

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Instituto de Química - IQ



**UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA COMO PRECURSORES DE CATALISADORES
PARA HIDROTRATAMENTO DO DIESEL**

Renan Neves Micha

Orientador Prof Arnaldo da Costa Faro Júnior, PhD

Co-Orientadora Prof^a Luz Amparo Palacio Santos, PhD

Rio de Janeiro

2012

RENAN NEVES MICHA



**UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA COMO PRECURSORES DE CATALISADORES
PARA HIDROTRATAMENTO DO DIESEL**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico com Atribuições tecnológicas.

Orientador Prof^o Arnaldo da Costa Faro Júnior, PhD

Co-Orientadora Prof^a Luz Amparo Palacio Santos, PhD

Rio de Janeiro

2012

**UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA COMO PRECURSORES DE CATALISADORES
PARA HIDROTRATAMENTO DO DIESEL**

Renan Neves Micha

Projeto Final do Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Profa Rosa Cristina Dias Peres / DQI-IQ-UFRJ

Sandra Shirley Ximeno Chiaro, Ph.D / CENPES - PETROBRÁS

Orientado por:

Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr., Ph.D

Profa Luz Amparo Palacio Santos

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2012

Micha, Renan Neves,

Utilização de compostos tipo hidrotalcita como precursores de catalisadores para hidrotratamento da fração diesel

Renan Neves Micha – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2010.

79f.

Dissertação (Projeto de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências da Matemática e da Natureza, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Arnaldo da Costa Faro Júnior e Luz Amparo Palacio Santos.

1.Hidrotalcitas. 2.Hidrotratamento diesel. 3.sulfetos mássicos. 4. NiMo

(Projeto Final de Curso- UFRJ/IQ) I.Título

Dedico este trabalho a minha família, aos meus amigos e a todos aqueles que me estimularam de diferentes formas nesta difícil jornada.

Agradecimentos

Agradeço à minha família, é impossível retribuir em uma vida tudo aquilo que fazem por meu futuro e minha felicidade. Por mais belas que minhas palavras possam parecer, jamais refletirão os sentimentos que tenho por vocês! Isaac , Lucy, Daniel, Israel, Maria Eduarda e Michele, Amo vocês!.

Aos meus familiares mais distantes, tios, avós, primos e agregados, que fizeram parte desta história.

À Sandra Chiaro e a professora Rosa, por terem me ajudado com seus ensinamentos de ouro e também pelo aceite ao meu convite de participação na banca.

Ao amigo Guilherme Albuquerque, pelos momentos de amizade incomparáveis,

Aos amigos Henrique Cunha, Danielly Mariano, Vitor Simões, Tatiane Corrêa, Lorena Navarr, Fernanda Silva, certamente vocês ajudaram a escre,j.ver o capítulo mais bonito desta história.. Amigos são a família que escolhemos, levarei cada um de vocês comigo pro resto da vida. Obrigado por tudo!

Ao professor Arnaldo da Costa Faro Jr, pelos ensinamentos valiosos, por sua disponibilidade, compreensão, confiança no meu trabalho e finalmente, por seus ensinamentos valiosos que me tornaram uma pessoa mais preparada para o universo profissional.

A professora Luz Amparo, agradeço a brilhante orientação e todos os ensinamentos importantes ao longo do desenrolar deste projeto.

Ao amigo Santiago Arias Henao, certamente não conseguirei expressar neste “discurso” toda minha gratidão. Te dedico todos os frutos que colhi ao longo desta curta jornada científica. Além disto, agradeço por brindar sua amizade comigo.

Ao amigo Yordy Licea, também dedico os melhores resultados deste estudo. Poucos são os que valorizam e se dedicam ao trabalho de um amigo como se fosse o seu, Obrigado!

Ao magnânimo amigo Jorge Luiz (JLS), são raras as pessoas com seu profissionalismo e competência. Brindo nossa amizade e agradeço cada segundo de conversa, pois, certamente, foram segundos valiosos.

Aos companheiros do Laboratório de Catálise Heterogênea, Stevie Hallen Lima, Victor de Oliveira, João Paulo Guimarães e Tiago Coelho, pela amizade sincera e pelos momentos únicos de descontração.

Ao Victor de Oliveira, pelo auxílio no tratamento de dados de TPR.

A Cristiane Souza, agradeço pelas análises de difração de raio-X e por nossas enriquecedoras conversas. Ao Laboratório Multiusuário de Análise Raos-X do IQ/UFRJ pelas análises de DRX. Ao laboratório DQI-UFRJ pelas análises de CHN. À professora Rosane San Gil pelas análises de RMN. Ao grupo de catalisadores e adsorventes da universidade de Antioquia pelas análises de espectroscopia de absorção atômica.

Finalmente, à PETROBRÁS, pelo apoio financeiro ao projeto, que me permitiu conhecer este imenso universo da pesquisa.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: Utilização de compostos tipo hidrotalcita como precursores de catalisadores para hidrotreamento da fração diesel

ALUNO: Renan Neves Micha

ORIENTADOR: Arnaldo da Costa Faro Júnior, PhD

CO-ORIENTADORA: Luz Amparo Palacio Santos , PhD

Neste estudo foram sintetizados catalisadores mássicos NiMo com a introdução de Mn como diluente para controlar o valor da relação Ni/Mo no sulfeto final. Para atingir este objetivo, utilizaram-se como precursores materiais tipo hidrotalcita, com tereftalato como ânion de compensação, de fórmula geral $(Ni_yMn_{1-y})_{1-x}Al_x(OH)_2(C_8H_4O_4)_{x/2}.nH_2O$. Seis hidrotalcitas foram sintetizadas com $x = 0,6$. O valor de y foi variado entre 0 e 1 com passo de 0,2. Estes sólidos foram submetidos a troca-iônica com heptamolibdato, calcinados, sulfetados e testados cataliticamente com carga modelo simulando os derivados sulfurados (dibenzotiofeno) e aromáticos (tetralina) no diesel. Foram obtidas hidrotalcitas bimetalicas de Ni e Al, e hidrotalcitas trimetalicas pelo método de coprecipitação em pH controlado a baixa supersaturação. O processo de troca iônica foi satisfatório na troca do ânion interlamelar, porém houve precipitação da fase $MnMoO_4.H_2O$ na síntese dos materiais contendo Mn. A calcinação dos materiais trocados conduziu a formação das fases $\beta-NiMoO_4$ e $\alpha-MnMoO_4$ para os sólidos com Mn e fase mal cristalizada de $\beta-NiMoO_4$ para o sólido sem Mn. A presença do Mn afetou as propriedades texturais, reduzindo o volume médio de poros e concentrando os poros na faixa de mesoporos, entre 10-100 Å em comparação com o material isento de Mn. A atividade HDS e a rota de hidrogenação prévia do anel foram ligeiramente superiores às de catalisador suportado $NiMo/Al_2O_3$, porém, a atividade de HDA foi pouco inferior. Os catalisadores de NiMnMo foram menos ativos do que os de NiMo, provavelmente devido à formação de uma fase mista de Mo e Mn.

ABSTRACTPROJETO DE CURSO

TÍTULO: Utilização de compostos tipo hidrotalcita como precursores de catalisadores para hidrotratamento da fração diesel

ALUNO: Renan Neves Micha

ORIENTADOR: Arnaldo da Costa Faro Júnior, PhD

CO-ORIENTADORA: Luz Amparo Palacio Santos , PhD

In this study bulk NiMo catalysts were synthesized with the introduction of Mn, which was used as a diluent to reduce the Ni / Mo ratio in the final sulfide. To achieve this goal, hydrotalcites with terephthalate as the compensation anion in the general formula $(\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were used as precursors... Six hydrotalcites were synthesized with $x = 0.6$. The y value of was varied between 0 and 1, with 0.2 steps. The solids were exchanged with heptamolybdate, calcined, sulphided and catalytically tested with a model feed simulating the sulfur (dibenzothiophene) and aromatic (tetralin) compounds present in diesel streams. Bimetallic NiAl hydrotalcites and trimetallic NiMnAl ones were obtained. These materials were synthesised by the coprecipitation method with pH control and low supersaturation. The ion exchange process was satisfactory for the interlayer anion exchange, however, there was precipitation of a $\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ phase with the Mn-containing materials. . The calcination of the exchanged materials led to the formation of $\alpha\text{-MnMoO}_4$ and $\beta\text{-NiMoO}_4$ for solids with Mn and an poorly crystallized $\beta\text{-NiMoO}_4$ phase in HT100IC. The presence of Mn affected the textural properties, decreasing the pore volume and concentrating them in the 10-100 Å mesopore range, as compared to HT100IC which had larger pores. The HDS activity and previous ring hydrogenation route were slightly higher than with supported NiMo/Al₂O₃, however the HDA activity was slightly lower. The NiMnMo catalysts were less active than NiMo probably due to the formation of a mixed Mo- Mn phase.

ÍNDICE

Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 – Motivação.....	1
1.2 – Objetivos	7
1.2.1 - Objetivo geral.....	7
1.2.2 - Objetivos específicos	7
Capítulo 2	10
Revisão Bibliográfica	10
2.1 - Hidrotratamento	10
2.2 - Evolução na tecnologia de hidrorrefino.....	14
2.3 - Compostos do tipo hidrotalcita.....	18
2.4 - Estrutura dos HDL	19
2.5 Natureza dos metais	21
2.6 - O valor de x.....	22
2.7 – O espaço interlamelar e a natureza dos ânions.....	22
2.8 - Estado de hidratação	24
2.9 - Preparo dos HDL	25
2.10 - Métodos de coprecitação.....	26
2.12 - Aplicações dos HDLs como precursores em catálise	28
3.1 – Materiais.....	31
3.2 - Preparação dos precursores.....	32
3.3 - Troca iônica com heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$).....	33
3.4 - Calcinação dos precursores trocados	34
3.5 - Caracterização.....	34
3.5.1- Análise elementar.....	34
3.5.2 - Difração de raios-X (DRX).....	35
3.5.3 - Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
3.5.4 - Análise térmica (TG/DTG/DTA).....	35
3.5.5 - Análise de CHN	35

3.5.6 - Análise de TPR	36
3.5.7 - Caracterização textural.....	36
3.6 Testes catalíticos	37
3.6.1 - Lavagem da tetralina.....	37
3.6.2 - Sulfetação dos materiais intercalados calcinados e avaliação dos catalisadores	37
3.6.3 - Análise cromatográfica	38
3.6.4 - Cálculos de conversão para HDS e HDA:	39
3.6.5 - Cálculos de atividade específica HDS e HDA.....	39
Cálculo 4	41
Resultados e Discussão	41
4.1 - Hidrotalcitas precursoras	41
4.1.1 - Difração de Raios-X	41
4.1.2 - Espectroscopia na região do infra-vermelho por transformada de Fourier	44
4.1.3 - Análise termogravimétrica.....	46
4.1.4 - Análise Elementar.....	50
4.2 - Precursores trocados	52
4.2.1 - Difração de raios-X.....	52
4.2.2 - Espectroscopia no infra-vermelho por transformada de Fourier	54
4.2.3 - Análise elementar.....	56
4.2.4 - Análise Termogravimétrica.....	57
4.3 - Hidrotalcitas trocadas calcinadas.....	59
4.3.1 - Difração de raios-X.....	59
4.3.2 - Espectroscopia no infra-vermelho por transformada de Fourier.....	61
4.3.3 - Análise Textural.....	63
4.3.4 - Redução à temperatura programada (TPR).....	65
4.4 – Sulfetos.....	68
4.4.1 - Avaliação Catalítica	68
Capítulo 5	71
Conclusões	71
Referências Bibliográficas	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Composição percentual da matriz energética brasileira em 2010.....	1
Figura 1.2. Produção nacional de derivados 2012 (ANP, 2012).....	3
Figura 2.1 – Mecanismo reacional para o processo de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno.	13
Figura 2.2 - Esquema de hidrogenação da tetralina.	14
Figura 2.3 - Representação esquemática do modelo “controle remoto”	16
Figura 2.4 - Imagens STM de “Co-Mo-S”	17
Figura 2.5 – Representação esquemática da estrutura dos (HDL’s).....	20
Figura 2.6 – Representação dos politipos possíveis para os HDLs.	21
Figura 2.7 – Ilustração dos diferentes tipos de água presente na estrutura das hidrotalcitas ...	25
Figura 2.8 – Esquema dos domínios de água presentes na estrutura de um HDL.....	27
Figura 2.9 – Efeitos da calcinação de nas propriedades de um HDL do sistema [Mg-Al-CO ₃]	29
Figura 4.1. Difrátogramas dos seis materiais precursores.....	42
Figura 4.2. Estrutura cristalina do tereftalato de manganês dihidratado	43
Figura 4.3. Padrão de difração de Raios-X – fases segregadas e HTOP.....	43
Figura 4.4. Espectros no infravermelho dos materiais	45
Figura 4.5. TG(esquerda)/DTG(direita) - precursores.....	47
Figura 4.6. Análise térmica diferencial – precursores	49
Figura 4.7. Padrão de difração de raios-X das hidrotalcitas intercaladas	53
Figura 4.8. Espectro de absorção no infra-vermelho das hidrotalcitas trocadas	55
Figura 4.9. Termograma dos materiais trocados.	58
Figura 4.10. Difrátogramas – Materiais trocados calcinados	60

Figura 4.11a. Espectro no infra-vermelho dos materiais trocados calcinados	61
Figura 4.11b. Espectro na região infra-vermelho das amostras intercaladas calcinadas	62
Figura 4.12. Isotermas de adsorção-dessorção - materiais trocados calcinados	64
Figura 4.13. Distribuição do volume de poros por diâmetro médio de poros	65
Figura 4.14. Perfil de redução das amostras calcinadas após troca iônica.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Quantidades molares dos materiais utilizados na síntese dos precursores	32
Tabela 4.1. Análise química e relações x e y calculadas para as hidrotalcitas precursoras.....	50
Tabela 4.2. Análise química e relações molares calculadas com dados de espectroscopia de absorção atômica.	56
Tabela 4.3. Variação ponderal com a temperatura para os quatro materiais trocados.	57
Tabela 4.4. Propriedades texturais dos materiais trocados calcinados a 450 °C/ 3h	63
Tabela 4.5. Consumo de H ₂ (g) total para os quatro materiais trocados calcinados.....	66
Tabela 4.6. resultados de atividades HDS e HDA, relações cis-decalina/trans-decalina, cicloexilbenzeno/bifenila e HDS/HDA	69

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS
EXPRESOES LATINAS

Notação Expressão Significado

et al. et allia - E outros (e colaboradores)

ca. Circa - Aproximadamente

in-situ in-situ - No local

Siglas

AAS *Atomic Absortion Spectroscopy* – Espectroscopia de Absorção Atômica

ANP Agência Nacional de Petróleo

ATD (DTA) Análise Térmica Diferencial

ATG Análise Termogravimétrica

BET *Brunauer-Emmett-Teller*

BIF Bifenila

BJH *Barrett-Joyner-Halenda*

CHB Cicloexilbenzeno

CHN Carbono – Hidrogênio – Nitrogênio

CIS Cis-Decalina

DRX Difração de raios-X

DBT dibenzotiofeno

DDS Dessulfurização direta

FTIR *Fourier Transformed infrared spectroscopy* – Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

HDA - Hidrodesaromatização

HDL- Hidróxido Duplo Lamelar

HDM - Hidrodesmetalização

HDN - Hidrodesnitrogenção

HDO - Hidrodesoxigenação

HDS - Hidrodessulfurização

HDT - Hidrotratamento

HID - Hidrogenação

HMA - Heptamolibdato de amonio

ICSD - *Inorganic crystal structural database*

IQ - Instituto de Química

TETR - Tetralina

TRANS - Trans-Decalina

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

STM - Scanning microscope tunneling

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Motivação

O petróleo é uma mistura líquida complexa de alto potencial energético e, portanto, de valor comercial elevado. Sua posição hegemônica como principal fonte mundial de energia tem sido contestada por ambientalistas e cientistas do mundo todo que sugerem sua substituição por fontes de energia mais limpas. Apesar do apelo, o petróleo ainda representa grande parte da matriz energética nacional, somando 37,6% de sua composição percentual (Figura 1.1). Paralelamente aos esforços na busca por fontes alternativas de energia primária, realizam-se estudos no sentido da diminuição do impacto ambiental causado no processamento do petróleo e na utilização de seus derivados

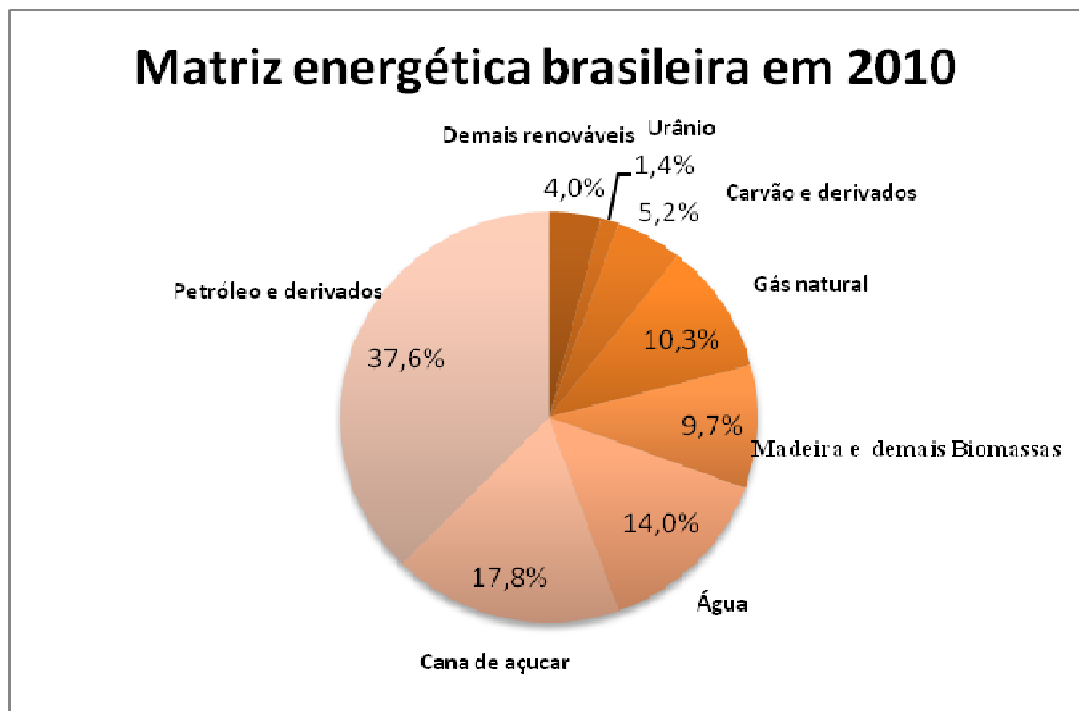


Figura 1.1 – Composição percentual da matriz energética brasileira em 2010 segundo balanço energético nacional realizado em 2011. Figura extraída e adaptada de <http://sugarcane.org/the-brazilian-experience/brazils-diverse-energy-matrix>. Último acesso em 05/08/2012.

Segundo o último anuário estatístico disponível no site oficial da ANP, as maiores reservas provadas de petróleo, em 2010, se situam nos países do oriente médio (54,4% do total de reservas provadas), que constituem os principais produtores mundiais de petróleo. O Brasil, com as descobertas nos campos do pré-sal, tornar-se-á um dos maiores produtores mundiais de petróleo e, devido à recente expansão de sua economia, aparece no ranking dos 9 maiores consumidores de energia primária do mundo (EIA, 2012)(Sandra escreveu que eu esqueci de colocar o endereço do site nesta página, não entendi onde devo colocar. Ademais, eu havia colocado o site nas referências. Este consumo crescente impulsiona a descoberta de novas tecnologias capazes de otimizar a capacidade de refino objetivando atingir-se a demanda nacional crescente de derivados de petróleo.

Graças a sua frota majoritariamente composta de veículos pesados de transporte de carga e de pessoas, a demanda energética brasileira é fortemente distorcida para o lado do diesel, principal combustível para motores de combustão interna, presente nos veículos pesados. Devido a sua importância nacional e comercial, este derivado é priorizado no processo de refino, como observado no gráfico de produção nacional de derivados (Figura 1.2), e as especificações em torno do conteúdo de aromáticos e organossulfurados têm recebido especial atenção. Ademais, estas especificações têm ficado cada vez mais rigorosas e são resultantes de pressões da sociedade e ambientalistas, que pleiteiam combustíveis de maior qualidade e menos danosos ao meio ambiente. Os economistas, de outro lado, pressionam a indústria de refino no sentido de maior produção nacional de derivados (LILEVELT e EIJSBOUTS, 2008).

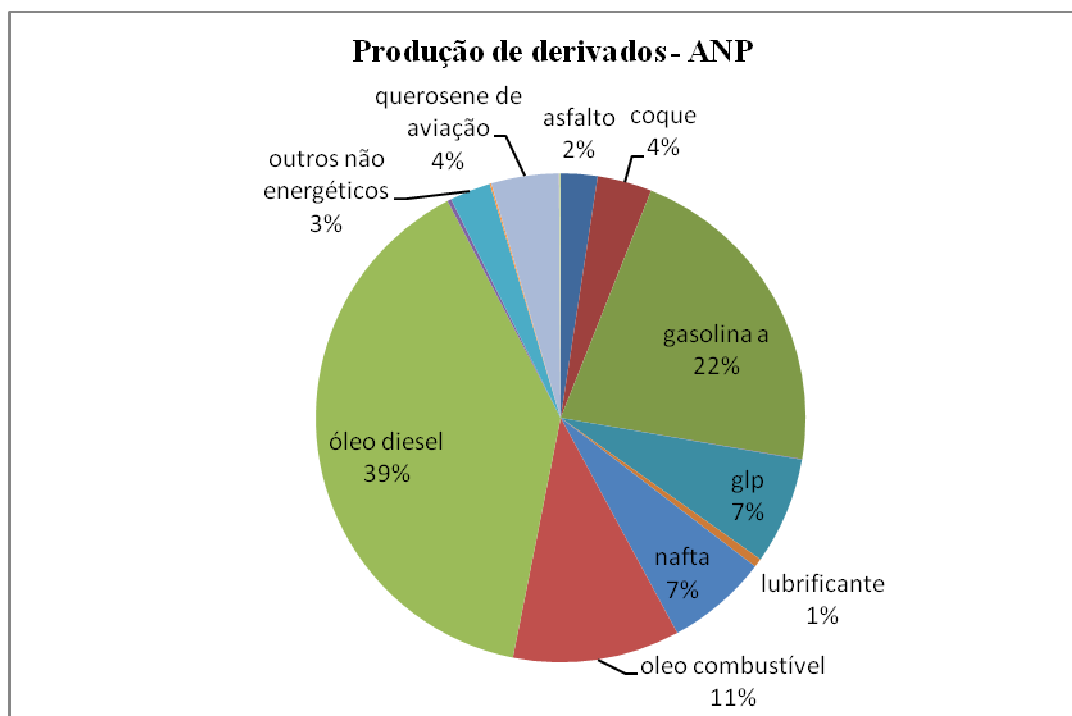


Figura 1.2. Produção nacional de derivados 2012 (ANP, 2012).

