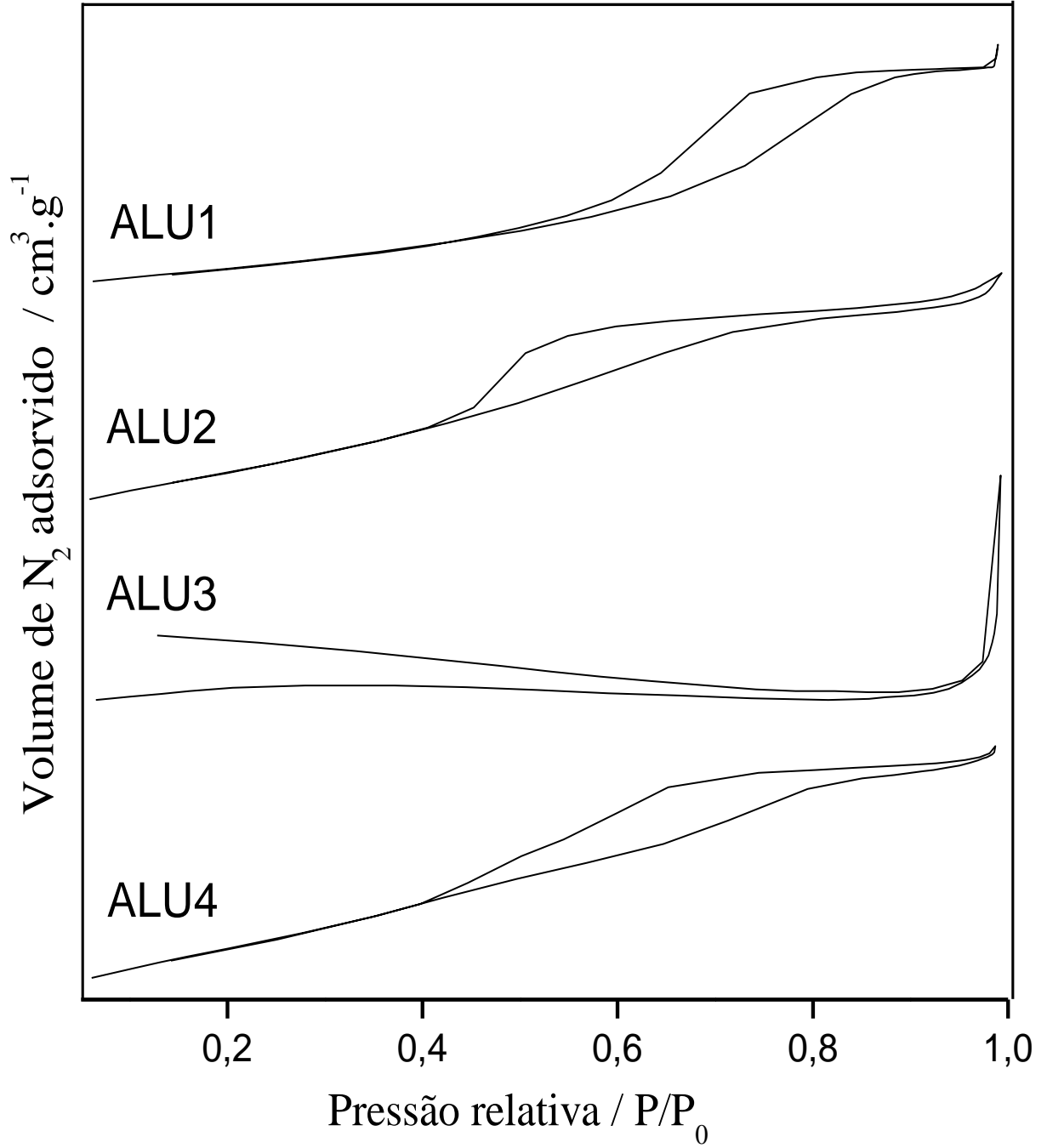
Nome do Precursor	Método de preparo	Material formado	Nome do suporte após calcinação a 500 °C	Nome do catalisador
ALU1	Amostra comercial	AlO(OH)	ALU1c	CoMo/ALU1c
ALU2	Hidrotérmica	AlO(OH) + Al(OH) <sub>3</sub>	ALU2c	CoMo/ALU2c
ALU3	Hidrólise de ureia	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>7</sub>	ALU3c	CoMo/ALU3c
ALU4	Agitação	Al(OH) <sub>3</sub>	ALU4c	CoMo/ALU4c
HTC1	Coprecipitação	[Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	-	-
MgAl	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>3,40</sub> Al <sub>2,40</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	MgAlc	CoMo/MgAlc
Co1	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>3,84</sub> Co <sub>0,04</sub> Al <sub>2,38</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1,45</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co1c	CoMo/Co1c
Co3	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>3,06</sub> Co <sub>0,14</sub> Al <sub>2,46</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>0,9</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co3c	CoMo/Co3c
Co5	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>2,94</sub> Co <sub>0,25</sub> Al <sub>2,58</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1,06</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co5c	CoMo/Co5c
Co25	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>1,55</sub> Co <sub>1,24</sub> Al <sub>2,82</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	Co25c	CoMo/Co25c
Co50	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>0,93</sub> Co <sub>2,35</sub> Al <sub>2,36</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>0,82</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co50c	CoMo/Co50c
CoAl	Hidrólise de ureia	[Co <sub>3,98</sub> Al <sub>2,11</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1,15</sub> ·3H <sub>2</sub> O	CoAlc	CoMo/CoAlc
NiCo1	Hidrólise de ureia	[Ni <sub>3,96</sub> Co <sub>0,04</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	NiCo1c	CoMo/NiCo1c
NiCo3	Hidrólise de ureia	[Ni <sub>3,88</sub> Co <sub>0,12</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	NiCo3c	CoMo/NiCo3c
NiCo5	Hidrólise de ureia	[Ni <sub>3,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	NiCo5c	CoMo/NiCo5c
NiCo25	Hidrólise de ureia	[Ni <sub>3</sub> CoAl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	NiCo25c	CoMo/NiCo25c
NiCo	Hidrólise de ureia	[Ni <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	NiCoc	CoMo/NiCoc
MNC	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>2</sub> NiCoAl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	MNCc	CoMo/MNCc

Catalisadores com 10 % de MoO<sub>3</sub> e 3 % de CoO.

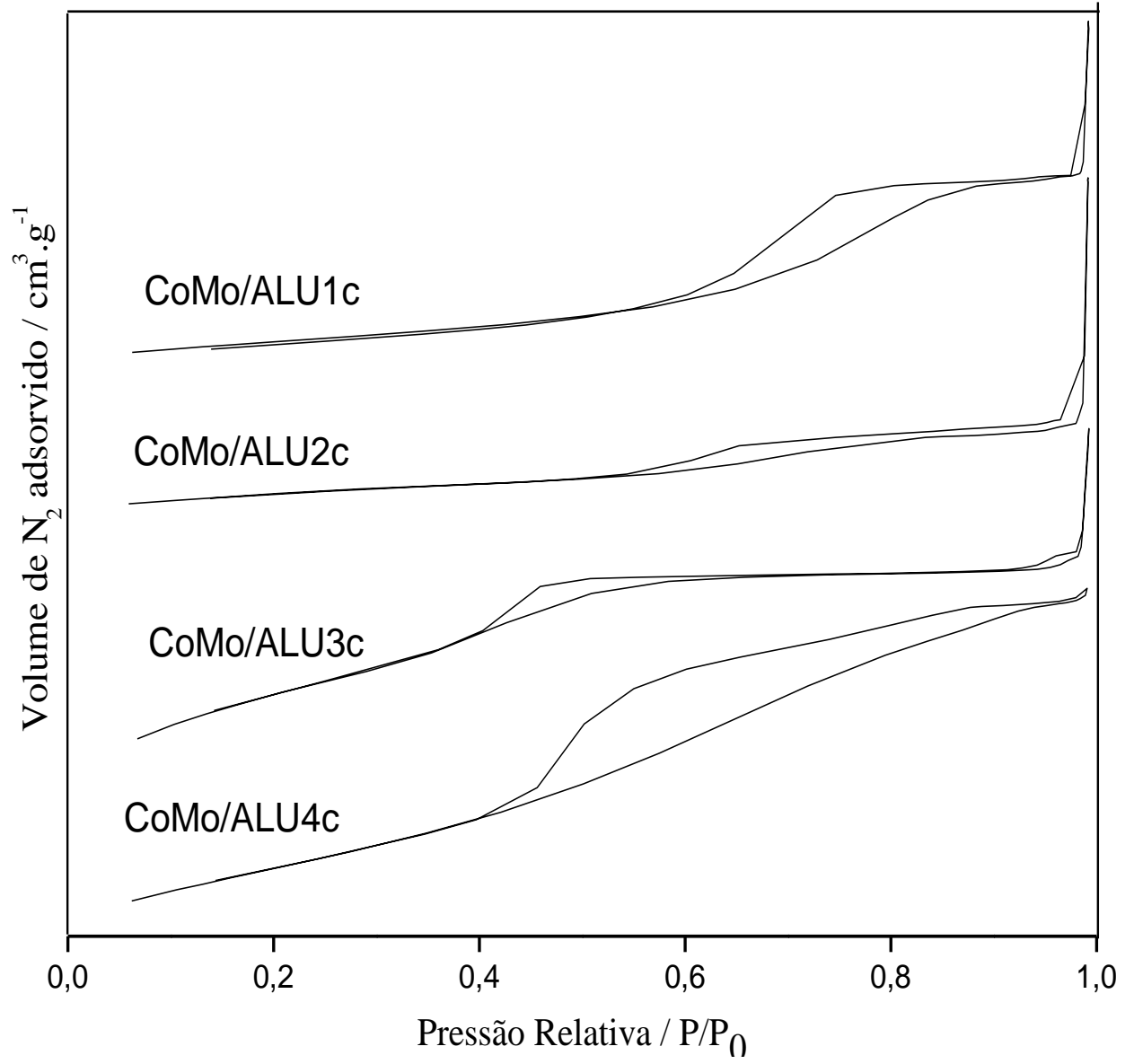
Nome do Precursor	Método de preparo	Material formado	Nome do suporte após calcinação a 500 °C	Nome do catalisador
ALU1	Amostra comercial	AlO(OH)	ALU1c	CM/ALU1c
MgAl	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>3,40</sub> Al <sub>2,40</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	MgAlc	CM/MgAlc
Co50	Hidrólise de ureia	[Mg <sub>0,93</sub> Co <sub>2,35</sub> Al <sub>2,36</sub> (OH) <sub>12</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>0,82</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Co50c	CM/Co50c