Os limites para o teor de enxofre e aromáticos impostos ao uso do diesel no mundo têm ficado mais estritos. Por exemplo, na Europa, a primeira especificação realizada pela união europeia ocorreu em 1993, por intermédio da EN590 (European Standard for Diesel Fuel), onde foi estabelecido um teor máximo de 2000 ppm de enxofre. A última revisão da EN590 foi realizada em 2009 e estabelece a norma Euro V, que determina que todo o óleo diesel vendido na união europeia deve conter menos de 10 ppm de enxofre. Nos EUA, as especificações do óleo diesel automotivo seguem os padrões estabelecidos pela ASTM D975 (Standard Specification for Diesel Fuel Oil). Em 1993, sua primeira norma estabeleceu o limite máximo de 500 ppm para o enxofre. A última revisão dessas especificações foi realizada em junho de 2006, quando o limite de 15 ppm de enxofre entrou em vigor (DIESELNET, 2012; BONFA, 2010). No Brasil, em 1986, por resolução do Conama, foi criado o Proconve (Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores), o qual tem por objetivo a redução das emissões dos veículos automotores e melhoria na qualidade dos combustíveis brasileiros. Em janeiro de 2012, entrou em vigor a fase P-7 deste programa. Esta torna obrigatória a comercialização, no território nacional, do diesel S-50.

Adicionalmente, em janeiro de 2013, de acordo com esta fase, este teor deverá atingir o valor de 10 ppm (ANP, 2012).

Visando enquadrar o produto às especificações de consumo e melhorar as características de combustão, é realizado o acabamento do diesel nas refinarias, por um processo denominado hidrotreatamento (HDT). Este processo tem importância central no processo de refino do petróleo pois, como mencionado, possibilita o enquadramento dos diversos produtos, oriundos dos diferentes processos na refinaria, como destilação atmosférica e craqueamento catalítico nas especificações para consumo e, desta forma, agrega valor ao produto final. Além disto, devido à retirada de venenos catalíticos (N, S, etc.), o processo é também responsável pela proteção de catalisadores presentes nos processos de refino.(TOPSØE, 1996). No processo de HDT, moléculas contendo heteroátomos como S, N e O, aromáticos e olefinas reagem com $H_2(g)$ em altas pressões e temperaturas, e na presença de um catalisador sólido. Os heteroátomos são removidos e liberados sob a forma de H_2S , NH_3 e H_2O . Os hidrocarbonetos aromáticos e as olefinas são hidrogenados. Existem também compostos metálicos na composição do petróleo ou derivados que também são removidos no processo (KRAUSE, 2011)

Os processos mais importantes envolvidos no HDT do diesel são a hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesaromatização (HDA), que promovem a remoção de organossulfurados e compostos aromáticos do combustível, respectivamente. A presença de moléculas contendo S no combustível, além de causar corrosão do motor, servir como núcleo para formação de materiais particulados e envenenar os metais nobres presentes em catalisadores de reforma catalítica, é fator de poluição ambiental, visto que sua queima produz SO_x , que combinado com H_2O do ar, promove precipitação de chuva ácida. Esta, por sua vez, prejudica a qualidade de solos ao alterar seu pH e causa corrosão ao entrar em contato com alguns materiais sensíveis a acidez. Adicionalmente, os gases produzidos pela queima de sulfurados são danosos à saúde humana (MARIANO, 2001). Os compostos aromáticos, também presentes no diesel, prejudicam sua combustão (ignição), provocando diminuição do número de cetanas dos combustíveis para este tipo de motor. Portanto, a remoção de sulfurados e aromáticos promove a melhoria de qualidade do ar e o aumento no número de cetanas. Estes dois fatores são regulados na comercialização deste produto, sendo seu tratamento de suma importância para a entrada deste produto no mercado nacional de energia (COOPER e DONNIS, 1996; STANISLAUS et al, 2010; DAUZACKER et al, 2002)

Os catalisadores comerciais do processo de HDT são sulfetos mistos que combinam metais de transição do grupo 6 (Mo ou W) e 9 (Co) ou 10 (Ni) suportados em γ -alumina. A preferência por sulfetos mistos destes elementos se deve a fatores como disponibilidade e boa atividade destes materiais, que têm sobrevivido por muito tempo como principais catalisadores do processo (LILEVELD e EIJSBOUTS, 2008). A sinergia entre os dois metais, uma propriedade-chave na melhoria do desempenho catalítico, é maximizada ao atingir a relação sinérgica entre (Ni(Co)/Mo) na faixa de 0,3 - 0,5 (TOPSØE, 1996). Muitas pesquisas têm sido realizadas em torno da composição do catalisador para HDT visando melhorar seu desempenho catalítico, tais como tipo de suporte e espécie ativa, suas proporções, uso ou não de suporte, etc.

Nos últimos anos, entrou no mercado a tecnologia “NEBULA” de catalisadores, a qual, por novos métodos de síntese, tem produzido sulfetos mássicos com atividades de HDS, HDA e HDN muito superiores aos convencionais, suportados em alumina. Estes catalisadores foram desenvolvidos conjuntamente pela ExxonMobil, Akzo Nobel e Nippon Ketjen (PLANTENGA et al, 2003).

Um dos motivos da utilização de catalisadores suportados no processo de HDT é certamente a alta área específica e volume de poros que estes materiais oferecem aos sulfetos. Além disto, os sulfetos se dispersam como cristalitos de dimensões muito pequenas e, portanto, com alta área específica. Os sulfetos não suportados obtidos por óxidos mistos possuem baixa área específica devido à alta cristalinidade, em geral obtidas para estes materiais. Portanto, um desafio para a comunidade científica é a obtenção de sulfetos mássicos com alta área específica e porosidade (TOPSØE, 1996).

Em estudo realizado em nossos laboratórios por LICEA (2011), obtiveram-se sulfetos mássicos com alta área específica por sulfetação *in-situ* de óxidos mistos lamelares. Estes óxidos, denominados fase ϕ_y , foram obtidos por calcinação de sais lamelares de composição e proporção entre os metais flexíveis. Apesar da obtenção de óxidos de alta área específica, o problema encontrado por LICEA foi alcançar a relação sinérgica entre W e Ni ou Co nos sais precursores, sendo que a relação sinérgica ideal para Ni(Co)/ Mo(W) se encontra na faixa de 0,3-0,5.

Uma alternativa para superar estes problemas e atingir a relação sinérgica ótima entre os metais do grupo 9 ou 10 e grupo 6 nos óxidos mistos, é a utilização de compostos do tipo hidrotalcita como sais precursores. Estes materiais são altamente atrativos à catálise uma vez

que sua decomposição térmica geralmente produz óxidos de elevada área específica, porosidade e interação íntima entre os metais na estrutura. Ademais, por sua natureza não estequiométrica, a proporção entre os metais na estrutura pode ser facilmente ajustada nas condições de síntese (REICHLÉ et al, 1986).

A fórmula geral destes materiais, chamados hidróxidos duplos lamelares, é $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_m \cdot nH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam metais di e trivalentes respectivamente, n é a carga do ânion de compensação, m é o índice estequiométrico da água e x define o excesso de carga lamelar e está associado à razão $x = M^{3+}/[M^{3+}+M^{2+}]$. A estrutura destes materiais é baseada no empilhamento de lamelas do tipo brucita ($Mg(OH)_2$), que são positivamente carregadas e necessitam de ânions para compensar o excesso de cargas da lamela. Estes ânions, juntamente com moléculas de água se localizam no domínio interlamelar. Considera-se em geral que a faixa ideal para formação de estruturas cristalinas destes materiais está entre $0,2 < x < 0,33$ (KOVANDA et al, 2011).

Adicionalmente às propriedades supracitadas, a possibilidade de se incorporar uma ampla diversidade de metais divalentes (Ni, Mn, Co, Fe, Zn) e trivalentes (Al, Mn, Fe, Ni, Co) ou até mesmo com outras valências na estrutura fazem deste material um alvo comum em uma diversidade de reações catalíticas. Ademais, é possível incorporar metais adicionais na estrutura sob a forma de ânions, como é o caso dos isopoliânions (e.g. $Mo_7O_{24}^{6-}$), que podem ser incorporados por reações de troca iônica (XU et al, 2011; CARRIAZO et al, 2006).

O problema destas estruturas é que, mesmo considerando troca iônica de 100% e valor de x máximo de 0,33, a relação $Ni(Co)/[Ni(Co)+Mo(W)]$ ideal não é alcançada. Considerando as condições citadas e para o caso de uma hidrotalcita de Ni e Al trocada com $Mo_7O_{24}^{6-}$ e, portanto, com fórmula $[Ni_{0,77}Al_{0,33}(OH)_2]^{0,33+}(Mo_7O_{24}^{6-})_{0,055} \cdot nH_2O$ o valor da relação citada anteriormente seria de 0,67, o que está fora do valor ideal de sinergia entre estes metais de 0,3-0,5.

Em trabalho mais recente realizado em nosso laboratório, ARIAS (2012) tentou superar este problema usando valores de x mais elevados e, portanto, diminuindo o conteúdo de Ni na estrutura. Para tal, Arias utilizou como ânion de compensação o tereftalato. Os resultados indicaram que o ânion tereftalato estabilizou a estrutura para valores de x altos, permitindo a obtenção de estruturas cristalinas fora da faixa ideal de formação dos HDL. Ademais, Arias obteve atividades superiores àquelas obtidas por catalisadores convencionais.

Outra estratégia para tentar superar esse inconveniente é introduzir outro metal divalente na estrutura da hidrotalcita (obtendo-se uma hidrotalcita trimetalica), que seja inativo na reação, com o fim exclusivo de baixar a concentração do Ni (ou Co) e portanto, conseguir uma relação Ni(Co)/Mo mais próxima da ideal, entre 0,3 e 0,5, depois da intercalação com o isopoliânion. Tal conceito foi recentemente empregado por Teh Ho, em estudo realizado em 2004 (HO, 2004), que empregou Mn como diluente do Ni em catalisadores mássicos, obtidos por decomposição e posterior sulfetação do complexo $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{en})_3\text{MoO}_4$.

1.2 – Objetivos

1.2.1 - Objetivo geral

Preparar catalisadores não suportados, a partir de compostos tipo hidrotalcita, variando a proporção Ni/Mo, para aplicação catalítica em processo de hidrotreatamento (HDS e HDA) do diesel.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar compostos tipo hidrotalcita de NiMnAl com valor de x fixo (relação molar $\text{Al}^{3+} / (\text{Al}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) = 0,6$), tereftalato como ânion de compensação e alterando a proporção Ni / (Ni + Mn) entre 0 e 1 com passo de 0,2.
- Obter precursores oxídicos para catalisadores de HDT a partir da reação de troca iônica com heptamolibdato, seguida de calcinação.
- Caracterizar as hidrotalcitas originais, as trocadas com heptamolibdato e as calcinadas.

- Avaliar as propriedades catalíticas dos sulfetos mássicos obtidos nas reações-modelo de HDS do dibenzotiofeno e HDA da tetralina.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 - Hidrotratamento

O Hidroprocessamento é um processo maduro, bem estabelecido no cenário de refino. O processo tem evoluído progressivamente nos últimos 70 anos. Constitui tecnologia-chave para que refinadores atinjam as demandas comerciais, e sua evolução constante ao longo do tempo tem sido direcionada de acordo com as necessidades de cada época. Assim, surgem diariamente, de forma natural, desafios tecnológicos que fomentam seu desenvolvimento. O principal desafio atual é obter catalisadores mais ativos e seletivos para uma diversidade de processos específicos (LELIVELT e EIJSBOUTS, 2008).

Os tratamentos catalíticos que envolvem hidrogênio podem ser divididos em dois tipos de processos de acordo com a severidade das condições empregadas. A hidropurificação de cortes do petróleo, que envolve a remoção de heteroátomos e compostos insaturados por tratamento com $H_2(g)$ na presença de catalisador adequado e a hidroconversão que promove mudanças do peso molecular e estrutura de moléculas orgânicas. A diferença entre os dois tipos de processo está na temperatura e pressão de $H_2(g)$ do processo, que são maiores para o caso de hidroconversão. Adicionalmente, os dois processos agregam valor ao produto. A eliminação das impurezas é fator importante para: proteção de elementos nobres presentes em catalisadores usados no processo de refino e automotivos; redução das emissões de material particulado, NO_x e SO_x provenientes da combustão de compostos organossulfurados e nitrogenados; melhoria nas propriedades do produto como cor, cheiro e estabilidade; e valorização de cargas pesadas (TOPSØE, 1996; GRANGE e VANHAEREN, 1997; KRAUSE, 2011).

O processo é classificado de acordo com as reações que ocorrem na superfície do catalisador do tipo sulfeto. Reações com compostos sulfurados presentes na carga, que redundam na saída de enxofre sob a forma de H_2S são classificadas como hidrodessulfurização (HDS); o nitrogênio sai sob a forma de amônia e o processo de remoção de seus derivados se denomina hidrodesnitrogenação (HDN); a reação de saturação de aromáticos é classificada como hidrodesaromatização (HDA); a saída de compostos

oxigenados acontece pelo processo de hidrodesoxigenação (HDO); as olefinas são removidas por hidrogenação (HO).

As condições empregadas no processo dependem, dentre outros fatores, do tipo de carga a ser processada e do objetivo do tratamento. Assim, uma variedade de cargas podem ser processadas, como nafta, querosene, diesel, gasolina de FCC etc. O objetivo pode variar de acordo com a necessidade. Por exemplo, os compostos olefínicos são desejáveis na composição do pool de gasolina e indesejáveis para o pool de diesel, portanto, catalisadores seletivos e condições que favoreçam a remoção de enxofre em detrimento da hidrogenação de olefinas são mandatórios no tratamento de frações que constituirão a gasolina. Já no caso do diesel, a seletividade HDS/HDA é importante pois os compostos aromáticos diminuem o número de cetano do diesel. Ademais, a atividade de hidrogenação é importante para a produção de diesel de baixo teor de enxofre (BRUNET et al, 2005; HO, 2004). Desta forma, evidencia-se que a relevância da seletividade HDS/hidrogenação (HO ou HDA) depende do objetivo final.

O enxofre, usualmente, é o heteroátomo mais abundante no petróleo e está presente nas frações sob distintas formas. Dentre as encontradas podem-se citar os tióis, sulfetos, disulfetos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e benzonaftotiofenos (BEENS e BRINKMAN, 2000). A presença e distribuição destas formas nas cargas depende do peso molecular e, conseqüentemente, da faixa de destilação. Adicionalmente, a presença dos organossulfurados está associado a emissões de SO_x , particulados e fuligem, além de ser responsável pelo envenenamento dos catalisadores de oxidação do sistema de controle de emissões, piorando assim sua efetividade na oxidação de CO, hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis (CORRO, 2002).

ANDARI et al (1996), com o auxílio de uma combinação de técnicas, como cromatografia de alta resolução e detector de quimiluminescência seletivo a enxofre (GC-SCD), identificou os vários tipos de compostos de enxofre presentes em frações do petróleo do Kuwait que incluíam a nafta (15-160°C) e o gasóleo (210-340°C). Os resultados indicaram que o destilado médio possui mais de 90 diferentes compostos de enxofre pertencentes exclusivamente às classes alquil-benzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos (QABAZARD et al, 1995).

Em estudo posterior (ANDARI et al, 1996b), realizado no mesmo ano, com cargas similares de gasóleo proveniente de destilação atmosférica, este mesmo grupo avaliou a

influência da mudança de parâmetros operacionais, como temperatura, pressão de hidrogênio, razão $H_2(g)/\text{óleo}$ e velocidade espacial, na redução do teor de enxofre. O catalisador empregado nas reações foi o Co-Mo/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, foi analisada por GC-SCD a composição dos óleos antes e depois de passar pelo processo de hidrotratamento. Observou-se que, em condições de menor severidade, foi possível realizar-se a remoção de benzotiofeno e seus derivados alquilados. Os dibenzotiofenos foram removidos apenas em condições de maior severidade, sugerindo uma maior refratariedade destes compostos em reações de hidrodessulfurização. Deste modo, muitos trabalhos na literatura têm utilizado o dibenzotiofeno como composto modelo para o estudo do HDS do diesel (LICEA, 2011; ARIAS, 2012; WANG et al, 2001). É bem conhecido na literatura o fato da maior refratariedade de dibenzotiofenos metilados. Dentre estes, o 4,6 dimetil dibenzotiofeno se destaca como o mais refratário. Isto se deve à dificuldade de adsorção do organossulfurado devido ao efeito de impedimento estérico promovido pelos grupamentos metilas localizados em posições próximas ao átomo de enxofre. Estudos cinéticos fortalecem esta ideia (TOPSØE, 1996). Regulações ambientais mais estritas têm tornado a remoção deste composto indispensável. Revisões sobre o tema são encontrados na literatura (STANISLAUS et al, 2010; BABICH e MOULIJN, 2003)

A remoção de enxofre em cargas de petróleo envolve a difusão do composto organossulfurado até a superfície do material, sua adsorção no sítio ativo, reação de hidrodessulfurização, dessorção dos produtos do sítio ativo e difusão para a corrente hidrocarbônica. O mecanismo reacional (figura 2.1) que culmina na saída do enxofre sob a forma de H_2S envolve duas rotas paralelas, denominadas dessulfurização direta (DDS) e hidrogenação prévia do anel (HID). A primeira acontece com a hidrogenólise inicial da ligação C-S do anel tiofênico e formação de bifenila, que pode ser posteriormente hidrogenada em sítios de hidrogenação. A segunda rota realiza a hidrogenação prévia de um dos anéis aromáticos seguida da hidrogenólise da ligação C-S. (TOPSØE, 1996).

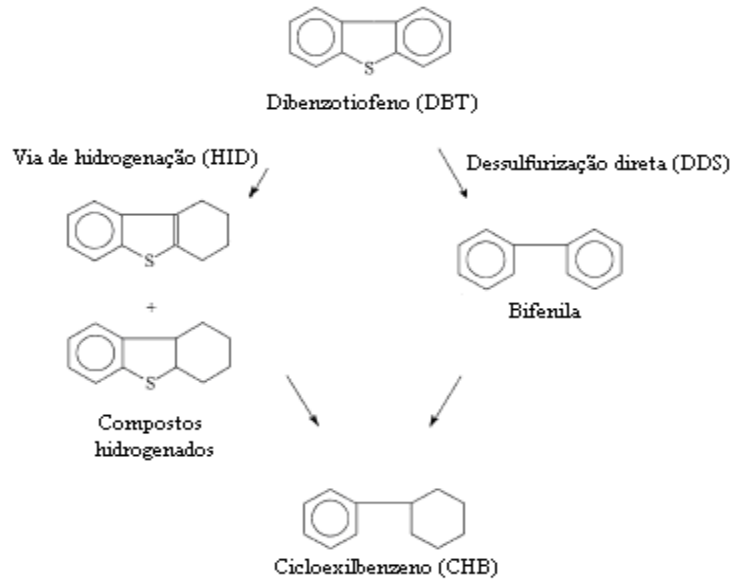


Figura 2.1 – Mecanismo reacional para o processo de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Figura extraída de MEILLE et al (1997).

Nos destilados médios, encontram-se impurezas aromáticas com um, dois ou três anéis aromáticos. Os componentes policíclicos mais pesados, contendo mais do que 3 anéis aromáticos, encontram-se em frações de maior faixa de ebulição e resíduos. Os componentes aromáticos têm influência negativa no número de cetano e, deste modo, estão associados à má qualidade dos combustíveis. Adicionalmente, sua presença se relaciona com a liberação de material particulado pelo motor diesel e o aumento no número de cetano diminui as emissões de NO_x (COOPER e DONNIS, 1996 e SONG e MA, 2003).

Os compostos poliaromáticos são precursores de coque. As condições operacionais severas são fatores importantes no mecanismo de formação de coque (PACHECO, 2008).

O mecanismo de remoção de aromáticos realizada por catalisadores de hidrotratamento envolve a hidrogenação parcial dos anéis até a completa saturação da estrutura. Ademais, verifica-se que a velocidade de hidrogenação do primeiro anel aromático é muito superior àquela da saturação do último anel (TOPSØE, 1996). Na figura 2.2, ilustra-se o processo de hidrogenação da tetralina, composto modelo utilizado para simular a HDA do diesel.

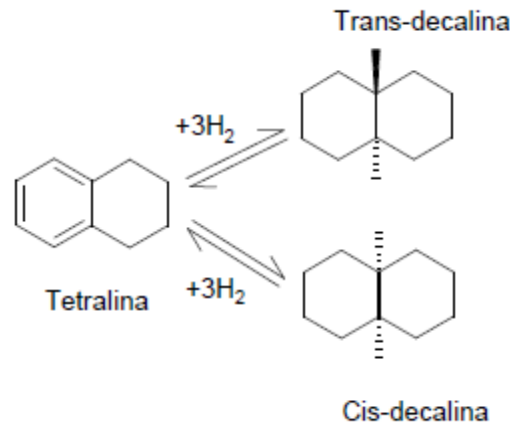


Figura 2.2 - Esquema de hidrogenação da tetralina. Extraído de LICEA (2011).

A tetralina tem sido utilizada como composto modelo para reações de hidrotreatamento (CORMA et al, 2001). Ademais, alguns trabalhos têm sido publicados recentemente utilizando-a para estudos em HDA (ARIAS,2012; LICEA, 2011; KONG et al, 2010).

2.2 - Evolução na tecnologia de hidrorrefino

Os catalisadores utilizados industrialmente em hidrotreatamento são sulfetos de molibdênio (ou W) promovidos por Ni ou Co, usualmente suportados em γ -Al₂O₃ (TOMINA et al, 2008; ROMERO-GALARZA et al, 2011). O suporte desempenha função importante uma vez que fornece alta área de superfície e porosidade para maximizar a dispersão da fase ativa e promover estabilidade térmica e mecânica dos grãos do catalisador. Além disto, estes são consideravelmente mais baratos que a fase ativa. Deste modo, o custo do catalisador final se torna menor (STANISLAUS et al, 2010; TOPSØE, 1996).