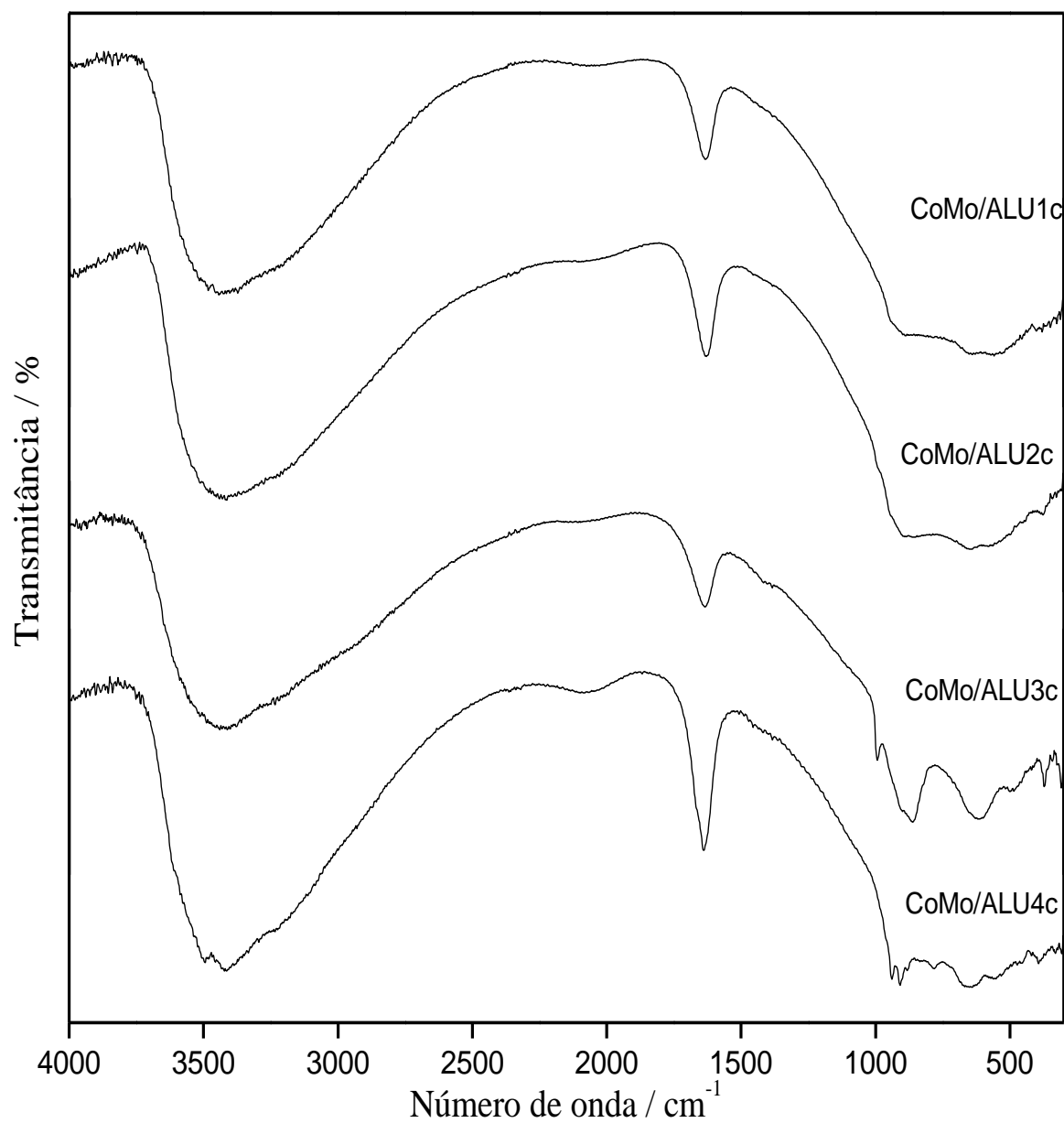
A2 – Isotermas para os precursores de aluminas.



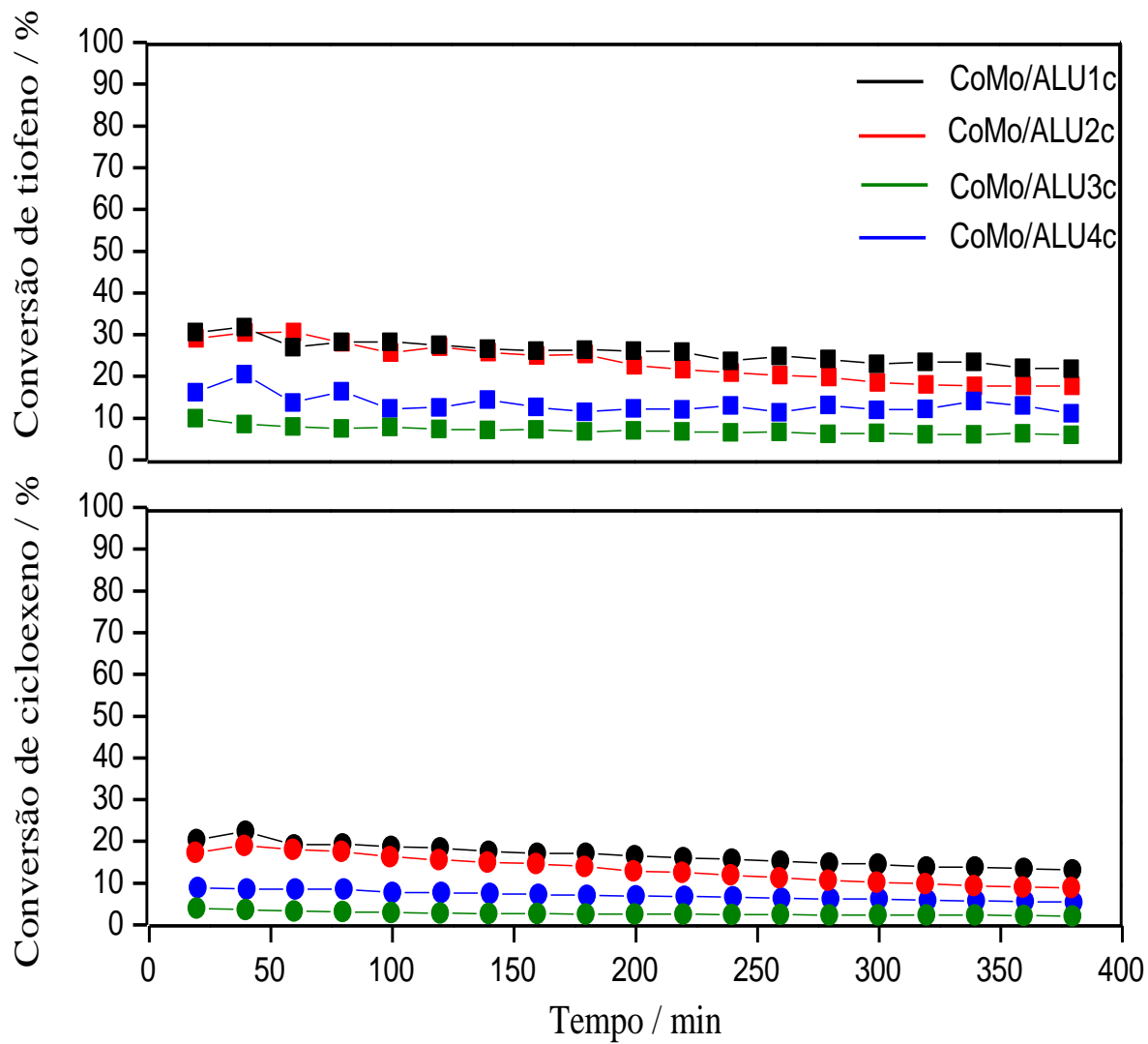
**A3 – Isotermas para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.**



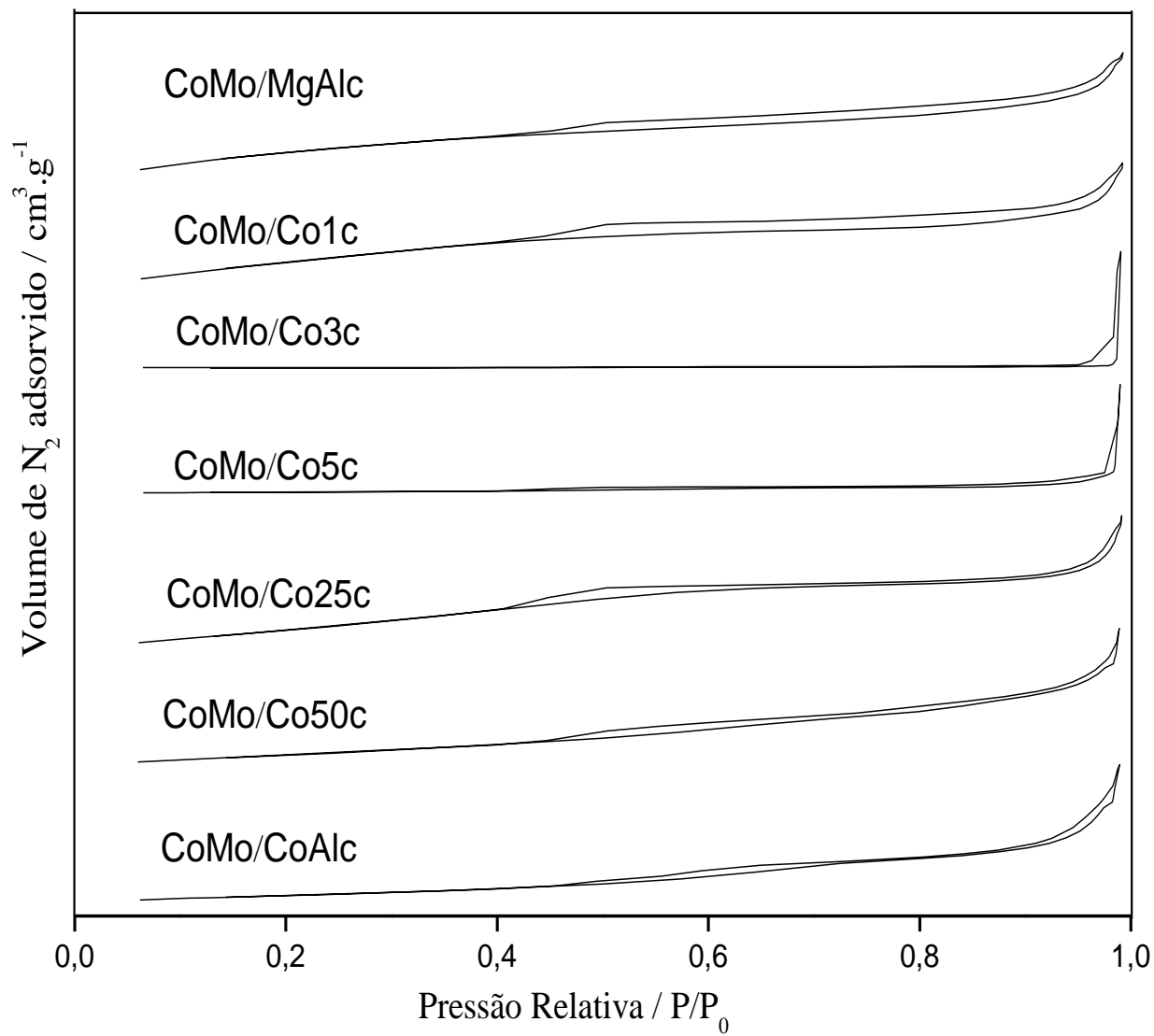
A4 – Espectros IV para os catalisadores da série CoMo/alumina



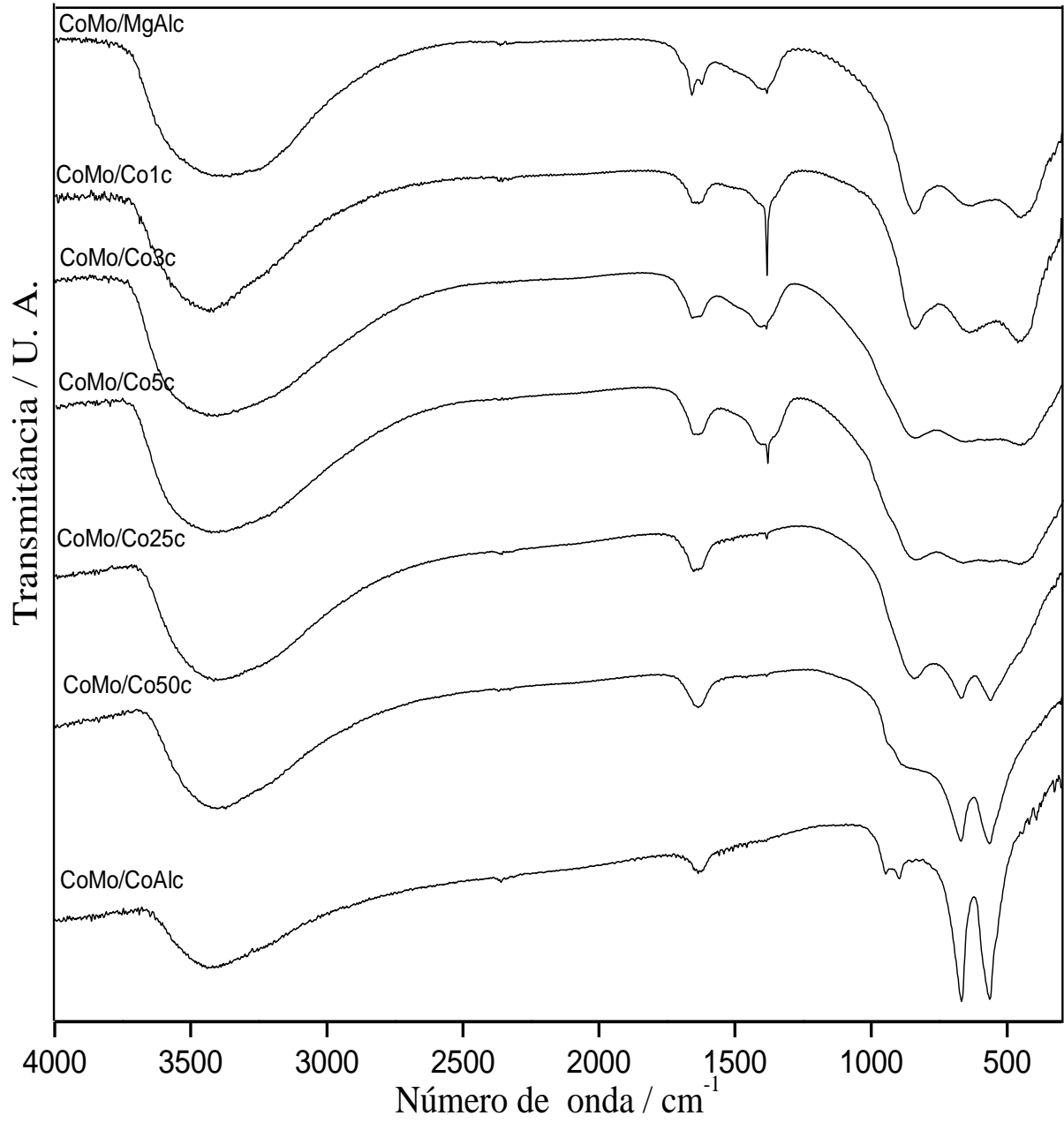
**A5 – Curvas de conversão de tiofeno e de cicloexeno para os catalisadores do tipo CoMo/alumina.**



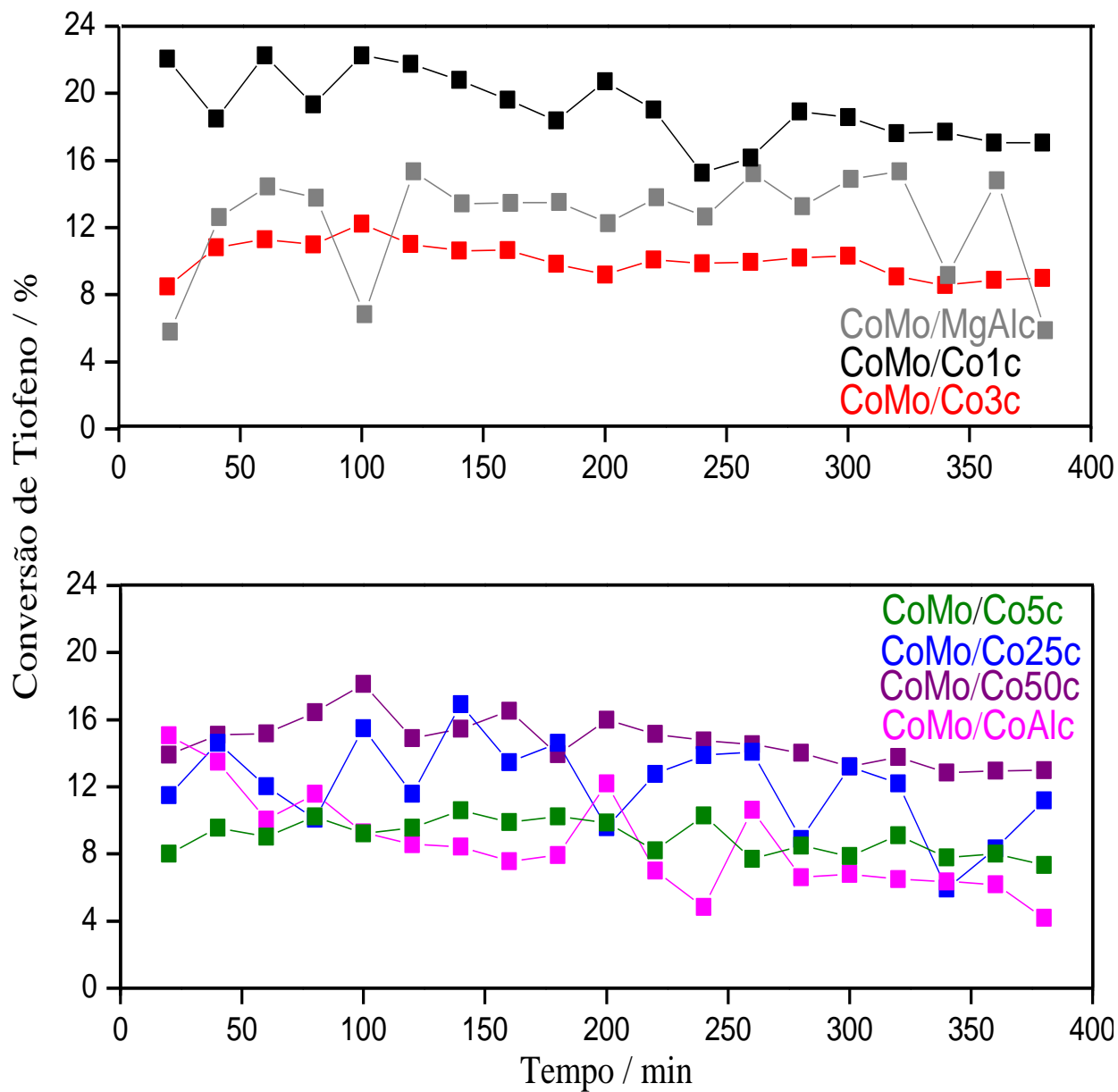
A6 – Isotermas para os catalisadores da série Mg-Co-Al.

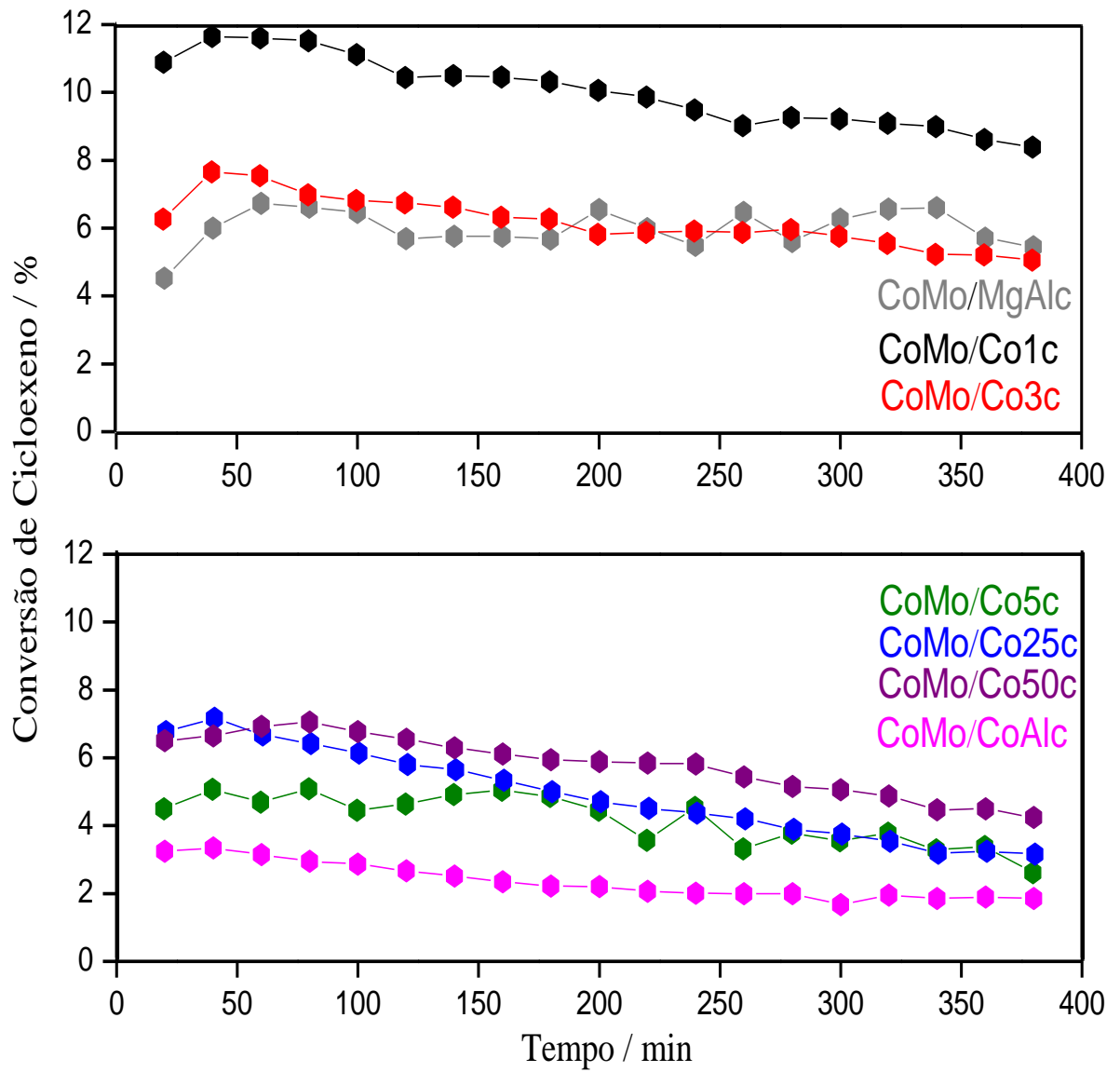


A7 – Espectros IV para os catalisadores da série Mg-Co-Al.