A γ -alumina é o suporte mais empregado no processo de HDT devido a um balanço favorável de suas propriedades como alta área específica (200-300 m²), controle do volume de poros, resistência mecânica, baixo custo e interação favorável a uma boa dispersão dos sulfetos em sua estrutura (MOCHIDA e CHOI, 2004).

Na preparação de um catalisador suportado típico, impregna-se Mo e em seguida, Ni(Co) em concentrações em torno de 15-20 % e 1-5 % em base oxido, respectivamente. Em

seguida, realiza-se cuidadosamente a calcinação e sulfetação. No final, obtém-se fases como Ni(Co)MoS, Co₉S₈, Ni₃S₂, e Ni ou Co metálicos suportados em alumina. Fases do tipo espinélio de Ni ou Co podem ser formados também (MOCHIDA e CHOI, 2004; STANISLAUS et al, 2010; TOPSØE, 1996). Promotores podem ser utilizados para otimizar algumas propriedades do suporte, como é o caso do promotor estrutural P e SiO₂ que otimizam a acidez do suporte. A relação Ni(Co)/ Mo deve estar na faixa de sinergia ótima, entre 0,3-0,5, onde a promoção da atividade de Mo por Ni ou Co é máxima (TOPSØE, 1996).

A estrutura do MoS₂ é lamelar com os íons Mo⁴⁺ “recheando” duas camadas de S²⁻. Os sítios ativos deste material são gerados a partir de vacâncias de enxofre nas bordas dos cristalitos, expondo átomos de molibdênio coordenativamente insaturados. Estes sítios, acredita-se, são ativos para reações de hidrogenação e hidrogenólise. Ademais, o plano basal não possui atividade, uma vez que os átomos de Mo estão todos coordenativamente saturados. Uma consequência disto é a ausência de uma relação direta entre área específica e atividade decorrente da ausência de sítios no plano basal do sulfeto (NOGUEIRA, 2012). O efeito do promotor, Ni ou Co, será discutido adiante.

Diversos modelos são encontrados na literatura explicando a sinergia entre Mo e Ni ou Co. GRANGE e VANHAEREN (1997) indicam mais de dezesseis modelos com seus respectivos autores e referências. Contudo, apenas dois modelos são atualmente considerados na comunidade catalítica, o modelo da fase “CoMoS” proposto por TOPSØE e o proposto por DELMON (VRINAT et al, 2005; PACHECO, 2008; GRANGE E VANHAEREN, 1997), denominado modelo do controle remoto ou sinergia de contato. No segundo modelo, Delmon propõe a presença de duas fases distintas, uma de MoS₂ e outra de Ni₃S₂ ou Co₈S₉. A atividade do catalisador se originaria de um efeito de sinergia de contato entre estas duas fases. Tal efeito seria oriundo de um controle remoto exercido pela fase do promotor sobre a fase ativa, de Mo. A fase do promotor seria responsável pela ativação do hidrogênio, ou seja, adsorção e dissociação do elemento, que difunde pela superfície do sólido por um mecanismo de derramamento (“spillover”) e remove átomos de S das bordas dos cristalitos de MoS₂, produzindo sítios que seriam ativos na reação catalítica. Segundo o modelo, pode ocorrer a formação de dois tipos distintos de sítios ativos, como ilustrado na figura 2.3, um de hidrogenação e outro responsável pela hidrogenólise. O primeiro é gerado quando hidrogênio ativado remove átomos de S produzindo vacâncias que tornam o átomos de Mo insaturados coordenativamente, os chamados sítios CUS de Mo (coordinatively unsaturated sites). O

hidrogênio também pode-se ligar a um átomo de S, formando uma sulfidril na vizinhança do CUS Mo, formando assim um sítio responsável pela reação de hidrogenólise. Apesar do amplo direcionamento da comunidade científica para o modelo de TOPSØE, o mecanismo de spillover ainda é aceito por alguns autores (GRANGE E VANHAEREN, 1997; PACHECO, 2008).

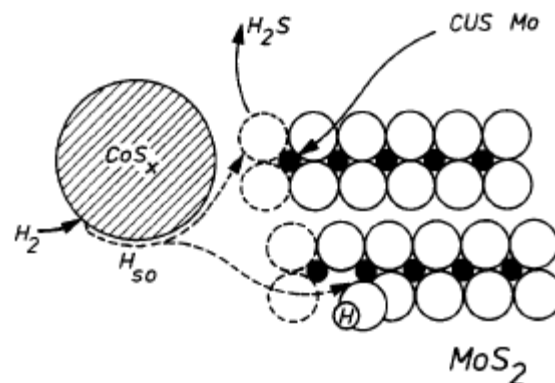


Figura 2.3 - Representação esquemática do modelo “controle remoto”. Formação de centro HID (CUS Mo) e HDS (MoS-H). Extraído de GRANGE E VANHAEREN (1997)

O modelo mais aceito na comunidade científica, que correlaciona a estrutura da fase ativa com a atividade do catalisador, foi proposto por TOPSØE na década de 80, quando pouca informação sobre a estrutura dos catalisadores comerciais havia sido divulgada. A teoria, que passou por períodos de pouca aceitação, é amplamente aceita na comunidade catalítica e tem sido reforçada com o surgimento de técnicas como STM (scanning tunneling microscope), que permitiram estudar a estrutura do cristal em nível atômico. Neste modelo, átomos promotores, Ni ou Co, decoram as bordas de nanocristais de MoS_2 em posições e com coordenação específicas (Figura 2.4). A atividade do catalisador estaria relacionada com as vacâncias aniônicas geradas nas bordas, que conduziriam a reações de DDS, e com os sítios Brim, de caráter metálico, presente em uma posição adjacente às bordas do sulfeto, que possuiriam alta atividade hidrogenante. Da interação da fase ativa com o suporte, surge o conceito de estrutura do tipo I e II. As estruturas do tipo I, formadas em condições de sulfetação brandas (temperatura $< 400^\circ$), interagem com o suporte formando ligações Al-Mo-S e possuem baixa atividade. Em condições de sulfetação mais severas, a ligação com o

suporte é rompida e a estrutura, agora do tipo II, possuiria maior atividade intrínseca. Os catalisadores utilizados em hidrogenação catalítica mais ativos contém sítios do tipo II (TOMINA et al, 2008; LAURITSEN et al, 2007; TOPSØE, 2007).

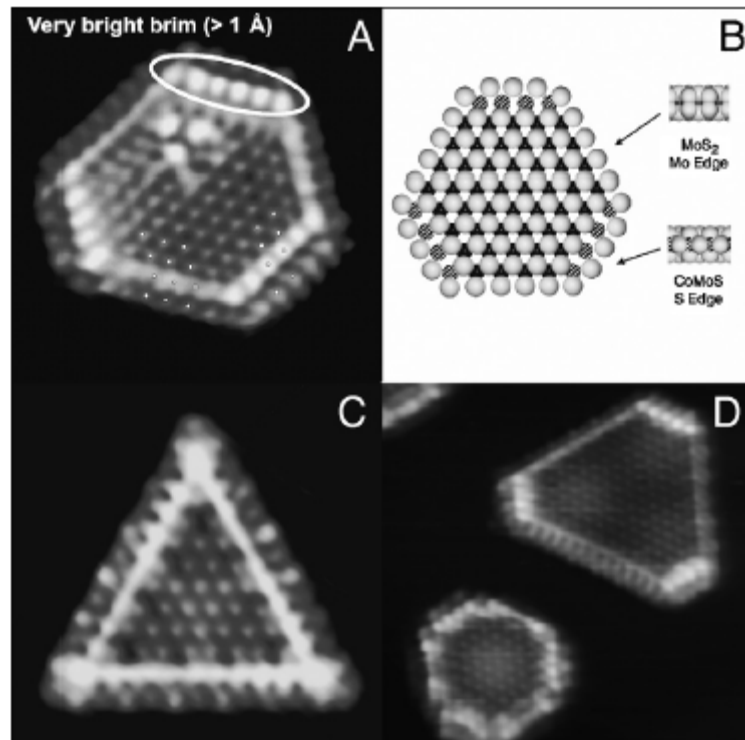


Figura 2.4 - Imagens STM de “Co-Mo-S” (A), MoS₂ (C), Ni-Mo-S (D) e modelo de bolas de uma lamela de Co-Mo-S (TOPSØE, 2007).

Os catalisadores não suportados representam uma interessante alternativa tecnológica para a nova geração de catalisadores de hidrotratamento. Uma das principais vantagens dos catalisadores mássicos é a ausência da formação de fases que são sulfetadas de forma incompleta devido a interação com o suporte. Por outro lado, estes materiais geralmente possuem baixas área específica e porosidade devido a forte tendência de MoS₂ e WS₂ em formar estruturas cristalinas (YI et al, 2011; LE et al, 2011). Sulfetos não suportados de alta área específica foram obtidos pelo método da decomposição de tiosais (ALONSO et al, 2001; ALVAREZ et al, 2004).

As pesquisas desenvolvidas em torno da tecnologia de catalisadores mássicos têm sido impulsionadas pelos resultados positivos dos catalisadores NEBULA. Além disto, diversas

pesquisas recentes têm mostrados catalisadores mássicos NiMoW com atividades elevadas em relação aos comerciais (LE et al, 2011).

O grande desafio para os novos catalisadores é obter estes materiais com alta área específica, porosidade e tamanho de poros. Neste sentido, diversos métodos são encontrados na literatura para formação de sulfetos de metais de transição. Um método que tem sido frequentemente citado na literatura por sua simplicidade, reprodutibilidade e por conduzir a sólidos com alta área de superfície é o de decomposição térmica de tiossais (EIJSBOUTS et al, 2007; LE et al, 2011). Porém, a decomposição destes materiais conduz à formação de compostos orgânicos voláteis (VOC's), indesejáveis para o meio ambiente.

2.3 - Compostos do tipo hidrotalcita

Compostos tipo hidrotalcita, também chamados de hidróxidos duplos lamelares (HDL), são uma classe de materiais de estrutura híbrida e isoestruturais ao mineral hidrotalcita. Estes também pertencem à família das argilas aniônicas. A hidrotalcita é um hidroxicarbonato natural de magnésio e alumínio descoberto em 1842 na Suécia. Sua fórmula exata, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, foi inicialmente proposta por Manasse (CAVANI ET AL et al, 1991).

A estrutura, que será discutida de forma mais aprofundada no tópico “Estrutura dos HDL”, é constituída de lamelas positivamente carregadas de composição $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{+x}$, onde M^{2+} e M^{3+} são metais di e trivalentes, respectivamente e x é a relação molar $M^{3+}/[M^{2+}+M^{3+}]$ e determina a carga da camada tipo brucita. A lamela necessita de espécies aniônicas para neutralizar o excesso de carga lamelar, que, juntamente com moléculas de H_2O , compõem o espaço interlamelar (XU et al, 2011). Íons orgânicos ou inorgânicos podem ser introduzidos no domínio interlamelar por troca iônica ou no procedimento de síntese por precipitação (CARRIAZO et al, 2006). Adicionalmente, uma ampla variedade de metais pode ser introduzida na camada bidimensional, notadamente os que possuem raio iônico próximo ao magnésio (XU et al, 2011).

A diversidade de aplicações destes materiais é um reflexo de sua versatilidade. Ademais, os HDL são nanocompósitos e podem agregar funcionalidades de compostos orgânicos e inorgânicos na mesma estrutura (SILVÉRIO, 2009). Eles têm sido usados como estabilizadores para polímeros (VAN DER VEN et al, 2000), adsorventes (HALABI et al,

2012), em tratamento de água (ZHAGHOUANE-BOUDIAF et al, 2012), antiácidos (NALAWADENALAWADE ET AL, 2009), suportes para catalisadores (ARISTIZÁBAL et al, 2011), catalisadores (AHMED et al, 2012), precursores de catalisadores (JIANG et al, 2012), etc. Um trabalho recente desenvolvido em nosso laboratório, no qual ARIAS (2012) aplica estes materiais como precursores de catalisadores para hidrotreamento do diesel, exemplifica a alta potencialidade destes materiais como precursores de catalisadores tipo sulfeto.

A primeira síntese relatada na literatura destes materiais foi realizada por Feitnetcht em 1933, que adicionou soluções de sais metálicos sobre solução aquosa contendo base (CREPALDI E VALIM et al, 1998). Adicionalmente, uma diversidade de métodos de preparo destes materiais têm sido publicados na literatura. Tais métodos são divididos em duas classes mais gerais, métodos diretos e indiretos, que serão detalhados mais adiante. De uma forma geral, observa-se que as propriedades estruturais e texturais destes materiais são fortemente influenciadas pelas condições de preparo e tratamentos posteriores aplicados a estes materiais (CAVANI ET AL et al, 1991).

2.4 - Estrutura dos HDL

A hidrotalcita é estruturalmente derivada da brucita, um composto estequiométrico constituído de lamelas neutras e empilhadas, de composição $Mg(OH)_2$. Nesta estrutura, os íons Mg^{2+} encontram-se hexacoordenados ao íon hidroxila formando octaedros cujos vértices são ocupados por grupos OH e as arestas são interconectadas para formar unidades bidimensionais infinitas. O composto nasce da substituição isomórfica na rede de x átomos de magnésio por alumínio, produzindo desta forma cargas pontuais localizadas próximas aos sítios ocupados por Al^{3+} . Para neutralizar o excesso de carga gerado na camada do tipo brucita, faz-se necessária a presença de ânions interlamelares, que, com moléculas de água, compõem o domínio interlamelar (XU et al, 2011). A estrutura é ilustrada na figura 2.5.

As moléculas de água podem mover-se no espaço interlamelar por rompimento e realização de novas interações água-lamela e água-ânion (CAVANI ET AL et al, 1991). A quantidade e mobilidade de ânions estão relacionadas com a densidade de carga lamelar e grau de hidratação da estrutura.

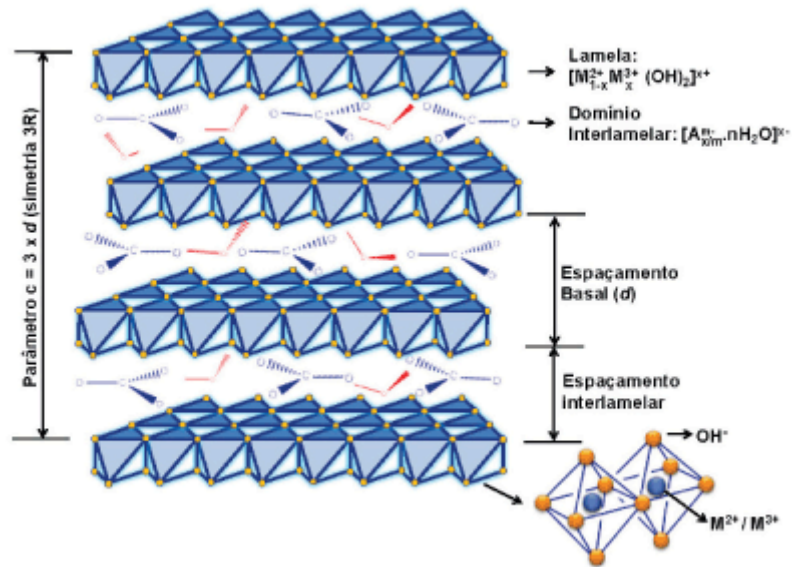


Figura 2.5 – Representação esquemática da estrutura dos (HDL's). Figura extraída de CUNHA et al (2010).

Na literatura, encontram-se três tipos de célula unitária para hidróxidos duplos lamelares, que se enquadram nos sistemas cristalinos romboédrico e hexagonal. Duas destas células pertencem ao sistema hexagonal (grupos 2H e 1H) enquanto que a terceira pertence ao sistema romboédrico (grupo 3R). Estas células diferem entre si pela sequência de empilhamento das lamelas e, portanto, do valor do parâmetro c . Celas de Bravais pertencentes ao grupo 3R são as mais descritas na literatura e o parâmetro c corresponde a três vezes a distância interlamelar. Os grupos 2H e 1H são menos comuns e o parâmetro c corresponde, respectivamente, a 2 e 1 espaçamentos basais. As células unitárias e suas diferenças estão ilustradas na figura 2.6 (CREPALDI E VALIM, 1998).

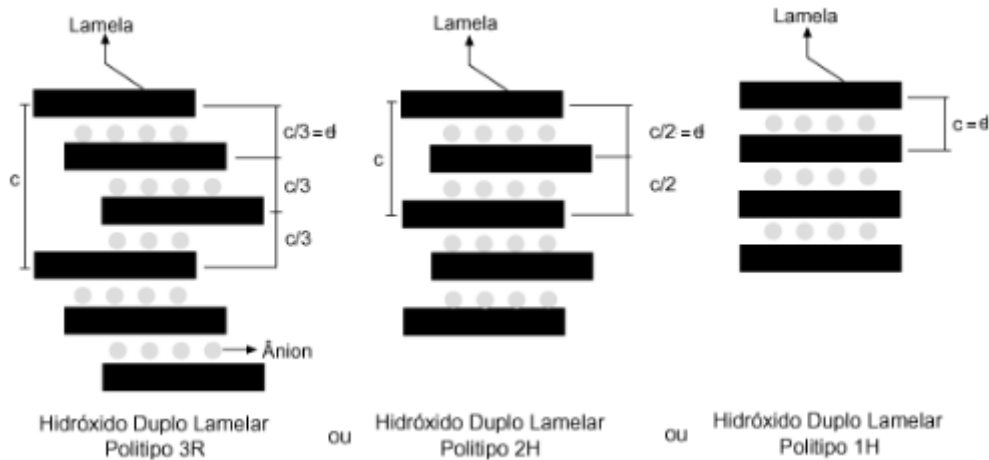


Figura 2.6 – Representação dos politipos possíveis para os HDLs. Figura extraída de CREPALDI E VALIM, (1998).

2.5 Natureza dos metais

Diversos metais divalentes e trivalentes podem substituir o Mg^{2+} para formar estruturas do tipo hidrotalcita. Contudo, para que isto aconteça, em geral, o metal deve ter raio iônico similar ou próximo ao Mg^{2+} . Assim, cátions com raio iônico que variam na faixa entre Mg^{2+} e Mn^{2+} , com exceção do Cu^{2+} , que forma HDL somente em condições especiais, podem formar a estrutura do tipo hidrotalcita (CAVANI ET AL et al, 1991).

Uma ampla variedade de metais podem ser introduzidos na estrutura. Os metais divalentes podem ser Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e os trivalentes possíveis são Al^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , etc. É possível adicionar-se mais de dois metais na estrutura (PALACIO et al, 2010). Adicionalmente, metais de outras valências como Li(I), Si(IV) e Mo(VI) podem ser também adicionados (XU et al, 2011). Hidrotalcitas de Mg e Al são as mais comuns na literatura e geralmente são empregadas em estudos de propriedades estruturais ou comportamento térmico dos HDL (VUCELIC et al, 1995; KOOLI et al, 1996). AISAWA et al (2002) estudaram a síntese e decomposição térmica de HDLs de Mn^{2+} e Al^{3+} com diversas espécies aniônicas interlamelares em sua composição. Não foi encontrado nenhum estudo aprofundado sobre hidrotalcitas de Ni-Mn-Al na literatura.

2.6 - O valor de x

A proporção entre os metais nos HDL é definida pela relação molar $x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. Adicionalmente, quanto maior o valor de x , maior o número de sítios na rede ocupados por Al, responsável pela geração de carga na lamela. Assim, uma variação nesta proporção causaria aumento ou diminuição na carga lamelar, o que representa fator importante na definição das propriedades de troca iônica e estabilidade da estrutura (KOOLI, 1996). A faixa ideal, reportada na literatura, para formação de estruturas do tipo hidrotalcita está entre $0,2 < x < 0,33$ (XU et al, 2011). O limite de 0,33 é ditado pela “cation avoidance rule” que estabelece que um cátion trivalente não pode ter um segundo cátion trivalente em sua segunda esfera de coordenação. A carga lamelar também influencia na concentração e orientação dos ânions na galeria (KOOLI et al, 1996). No entanto, ARIAS (2012) realizou a síntese, por coprecipitação, de hidrotalcitas de NiAl-Tereftalato em diferentes valores de x . Foi possível obter estruturas cristalinas em valores de x fora dos relatados como ideais na literatura.

2.7 – O espaço interlamelar e a natureza dos ânions

O espaço interlamelar compreende a distância, em direção perpendicular às lamelas, entre o início de duas camadas sucessivas do tipo brucita. A natureza das espécies aniônicas alocadas neste espaço, também chamado de galeria ou domínio interlamelar, tem influência nas propriedades finais do HDL formado. Ademais, o grau de hidratação também tem importante papel nas características do HDL. O parâmetro c da cela unitária é dependente do grau de hidratação, da natureza, tamanho e carga das espécies aniônicas presentes na galeria. Assim, o balanço de forças (forças eletrostáticas, ligação H e forças de van der Waals) entre estas espécies e as camadas do tipo brucita irão influenciar o espaçamento entre as lamelas (CAVANI ET AL et al, 1991).

AISAWA e colaboradores (2002) realizaram a síntese de hidrotalcitas do sistema MnAl com ácidos dicarboxílicos lineares de diferentes tamanhos de cadeia. Os resultados evidenciam a influência do tamanho do ânion no espaçamento interlamelar, sendo os ácidos dicarboxílicos de maior cadeia os que promoveram maior distância entre as lamelas. Ademais,

infere-se do trabalho supracitado que ácidos dicarboxílicos são agentes efetivos na expansão da estrutura dos HDLs. DREZDON mostrou em seus estudos (1988) que a expansão de hidrotalcitas de Mg e Al pelo ânion tereftalato foi útil na incorporação, por reação de troca iônica, de polioxometalatos como o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Este resultado é importante para a catálise uma vez que polioxometalatos podem atuar como veículos de elementos como Mo ou V, ativos em reações catalíticas.

Diversas espécies aniônicas podem ser intercaladas nos HDL. Uma variedade de ânions já foram relatados na literatura, a qual inclui haletos (Cl^- , I^- , Br^-), oxo-ânions (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) (AISAWA et al, 2002), ânions complexos ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$) (Xu, 2011), polioxometalatos ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) (DREZDON, 1988), ânions orgânicos ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$) (VUCELIC et al, 1995), etc.

A natureza, carga e tamanho do ânion são fatores importantes na estabilização da estrutura lamelar. Adicionalmente, a estabilidade dos ânions é importante na escolha da melhor composição para determinadas aplicações. Para reações de troca iônica, por exemplo, escolhe-se usualmente o ânion de menor estabilidade termodinâmica, como Cl^- ou NO_3^- , para compor o material precursor. Deste modo, favorece-se termodinamicamente a saída do ânion da estrutura precursora (CREPALDI E VALIM, 1998). Outra maneira é expandir-se a estrutura lamelar para facilitar a entrada de ânions grandes como polioxometalatos. Esta estratégia foi utilizada por DREZDON (1988), como supracitado.

Um ânion orgânico que tem sido extensivamente estudado na literatura é o tereftalato (VUCELIC et al, 1995; KOOLI et al, 1996; ARIAS, 2011). Este ânion é altamente eficaz na expansão das camadas tipo brucita e estabilização do excesso de carga lamelar (VUCELIC et al, 1995). VUCELIC atribui estes efeitos à estrutura do ânion, com cargas localizadas em extremos opostos e separadas por uma estrutura rígida. Além disto, o caráter hidrofílico e hidrofóbico do ânion é vantajoso para as interações na galeria interlamelar, estabilizando a estrutura. A orientação deste ânion no interior da lamela depende da carga lamelar, temperatura e grau de hidratação dos HDL (KOOLI et al, 1996).

Outra opção interessante de ânion interlamelar é o heptamolidato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Compostos contendo molibdênio são importantes porque este elemento é ativo em uma diversidade de reações catalíticas (MITCHEL et al, 2010). Os óxidos mistos gerados por calcinação dos materiais intercalados com polioxometalatos contendo molibdênio podem ser aplicados como catalisadores heterogêneos para processos de oxidação (CARRIAZO et al,

2006). Adicionalmente, os óxidos mistos são produzidos com maior área específica em relação àqueles produzidos por métodos convencionais (CARRIAZO et al, 2007).

A incorporação destes ânions tem sido realizada por método indireto, mais precisamente por troca aniônica em meio ácido. CARRIAZO e colaboradores, 2007, também prepararam hidrotalcitas com o ânion heptamolibdato partindo de precursores com OH^- , NO_3^- e tereftalato. ARIAS preparou materiais tipo hidrotalcita trocados com ânions heptamolibdato para serem utilizados como precursores para catalisadores no hidrotreamento do diesel (ARIAS, 2011).

2.8 - Estado de hidratação

As moléculas de água na estrutura do tipo hidrotalcita se encontram sob duas formas. As moléculas fisicamente adsorvidas que se localizam no domínio extrínseco, entre os cristalitos, e as moléculas que se encontram no domínio interlamelar interagindo com as lamelas do tipo brucita e com o ânion de compensação (YUN e PINNAVAIA, 1995). A quantidade de água adsorvida na superfície dos cristais é dependente da umidade relativa do ar. A água de cristalização não sofre influência da umidade relativa do ar. CREPALDI e VALIM e colaboradores indicam que a granulometria terá influência na quantidade de água absorvida e adsorvida. A figura 2.7 é ilustrativa dos tipos de água presentes na estrutura do material do tipo hidrotalcita.

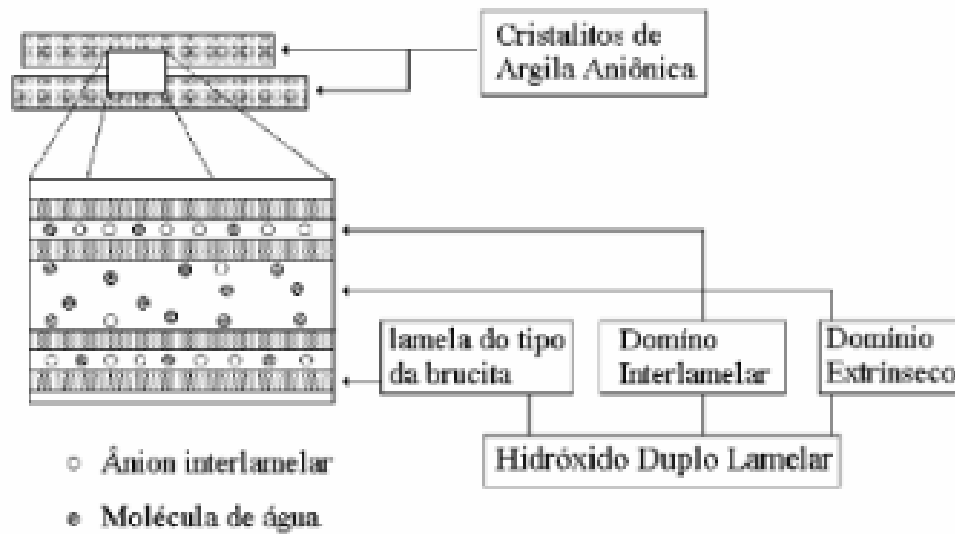


Figura 2.7 – Ilustração dos diferentes tipos de água presente na estrutura das hidrotalcitas (CREPALDI E VALIM, 1998).

BESSE (1993) e colaboradores realizaram um estudo higrométrico de HDL do sistema CuCr-SO_4 e ZnAlSO_4 em diferentes condições de umidade relativa do ar. O estudo revelou a dependência da estrutura cristalina e simetria dos cristais com as condições de umidade relativa.

2.9 - Preparo dos HDL

Diversos métodos de preparação dos HDL são encontrados na literatura. De forma geral, eles podem ser classificados em métodos de síntese direta e indireta. Citam-se aqui como principais métodos de síntese direta: método sal-base, sal-óxido e síntese hidrotérmica. Ademais, outros métodos de importância também utilizados são: hidrólise induzida, sol-gel e síntese eletroquímica. No método de síntese indireta, realiza-se a preparação de um HDL precursor o qual é submetido a reação de troca aniônica para gerar novo HDL. Os procedimentos envolvem o método de troca aniônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, regeneração de um precursor previamente calcinado e substituição em fase dupla. (XU et al, 2011; CREPALDI E VALIM, 1998; RODRIGUES, 2007; SILVÉRIO, 2009).

2.10 - Métodos de coprecipitação

A precipitação concomitante dos hidróxidos dos metais é o método mais empregado na comunidade científica para obtenção de HDL com elevada pureza. Estes métodos podem ser divididos em coprecipitação a pH crescente, o qual envolve titulação de uma solução básica contendo o ânion de compensação por solução dos metais di e trivalentes; coprecipitação em pH constante a baixa e a alta supersaturação (ARIAS, 2012; KANNAN, 2000; RODRIGUES, 2007).

No método de coprecipitação em pH constante a baixa supersaturação, que é o mais utilizado no preparo de HDLs, duas soluções diluídas, uma contendo os sais metálicos (Ni^{2+} e Al^{3+} ; Ni^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+}), e outra contendo o ânion de compensação e base (Na_2CO_3 , NaOH , KOH) são adicionadas concomitantemente a um terceiro meio ($\text{H}_2\text{O}(\text{l})$). O pH é controlado em uma determinada faixa, ideal para formação do hidróxido duplo, pela adição lenta das soluções (KANNAN, 2004).

As condições mais utilizadas comumente envolvem variação de pH entre 7-10, temperaturas entre 60 e 80°C, baixa concentração dos reagentes e baixa velocidade de adição das soluções. A lavagem ocorre com água aquecida para evitar incorporação de CO_3^{2-} e a secagem não ultrapassa valores de temperatura de 120 °C. Os cristais formados nestas condições geralmente possuem menos defeitos em relação àqueles obtidos nos preparos em condições de alta supersaturação, o que é devido à formação de maior quantidade de núcleos e menor taxa de crescimento de cristais, o que favorece a cristalinidade (NALAWADE ET AL, 2009; KANNAN et al, 2004; CAVANI ET AL, 1991).

No método de coprecipitação em alta supersaturação, a solução dos metais di e trivalentes é adicionada muito lentamente à solução básica do ânion de intercalação. Devido à quantidade elevada de núcleos de cristalização, este método conduz a precipitados menos cristalinos e, portanto, é menos importante em relação ao de baixa supersaturação (CAVANI ET AL, 1991; ZHANG, 2008). No entanto, ZHANG et al, 2008, sintetizou hidrotalcitas de $\text{Ni}(\text{II})\text{Ti}(\text{IV})\text{CO}_3$ com alta cristalinidade por este método.

Uma maneira de melhorar a cristalinidade substancialmente é o tratamento hidrotérmico. Este tratamento não pode exceder a temperatura de decomposição do HDL. O tratamento geralmente acontece em temperaturas menores do que 200 °C, sob pressão autógena, de algumas horas a vários dias (KOVANDA et al, 2009).

2.11 - Preparação por substituição do ânion interlamelar

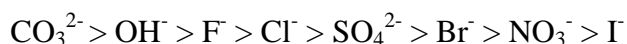
Os métodos de substituição do ânion interlamelar envolvem a troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido e regeneração de um precursor calcinado. Os dois primeiros envolvem a troca, em solução contendo ânion que se deseja intercalar, de um HDL precursor previamente preparado. O terceiro consiste na calcinação de um HDL em temperatura suficiente para liberação do ânion interlamelar e formação de oxihidróxido dos metais presentes no material precursor. Em seguida, mistura-se o sólido formado com uma solução do ânion que se deseja intercalar. Na figura 2.8, estão ilustrados os três métodos supracitados.



Figura 2.8 – Esquema dos domínios de água presentes na estrutura de um HDL (CREPALDI E VALIM, 1998).

DREZDON (1988) utilizou o método de troca aniônica em meio ácido para intercalar polioxometalatos na estrutura de Mg-Al-HDL. Ele usou como ânion precursor o tereftalato ($C_8H_4O_4^{2-}$) e como ânion de troca o heptamolibdato ($Mo_7O_{24}^{6-}$) e observou por análise de difração de raios-X a formação da estrutura desejada.

Um aspecto relevante neste tipo de preparo é o potencial de estabilização da estrutura pelo ânion. MYIATA (1983) fez uma classificação da ordem de estabilização de diferentes ânions de compensação.



Esta ordenação é útil para se prever os parâmetros termodinâmicos da substituição, porém não se deve deixar de lado o aspecto cinético inerente à troca. De uma forma geral, a cinética da troca iônica é dependente do tamanho, carga e geometria dos dois ânions envolvidos no processo. Usualmente, Cl^- e NO_3^- são utilizados na formulação do precursor pois são facilmente trocados por ânions que estabilizam melhor a estrutura (CREPALDI E VALIM, 1998).

2.12 - Aplicações dos HDLs como precursores em catálise

Os HDLs têm encontrado aplicações em reações catalíticas em síntese orgânica/farmacêutica (e.g formação de diversas ligações orgânicas), energia limpa na produção de $\text{H}_2(\text{g})$, controle da poluição ambiental com exemplos como decomposição total de compostos orgânicos voláteis, fotodecomposição de resíduos orgânicos, redução de NO_x e SO_x (XU et al, 2010), na combustão catalítica do propano (JIANG, 2012), oxidação do tolueno (PALACIO, 2010). Além destes trabalhos, diversas revisões tem sido publicadas na literatura sobre as aplicações catalíticas destes materiais (ZHANG et al, 2008; XU et al, 2010; KANNAN, 2006).

As hidrotalcitas podem ser utilizadas como catalisadores, precursores ou suportes para catalisadores. O baixo custo e facilidade de síntese destes materiais são atrativos para catálise. Como suportes, os catalisadores podem ser imobilizados nos HDL em seu domínio extrínseco ou na galeria interlamelar. Adicionalmente, os HDL, quando calcinados, formam óxidos ou oxi-hidróxidos usualmente com alta área específica e número elevado de sítios básicos (CREPALDI E VALIM, 1998; LI e DUAN, 2005).

Em trabalho sobre decomposição térmica de compostos tipo-hidrotalcita de MgAl-CO_3 , verificou-se a variação das propriedades destes compostos com a temperatura. Os resultados são mostrados na figura 2.9. Pode-se notar que o volume de poros e a área específica aumentam sensivelmente quando o ânion CO_3^{2-} é eliminado da estrutura, como evidenciado no gráfico da porcentagem de carbono por temperatura (REICHLE et al, 1986).

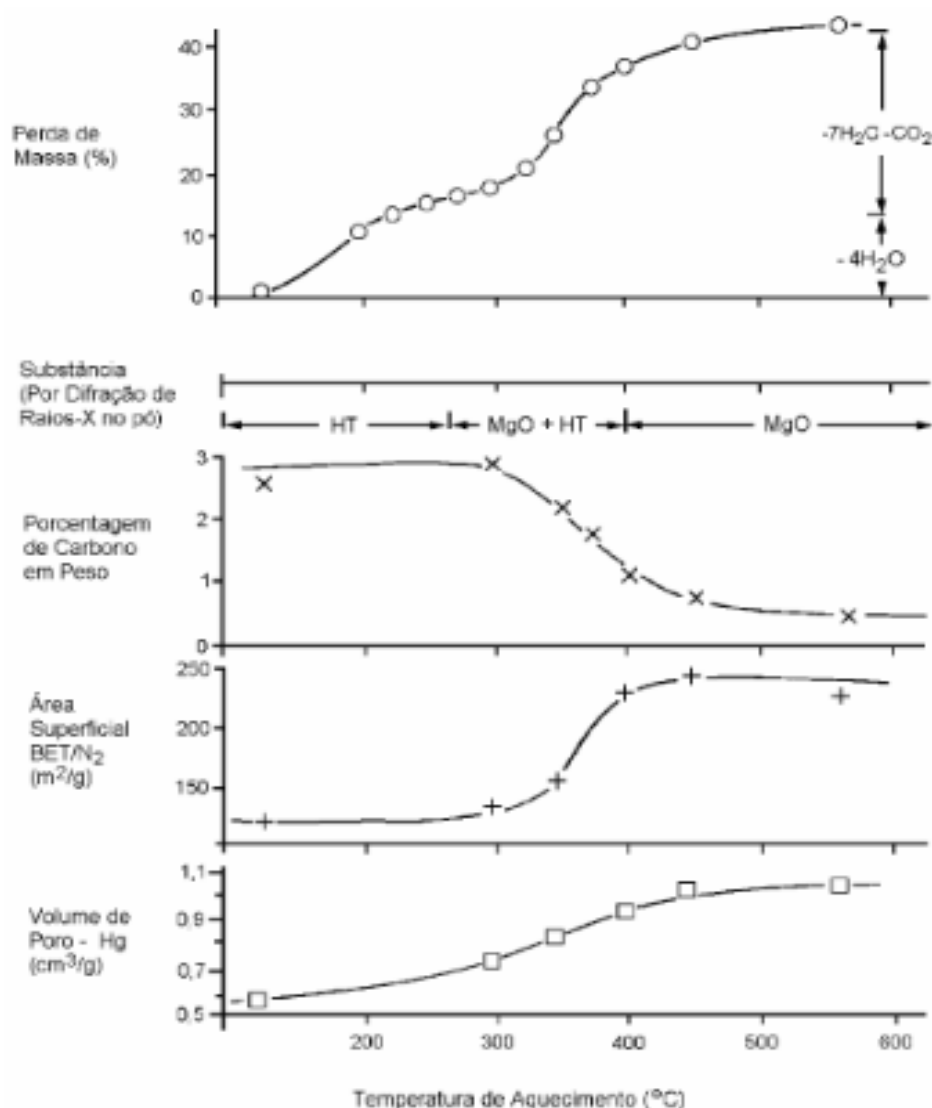


Figura 2.9 – Efeitos da calcinação de nas propriedades de um HDL do sistema $[Mg-Al-CO_3]$, preparado por coprecipitação e cristalizado a $65\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas. Extraído de CREPALDI e VALIM (1998).

Hidrotalcitas de Mg e Al calcinadas têm sido utilizadas como suportes em catalisadores para hidrotreamento de cargas leves (ZHAO, R. et al, 2003). Neste processo, é importante remover os compostos organossulfurados mantendo as olefinas, uma vez que estas contribuem para octanagem da gasolina. Alguns estudos apontam a acidez do suporte e da fase ativa como responsáveis pela redução da seletividade HDS/HDA e a escolha dos compósitos lamelares está associada às propriedades básicas do suporte que estas estruturas podem fornecer aos catalisadores (BRUNET et al, 2005).

Adicionalmente, ARIAS utilizou HDL do sistema NiAl-Tereftalato na preparação de catalisadores destinados ao hidrotreamento do óleo diesel e os avaliou em reações com cargas modelo, composta de tetralina e dibenzotiofeno. Os resultados indicaram atividade superior aos catalisadores convencionais suportados em alumina (ARIAS, 2011).

Capítulo 3 - Procedimento experimental

3.1 – Materiais

Os materiais tabelados abaixo foram utilizados na rota de preparação e nos teste catalíticos deste projeto.

	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza(%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98
Acetato de manganês II	$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99
Ácido tereftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	Merck	98
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	99
Heptamolibdato de amônio (HMA)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99
n-Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Vetec	99
Dissulfeto de carbono	CS_2	Vetec	99,9
1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno (tetralina)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	Riedel-de Haën	98
Dibenzotiofeno	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$	Aldrich	98
Tolueno	C_7H_8	Vetec	99,5
n-Hexano	C_6H_{14}	Vetec	99
Hidrogênio	H_2	Linde gases	Alta pureza
Nitrogênio	N_2	Linde gases	Alta pureza

3.2 - Preparação dos precursores

Foi realizada a síntese dos materiais HT0P, HT20P, HT40P, HT60P, HT80P e HT100P. Para esses precursores primários adota-se a nomenclatura HTYP (HT: material tipo hidrotalcita, Y: porcentagem de Ni no total de metais divalentes e P: precursor). O método de coprecipitação em pH controlado, adaptado de DREZDON (1988) e MEZA (2009), foi utilizado em todas as sínteses. Os cálculos ponderais foram realizados com base na fórmula teórica dos hidróxidos duplos lamelares.

Duas soluções, A e B, de 400 mL foram preparadas. A solução A continha os sais metálicos (Ni, Mn e Al) e a solução B, ácido tereftálico e NaOH. As quantidades molares utilizadas em cada síntese são mostradas na tabela 3.1. O ácido foi utilizado com 10% de excesso em relação ao valor estequiométrico.

Tabela 3.1. Quantidades molares dos materiais utilizados na síntese dos precursores

	Solução A (moles)			Solução B (moles)			
	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	C ₈ H ₆ O ₄	NaOH	x _{nom} ^a	y _{nom} ^b
HT0P	-	0,12	0,080	0,066	0,4	0,6	0,0
HT20P	0,016	0,12	0,064	0,066	0,4	0,6	0,2
HT40P	0,032	0,12	0,048	0,066	0,4	0,6	0,4
HT60P	0,048	0,12	0,032	0,066	0,4	0,6	0,6
HT80P	0,064	0,12	0,016	0,066	0,4	0,6	0,8
HT100P	0,08	0,12	-	0,066	0,4	0,6	1,0

^avalor de x nominal (Al³⁺/Al³⁺ + Ni²⁺ + Mn²⁺); ^bvalor de y nominal (Ni²⁺/Ni²⁺ + Mn²⁺)

As duas soluções foram adicionadas a 1600 mL de água, previamente fervidas para eliminação de CO₂, gota a gota e de forma concomitante. O procedimento foi realizado com borbulhamento de N₂ (g) para evitar a formação do ânion carbonato. O pH da mistura reacional foi controlado em valores que variavam de 6,3 a 6,8 durante a adição das soluções. Terminada a reação, o meio reacional permaneceu por 4 horas sob agitação magnética e a uma temperatura de 50 °C. Ao término da reação, o material foi deixado sob agitação por mais 16 horas para envelhecimento dos cristais formados.

O sólido foi então filtrado a vácuo, lavado com água fervida, até o pH da água de filtração atingir o valor da água de lavagem, e seco em estufa por aproximadamente 4 horas a 100°C. O material obtido foi reservado para caracterização por espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX), análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTG) e absorção atômica (AAS).

3.3 - Troca iônica com heptamolibdato (Mo₇O₂₄⁶⁻)

A reação de substituição do ânion interlamelar foi realizada para os materiais HT40P, HT60P, HT80P e HT100P. Esta se deu com a finalidade de incorporar o Mo (metal ativo na reação de hidrotreatamento) na estrutura. Para tal, foi utilizado um procedimento baseado no proposto por HIBINO e TSUNASHIMA (1997)

Os cálculos ponderais para a reação foram efetuados considerando-se a fórmula molecular do sólido intercalado (Ni_yMn_{1-y})_{0,4}Al_{0,6}(OH)₂(Mo₇O₂₄⁶⁻)_{0,1}.mH₂O. Adicionou-se Mo₇O₂₄⁶⁻ em 50% de excesso em relação à quantidade estequiométrica para a reação de troca iônica, de acordo com as considerações de DREZDON (1988). Para a reação, utilizaram-se 5,89 g de HMA para cada 4,00 g de hidrotalcita. O volume de água deionizada utilizada foi de 70 mL. As quantidades utilizadas nas sínteses foram as mesmas, uma vez que o teor do ânion tereftalato não varia de um material para o outro.

Com água pré-aquecida (descarbonatada), foi preparada uma solução de heptamolibdato de amônio e adicionada a esta a massa do sólido precursor. O sistema foi então submetido, em recipiente fechado e banho de óleo, a aquecimento em 80 °C e agitação magnética por 24 horas. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo, lavado até apresentar pH igual ao da água de lavagem e seco em estufa por 4 horas a 100°C.

Os sólidos intercalados obtidos foram caracterizados segundo as mesmas técnicas e procedimentos empregados para os precursores. A designação utilizada nos materiais intercalados substitui a letra P por I no final do código. Exemplo: HT100P → HT100I.

3.4 - Calcinação dos precursores trocados

Os materiais HT40I, HT60I, HT80I e HT100I foram calcinados em mufla à temperatura de 450 °C por 3 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os óxidos obtidos foram designados adicionando-se a letra C a nomenclatura dos sólidos intercalados. Exemplo: HT100I → HT100IC.

3.5 - Caracterização

3.5.1- Análise elementar

A análise elementar foi efetuada com os seis precursores obtidos calcinados a 600 °C por 3 h com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os quatro materiais trocados foram também analisados e passaram pelo mesmo tratamento supracitado.

Inicialmente, as amostras foram dissolvidas em água régia (3 partes de HCl e 1 parte de HNO₃) e aquecimento. Posteriormente, foram agregadas algumas gotas de HF para dissolver as partículas restantes. A solução foi levada a balões plásticos de 100 mL e aferida. Posteriormente, realizaram-se as dissoluções correspondentes.

As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrometro Thermo Scientific iCE 3000 Series usando chama de óxido nitroso/acetileno ou acetileno/ar dependendo do elemento a analisar. Todos os elementos foram analisados pelo método de "curva de calibração", onde os ajustes de cada curva foram: Fit Ni: 0,9963 ; Fit Mn: 0,9994 ; Fit Mo: 0,9951 ; Fit Al: 0,9967. Finalmente, cada amostra foi analisada 3 vezes, com 3 amostragens para cada análise.