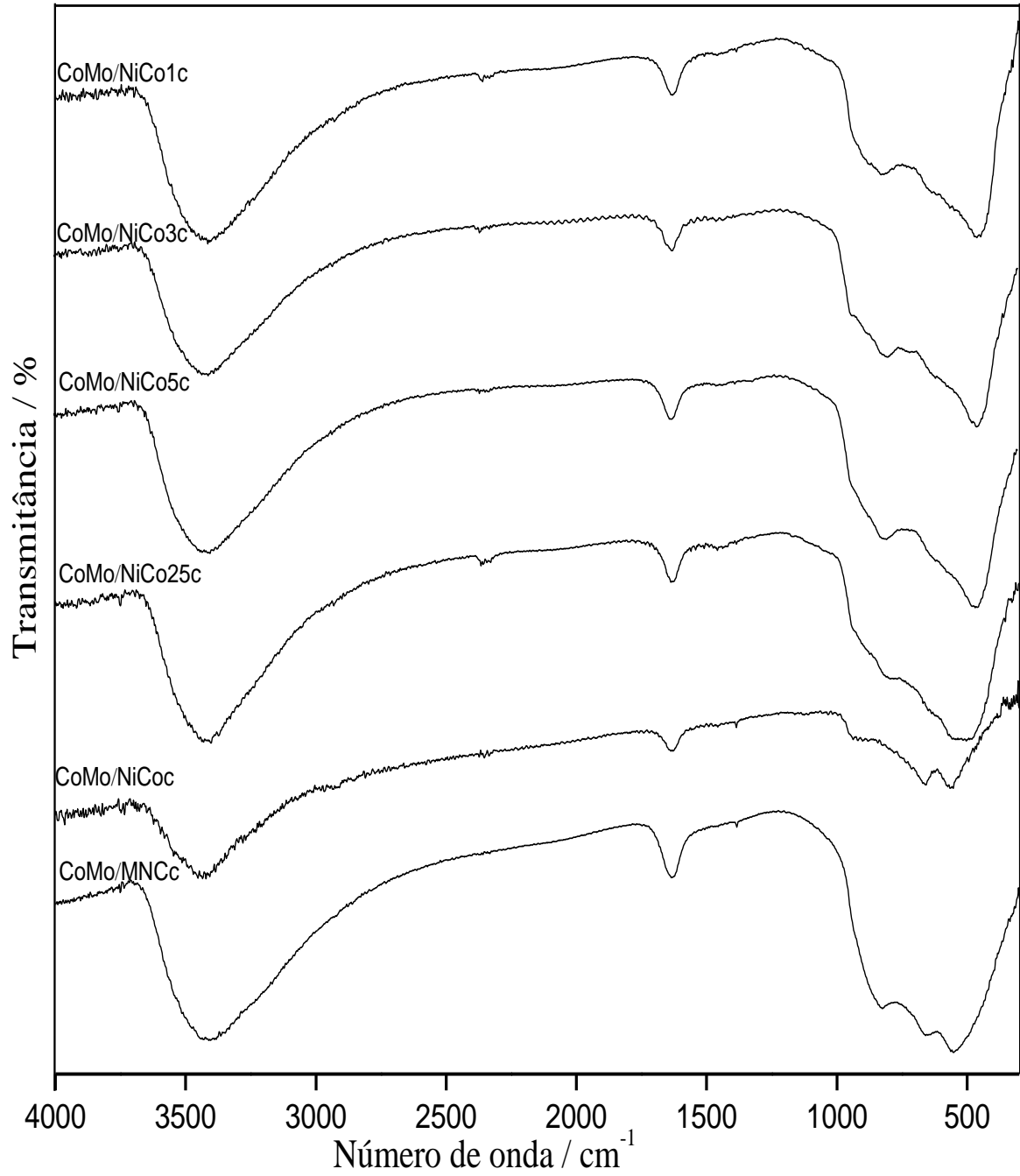
**A8 – Curvas de conversão de tiofeno e de cicloexeno para os catalisadores da série Mg-Co-Al.**



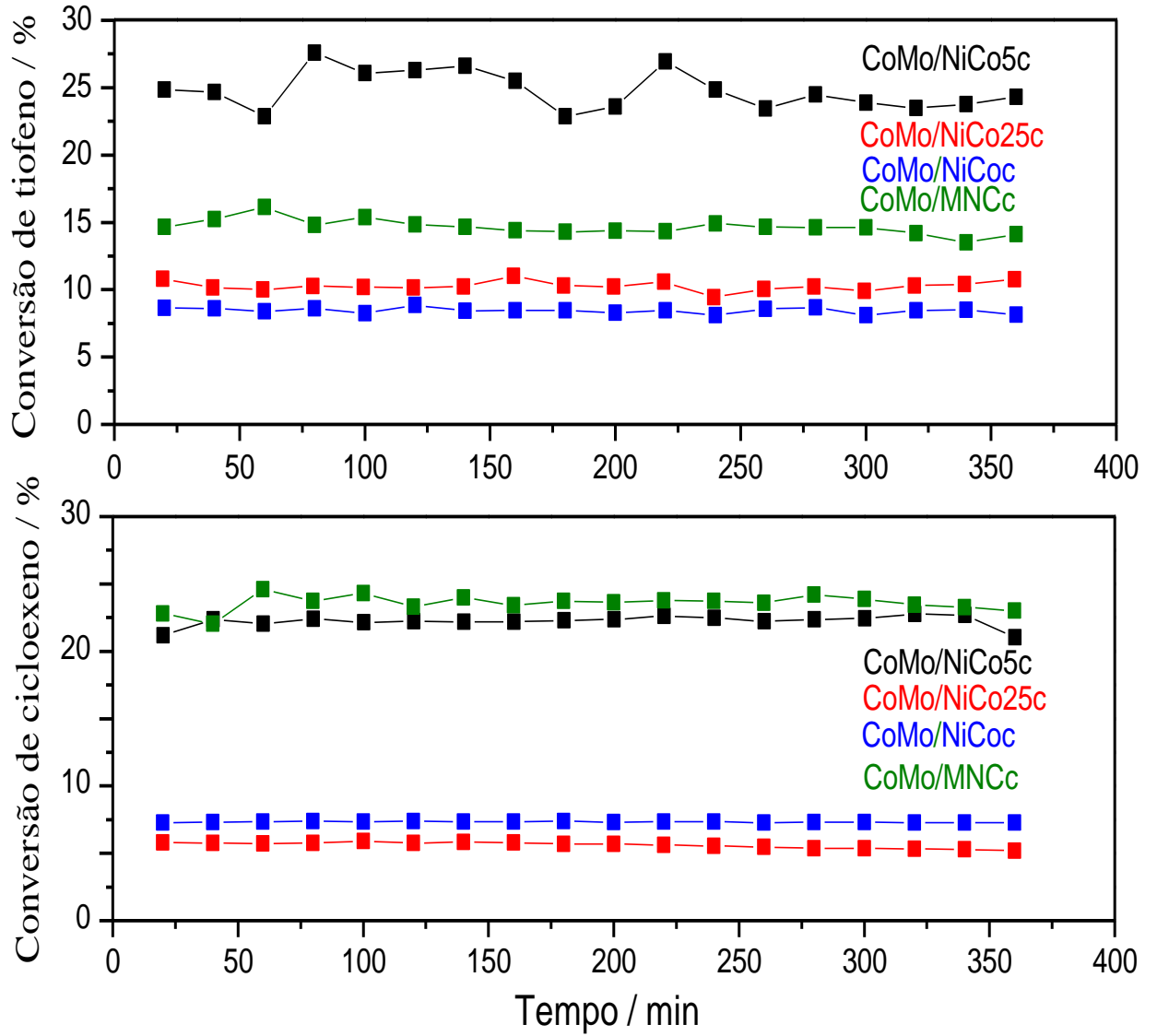




**A9 – Espectros IV para os catalisadores da série Ni-Co-Al**



A10 – Curvas de conversão de tiofeno e de cicloexeno para os catalisadores da série Ni-Co-Al





## Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An $^{27}\text{Al}$ MAS NMR and X-ray powder diffraction studies



L.H. Chagas<sup>a</sup>, G.S.G. De Carvalho<sup>a</sup>, R.A.S. San Gil<sup>b</sup>, S.S.X. Chiaro<sup>c</sup>, A.A. Leitão<sup>a</sup>, R. Diniz<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 21949-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>c</sup> PETROBRAS-CENPES, 21941-915 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 June 2013

Received in revised form 9 August 2013

Accepted 30 August 2013

Available online 8 September 2013

#### Keywords:

A. Oxides

B. Chemical synthesis

C. X-ray diffraction

D. Nuclear magnetic resonance (NMR)

D. Catalytic properties

### ABSTRACT

A commercial sample of Boehmite was used as precursor of alumina polymorphs. For comparison, three other precursors were synthesized from different methods. Particularly, the use of excess of urea promoted a very crystalline form of basic aluminum carbonate. The characteristics of the four precursors were investigated by thermal, vibrational and X-ray powder diffraction (XRD) analysis. Additionally, the nuclear magnetic resonance, with magic angle spinning ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR), was used to verify the coordination of aluminum cations. Each precursor was calcined at various temperatures generating alumina polymorphs, which were structurally analyzed by XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Due to interest in catalysis supports, special attention was given to the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase, which in addition to structural investigation was subjected to textural analysis. The results showed that, from different synthesis procedures and common route of calcination, one can obtain materials with the same composition but with different structural and textural properties, which in turn can significantly influence the performance of a supported catalyst.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Aluminum oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , traditionally referred to as alumina, is a very important industrial material which has many technological applications. These applications range from electronics, optics and mechanical engineering to biomedical materials [1–3]. The several  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorphs ( $\beta$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$  and  $\alpha$ ) are known as transition aluminas and are traditionally obtained from calcination of their precursors (usually hydroxides or oxyhydroxides) [4]. The most common used precursors in the synthesis of various alumina phases are Gibbsite [ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ], Bayerite [ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ], and Boehmite [ $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ]. The type of precursor and the calcination conditions used determine the characteristics of the obtained polymorph [5].