3.5.2 - Difração de raios-X (DRX)

Para identificação da estrutura cristalina dos precursores, foi empregada a técnica de difração de raios-X. Para tal, foi usado um difratômetro de pó marca Rigaku, modelo Ultimat IV, utilizando-se radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$); operando a 40kV e 20mA. A varredura, de $2^\circ/\text{min}$, cobriu a faixa de $3\text{-}70^\circ$ (ângulo 2θ).

3.5.3 - Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os sólidos precursores, trocados (após reação de troca iônica) e trocados calcinados foram caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho, a fim de investigar os tipos de ligações presentes na estrutura. A análise foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum One. As amostras analisadas foram diluídas em KBr em uma concentração aproximada de 5% p/p e a faixa de varredura foi de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.4 - Análise térmica (TG/DTG/DTA)

As análises, utilizadas para se avaliar o comportamento térmico dos materiais precursores, foram realizadas em aparelho TA instruments SDTQ600 Simultaneous DSC-TGA. Durante a análise, 10 mg do sólido eram submetidos a aquecimento a uma taxa de $10,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, passando por valores de temperatura de 35 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$ em fluxo contínuo de $30 \text{ mL}/\text{min}$. O fluxo de calor era medido em comparação com um cadinho de platina vazio, utilizado como referência. Deste modo, era possível avaliar a natureza termodinâmica do evento em cada etapa de decomposição do sólido.

3.5.5 - Análise de CHN

A quantificação de tereftalato foi realizada com base na análise elementar de C, H e N, realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer modelo 2400CHN. Os materiais precursores e os trocados foram analisados por este método.

3.5.6 - Análise de TPR

Os perfís de redução dos óxidos HT100IC, HT80IC, HT60IC e HT40IC foram acompanhados por redução a temperatura programada. O experimento foi realizado em aparelho da marca Zeton Altamira modelo AMI 90. Inicialmente, cerca de 100 mg eram inseridos em um tubo em U entre duas camadas de lã de quartzo. No pré-tratamento, sob fluxo de Ar, a temperatura foi elevada de 50 a 450 °C a uma taxa de 10 °C/min, onde permaneceu por 30 minutos e voltou a 35 °C permanecendo por 15 minutos nesta temperatura. Antes da análise, o sistema foi alimentado com Ar a um fluxo de 30 ml/min por 5 minutos.

O gás de análise foi H₂(g) em uma concentração de 10 % v/v em Ar. A temperatura foi elevada de 35 a 1000°C, com rampa de 10 °C/min sob fluxo de 30 mL/min, onde permaneceu por 30 min. Após a análise, o sistema voltava a 35 °C, onde era alimentado com Ar por 30 minutos.

3.5.7 - Caracterização textural

Os óxidos foram analisados quanto à área específica e volume/distribuição de tamanho de poros. Os materiais foram analisados quanto à área específica e volume/distribuição de tamanho de poros por meio dos métodos Brunauer-Emmett-Teller – BET (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1989) e Barrett-Joyner-Halenda – BJH (WEBB e ORR, 1997), respectivamente. A distribuição do volume de poros vs diâmetro de poros e os valores de volume médio de poros/diâmetro médio de poros foram extraídos de dados do ramo de adsorção.

O procedimento foi realizado em aparelhagem volumétrica ASAP Modelo 2010, da marca Micromeritics. As isotermas de adsorção-dessorção eram obtidas avaliando-se o volume de nitrogênio adsorvido à temperatura de 77 °C, que é a temperatura de ebulição normal do nitrogênio.

Previamente à análise, eram pesados aproximadamente 0,3 g de cada material, que passava por um pré-tratamento *in-situ*, visando a eliminar os gases adsorvidos e umidade. Neste tratamento, a temperatura era elevada a 200 °C e permanecia durante tempo suficiente para que a taxa de degasagem atingisse valores de 2 mmHg.min⁻¹.

3.6 Testes catalíticos

3.6.1 - Lavagem da tetralina

O procedimento de lavagem da tetralina foi realizado visando a remover peróxidos, responsáveis pela oxidação e conseqüente desativação dos sulfetos. Para isto, foram preparados 100 mL de uma solução 3,7 mol/L de FeSO₄(s) em meio ácido (6 mL de H₂SO₄ conc). Usaram-se 70 mL desta solução para cada 200 mL de tetralina. Em balão de extração, estas soluções foram intimamente misturadas e em seguida recuperava-se o pH da solução lavando-se o extraído com água duas vezes. Este procedimento foi realizado três vezes para cada volume de tetralina inserido no balão de extração. Em seguida, o volume de tetralina úmido obtido por extração era percolado em um leito de alumina para remover a água residual.

3.6.2 - Sulfetação dos materiais intercalados calcinados e avaliação dos catalisadores

Os dois processos foram realizados sequencialmente em um reator batelada tipo Parr modelo 4843, com capacidade de 750 mL. A sulfetação foi feita *in-situ*. Utilizou-se, no procedimento 0,5 g dos materiais HT40IC, HT60IC, HT80IC e HT100IC.

Inicialmente, para remover a umidade, o óxido foi deixado em estufa a 100°C do dia anterior até o dia da sulfetação. Este foi adicionado ao reator, onde se admitiu N₂(g) a uma pressão de 10 bar e a temperatura foi elevada a 150 °C por 60 minutos. Este processo de secagem com N₂(g) visa a remover os vapores adsorvidos na superfície, por arraste com o gás. Em seguida, o reator era despressurizado. Uma vez despressurizado, uma solução de

dissulfeto de carbono (5 mL) em n-hexadecano (220 mL) foi adicionada ao reator em três porções, das quais a primeira era constituída de 70 mL de n-hexadecano e 5 mL de CS₂, a segunda e terceira continham 70 e 60 mL, respectivamente, de n-hexadecano. Após cada adição, eram realizados os ciclos de pressurização-despressurização, visando a eliminar os gases dissolvidos no líquido e substituí-los por H₂(g). Após a adição, o sistema de agitação foi ligado a 400 rpm e as condições de sulfetação foram estabelecidas (40 bar de H₂(g), 230°C e 400 rpm). O sistema permaneceu por 2 horas nestas condições e então, a temperatura foi aumentada para 340 °C, onde permaneceu por 16 horas até o dia do teste catalítico com agitação de 400 rpm.

No dia do teste, uma carga contendo 5,75 g de dibenzotiofeno e 28,5 g de tetralina foi preparada sob leve aquecimento e agitação magnética. O reator foi despressurizado, a temperatura baixada a 320 °C e a agitação desligada. A pressão foi elevada inicialmente a 30 bar, e a carga foi introduzida no sistema, após passar por ciclos de pressurização-despressurização com H₂(g). A pressão de H₂(g) foi, então, elevada a 70 bar, e a temperatura foi aumentada a 340 °C sob agitação de 400 rpm, onde se estabeleceram as condições de reação. A partir deste momento, o tempo de reação passou a ser medido com o auxílio de um cronômetro digital. Foram feitas coletas de alíquotas em tempos de 10, 26, 40, 60, 90, 130, 170, 210, 250, 290, 330 e 360 minutos. As coletas eram realizadas da seguinte forma: interrompia-se o suprimento de H₂(g) e desligava-se a agitação, abria-se a válvula de amostragem e purgava-se para remover o resíduo da última amostragem. Repetia-se o processo por mais uma vez e, então, abria-se novamente a válvula de amostragem para coleta da alíquota, restabelecendo o suprimento de H₂(g) e agitação. As alíquotas eram injetadas em aparelho de cromatografia com gás, em paralelo à reação.

Os sulfetos obtidos serão designados com a adição da letra S no lugar de IC na designação dos óxidos. Exemplo: HT100IC → HT100S.

3.6.3 - Análise cromatográfica

As injeções foram realizadas em cromatógrafo de gás HP 6890 com detector de ionização por chama segundo as seguintes condições:

- Modo de injeção: Split com razão de split: 50:1 e vazão total de 132 mL min⁻¹;

- Gás de “make-up”: nitrogênio;
- Gás de arraste: hidrogênio;
- Coluna capilar: metilsiloxano 100 m x 250 µm x 0,50 µm, marca Agilent, Modelo: 19091Z-531;
- Modo de análise: Pressão constante de 2,5 psi (velocidade média: 44 cm s⁻¹);
- Temperatura inicial do forno: 80 °C, temperatura final: 290 °C (6 minutos) e taxa de aquecimento: 20 °Cmin⁻¹.

Os fatores de resposta foram obtidos a partir da análise de uma amostra de referência contendo os principais reagentes e produtos.

3.6.4 - Cálculos de conversão para HDS e HDA:

A relação entre a quantidade de dibenzotiofeno e os demais produtos envolvidos na reação de hidrodessulfurização indica o percentual que não reagiu deste composto. O complementar desse valor, portanto, indica a conversão percentual deste reagente. Logo,

$$C_{\text{DBT}} (\%) = [1 - f_{\text{DBT}} A_{\text{DBT}} / (f_{\text{DBT}} A_{\text{DBT}} + f_{\text{BF}} A_{\text{BF}} + f_{\text{CHB}} A_{\text{CHB}})] 100$$

Onde DBT = dibenzotiofeno, BF = Bifenila e CHB = ciclohexilbenzeno, dois produtos principais da reação de HDS do DBT. Os diversos fatores foram obtidos a partir da injeção de padrões dos principais produtos no cromatograma e representam os fatores de resposta molares.

Os principais produtos da hidrodessulfurização da tetralina (TET) são cis-decalina (CIS) e trans-decalina (TRANS). Seguindo raciocínio similar ao supracitado, temos:

$$C_{\text{TET}} (\%) = [1 - f_{\text{TET}} A_{\text{TET}} / (f_{\text{TET}} A_{\text{TET}} + f_{\text{CIS}} A_{\text{CIS}} + f_{\text{TRANS}} A_{\text{TRANS}})] 100$$

3.6.5 - Cálculos de atividade específica HDS e HDA

As atividades específicas foram calculadas pelo procedimento que se segue: Ajustou-se um polinômio de 2º grau às curvas de conversão vs tempo para o DBT (HDS) e a tetralina

(HDA). O fator de primeiro grau representa a taxa inicial de conversão (χ_0). Com os valores de χ_0 , utilizou-se a equação abaixo para obtenção das atividades específicas, em $\text{mol.g}^{-1}\text{s}^{-1}$.

$$r_{\text{HDS}} = (\chi_0/100) \cdot n_{\text{DBT}} / (60 \times m_{\text{CAT}})$$

$$r_{\text{HDA}} = (\chi_0/100) \cdot n_{\text{TET}} / (60 \times m_{\text{CAT}})$$

Onde n representa o número de moles de DBT ou TET introduzidos no meio reacional; χ_0 é a taxa de reação em unidades de % convertida por mol por minuto (%/min.mol); m_{CAT} é a massa do catalisador introduzida na reação em gramas.

Cálculo 4

Resultados e Discussão

4.1 - Hidrotalcitas precursoras

4.1.1 - Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X para as hidrotalcitas precursoras são mostrados na figura 4.1. Os resultados obtidos evidenciam a formação de compostos tipo hidrotalcita em todos os sólidos com $y \geq 0,2$: presença de picos finos e intensos em valores baixos de 2θ e picos assimétricos e menos intensos para valores angulares maiores (CAVANI ET AL, 1991), porém o comportamento dos materiais muda drasticamente quando se aumenta o teor de manganês.

Os sólidos contendo níquel apresentam quatro picos característicos de compostos tipo hidrotalcita (vide Figura 4.1) com ânion de compensação tereftalato com orientação vertical (NEWMAN e JONES, 1998; KOOLI et al, 1996), proporcionando um espaçamento interlamelar (dado pela distância da família de planos d_{003}) de 14,1 Å. Além disto, observa-se também uma diminuição na intensidade dos picos para valores decrescentes de y , ou seja, ao incluir manganês na estrutura.

O material HT0P apresenta um padrão de difração de raios X diferente dos demais, aparentando ser uma nova fase. Os picos característicos deste sólido (HT0P) aparecem também nas amostras com $y = 0,2$ e $0,4$, diminuindo a intensidade relativa à medida que o teor de Mn decresce.

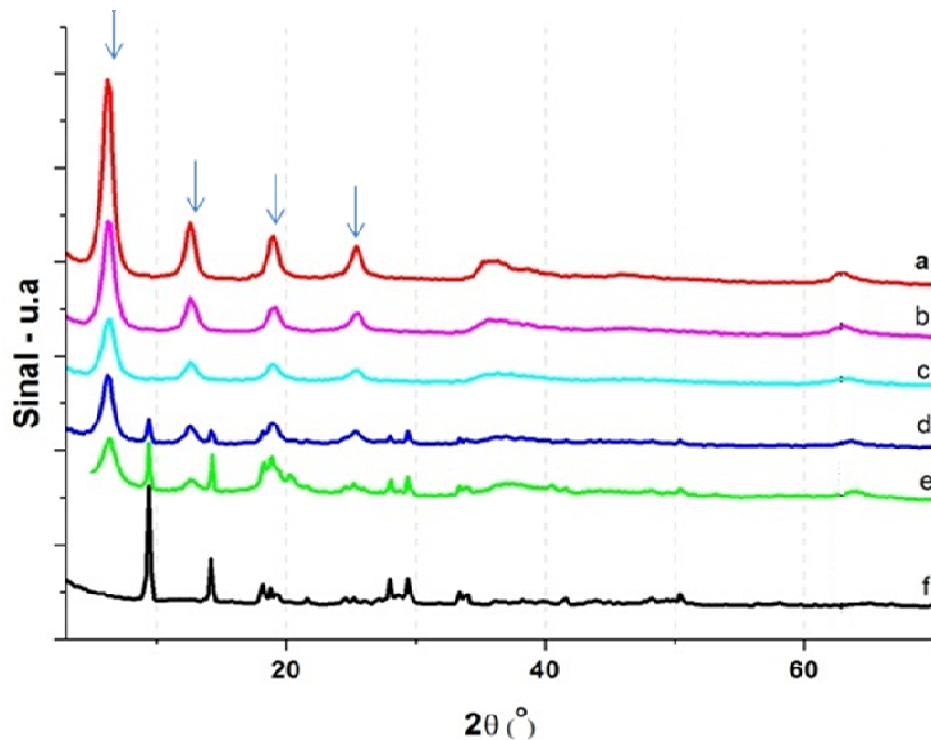


Figura 4.1. Difratoogramas dos seis materiais precursores. a)HT100P, b)HT80P, c)HT60P, d)HT40P, e)HT20P, f)HT0P.

Com o objetivo de se determinar a natureza desta(s) nova(s) fase(s), foi realizada uma busca na literatura e na base de dados cristalográfica (ICSD). Na última, encontrou-se coincidência entre picos da boemita (monohidróxido de alumínio, AlOOH ; pdf de número 01-072-0359) com alguns dos picos de HT0P, sugerindo ser possível a presença desta espécie no material. Contudo, alguns picos ainda permaneciam não identificados. Desta forma, realizou-se uma busca criteriosa na literatura visando a identificar a nova fase presente.

A observação de bandas características de tereftalato no espectro de FTIR (ver seção 4.1.2) direcionou a pesquisa para sais de tereftalato. Em um artigo de 2002, KADUK determinou a estrutura cristalina de sais de tereftalato com cátions divalentes, dentre eles, o Mn, observando que sais de tereftalato de manganês possuem estrutura lamelar (Figura 4.2).

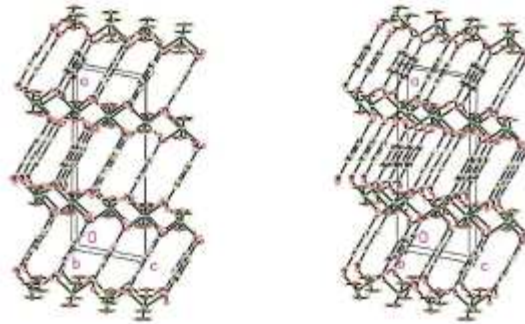


Figura 4.2. Estrutura cristalina do tereftalato de manganês dihidratado $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$. Extraída de KADUK(2002).

A comparação entre HTOP, tereftalato de Mn e boemita é apresentada na Figura 4.3 e mostra que a presença de reflexões a $9,6^\circ$ e $14,8^\circ$ poderiam ser atribuídos a esta nova fase, assim como grande parte dos picos menos intensos presentes em ângulos maiores. As reflexões da boemita aparecem nos mesmos ângulos reportados para algumas reflexões do sal de tereftalato, porém, a presença desta espécie (boemita) é sugerida por outras técnicas.

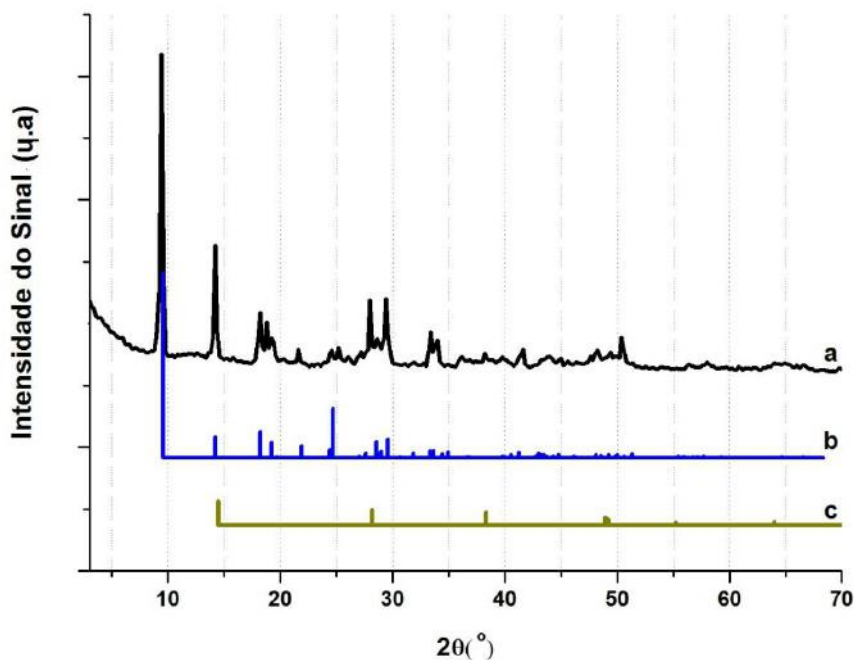


Figura 4.3. Padrão de difração de Raios-X – fases segregadas e HTOP . a) precursor HTOP, b) tereftalato de manganês (calculado conforme KADUK (2002)), c) boemita

Nos difratogramas dos precursores (Figura 4.1), observa-se que os picos das reflexões d_{110} (ca. 63°) deslocam-se para ângulos maiores à medida em que se aumenta o teor de Mn na estrutura. Esta distância interplanar relaciona-se com o parâmetro de cela pela relação $a = 2xd_{110}$ (CAVANI ET AL, 1991), e, desta forma, associa-se à distância entre os metais na lamela. Portanto, com o deslocamento supracitado, a distância intermetálica na camada tipo brucita é reduzida. Idealmente, a reflexão d_{110} se deslocaria para ângulos menores (maior distância interplanar) com a introdução de Mn^{2+} (alto spin em ambiente octaédrico), uma vez que o raio deste ($0,97 \text{ \AA}$) é maior que o relatado para Ni^{2+} octaédrico ($0,7 \text{ \AA}$). A hipótese de o Mn^{2+} ser oxidado no meio reacional a Mn^{3+} e estar contribuindo para o deslocamento positivo do pico foi descartada uma vez que o tamanho do cátion, independente do spin do Mn^{3+} ser baixo ou alto, é muito superior ao relatado para Al^{3+} (raio iônico = $0,50 \text{ \AA}$). Outra possível explicação é ter havido incorporação de teor relativo maior de Al na estrutura, o que, de fato, é observado nos resultados de análise elementar por espectroscopia de absorção atômica (ver seção 4.1.4). Desta forma, como Al^{3+} é um cátion que possui raio pequeno ($0,50 \text{ \AA}$), a distância entre os íons metálicos se reduziria.

Concluindo, foi possível obter informações valiosas a partir da análise detalhada dos difratogramas mostrados acima. Dentre as inferências incluem-se: a formação da fase lamelar do tipo hidrotalcita para os materiais contendo Ni; o surgimento de novas fases, mais especificamente boemita e tereftalato de manganês, nas sínteses dos materiais com elevado teor de Mn; não houve formação de cristais de HDL do sistema MnAlTereftalato; e, finalmente, o efeito negativo do Mn sobre a pureza dos sólidos, uma vez que sua incorporação causa diminuição na intensidade dos picos característicos do HDL.

4.1.2 - Espectroscopia na região do infra-vermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho é geralmente aplicada às hidrotalcitas para identificação e comprovação da intercalação do ânion de compensação na galeria (CAVANI et al, 1991).

Na figura 4.4 são apresentados os resultados das análises de FTIR. A banda intensa em $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento axial do grupamento hidroxila ($\nu(OH)$), ou a H_2O

interlamelar (KOOLI et al, 1996). Todos os espectros também possuem a banda de deformação angular da H₂O, em 1650 cm⁻¹ (JITIANU et al, 2000). As vibrações relativas ao tereftalato são as duas intensas em 1566 e 1381 cm⁻¹ (CRESPO et al, 1997). Além destas, duas outras bandas em 826 e 745 cm⁻¹ correspondem a vibrações do tereftalato que também estão presentes em todos os espectros (JITIANU et al, 2000).

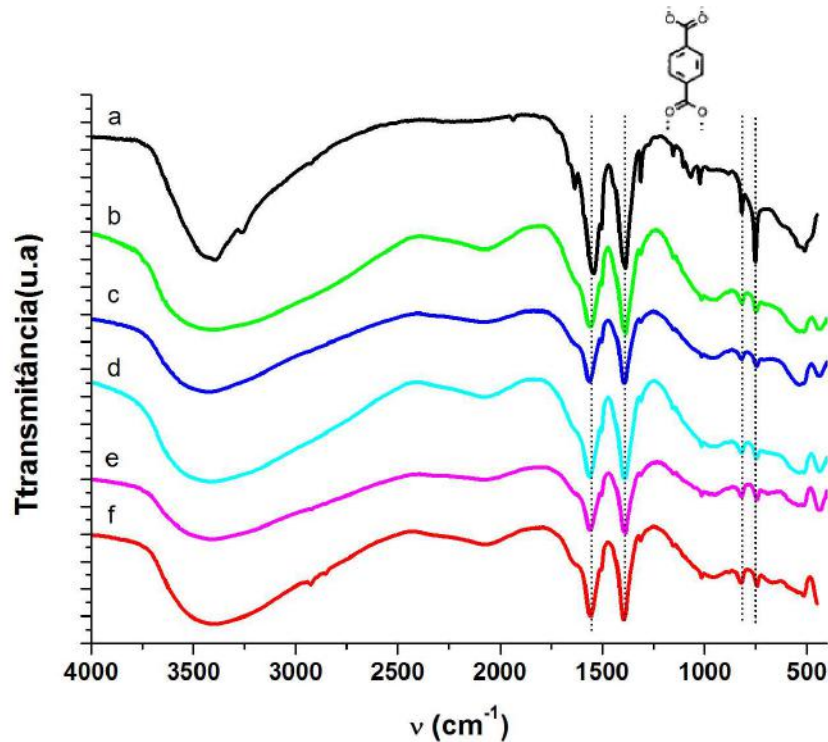


Figura 4.4. Espectros no infravermelho dos materiais a)HT0P, b)HT20P, c)HTNiP, d)HT60P, e)HT80P, f)HT100P

Já nos números de onda menores, podem se ser identificadas as bandas características das vibrações cátion metálico-oxigênio. A banda de Mn-O aparece em valores de número de onda menores que 900 cm⁻¹ (AISAWA et al,2002). A banda que se encontra entre 425-435 cm⁻¹ refere-se à deformação de Ni-O (JITIANU et al, 2000). Para esta banda, dever-se-ia observar a diminuição da intensidade à medida que se aumenta o teor de Mn na hidrotalcita e a ausência em HT0P, e é o que se observa com a análise dos espectros, coerentemente com o esperado. As bandas em 1020 e 525 cm⁻¹ estão relacionadas à vibração Al-O (MEZA, 2009), e estão presentes em todos os espectros, possuindo intensidades relativas próximas para os materiais com valores de y maiores que 0,2. Este comportamento era esperado uma vez que o valor de x (conteúdo de Al) não varia de um material para outro. No preparo de HT20P e

HT0P, como mencionado anteriormente, houve formação de outras fases, identificadas nos difratogramas dos precursores, como tereftalato de manganês e possivelmente boemita. O espectro de HT0P apresenta bandas de Al-O referente a alguma fase de alumínio, e absorções da espécie tereftalato de manganês, que, infelizmente, é pouco relatada na literatura, podendo-se apenas caracterizar as vibrações do ânion tereftalato

Do exposto, extrai-se que o ânion tereftalato, com exceção de HTP0, foi incorporado em todas as estruturas com sucesso, apesar da formação de outras fases em HT20P e HT40P.

4.1.3 - Análise termogravimétrica

A figura 4.5 apresentam as análises termogravimétricas dos materiais, tanto TG como DTG. Todos exibem uma perda de massa total muito próxima aos 50%. Observa-se, em geral, um comportamento similar para todas as amostras contendo Ni. Os eventos, que são relatados na literatura para hidrotalcitas com o ânion tereftalato intercalado. São três os eventos identificados de perdas: o primeiro, que vai desde a temperatura ambiente até 200°C, onde se dá a perda de água interlamelar e água fisicamente adsorvida, uma segunda etapa entre 200 e 400 °C, onde se perdem as hidroxilas que compõem as lamelas e um último evento, no qual acontece a decomposição e saída do ânion de compensação, em temperaturas na faixa entre 400 e 650 °C (KOOLI et al, 1996).

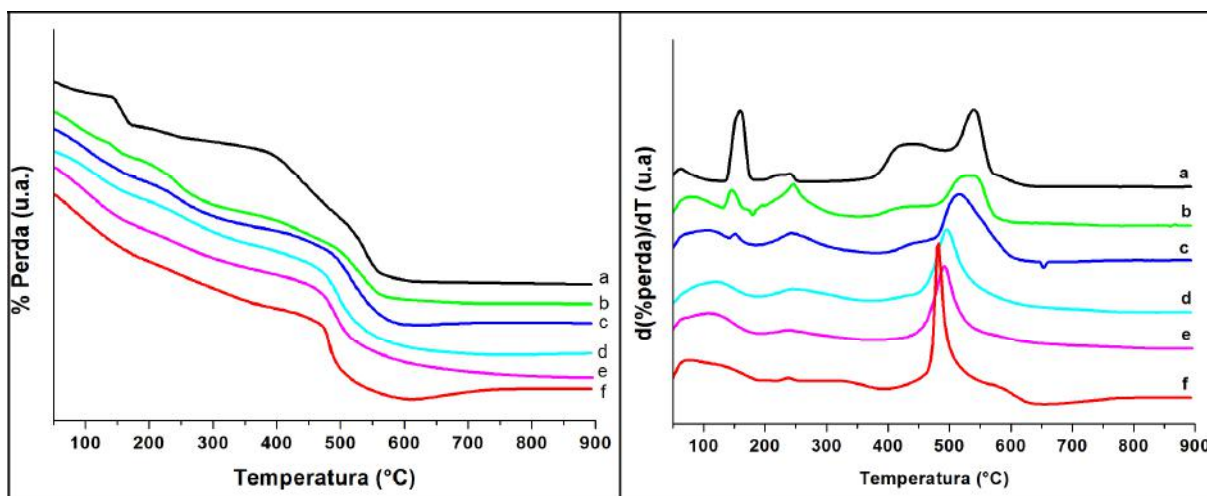


Figura 4.5. TG(esquerda)/DTG(direita) - precursores a)HT0P, b)HT20P, c)HT40P, d)HT60P, e)HT80P, f)HT100P.

Este comportamento é observado nitidamente para HT60P, HT80P e HT100P, materiais que apresentaram apenas a fase tipo hidrotalcita no difratograma.. HT0P não mostra padrão típico de materiais do tipo hidrotalcita e apresenta eventos de outras fases, possivelmente boemita e tereftalato de manganês dihidratada. Em HT40P e HT20P observa-se um comportamento térmico misto, com picos sobrepostos de eventos térmicos provenientes dos HDL com os associados às fases presentes em HT0P. outras fases.

ARIAS preparou material similar a HT100P segundo a mesma metodologia utilizada neste estudo e propôs a formação da fase tri-hidróxido de alumínio. . Assim, aparentemente, o pico que aparece em 253 °C no DTG, mais pronunciado em b, estaria associado também a desidratação desta fase. A desidratação e desidroxilação da boemita podem estar acontecendo na faixa acima de 400°C (VISHISTA e GNANAM, 2004).. Outra possibilidade é um dos eventos entre 400-700 °C estar associado a decomposição do ânion tereftalato originado do tereftalato de manganês. O comportamento térmico do sal de Mn não foi encontrado na literatura. Desta forma, é possível que o evento térmico pronunciado em HT0P, que ocorre na faixa 128-185°C esteja relacionada a perda de água de hidratação desta estrutura. Um dos eventos que aparece entre 400-700°C, devido a sua grande intensidade, também pode estar associado a esta estrutura.

Adicionalmente, à medida que se eleva o conteúdo de Mn na estrutura, o evento de saída do ânion tereftalato se torna mais largo e a temperatura de máximo do pico é deslocado para valores de temperatura maiores, indicando maior interação entre Mn e o ânion tereftalato

presente na galeria, que precisa de mais energia (temperatura maior de saída) para ser liberado da estrutura lamelar. Além disto, o aumento na largura do pico associa-se à menor homogeneidade na distribuição de forças entre tereftalato e espécies interlamelares, de um lado, e tereftalato-lamela, de outro.

São mostrados na Figura 4.6 os gráficos de análise térmica diferencial (ATD). Em HT100P, HT80P, HT60P, onde somente se observam na difração reflexões características da hidrotalcita é possível identificar eventos característicos desta fase. Em temperaturas abaixo de 100 °C, onde ocorre dessorção de água adsorvida, nota-se o consumo de energia referente ao processo, de natureza endotérmica. O evento, nestes sólidos, se estende até temperaturas próximas de 180 °C, incluindo a saída de água do domínio interlamelar, também de natureza endotérmica. A desidroxilação das lamelas acontece entre 200-400 °C, com evento endotermico associado a desidroxilação das lamelas seguido de um evento exotérmico de rearranjo estrutural. Em torno de 500 °C, acontece um evento endotérmico, de grande intensidade para HT100P, provavelmente relacionado a saída do ânion tereftalato da estrutura. Este pico é seguido de outro de natureza exotérmica, provavelmente devido a reorganização estrutural. No processo de reestruturação da rede há formação de uma estrutura mais ordenada, sendo portanto acompanhado de diminuição de entropia do sistema. Desta forma para que ΔG seja menor que zero na equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia deve ser negativa (processo exotérmico), coerente com o evento observado.

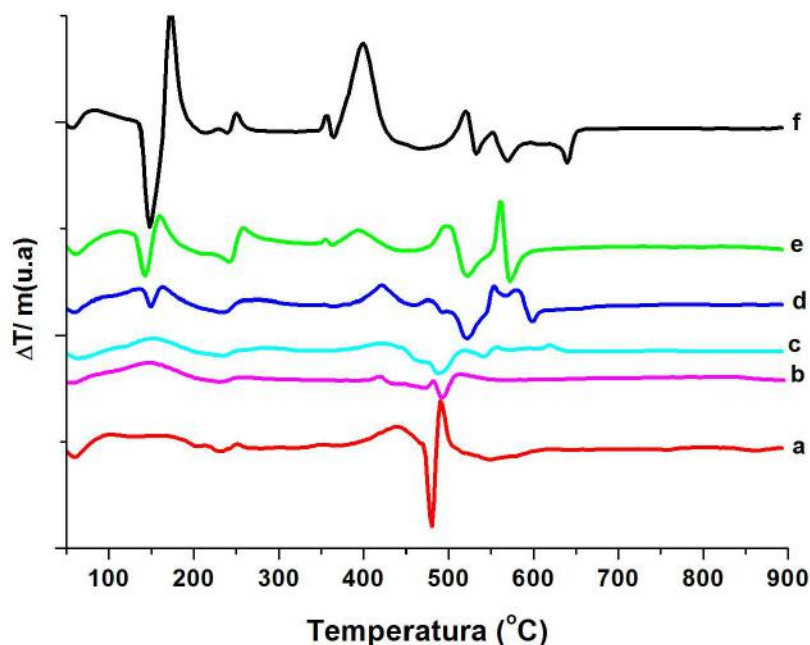


Figura 4.6. Análise térmica diferencial – precursores. a) HT100P; b) HT80P; c) HT60P; d) HT40P; e) HT20P; f) HT0P. Exo: para cima

Nos sólidos HT40P, HT20P e HT0P, estão presentes as duas novas estruturas identificadas no padrão de difração de raios-X. Nas três misturas, aparece um pico endotérmico seguido de outro exotérmico em torno de 150 °C. Aparentemente, estes picos estão associados a perda de massa, de natureza endotérmica, seguida de reorganização estrutural. É possível que este comportamento esteja ligado a saída de moléculas de água presentes na estrutura do sal tereftalato de manganês. PANASYUK (2007) estudou a decomposição térmica do sal tereftalato de cobre e concluiu que, a 150 °C a estrutura perdia 1 mol de H₂O por mol do sal. Em 370 °C, no mesmo estudo, foi observado pico pronunciado exotérmico que PANASYUK atribuiu à saída de água de hidratação e decomposição do tereftalato.

Os picos relacionados com desidroxilação da boemita e consequente formação da fase γ -Al₂O₃ estão presentes na sequência de eventos na faixa 400-650 °C

A cerca de 230 °C, onde também se verifica perda de peso na ATG, observa-se nestes materiais um outro par de eventos endotérmico-exotérmico, provavelmente relacionado à

desidratação de uma fase amorfa de alumínio. A presença desta fase é sugerida pelos dados de análise elementar discutidos na seção 4.1.4.

Os sólidos HT20P e HT40P apresentam comportamento misto, com eventos da hidrotalcita trimetálica, boemita e tereftalato de manganês.

4.1.4 - Análise Elementar

Os valores de x (razão atômica $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ni}+\text{Mn})$) e y (razão atômica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn})$) foram calculados a partir dos resultados obtidos em análise de espectroscopia por absorção atômica e comparados com os valores nominais. Os resultados da análise e os valores calculados e nominais são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Análise química e relações x e y calculadas para as hidrotalcitas precursoras

	Ni ^a	Mn ^a	Al ^a	x_{NOMINAL}^b	y_{AAS}^c	y_{NOMINAL}^b	C_{CHN}^d	C_{CHN}^e	x_{AAS}^c	x_{CHN}^f
HT100P	30,0	***	24,1	0,60	1,0	1,0	16,03	12,8	0,64	0,50
HT80P	26,6	5,7	27,1	0,60	0,81	0,80	16,24	13,7	0,64	0,50
HT60P	20,5	8,4	28,6	0,60	0,70	0,60	16,22	14,1	0,68	0,48
HT40P	15,4	13,7	30,3	0,60	0,51	0,40	23,68	20,4	0,69	0,67
HT20P	8,3	13,7	33,6	0,60	0,36	0,20	***	***	0,76	****
HT0P	***	17,9	25,1	0,60	0,00	0,00	***	***	0,74	****

^aConcentração de metal obtido por espectroscopia de absorção atômica, em % p/p (amostra calcinada); ^bvalor de x e y nominal; ^cvalor de x e y calculado a partir dos resultados de AAS; ^dConcentração de C em % p/p em base seca; ^eresultado de análise elementar CHN. ^fValor de x calculado por CHN.

Os valores de x_{AAS} e y_{AAS} obtidos para HT100P e HT80P estão de acordo com o esperado para estes materiais. Contudo, os materiais com maior teor de manganês apresentam resultados de x_{AAS} e y_{AAS} mais discrepantes em relação ao nominal. Este comportamento indica que a proporção entre os metais adicionada à solução de preparo dos precursores não foi mantida no material, podendo ter havido perda relativa de manganês, evidenciada pelos maiores valores das razões x_{AAS} e y_{AAS} . Os valores de x e y são mais distantes dos nominais para os materiais HT20P e HT0P.

Em HT0P, o alto valor de x_{AAS} dificilmente pode ser explicado pela presença de boemita, dada a pequena intensidade dos picos relativos a esta fase no respectivo difratograma e se deve provavelmente a um hidróxido de alumínio amorfo.

Na composição da hidrotalcita, a quantidade de água adsorvida e interlamelar é desconhecida, as percentagens de carbono medidas por CHN correspondem a massa total desconhecida. Para contornar este problema, o valor de C_{CHN} foi corrigido, alterando a massa total da hidrotalcita por uma fração desta, a massa seca. A fração da massa original que representa a massa seca foi extraída da perda de massa até 170 °C (obtida no TGA), supondo-se que, nesta temperatura, toda a água fisissorvida e interlamelar foi removida. A fração seca dos materiais esteve na faixa 81-87 %.

Os valores obtidos para C_{CHN} (%p/p) foram similares para HT100P, HT80P e HT60P. Este comportamento está de acordo com o esperado uma vez que o conteúdo de carbono, proveniente do tereftalato, é dependente do valor de $x/2$, que é fixo em todas as sínteses. Contudo, a percentagem de carbono revela-se muito diferente para o material HT40P, certamente devido à presença de tereftalato de manganês, neste material, como evidente da Fig. 4.1.

Nos cálculos de x_{CHN} , considerou-se que todo o tereftalato na amostra estava presente como íon de compensação na estrutura tipo hidrotalcita. Segundo esta hipótese, o valor de x estimado por CHN seria o valor de x real das lamelas. Denominarmos este valor como x_{CHN} . ARIAS (2012) explicou em detalhes a metodologia empregada para o cálculo de x_{CHN} . Ele propôs a hipótese de que a hidrotalcita com tereftalato possa ser representada, em base seca, pela fórmula:



Onde z indica o número de mols de Al segregado por mol de hidrotalcita.

A presença do tri-hidróxido de alumínio foi proposta por ARIAS, uma vez que reflexões correspondentes a esta espécie foram observadas, no padrão de difração de raios-X, em hidrotalcitas de NiAl-tereftalato com altos valores nominais de x . É fácil verificar que o valor de x_{AAS} relaciona-se aos de x_{CHN} (tomado como sendo o valor real de x nas lamelas) e z através da expressão:

$$x_{AAS} = (x_{CHN} + z)/(1 + z) \quad (2)$$

Por outro lado, dispondo-se dos valores de x_{CHN} e z , é possível calcular a percentagem de carbono a partir da fórmula proposta. Assim, o valor de x_{CHN} foi determinado por um método de tentativa e erro, em que, a partir de valores supostos para x_{CHN} , calculava-se o valor de z pela expressão (2) e, daí, a percentagem de carbono, empregando-se a fórmula (1), até que a percentagem de carbono coincidissem com o valor em base seca determinado por CHN. Estes valores estão lançados na última coluna da tabela 4.1.

Observa-se que, para os três materiais isentos de tereftalato, inclusive para o material isento de Mn, os valores obtidos são muito semelhantes e superiores ao limite geralmente citado na literatura, de 0,33.

Os materiais que apresentaram constância no valor de x_{CHN} , ricos em Ni, não mostraram variação significativa no parâmetro a (pico d_{110} aparece no mesmo valor de 2θ), mas, HT40P apresentou alto valor de x_{CHN} . Este resultado estaria associado à presença da fase tereftalato de manganês dihidratada, porém, é possível que também esteja indicando maior concentração de Al^{3+} na estrutura, já que este íon eleva o valor de x , diminuindo o valor do parâmetro a na cela unitária.

4.2 - Precursores trocados

4.2.1 - Difração de raios-X

Os resultados da análise de difração de raios-X para HT100I, HT80I, HT60I e HT40I são ilustrados na Figura 4.7. Apesar da baixa cristalinidade observada devido à desordem estrutural produzida no processo de troca iônica, nota-se a presença de picos relativos à

estrutura do tipo hidrotalcita intercalada com $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ nos materiais. Estes são identificados, para alguns materiais, em valores de 2θ de $14,7^\circ$ e $22,0^\circ$ e se referem a reflexões interplanares nas distâncias d_{006} e d_{009} (CARRIAZO et al, 2006). A reflexão em d_{003} não foi identificada no padrão de difração de raios-X, porém, é reportada por CARRIAZO et al. (ca. $7,3^\circ$).

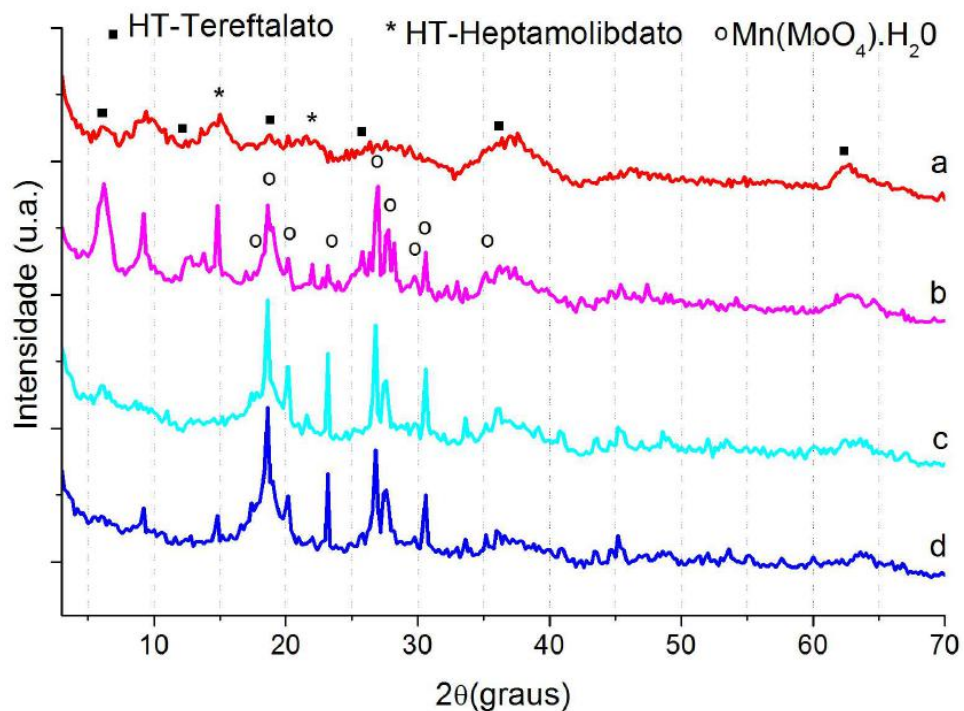


Figura 4.7. Padrão de difração de raios-X das hidrotalcitas intercaladas a) HT100I, b) HT80I, c) HT60I, d) HT40I.

Pelos valores obtidos para d_{006} e d_{009} é possível inferir o valor da reflexão em d_{003} . A posição do pico, calculado por $d_{006}/2$ (ou $d_{009}/3$) aparece em ca. $7,3^\circ$, correspondendo a uma distância interplanar de ca. 12 \AA , mesma distância supracitada relatada por CARRIAZO et al (2006). Uma vez que a camada do tipo brucita possui espessura de $4,8 \text{ \AA}$, a galeria teria uma altura de $7,2 \text{ \AA}$, coerente o tamanho do ânion heptamolibdato, de $7,2 \text{ \AA}$, com seu eixo C_2 orientado transversalmente às lamelas, como reportado por CARRIAZO et al (2006). Ademais, observa-se entre $9,0-9,5^\circ$, o aparecimento de um pico largo em HT100I e que se torna mais fino para os materiais com Mn. Este pico está associado a uma espécie de molibdênio intercalada na estrutura com grau diferente de polimerização, que é formada ao longo do processo, $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (VAYSSE et al, 2002). Observam-se, também, na figura, picos

residuais dos materiais precursores, que são mais pronunciados no padrão de difração de raios-X de HT80I. Em HT80I, HT60I e HT40I, nota-se o surgimento de fase cristalina de molibdato de manganês (II) hidratado ($\text{Mn}(\text{MoO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$) (Ficha nº de PDF: 00-038-0190).

Os picos da fase intercalada com $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ são mais pronunciados e finos em HT80I, finos porém de menor intensidade em HT40I, quase imperceptíveis em HT60I e largos em HT100I. Desta forma, não é certa a formação da estrutura lamelar intercalada com $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ para HT60I e sugere que esta estrutura foi conseguida para HT100I, HT80I e HT40I. A precipitação da fase de $\text{Mn}(\text{MoO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ é indesejável para o nosso estudo uma vez que esta é precursora da fase $\alpha\text{-MnMoO}_4$, que, após sulfetação, dá origem a uma fase inativa no processo de hidrotreatamento.