Among the many polymorphs of alumina, the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , or corundum, is the most thermodynamically stable. This crystalline phase is obtained after calcination of hydroxide or oxyhydroxides above 1200 °C, which can vary according to the precursor. However, great attention is given to the study of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase due to its use in catalysis. Particularly, in the petroleum and petrochemical industries  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is used as a catalyst or catalyst

support [6,7]. In the hydrotreating processes (HDT), the use of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  has advantages due to the low cost, easy control of their textural properties and good mechanical and thermal resistance [8]. Nevertheless, due to its low crystallinity and the consequent difficulty in characterization, many theoretical and experimental works have addressed this issue for decades [9–16].

The traditional model used to explain the structure of the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is based on a defective cubic spinel with cation vacancies [17]. In this spinel lattice, type  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , A and B are cations which occupy tetrahedral and octahedral sites, respectively. In order to fit the exact stoichiometric formula of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vacancies are required at the cationic sites. Nevertheless, a theoretical study suggests that the local symmetry in this system can be best described as monoclinic with  $C2/m$  space group [18]. Furthermore, another theoretical simulation describes the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  structure as tetragonal with  $I4_1/amd$  space group and cation vacancies [1]. In the most recent theoretical study, spinel and nonspinel models were compared and thermodynamic stabilities, electronic and vibrational properties were investigated [19]. By ab initio calculations, the authors conclude that the spinel model is more stable.

The purpose of the present study is to investigate the formation of transition aluminas from the thermal decomposition of different precursors. For this,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR was used in conjunction with X-ray powder diffraction. Due to the great interest in catalyst supports, special attention is given to the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase.

\* Corresponding author. Tel.: +55 32 2102 3310.

E-mail address: [renata.diniz@ufjf.edu.br](mailto:renata.diniz@ufjf.edu.br) (R. Diniz).

## 2. Experimental

### 2.1. Materials preparation

A sample of commercial Boehmite was provided by Petrobras-Cenpes and used as a precursor of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Another three precursors (a Boehmite, a basic aluminum carbonate and a Bayerite), were obtained using three different methods. Firstly, a Boehmite sample was prepared under hydrothermal conditions. A solution (250 mL,  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) was prepared by dissolving  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in distilled water and added to  $\text{NH}_4\text{OH}$  (150 mL, 30 vol.%). The white precipitated was placed in the autoclave vessel and heated at  $95^\circ\text{C}$  for 22 h under autogenous pressure. Thereafter, the solid was filtered and washed thoroughly several times with distilled water until neutral pH. Thus, the washed solid was dried at  $120^\circ\text{C}$  in air for 16 h.

Secondly, a basic aluminum carbonate was obtained from the moisture of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution (250 mL,  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) and urea aqueous solution (100 mL,  $3 \text{ mol L}^{-1}$ ). The solution was placed in the autoclave vessel and heated at  $120^\circ\text{C}$  for 24 h under autogenous pressure. The resulting solid was exhaustively washed with distilled water and dried at  $120^\circ\text{C}$  in air for 16 h.

Thirdly, the Bayerite sample was prepared from the addition ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution (450 mL,  $0.8 \text{ mol L}^{-1}$ ) to 300 mL of  $\text{NaOH}$  aqueous solution ( $4.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) under continuous stirring. A white precipitated was obtained and the stirring was maintained for 24 h. The solid obtained was washed with distilled water and dried at  $120^\circ\text{C}$  in air for 18 h.

A fraction of each material was separated into ten portions and each portion was subjected to different calcination temperature, between  $200^\circ\text{C}$  and  $1200^\circ\text{C}$ . All the materials were heated to  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  and were kept for 2 h at the desired temperature. After cooling, the materials were readily analyzed by powder X-ray diffraction (XRD) and nuclear magnetic resonance (NMR).

### 2.2. Materials characterization

The precursors were analyzed by thermogravimetric measurements (TGA/DTA) on Shimadzu TG-60 equipment, using 1.0 mg packed in platinum crucible and a dynamic nitrogen atmosphere (flow rate =  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Moreover, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra were recorded on a BOMEN MB-102 spectrometer using pressed KBr pellets to verify the vibrational modes present in the precursors.

All prepared samples (precursors and calcined) were analyzed at room temperature by X-ray powder diffraction experiments on a Bruker D8 Advance instrument ( $\text{Cu K}\alpha$  radiation,  $1.5406 \text{ \AA}$ ). The diffraction intensities were measured in  $2\theta$  range with step of  $0.02^\circ$  for 1 s per point.

The NMR measurements were made with a Bruker DRX 300 spectrometer in a nominal field of 7.05 T at the Larmor frequency of 78 MHz. The  $^{27}\text{Al}$  spectra were observed using a magic angle spinning (MAS) probe. For this rotors of 4 mm were used and a rotation frequency of approximately 10 kHz using as reference a solid sample of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $^{27}\text{Al}$ ,  $d = 0.0 \text{ ppm}$ ).

Surface area, pore volume and pore distribution were determined by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption in a Micromeritics Tristar 3000 using the BET equation for surface area and BJH for pore distribution calculations. Prior to the measurements, samples were dried at  $250^\circ\text{C}$  for 2 h and then degassed at  $300^\circ\text{C}$  under vacuum for 2 h, in order to remove physisorbed water.

## 3. Results and discussion

Results of TG and DTA experiments are shown in Fig. 1. For the commercial Boehmite, the first weight loss occurs between 30 and

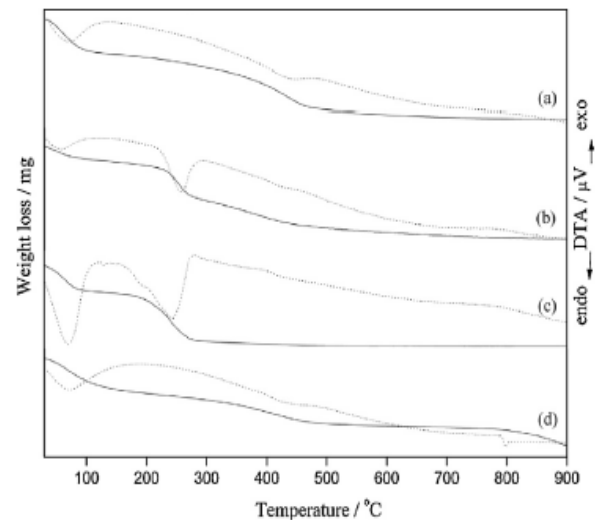


Fig. 1. TG (solid line) and DTA (dotted line) of the precursors: (a) commercial Boehmite, (b) synthesized Boehmite, (c) basic aluminum carbonate and (d) Bayerite.

$250^\circ\text{C}$ . In this step the loss of 11.6% of the initial mass is attributed to water molecules adsorbed in the crystalline lattice. The second step (about 15% of weight loss), between 250 and  $500^\circ\text{C}$ , is related to the condensation of hydroxyl groups leading to aluminum oxide. The DTA profile is typical of Boehmite compounds [20]. Two endothermic peaks, which appear around  $61$  and  $440^\circ\text{C}$ , are assigned to the dehydration and transition from Boehmite to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectively [21]. A similar behavior is observed in the thermal analysis of synthesized Boehmite. However, the endothermic events in DTA profile occur at temperatures lower ( $58$  and  $257^\circ\text{C}$ ) than those of commercial sample. The temperature of phase transition is directly proportional to the grain size of the precursor. Thus, the DTA profiles indicate that synthesized Boehmite has lower crystallinity than the commercial sample [21].

The overall weight loss for the obtained Bayerite sample was 33%. This result is in reasonable agreement with the expected value for the transition from  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (which is 34.6%) and this thermal behavior is characteristic of similar compounds [22]. In the case of basic aluminum carbonate sample were observed two well-defined weight loss levels in the TG. The first one (about 28%), between  $30$  and  $170^\circ\text{C}$ , is attributed to dehydration accompanied by loss of ammonium gas. In the second stage the loss of approximately 56% of initial mass below  $480^\circ\text{C}$  is related to dehydroxylation and decarbonation. The DTA profile corroborate these results exhibiting two strong endothermic peaks, centered at  $70$  and  $240^\circ\text{C}$ , accompanied by two shoulders at  $128$  and  $195^\circ\text{C}$ , respectively. These behaviors suggest the presence of two associated events in each reported peak. In all cases, above  $520^\circ\text{C}$ , although the samples did not have any weight loss step, the profiles have continued decreasing. This situation is caused by the gradual loss of the hydroxyl groups in the crystalline structure of transitional aluminas [4].

The infrared spectra of all the precursors are shown in Fig. 2. All spectra display a broad profile due to the water molecules present in the crystalline lattice. Vibrational modes related to hydroxyl groups are observed at  $3300$ ,  $3090$  and  $1639 \text{ cm}^{-1}$ . Moreover, the  $\nu_{\text{Al-O}}$  modes appear as part of a broad and intense band between  $900$  and  $400 \text{ cm}^{-1}$  [23]. The infrared spectrum of the basic aluminum carbonate differs from the others by the bands related to ammonium and carbonate vibrations. The region from  $3000$  to  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , where  $\nu_1$  and  $\nu_3$  modes of ammonium are typically observed, is extended due to the presence of numerous hydroxyl

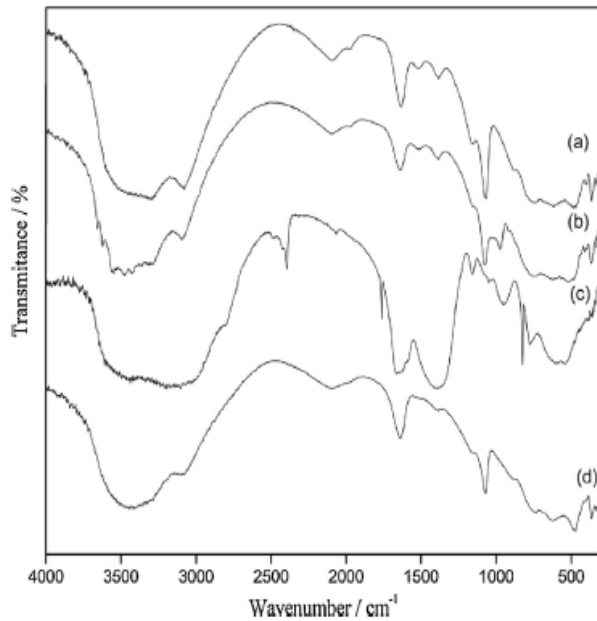


Fig. 2. Infrared spectra of the precursors: (a) commercial Boehmite, (b) synthesized Boehmite, (c) basic aluminum carbonate and (d) Bayerite.

groups in the crystal lattice. However, the bending mode assigned to tetrahedrally distorted ammonium can be observed at  $2395\text{ cm}^{-1}$ . Furthermore, a narrow band characteristic of  $\nu_6$  and out of plane bending mode is observed at  $1763\text{ cm}^{-1}$ . The strong band observed at ca.  $1380\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to anti-symmetric stretching mode of the carbonate species. At a low wavenumber region, the band around  $770\text{--}790\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the out of plane bending mode of the carbonate [24].

XRD patterns of all precursors and their calcined derivatives are shown in Figs. 3–5. The commercial Boehmite sample exhibit a typical profile which has an orthorhombic unit cell with space group  $Cmcm$  [25] (Fig. 3). On the other hand, the synthesized one

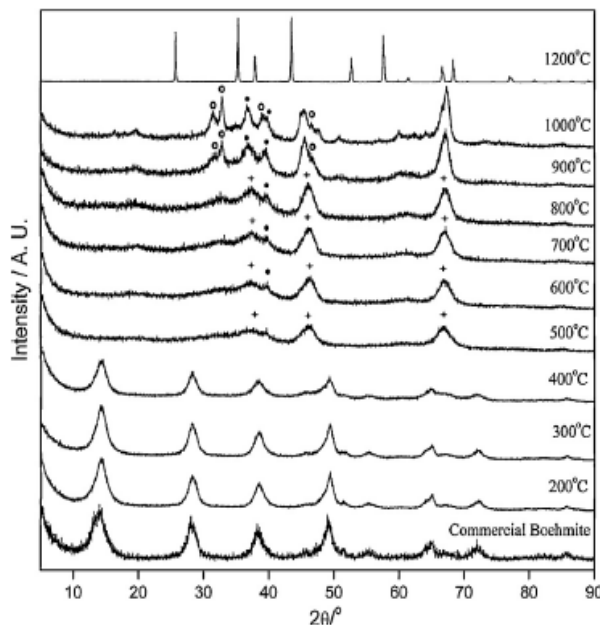


Fig. 3. X-ray powder diffraction of commercial Boehmite and its heated products (crosses =  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , black circles =  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and open circles =  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

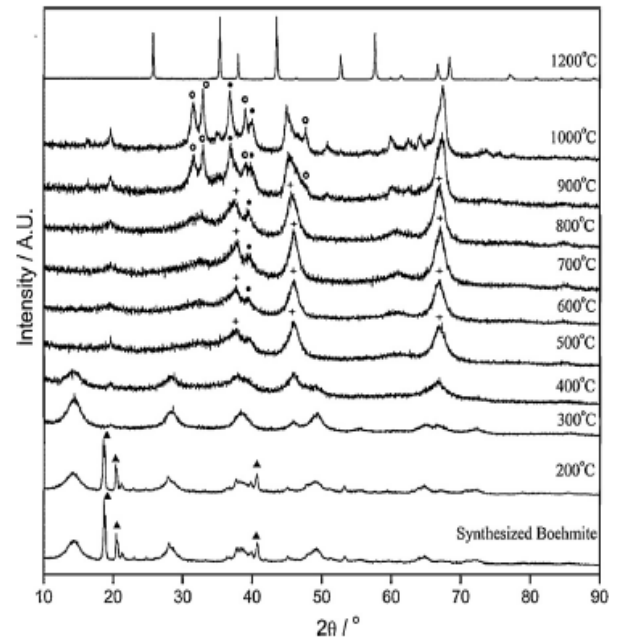


Fig. 4. X-ray powder diffraction of synthesized Boehmite and its heated products (crosses =  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , black circles =  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , open circles =  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and triangles = Bayerite).

shows two crystalline phases: Boehmite and Bayerite, with space group  $Cmcm$  and  $P2_1/a$ , respectively (Fig. 4). This second phase is characterized by intense and narrow peaks at  $18, 20$  and  $40^\circ$  at  $2\theta$  ( $\text{Cu K}\alpha = 1.5406\text{ \AA}$ ). The other peaks related to Bayerite are covered by the peaks of Boehmite phase. According to the literature, the main peaks in the XRD pattern of Bayerite are found in about  $18, 20, 27, 31, 40, 45, 53$  and  $56^\circ$  at  $2\theta$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ) [5]. In the present work, this profile is observed for the synthesized Bayerite (Fig. 6).

Obtaining aluminas via oxyhydroxides (such as Boehmite) or via hydroxides (such as Bayerite) is very common. However, when urea is used as precipitant for aluminum ions, under certain conditions, a different crystalline phase is formed. Its XRD pattern

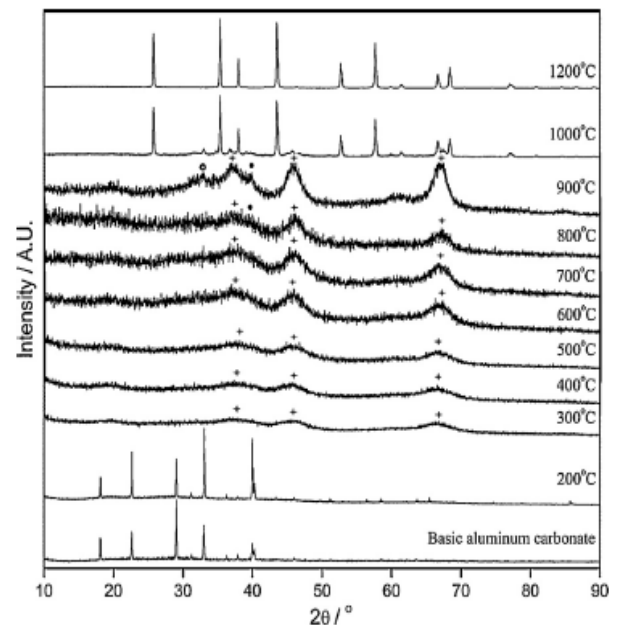


Fig. 5. X-ray powder diffraction of basic aluminum carbonate and its heated products (crosses =  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , black circles =  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and open circles =  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

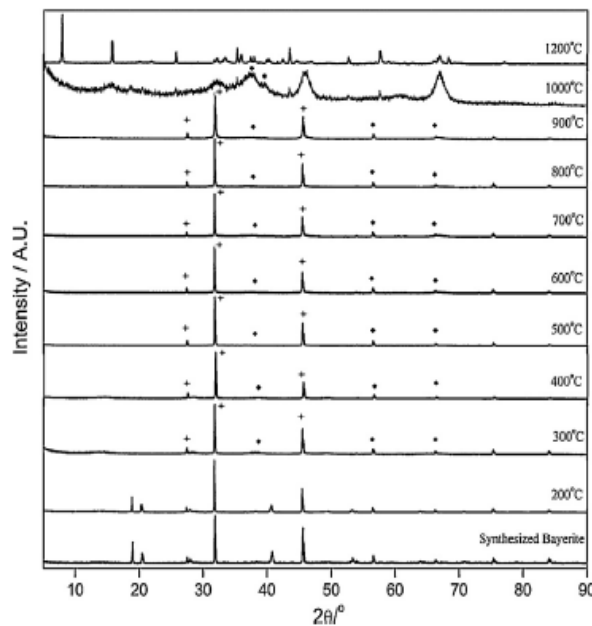


Fig. 6. X-ray powder diffraction of synthesized Bayerite and its heated products (crosses =  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , black circles =  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and diamonds =  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

corresponds to well crystallized ammonium aluminum carbonate hydroxy hydrate or basic aluminum carbonate, which according to chemical analysis has the formula  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [26] (Fig. 5). Commonly, when the precursor of alumina is obtained

from the combustion of ammonium bicarbonate the reaction product has low crystallinity [27]. Nevertheless, when the combustion is performed from an excess of urea the precipitate formed consists of a highly crystalline material.

The XRD data show that when the commercial Boehmite was heated up to  $400^\circ\text{C}$  the profile remained unchanged. This fact indicates that there was only a dehydration process, which affects the crystallinity of the material. The synthesized Boehmite shows a similar profile, however the existing second phase can be observed at  $200^\circ\text{C}$ . The XRD results confirm the DTA analyses indicating that synthesized Boehmite has lower crystallinity than the commercial. For the basic aluminum carbonate, the decomposition occurs at lower temperature due to the dehydration and departure of ammonium ions. This causes a breakdown in the structure of the material leading to the formation of poorly crystallized  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $300^\circ\text{C}$ .

The calcination of precursors at  $500^\circ\text{C}$  leads to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase, which is frequently used as catalyst or support of catalyst in various industrial processes. From XRD experiments it was observed that the calcined at  $500^\circ\text{C}$  derived from commercial and synthesized Boehmite, and basic aluminum carbonate have similar patterns, which were characterized as  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with spinel-type structure and monoclinic ( $C2/m$ ) local symmetry [18]. Despite the low crystallinity, especially in the sample derived from basic aluminum carbonate, this crystalline phase could be identified through the peaks around  $36$ ,  $46$  and  $66^\circ$  at  $2\theta$  range ( $\text{Cu K}\alpha$ ). For the sample derived from Bayerite, the peaks at  $27$ ,  $31$  and  $45^\circ$  are related to tetragonal crystal system ( $I4_1/amd$ ). The literature reports this  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal phase as being derived from a spinel

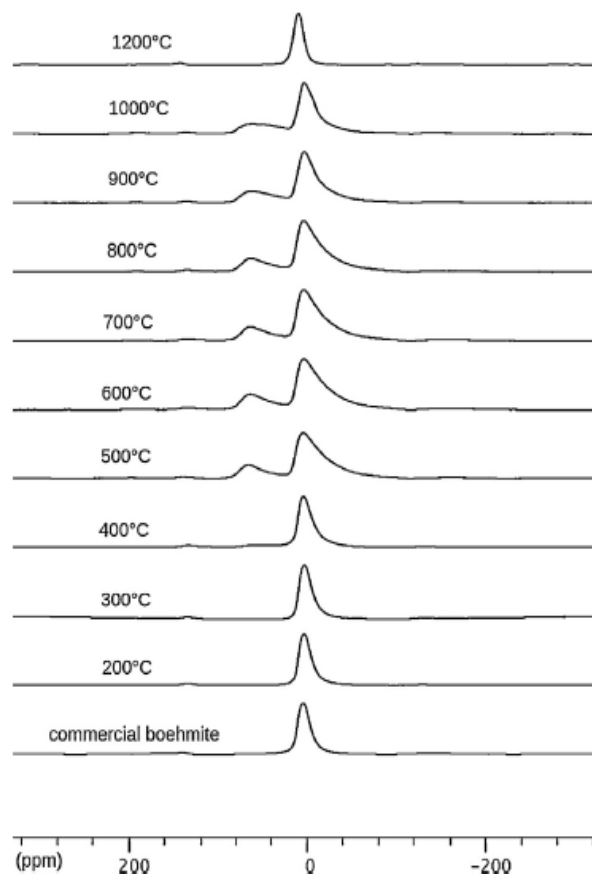


Fig. 7.  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of commercial Boehmite and derivatives.