4.2.2 - Espectroscopia no infra-vermelho por transformada de Fourier

A análise de FTIR é mostrada na figura 4.8. Observa-se a presença de bandas residuais de tereftalato em todos os materiais. Como apresentado na seção dos precursores, a banda intensa e larga centrada em 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de unidades O-H (ν_{OH}) das lamelas e da H_2O de hidratação. A banda que aparece em 1627 cm^{-1} em HT100I e em 1615 cm^{-1} para os demais materiais está associada a deformação angular H-O-H na água de hidratação ($\delta\text{H}_2\text{O}$). Nos materiais com Mn, esta banda se torna mais fina e é possível que esteja relacionada às vibrações da água de hidratação de $\text{Mn}(\text{MoO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, além das moléculas de H_2O no espaço interlamelar da hidrotalcita. As bandas relacionadas às vibrações antissimétricas e simétricas, respectivamente, de unidades COO^- do ânion tereftalato estão presentes em 1540 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} . Contudo, as bandas costumam aparecer com intensidades relativas próximas para o ânion tereftalato. Atribuímos o incremento na intensidade da banda à presença de carbonato na estrutura, proveniente do ar ou possivelmente da decomposição do ânion tereftalato, que possui seu modo ν_3 de absorção em $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$. Ademais, o íon possui outros modos de vibração em $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}(\nu_2)$ e $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ (CAVANI et al, 1991).

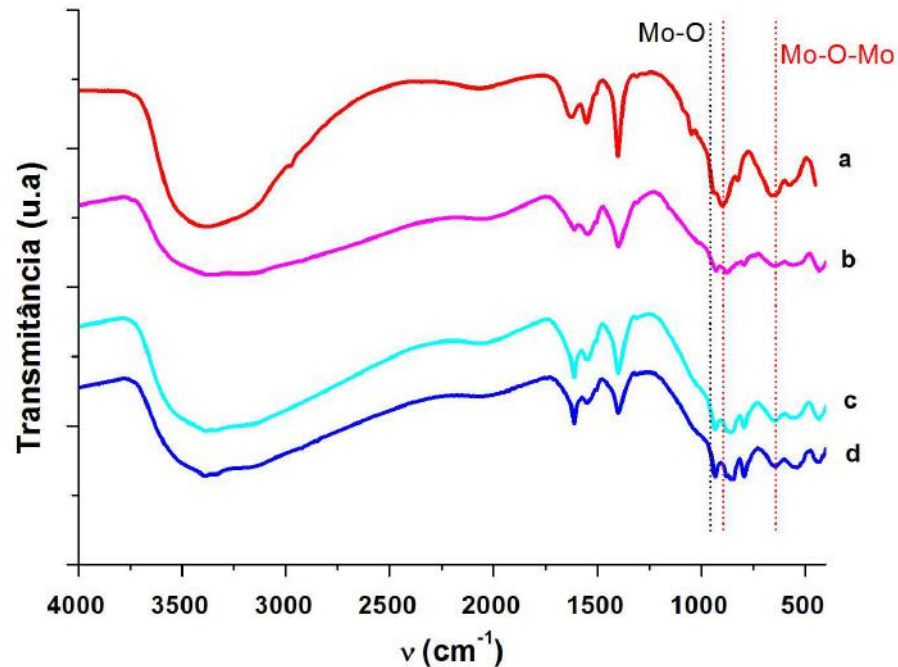


Figura 4.8. Espectro de absorção no infra-vermelho das hidrotalcitas trocadas.
a)HT100I, b)HT80I, c)HT60I, d)HT40I.

Na região de baixa frequência, vibrações de estiramento Ni-OH podem ser observadas próximo a 433 cm^{-1} , enquanto que vibrações de Al-OH podem ser identificadas em 540 cm^{-1} e entre $1030\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. A banda Mn-OH está presente em valores inferiores a 900 cm^{-1} (AISAWA et al, 2002). A presença de Mo octaédrico é observada em 3 valores de número de onda: 940 cm^{-1} referente a Mo-O em unidades terminais, $874\text{-}887\text{ cm}^{-1}$ e 645 cm^{-1} característicos de estiramento antissimétrico e simétrico de Mo-O-Mo nos vértices e arestas dos octaedros MoO_6 (CARRIAZO et al, 2006). As bandas de absorção em 796 cm^{-1} e 861 cm^{-1} estão associadas ao estiramento assimétrico de unidades MnO_6 na espécie $\text{Mn}(\text{MoO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (LEI et al, 2006).

4.2.3 - Análise elementar

Na Tabela 4.2 são apresentados os teores dos metais obtidos por espectroscopia de absorção atômica, bem como os valores de x, y e a relação Ni/Mo calculados por estes resultados de análise elementar.

Tabela 4.2. Análise química e relações molares calculadas com dados de espectroscopia de absorção atômica.

Materiais	Ni ^a	Mn ^a	Al ^a	Mo ^a	C ^b	x _{AAS} ^c	y _{AAS} ^c	Relação Ni/(Mo+Ni) ^d
HT100I	20,4	0	5,6	18,4	2,7	0,37	1	0,64
HT80I	17	2,1	13	23,4	7,6	0,6	0,88	0,54
HT60I	31,2	4,8	8,5	38,4	3,7	0,34	0,86	0,57
HT40I	13,9	5,1	10,2	28	3,5	0,54	0,72	0,45

^aDeterminadas por espectroscopia de absorção atômica (amostra calcinada); ^bConcentração de C em % p/p; ^cvalores x e y nominal correspondentes à fórmula $(\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}$ onde A é um ânion; ^dValor calculado a partir de valores de AAS.

Comparando-se os dados da tabela 4.2, observa-se que os valores de x_{AAS} e y_{AAS} determinados para os sólidos precursores intercalados sofreram alterações substanciais com o processo de troca iônica. Idealmente, esperava-se que os valores supracitados se mantivessem constantes, uma vez que a reação acontece na galeria. Porém, nota-se que parte dos metais é lixiviado para a solução ácida empregada no processo de troca do ânion interlamelar e são perdidos na etapa de filtração. Ademais, repara-se, pela redução no valor de x_{AAS} , que a perda relativa de metal trivalente acontece para todos os materiais e é mais pronunciada nos materiais HT100I e HT60I. Os valores de y_{AAS} indicam que o manganês é solubilizado em maior proporção em relação ao níquel. O conteúdo de Mo mostrou-se substancialmente maior para os materiais contendo Mn. Porém, de acordo com os resultados de difração de raios-X, houve a formação de $\text{Mn}(\text{MoO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ nestes sólidos. Desta forma, perde o sentido relacionar o conteúdo de Mo com a reação de troca iônica. O conteúdo maior de C para HT80I está

coerente com os resultados de difração de raios-X, que apresentaram maior intensidade de picos correspondentes à hidrotalcita intercalada com heptamolibdato.

A relação Ni / Mo calculada mostrou-se acima dos valores desejáveis, que estão na faixa 0,2-0,3. Porém, para os precursores contendo Mn, este valor não se relaciona com a proporção real na fase mista NiMo, já que houve formação de mais de uma fase contendo Mo (poliânions de molibdênio e molibdato de manganês hidratado).

4.2.4 - Análise Termogravimétrica

Os materiais apresentam perda de massa similar até 400°C, temperatura de decomposição de uma hidrotalcita MgAl intercalada com heptamolibdato, como relatado por CARRIAZO (2006). Esta perda é de aproximadamente 20%, valor próximo ao reportado na literatura, de 17%, para HDLs intercalados com heptamolibdato . As perdas de massa total e até 400 °C são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Variação ponderal com a temperatura para os quatro materiais trocados.

	HT100I	HT80I	HT60I	HT40I
Perda (%) ^a	38,0	35,4	28,7	32,4
Perda (%) ^b	19,4	20,4	19,8	19,7

^aperda de massa total; ^bperda de massa até 400°C.

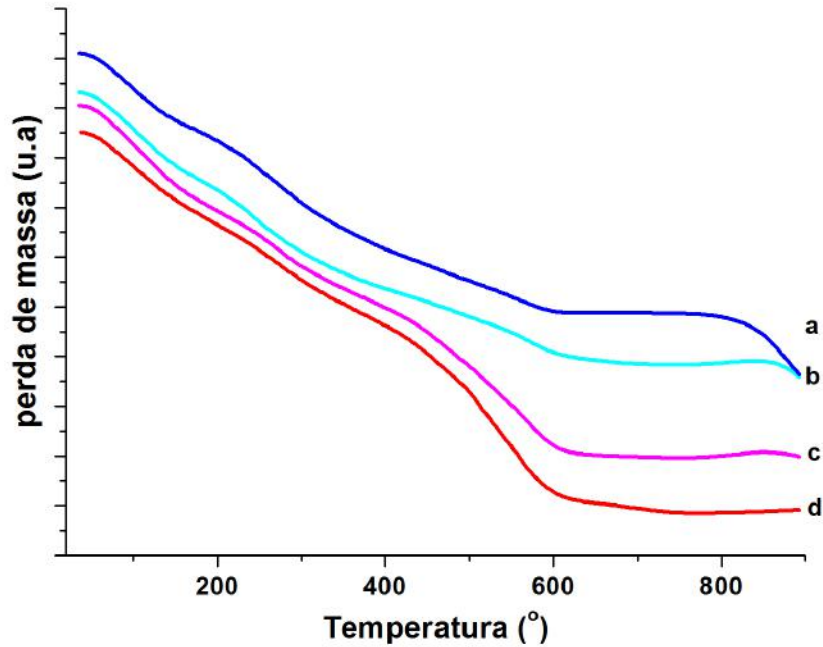


Figura 4.9. Termograma dos materiais trocados. a) HT40I; b) HT60I; c) HT80I; d) HT100I.

Como ilustrado na Figura 4.9, as perdas que acontecem após 400 °C para os precursores estão relacionadas com a liberação do ânion tereftalato da estrutura hidrotalcita. Uma vez que o processo de troca iônica não aconteceu com substituição completa deste ânion, ainda existe uma fase residual intercalada com tereftalato. Desta forma, a diferença percentual nas perdas de massa pode estar relacionada às diferentes concentrações deste ânion nas estruturas após terem passado por processo de troca iônica. Adicionalmente, na síntese dos materiais precursores, observou-se em HT40P a formação de fases adicionais às hidrotalcitas (Figura 4.1). A presença de produtos da reação destas espécies (boemita, tereftalato de manganês e fases amorfas de Al) nas condições de troca iônica podem estar afetando o comportamento do termograma para material trocado HT40I.

4.3 - Hidrotalcitas trocadas calcinadas

4.3.1 - Difração de raios-X

O padrão difração de raios-X produzido pelas 4 amostras que passaram pelo processo de troca iônica e calcinação pode ser analisado na Figura 4.10. O difratograma de HT100IC é típico de materiais amorfos, com picos alargados cobrindo uma faixa ampla de ângulos. Neste caso, o centro do pico está próximo de 26° , ângulo de reflexão característico da fase β -NiMoO₄. ARIAS (2012) obteve resultado muito similar e atribuiu o padrão obtido à fase mal cristalizada de β -NiMoO₄. Sólidos amorfos são geralmente produzidos quando materiais do tipo hidrotalcita intercalados com isopoliânion são calcinados a temperatura entre 300-400 °C (CARRIAZO, 2006). Adicionalmente, precursores oxídicos de baixa cristalinidade são desejáveis para catalisadores de hidrotreatamento (BRITO e BARBOSA, 1997). O padrão apresentado pelos sólidos contendo manganês revela a formação de duas fases cristalinas, α -MnMoO₄ (Ficha de PDF nº 01-082-2166) e β -NiMoO₄ (Ficha de PDF nº 00-045-0142) (SEKAR et al, 2012; RODRIGUEZ et al, 2002). Os materiais com alto teor de Mn, HT60IC e HT40IC geraram picos melhor definidos, intensos e com baixa largura a meia altura, o que descortina a presença de cristais de α -MnMoO₄ bem organizados e maiores. O padrão apresentado por HT80IC evidencia alguns picos definidos, porém, parte do difratograma é típico de material amorfo com alguns picos mal definidos e largos.

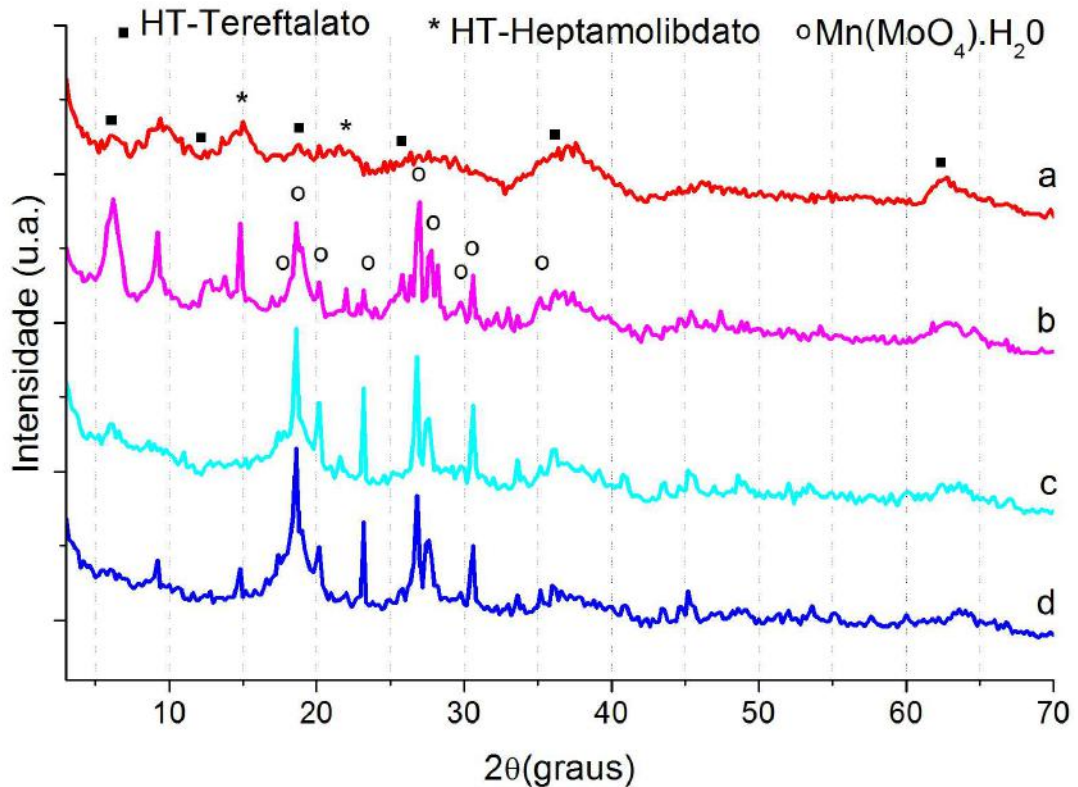


Figura 4.10. Difratomogramas – Materiais trocados calcinados a) HT100I b) HT80I c) HT60I, d) HT40I.

A formação da fase α - MnMoO_4 é indesejável uma vez que sulfetada, não tem atividade relevante no processo de hidrotratamento do diesel. Quando acontece a cristalização desta fase, parte do sulfeto de molibdênio que seria promovido pelo níquel, altamente ativo nos sulfetos obtidos por sulfetação da fase β - NiMoO_4 , passaria a constituir outra fase perdendo assim os efeitos de sinergia desejáveis no processo. Desta forma, conclui-se que os resultados ilustrados no difratograma foram negativos para o estudo e isto foi confirmado pelos dados de atividade que serão discutidos nas próximas etapas. Além destas fases identificadas nos difratogramas, sugere-se que uma fase de Al^{3+} amorfa dopada com Ni ou Mn, esteja compondo o sólido (CLAUSE et al, 1992), já que existe alumínio nas amostras e não foi observada a presença de fases associadas a este elemento. O valor da relação molar Ni/Mo acima de 1 indica que deve haver uma segunda fase de Ni não identificada no difratograma. É possível que esta fase seja amorfa ou com pequenos cristalitos, com tamanho insuficiente para serem detectadas no padrão de difração de raios-X. Ademais, parte do Mo está associado ao Mn, portanto, há Ni em excesso.

4.3.2 - Espectroscopia no infra-vermelho por transformada de Fourier

Nas Figura 4.11a e 4.11b, são ilustrados os espectros na região do infra-vermelho para os 4 HDLs intercalados após calcinação.

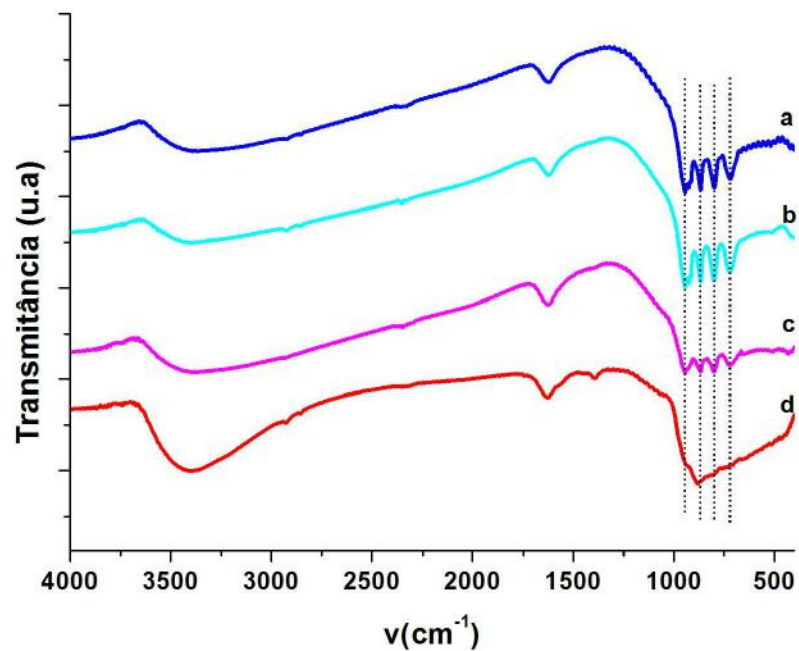


Figura 4.11a. Espectro no infra-vermelho dos materiais trocados calcinados.

a) HT40IC, b) HT60IC, c) HT80IC e d) HT100IC.

No espectro ilustrado na Figura 4.11a, nota-se o desaparecimento de bandas de vibração do ânion tereftalato (vide Figura 4.4). Adicionalmente, bandas provenientes de vibração da H_2O ($3600\text{-}2800\text{cm}^{-1}$) do KBr (umidade) também são encontradas.

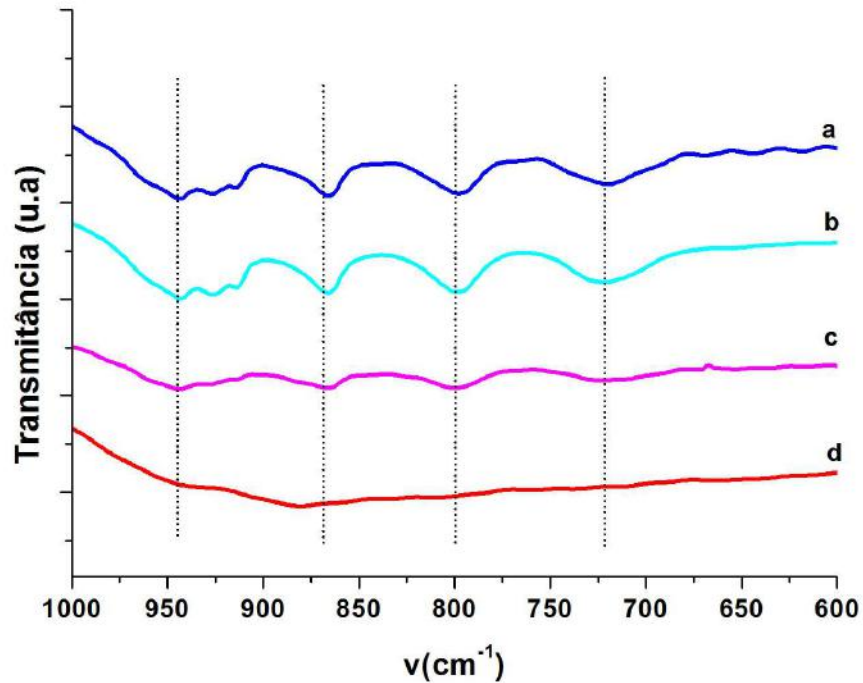


Figura 4.11b. Espectro na região infra-vermelho das amostras intercaladas calcinadas. a) HT40IC, b) HT60IC, c) HT80IC e d) HT100IC.

Os espectros dos sólidos com Mn mostram padrão de absorção muito similar ao relatado na literatura para α -MnMoO₄, onde o Mo é coordenado tetraedricamente com átomos de oxigênio (SEKAR et al, 2012). Neste estudo, os autores apresentam o espectro de absorção da fase α -MnMoO₄ com bandas de absorção em 941, 912, 866, 798, 712, 719 cm⁻¹, todas presentes no espectro ilustrado na figura. As bandas em 943 cm⁻¹, 868, 798 e 715 cm⁻¹, destacadas nas figuras 4.11a e 4.11b, caracterizam o Mo em coordenação tetraédrica, presente tanto na fase α -MnMoO₄ quanto em β -NiMoO₄ (SEKAR et al, 2012; RODRIGUEZ et al, 2000). A banda em 943 cm⁻¹ é relacionada ao estiramento simétrico de unidades MoO₄ e as bandas em 868 e 798 cm⁻¹ estão associadas ao estiramento assimétrico em unidades MnO₆ (LEI et al, 2006). O espectro de HT100IC é de complexa interpretação devido à natureza desordenada desta estrutura, como identificada no difratograma.

4.3.3 - Análise Textural

A avaliação das propriedades texturais foi realizada visando a entender os efeitos da introdução do Mn na estrutura porosa dos óxidos mistos obtidos por calcinação de hidrotalcitas intercaladas com heptamolibdato ir para a parte experimental ou não? Os resultados são mostrados na tabela 4.4. Os valores de área específica demonstram que, neste estudo, não houve relação entre o teor de Mn e área específica. Destaca-se, porém, o elevado valor de área obtido para o material com pequeno conteúdo de Mn. De um modo geral, os resultados de área mostraram-se superiores aos relatados na literatura para materiais similares, hidrotalcitas com o mesmo isopoliânion e Mg e Al como cátion intralamelares (CARRIAZO et al, 2006).

Tabela 4.4. Propriedades texturais dos materiais trocados calcinados a 450 °C/ 3h

	HT100IC	HT80IC	HT60IC	HT40IC
Área BET ^a (m ² /g)	66,8	138,4	39,4	56,6
Volume de poros ^b (cm ³ /g)	0,17	0,15	0,054	0,075
Diâmetro médio de poros ^c (Å)	102	43	55	53

^a Área específica medida, e calculada por método BET (Brunauer-Emmett-Teller); ^b Volume de poros obtido no ramo de adsorção pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda); ^c Diâmetro médio de poros medido pela relação $4V/A$ por BET.