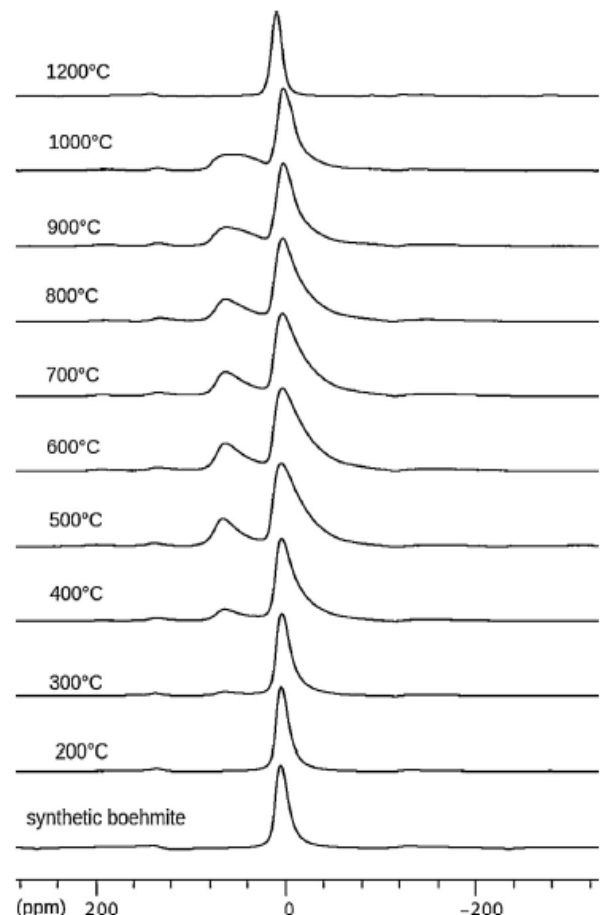


Fig. 8.  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of synthetic Boehmite and derivatives.

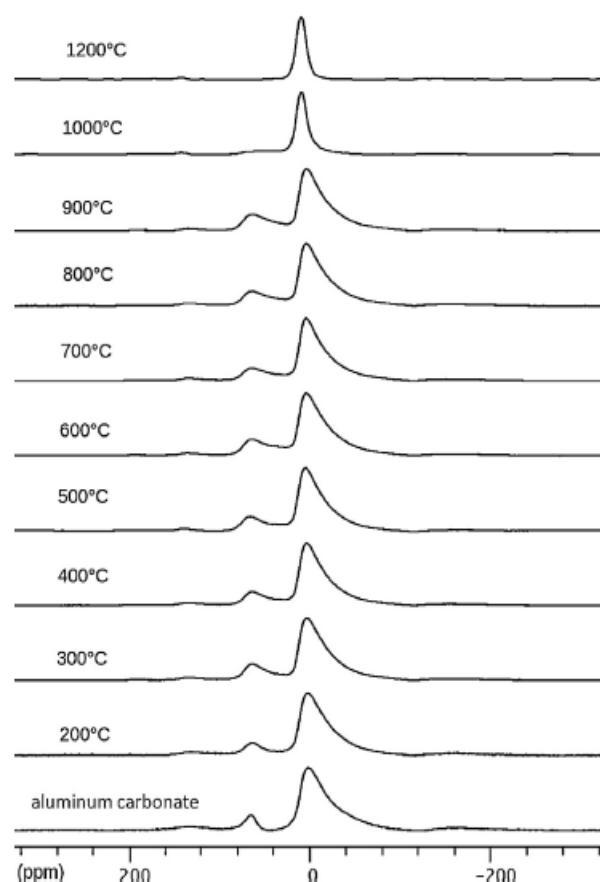


Fig. 9.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of basic aluminum carbonate and derivatives.

phase [1]. Moreover, a second crystalline phase, denoted by broad peaks at 31, 37, 39, 45 and 66°, was identified as  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The calcination of Bayerite at temperatures around 500 °C can lead to the formation of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  through Boehmite stage or directly to the  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase [5]. However, for the formation of pure crystalline phases it is necessary that the calcination occurs in a mild form with a low heating rate. This analysis explains the mixture phases and we can say that the heating rate of 20 °C  $\text{min}^{-1}$  is high to obtain  $\gamma$  or  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  separately. Anyway, different method used to synthesize the precursors allowed us to obtain aluminas with similar crystallographic characteristics. The only exception occurs in the case of the material obtained from Bayerite.

Table 1

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR data of samples derivatives from commercial Boehmite.

Samples	$\delta$ (ppm) and integration (% between parenthesis)	
	$\text{AlO}_6$	$\text{AlO}_4^*$
Commercial Boehmite	5.17 (100)	–
200 °C	4.04 (100)	–
300 °C	3.63 (100)	–
400 °C	4.77 (95.3)	64.67 (4.7)
500 °C	5.04 (80.3)	66.89 (19.7)
600 °C	4.33 (77.9)	64.54 (22.1)
700 °C	4.53 (78.8)	63.48 (21.2)
800 °C	4.51 (78.6)	63.69 (21.4)
900 °C	3.78 (75.7)	63.93 (24.3)
1000 °C	3.96 (73.7)	64.04 (26.3)
1200 °C	10.25 (100)	–

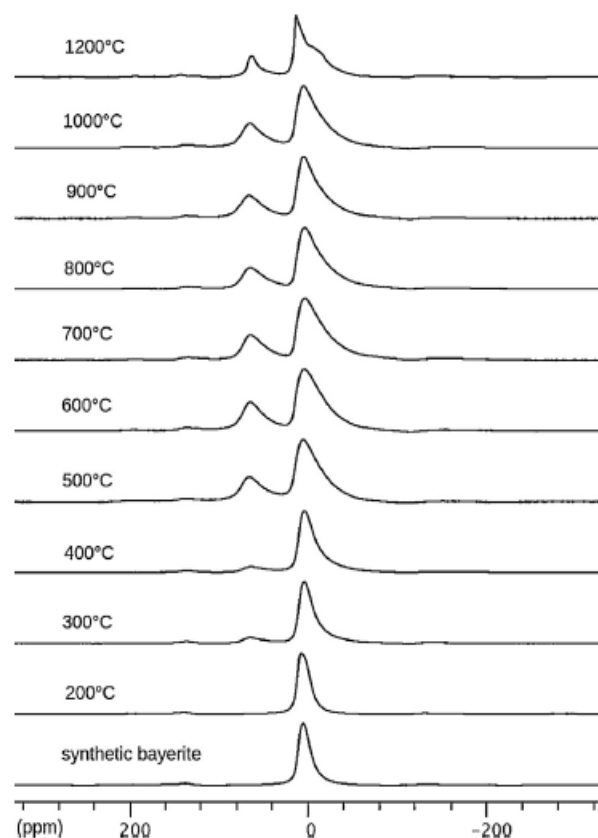


Fig. 10.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of synthetic Bayerite and derivatives.

Between 600 and 800 °C, the diffracted lines show a little peak, or a shoulder, at approximately 39° ( $2\theta$ ) due to tetragonal deformation typical of  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase [20]. In this case  $\gamma$  and  $\delta$  phases coexist. Above 900 °C  $\delta$  and  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  are observed. This profile is observed for the samples derived from Boehmite and basic aluminum carbonate, leading to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  at 1200 °C. The only exception occurs for Bayerite derivatives which show characteristics of  $\gamma$  and  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  up to 900 °C. At 1000 °C the profile is related to the mixture of  $\eta$  and  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  phases, at 1200 °C the crystalline phase was not identified.

The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of all precursor and their derivatives are shown in Figs. 7–10. The commercial Boehmite exhibits a profile in accordance with the literature [5,22]. The signals at 5–6 ppm, related to octahedral aluminum ( $\text{AlO}_6$ ), are typical of

Table 2

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR data of samples derivatives from synthetic Boehmite.

Samples	$\delta$ (ppm) and integration (% between parenthesis)	
	$\text{AlO}_6$	$\text{AlO}_4^*$
Synthetic Boehmite	5.97 (100)	–
200 °C	5.42 (100)	–
300 °C	4.78 (92.9)	64.68 (7.1)
400 °C	5.12 (86.7)	64.92 (13.3)
500 °C	5.43 (78.2)	67.15 (21.8)
600 °C	4.10 (76.9)	64.72 (23.1)
700 °C	4.22 (78.2)	64.22 (21.8)
800 °C	4.00 (79.2)	63.90 (20.8)
900 °C	3.54 (75.1)	62.78 (24.9)
1000 °C	3.51 (73.7)	59.67 (26.3)
1200 °C	10.22 (100)	–

**Table 3**  
<sup>27</sup>Al MAS NMR data of samples derivatives from basic aluminum carbonate.

Samples	$\delta$ (ppm) and integration (% between parenthesis)		
	AlO <sub>6</sub>	AlO <sub>5</sub> **	AlO <sub>4</sub> *
Basic aluminum carbonate	2.42 (90.8)	–	66.35 (9.2)
200 °C	2.90 (87.7)	–	63.48 (12.3)
300 °C	4.01 (82.0)	–	63.65 (18.0)
400 °C	4.21 (83.4)	–	64.27 (16.6)
500 °C	5.34 (82.8)	33.77 (4.1)	66.87 (13.1)
600 °C	4.38 (78.9)	35.38 (6.5)	65.22 (14.6)
700 °C	4.65 (83.1)	34.74 (3.3)	64.87 (13.6)
800 °C	4.64 (81.9)	–	64.70 (18.1)
900 °C	4.27 (79.5)	–	64.49 (20.5)
1000 °C	9.95 (100)	–	–
1200 °C	10.22 (100)	–	–

\* The low ratio of pentacoordinated sites suggests that may be present only on the surface of the material [29,30]. However, in these samples, the existence of these sites is speculative since the values can be related to tetrahedral or octahedral species under strong quadrupole effect.

hydroxides [22] (Fig. 7). Additionally, it is possible to observe the appearance of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase at 400 °C as shown in Table 1. The products of calcinations between 500 °C and 800 °C exhibited characteristic profiles of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, such as signals between  $\delta$  5 and 6 ppm for the sites of octahedral aluminum (AlO<sub>6</sub>) and signals between  $\delta$  63 and 67 ppm for the sites of aluminum in tetrahedral geometry (AlO<sub>4</sub>). The integration reveals values between 15 and 20% for the tetrahedral sites which is in accordance with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model. From 900 °C can be observed, by modifying the profile of spectrum and increased the percentage of tetrahedral sites, the formation of other phases of alumina such as  $\delta$  and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases, as described in the literature [5,22] and also observed in the XRD analysis. This behavior is also observed in the sample calcined at 1000 °C. Finally, the sample calcined at 1200 °C has the typical profile of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, which is observed only in the presence of a signal at  $\delta$  10.25 ppm, related to the octahedral sites. The <sup>27</sup>Al MAS NMR analyses of synthesized Boehmite and its derivatives (Table 2) are achieved very close to the commercial Boehmite (Fig. 8). This behavior was expected because the synthesis of Boehmite is a quite common process in obtaining  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and it is known that satisfactory results are obtained since products with very similar structural to those obtained from the natural one.

The basic aluminum carbonate sample showed a different profile (Fig. 9) with octahedral aluminum sites around 2 ppm (Table 3). Moreover, tetrahedral aluminum sites were observed at 66 ppm. This profile is consistent with that expected from the reaction which generated carbonate ions. In this proposal, the carbonate ions connect as bridges between aluminum in octahedral geometry and another in tetrahedral geometry. For the sample calcined at 200 °C, the NMR spectrum is very close to that expected for the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This behavior is also observed in the samples calcined at 300 °C and 400 °C. This synthesis showed that with a lower temperature it is possible reach the desired phase ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). For the samples calcined at 500 °C, 600 °C and 700 °C is evident the presence of signals in the region around  $\delta$  34 ppm, which can be associated to aluminum in pentacoordinate sites (AlO<sub>5</sub>), or a

**Table 4**  
<sup>27</sup>Al MAS NMR data of samples derivatives from synthetic Bayerite.

Samples	$\delta$ (ppm) and integration (% between parenthesis)	
	AlO <sub>6</sub>	AlO <sub>4</sub> *
Synthetic Bayerite	6.34 (100)	–
200 °C	8.27 (100)	–
300 °C	4.97 (89.7)	65.42 (10.3)
400 °C	4.65 (89.9)	64.95 (10.1)
500 °C	6.31 (72.5)	66.43 (27.5)
600 °C	4.78 (71.0)	65.70 (29.0)
700 °C	3.82 (74.8)	65.40 (25.2)
800 °C	4.10 (76.0)	66.11 (24.0)
900 °C	5.61 (72.7)	66.71 (27.3)
1000 °C	5.86 (73.7)	66.27 (26.3)
1200 °C	13.88 (80.0)	63.85 (20.0)

distorted tetrahedral or octahedral sites. This would be possible due to the abnormal behavior shown by this series. For the calcined materials at 500 °C, the integration reveals approximately 4% of pentacoordinated aluminum and 13% of tetrahedral sites. Nevertheless, as well as the derivatives from commercial and synthesized Boehmite this sample has about 80% of AlO<sub>6</sub>, characteristic of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These signals at 34 ppm are not observed in the samples calcined at 800 °C and 900 °C, which present only octahedral and tetrahedral sites, probably belonging to the  $\gamma$ ,  $\delta$ , and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases. Samples calcined at 1000 °C and 1200 °C have only the presence of signals relating to the octahedral sites of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Again this synthetic route showed a lower temperature value for converting phases of alumina which would normally occur at temperatures above 1100 °C.

As expected for an aluminum hydroxide, in the case of the synthetic Bayerite sample, only octahedral sites can be observed in the start material (Table 4). But, from the calcination at 300 °C the formation of tetrahedral sites was observed in the region around  $\delta$  65 ppm, which is in agreement with literature [5]. Furthermore, it is evident that the spectra profiles of the samples between 400 and 900 °C show a mixture of phases between  $\gamma$  and  $\eta$  aluminas, with signals around  $\delta$  4–6 ppm and 64–66 ppm. The proportion of tetrahedral sites increases, being equal to or greater than 24%, due to the mixture of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a small amount of  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. This behavior was already predicted by the literature and it is in agreement with the XRD analysis. It is quite interesting to note that the mixture of phases persist at high temperatures, even after calcination at 1200 °C. In this temperature only signals related to the presence of octahedral sites of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase were expected, however, the integration revealed that the ratio between AlO<sub>6</sub> and AlO<sub>4</sub> sites is 80/20 percent, respectively. These tetrahedral sites are probably derived from the  $\theta$ -alumina phase associated to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which can be a product of calcination of Bayerite, but due to the diffuse profile it was not identified in XRD analysis. The NMR data are in agreement with XRD results and very consistent with theoretical models described in the literature [11]. Additionally, in case of the precursors, are still consistent with the thermal and vibrational analyses.

**Table 5**  
Average pore diameter of precursors and derivatives calcined at 500 °C and their specific surface area.

	Precursor		500 °C	
	Specific area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)	Specific area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)
Commercial Boehmite	204	6	240	6
Synthetic Boehmite	198	4	298	5
Basic aluminum carbonate	0.44	40	313	3
Bayerite	132	4	144	4



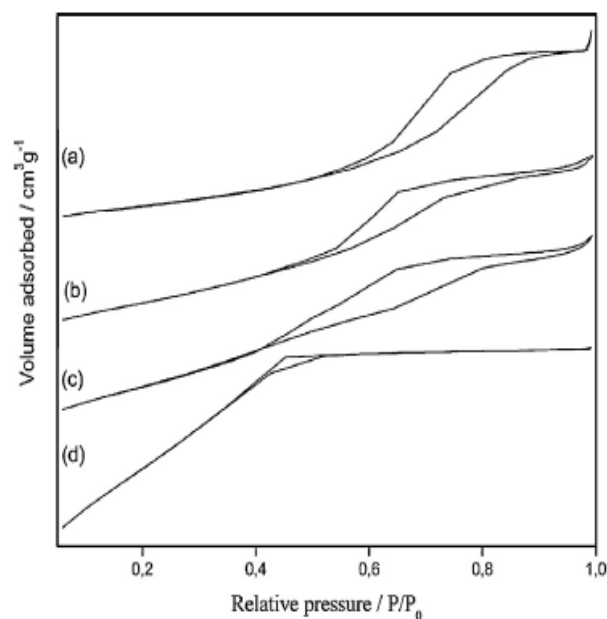


Fig. 11.  $N_2$  adsorption and desorption isotherms for the materials calcined at 500 °C, derivatives from (a) commercial Boehmite, (b) synthetic Boehmite, (c) basic aluminum carbonate and (d) Bayerite.

Average pore diameter and specific surface area of all precursors and calcined at 500 °C are shown in Table 5. In the case of the basic aluminum carbonate sample, there is a very small specific area and the average pore diameter is ten times greater than the other precursors. This textural behavior is typical of materials where condensation occurs mainly between particles. This is related to high grain size, as suggested by thin peaks in X-ray diffractogram. After the calcination there is a considerable increase in the values of specific areas caused by dehydroxylation of these materials, leading to the formation of  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . The calcined material with smaller value for specific area was the derivative of Bayerite ( $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). This is assigned to fine grain and low porosity of the  $\eta$ - $Al_2O_3$  phase [13]. Except for the derivative of basic aluminum carbonate, the other aluminas show isotherms type IV (Fig. 11). This type of isotherm is associated with a mechanism of capillary condensation in mesopores, indicated by steep behavior at high relative pressure [28]. Particularly, the  $\gamma$ - $Al_2O_3$  obtained from the basic aluminum carbonate shows type I isotherm, presenting a plateau at low relative pressures. This corresponds to an adsorption mechanism in micropores which is characteristic of solids essentially microporous with smaller pore sizes. Thus, from different synthesis procedures and common route of calcination one can obtain materials with the same composition but with different structural and textural properties, which in turn can significantly influence the performance of a supported catalyst.

#### 4. Conclusions

The syntheses of three precursors of alumina were performed and the structural characteristics of the obtained products were

compared to a commercial sample. Particularly, the use of excess of urea promoted a very crystalline form of basic aluminum carbonate. The calcination of precursors shows that materials with the same structural characteristics can be obtained from different synthesis procedures. From XRD and NMR techniques it was possible to obtain important information about the characteristics of each analyzed phase. However, we must remember that for the formation of pure crystal phases it is necessary that the calcination occurs under mild conditions for a long time (perhaps overnight). Despite the similarities in the composition and structures of the aluminas, the synthesis route that determines the textural properties, which will be extremely important for use as catalysts supports.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude toward Prof. Renato B. Guimarães and Jackson A.L.C. Resende, from LDRx of Universidade Federal Fluminense, for providing the XRD facilities.

#### References

- [1] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, B.A. Hunter, R.D. Hart, J.V. Hanna, L.T. Byrne, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 144110.
- [2] E. Menéndez-Proupin, G. Gutiérrez, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 035116.
- [3] G. Gutiérrez, A. Taga, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 012101.
- [4] J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 299–303.
- [5] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Chem. Mater.* 11 (1999) 123–129.
- [6] X.M. Liu, H.X. Xue, X.L. Li, Z.F. Yan, *Catal. Today* 158 (2010) 446–451.
- [7] M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, H. Nie, *Fuel* 88 (2009) 1281–1285.
- [8] C.L.T. Silva, J.L. Zotin, V.L.L. Camorim, A.C. Faro Jr., M.L.M. Rocco, *Quim. Nova* 21 (1998) 157–163.
- [9] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* 226 (2004) 54–68.
- [10] R. Ahuja, J.M. Osorio-Guillen, J.S. Almeida, B. Holm, W.Y. Ching, B. Johansson, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 2891–2900.
- [11] A.R. Ferreira, E. Küçükbenli, A.A. Leitão, S. De Gironcoli, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 235119.
- [12] G.P. Panasyuk, V.N. Belan, I.L. Voroshilov, D.G. Shabalin, *Inorg. Mater.* 44 (2011) 45–50.
- [13] P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo, *Mater. Res.* 3 (2000) 104–114.
- [14] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7493–7499.
- [15] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2310–2317.
- [16] H.B. Weiser, W.O. Milligan, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 3010–3029.
- [17] W.Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, H. Yao, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 014106.
- [18] H.P. Pinto, R.M. Nieminen, S.D. Elliott, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 125402.
- [19] A.R. Ferreira, M.J.F. Martins, E. Konstantinova, R.B. Capaz, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1105–1111.
- [20] R.S. Zhou, R.L. Snyder, *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 617–630.
- [21] X. Bokhimi, J.A. Toledo-Antonio, M.L. Gusmán-Castillo, B. Mar-Mar, F. Hernández-Beltrán, J. Navarrete, *J. Solid State Chem.* 161 (2001) 319–326.
- [22] M.R. Hill, T.J. Bastow, S. Celotto, A.J. Hill, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2877–2883.
- [23] J.K. Pradhan, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, R.P. Das, R.K. Panda, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 185–192.
- [24] J.T. Klopogge, L.H. Hickey, R.L. Frost, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 99–109.
- [25] L. Farkas, P. Gadó, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 1213–1219.
- [26] R.F. Vogel, G. Marcelin, W.L. Kehl, *Appl. Catal.* 12 (1984) 237–248.
- [27] C.M.C. Figueiredo, *Catal. Today* 5 (1989) 433–442.
- [28] A.L. Ahmad, C.P. Leo, S.R.A. Shukor, *J. Porous Mater.* 16 (2007) 33–40.
- [29] A. Düvel, E. Romanova, M. Sharifi, D. Freude, M. Wark, P. Heitjans, M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22770–22780.
- [30] J.H. Kwak, J. Hu, A. Lukaski, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9486–9492.