Na Figura 4.12, ilustram-se as isotermas de adsorção-dessorção de N₂(g) para os quatro materiais trocados calcinados. Inicialmente, nota-se grande diferença na forma das isotermas dos materiais com e sem manganês, com acentuado incremento na quantidade de N₂(g) adsorvida em pressões relativas altas para HT100IC. Os maiores volumes de gás fissorvido, $V > 80 \text{ cm}^3/\text{g}$, são observados para HT100IC e HT80IC. Adicionalmente, os materiais que apresentam menor volume adsorvido de N₂(g) foram, aparentemente, os mais cristalinos (*vide* DRX dos materiais trocados calcinados).

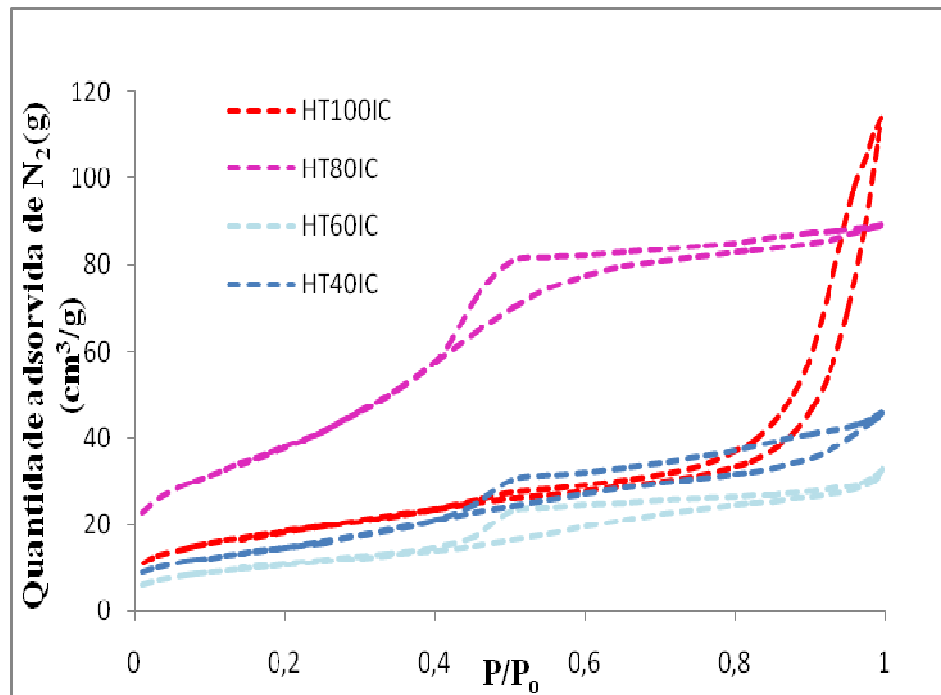


Figura 4.12. Isothermas de adsorção-desorção - materiais trocados calcinados

Em todos os materiais é notável a existência do laço de histerese, que indica o acontecimento de condensação capilar, tornando os ramos de adsorção e desorção diferentes entre si. Ademais, o laço de histerese é característico para materiais mesoporos.

O aparecimento do laço de histerese em HT100IC para pressões relativas altas acontece em materiais que apresentam o fenômeno da condensação capilar em espaços entre as partículas, com partículas nanométricas. No entanto, a curva de distribuição de poros Figura 4.13, apresenta grande quantidade de mesoporos de diâmetros na faixa 10-100 Å. Esta também mostra claramente a concentração de poros na faixa de 10-100 Å com a adição de manganês à estrutura. Adicionalmente, laço de histerese em pressões relativas baixas é mais uma evidência do aparecimento dos mesoporos.

A formação de uma fase amorfa de Al^{3+} pode ser responsável pelo aumento significativo da área específica ao se passar de HT100IC para HT80IC. Fica clara na Figura 4.13 a contribuição de mesoporos na faixa de 10-100 Å à porosidade ao se comparar as curvas de HT100IC e HT80IC. Apesar de HT100IC apresentar volume de poros muito superior, a concentração de poros na faixa entre 10 e 100 Å é pequena em relação à distribuição total de

poros. Já em HT80IC, sólido que apresentou maior valor de área específica, os poros estão em sua maioria concentrados nesta faixa.

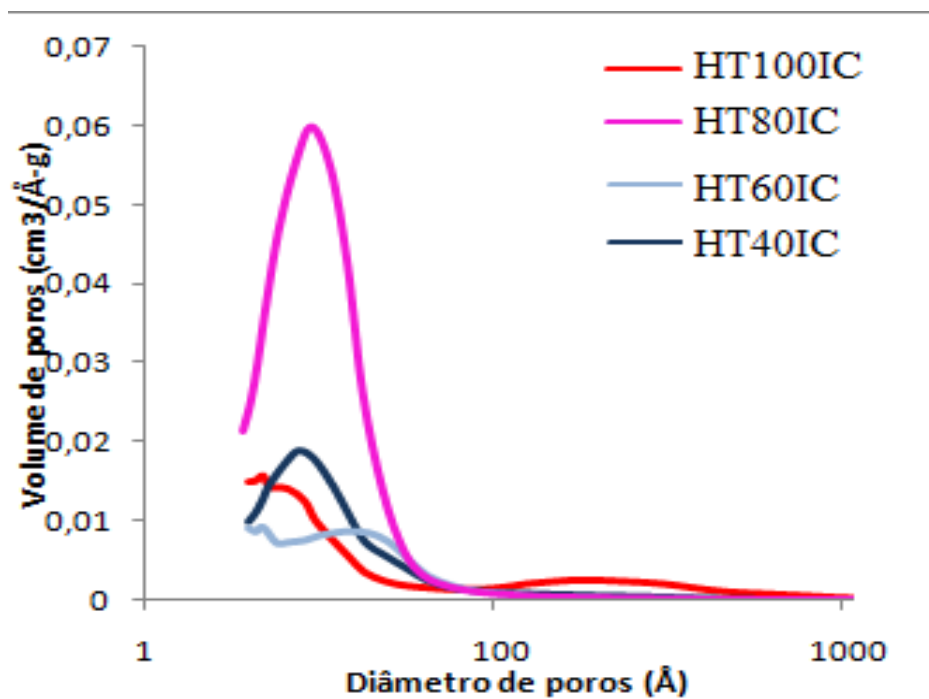


Figura 4.13. Distribuição do volume de poros por diâmetro médio de poros.

Apesar de a distribuição e tamanho médio de poros ser semelhante à de HT80IC, as áreas em HT60IC e HT40IC mostraram-se menores devido à baixa porosidade destes materiais. Pode-se supor que isto seja causado pela presença da fase altamente cristalina de molibdato de manganês, observada por difração de raios X nestes materiais.

4.3.4 - Redução à temperatura programada (TPR)

De modo a se avaliar a reducibilidade e obter informações sobre as espécies presentes na estrutura dos materiais intercalados calcinados, realizou-se a análise de redução à temperatura programada (TPR) das amostras. A análise dos valores de consumo de $H_2(g)$ revela redução de mais de 40 % em relação à HT100IC, para os materiais contendo Mn. Entre as amostras contendo Mn, a reducibilidade foi similar com consumo ligeiramente menor para HT80IC. Assim, com os resultados indicados na Tabela 4.5, não é possível correlacionar o consumo de $H_2(g)$ com o teor de manganês. Relata-se na literatura a formação de NiO em

processo de decomposição térmica acima de 300 °C de materiais tipo hidrotalcita contendo Ni²⁺ (CLAUSE et al, 1992). Analogamente, MnO é formado na decomposição de hidrotalcitas contendo manganês (GRAND et al, 2010). MADEIRA et al (1998) relatam a presença de um pico de redução único em 390 °C para NiO puro, portanto, dentro da faixa empregada na análise. A redução de MnO a Mn não é observada em temperaturas inferiores a 1000 °C. Desta forma, um dos motivos do baixo consumo de hidrogênio se relaciona com a presença da espécie MnO.

Tabela 4.5. Consumo de H₂(g) total para os quatro materiais trocados calcinados

	HT100IC	HT80IC	HT60IC	HT40IC
Consumo H ₂ (g) (mmol/g) ^a	21,4	11,5	12,7	12,5

^aconsumo de H₂(g) em experimento de redução a temperatura programada (TPR).

Ademais, não se observa redução completa das espécies presentes. Os materiais, de uma maneira geral, começam a reduzir-se a partir de 345 °C, sendo que os materiais contendo Mn, notadamente, não terminaram o processo de redução, como pode ser depreendido do fato de que a curva de redução não retornou à linha base durante a programação de temperatura até 1000 °C. Os quatro sólidos apresentam o primeiro pico com máximo entre 436-515 °C, possivelmente devido à redução de NiO a Ni (PILLAY et al, 2009). Este pico claramente sofre deslocamento para valores de temperatura maiores na presença de Mn. Uma possível explicação para este fato é estar havendo interação entre espécies contendo Mn e NiO, retardando assim a redução à Ni.

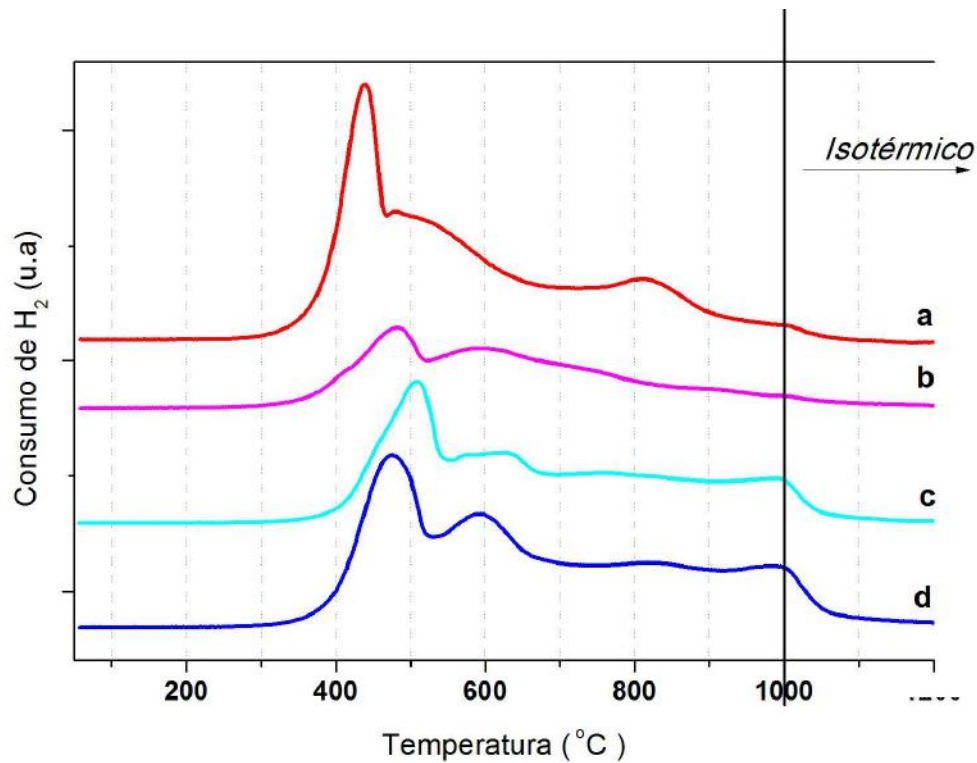


Figura 4.14. Perfil de redução das amostras calcinadas após troca iônica. a) HT100IC, b) HT80IC, c) HT60IC e d) HT40IC.

Outro aspecto importante é que a produção de Ni metálico durante a redução pode ativar hidrogênio, catalisando a redução das demais espécies, como é o caso da fase β -NiMoO₄, presente na amostra HT100IC, que tem seu primeiro pico de redução (segundo da figura) em temperaturas inferiores às reportadas na literatura, produzindo Ni, Mo, ligas ou compostos intermetálicos de Ni-Mo e pequena quantidade de MoO₂ amorfo (BRITO et al, 1997). Após o segundo pico, o consumo de hidrogênio se torna contínuo, sendo difícil distinguir as reduções de α -MnMoO₄, β -NiMoO₄ e MoO₂.

4.4 – Sulfetos

4.4.1 - Avaliação Catalítica

Na Tabela 4.6 são mostrados, para os quatro catalisadores sintetizados, valores de atividade específica na HDS do dibenzotiofeno e na HDA da tetralina. Além destes resultados, para fins de comparação, também são apresentados resultados obtidos por ARIAS (2012) e LICEA (2011), pesquisadores de nosso grupo, para catalisadores mássicos (HT6Mo de ARIAS e Ni-OS de LICEA) e suportados (NiMo/Al₂O₃ de LICEA). A preparação de HT6Mo foi realizada seguindo a mesma metodologia utilizada para HT100S. Este é um catalisador mássico de Ni e Mo, com relação Ni/Mo = 0,93. O caralisador NiOS é um catalisador não suportado de Ni e Mo, com relação molar Ni/ (Ni + Mo) = 0,5. NiMo/Al₂O₃ representa um catalisador suportado, de Ni e Mo, em γ -Al₂O₃ com relação Ni/ (Ni + Mo) = 0,5.

De um modo geral, os catalisadores sintetizados demonstraram atividades de HDS e HDA muito inferiores aos catalisadores mássicos obtidos pelo grupo. Comparando-se HT100S e HT6Mo, é evidente a discrepância nos valores de atividade específica. Ao avaliar o valor da relação Ni/(Ni+Mo) para estes dois sólidos, nota-se que a relação está mais próxima da faixa ótima em HT6Mo. Desta forma, a diferença inusitada obtida para estes sólidos, sintetizados por metodologia similar, pode estar associada à eficiência de troca iônica, que levou a menor incorporação de Mo em HT100S. Realizando-se a mesma comparação com o catalisador suportado, NiMo/Al₂O₃, nota-se que apenas HT100S exibiu valores comparáveis, resultado incomum para sulfetos mássicos, usualmente muito mais ativos em HDS, HDN e HDA. É fácil perceber isto confrontando os resultados de HT6Mo e Ni-OS com NiMo/Al₂O₃. A relação HID/DDS, que está associada ao poder hidrogenante do catalisador, se mostrou inferior aos relatados para catalisadores não suportados e ligeiramente superior aos reportados para catalisadores suportados. Este efeito mais hidrogenante dos catalisadores não suportados é conhecido (HO, 2004) e é importante na melhoria do índice de cetano do diesel. Adicionalmente, o efeito hidrogenante é importante na hidrodessulfurização profunda do diesel. O efeito mencionado é relevante pois a hidrogenação do primeiro anel facilita a

adsorção da molécula de 4,6 dimetil dibenzotiofeno mudando a sua configuração espacial e tornando o átomo de enxofre menos impedido estericamente (STANISLAUS et al, 2010).

A relação CIS/TRANS calculada para Ni-0S (LICEA, 2011) mostrou-se muito superior à mesma obtida para o catalisador suportado. Este efeito foi interpretado, conjuntamente com o elevado aumento na relação HID/DDS obtido por LICEA, que correlacionou as duas relações e sugeriu maior empilhamento nas lamelas do catalisador não suportado, que favoreceria adsorção paralela à superfície de ambos os reagentes. ARIAS não encontrou correlação entre as proporções supracitadas, mas, encontrou um alto poder hydrogenante para HT6Mo. Os catalisadores sintetizados neste estudo demonstraram atividades e relações próximas ao catalisador suportado. Desta forma, é possível que esteja havendo maior interação da fase ativa com a fase de alumina amorfa presente nos catalisadores. É possível que a acidez promovida pela presença da fase alumina esteja influenciando o valor da seletividade CIS/TRANS.

Tabela 4.6. resultados de atividades HDS e HDA, relações cis-decalina/trans-decalina, cicloexilbenzeno/bifenila e HDS/HDA para os quatro catalisadores sintetizados.

	HT100S	HT80S	HT60S	HT40S	HT6Mo	Ni-0S	NiMo/Al ₂ O ₃
$r_{\text{HDS}} 10^7 \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^{\text{a}}$	17,0	9,9	5,9	8,3	30,0	31,8	17,3
$r_{\text{HDA}} 10^7 \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^{\text{b}}$	5,3	3,2	2,4	2,7	9,1	10,4	6,3
HID/DDS ^c	0,31	0,22	0,42	0,27	1,2	1,3	0,20
CIS/TRANS ^d	0,45	0,35	0,37	0,38	0,36	0,90	0,30
HDA/HDS ^e	0,31	0,32	0,41	0,33	0,30	0,33	0,36

^aatividade específica de hidrodessulfurização; ^batividade específica de hidrodessaromatização; ^cseletividade HID/DDS; ^dseletividade CIS/TRANS; ^erelação entre atividades específicas HDA e HDS.

A análise dos catalisadores sintetizados neste estudo revela que a introdução do manganês na estrutura do precursor teve um efeito negativo nas atividades dos catalisadores finais. Estas tiveram redução de mais de 40% em relação às atividades obtidas para HT100S. Este efeito negativo pode ser atribuído à formação da fase α -MnMoO₄. O efeito promotor, que dá origem à sinergia entre o átomo promotor e Mo, é verificado em níveis apreciáveis para Ni ou Co, que são usualmente empregados no processo de HDT. Desta forma, apesar da

presença da fase mais ativa no processo, MoS_2 decorada com Ni nas bordas (fase “NiMoS”, proposta por TOPSØE (TOPSØE et al, 1981)), parte do Mo estaria associado ao manganês, ou seja, a concentração de MoS_2 promovido com Ni seria menor nos catalisadores contendo manganês. Contudo, entre os catalisadores contendo manganês, não se observou correlação clara entre o teor de manganês e as atividade HDS e HDA nos catalisadores sintetizados.

Capítulo 5

Conclusões

No presente estudo foi possível obter as seguintes conclusões:

- Foram preparadas hidrotalcitas do sistema NiMnAlTereftalato e NiAlTereftalato de alta cristalinidade pelo método de coprecipitação em pH controlado, mostrando que este é um método efetivo na preparação deste tipo de material; os valores de análise elementar mostraram-se mais coerentes com os esperados para materiais com alto teor de Ni; a presença de Mn afetou a estrutura das hidrotalcitas negativamente, diminuindo a cristalinidade e promovendo a formação de outras fases após a incorporação de alto teor deste metal na solução de precipitação;
- Foram sintetizados materiais tipo hidrotalcita com valor de x consideravelmente acima da faixa ideal de estabilidade relatada pela literatura ($0,2 < x < 0,33$);
- Resultados de difração de raios-X, FTIR e análise elementar sugerem que houve substituição do ânion tereftalato por heptamolibdato no processo de troca iônica. Dados de análise elementar (AAS) indicaram a presença de molibdênio na estrutura. No processo realizado para os materiais que continham manganês, ocorre a precipitação indesejável da fase $\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, precursora da fase $\alpha\text{-MnMoO}_4$, inativa em hidrotratamentos. Ademais, o processo promoveu desordem na estrutura e lixiviação dos cátions intralamelares;
- A calcinação dos materiais trocados HT100I e HT80I conduziu à formação de sólidos de altas área específica e amorficidade para HT100IC e HT80IC. Os sólidos HT60IC e HT40IC foram obtidos com alta cristalinidade da fase $\alpha\text{-MnMoO}_4$. As propriedades texturais dos óxidos foram afetados pela presença de Mn, que promoveu queda no volume e diâmetro médio de poros, concentrando os poros na faixa de 10-100;

- Na reação com compostos modelo (tetralina e dibenzotiofeno), a presença da fase sulfetada de α -MnMoO₄ promoveu diminuição, devido à nulidade dos efeitos de promoção de Mo pelo Mn, nas atividades específicas de HDS e HDA.

Referências Bibliográficas

ANP, site da ANP, <http://www.anp.gov.br/>, Acessado em 05/08/2012.

AISAWA, S. et al., **Synthesis and Thermal Decomposition of Mn-Al Layered Double Hydroxides**, Journal of Solid State Chemistry, v. 167, p. 152-159, 2002.

AHMED, N.; MORIKAWA, M.; IZUMI, Y., **Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts**, Catalysis Today, v. 185, p. 263-269, 2012.

ALONSO, G. et al., **Synthesis of tetraalkylammonium thiometallates in aqueous solution**, Inorganica Chimica Acta, v. 325, p.193-197, 2001.

ALVAREZ, L. et al. **Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates**, Journal of Molecular Catalysis, v. 210, p. 105-117, 2004.

ANDARI, M.K.; BEHBEHANI, H.; STANISLAUS, A., **Sulfur compound type distribution in Naphtha and gas oil fractions of Kuwaiti crude**, Fuel science and technology international, v. 14, p.939-961, 1996.

ANDARI, M.K. et al. **Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel**, Fuel, v. 75, p. 1664-1670, 1996b.

ARISTIZÁBAL, A. et al. **Catalytic activity and characterization of Pt/calcined CuZnAl hydrotalcites in nitrate reduction reaction in water**, Catalysis Today, v. 175, p. 370-379, 2011.

ARIAS H, S., Hidrotalcitas NiAl como precursores de catalisadores para hidrotreatamento, **Dissertação de mestrado**, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2012.

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.

BEENS, J ; BRINKMAN, U.A.T, **The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry**, Trends in Analytical Chemistry, v. 19, n. 4, 2000.

BONFÁ, M.H.P., Diesel S10: Impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras, **Tese de doutorado**, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2011.

BRITO, J.L.; BARBOSA, A.L., **Effect of Phase Composition of the Oxidic Precursor on the HDS Activity of the Sulfided Molybdates of Fe(II), Co(II), and Ni(II)**, Journal of Catalysis, v. 171, p. 467–475, 1997.

BRUNET, S et al., **On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review**, Applied Catalysis, v. 278, p. 143-172, 2005.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A., **Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications.**, Catalysis Today, v. 11, p.173-301, 1991.

CARRIAZO, D. et al. **Structural and Texture Evolution with Temperature of Layered Double Hydroxides Intercalated with Paramolybdate Anions**, Inorganic Chemistry, v. 45, p.1243-1251, 2006.

CARRIAZO, D.; MARTÍN, C.; RIVES, V., **An FT-IR study of the adsorption of isopropanol on calcined layered double hydroxides containing isopolymolybdate**, Catalysis Today, v. 126, p. 153-161, 2007.

CLAUSE, O. et al. **Preparation and Characterization of Nickel-Aluminum Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcite-Type Precursors**, Journal of Catalysis, v. 133, p. 231-246, 1992.

COOPER, B.H., DONNIS, B.B.L., **Aromatic saturation of distillates: An overview**, Applied Catalysis, v.137, p.203-223, 1996.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFARO; ORCHILLÉS, A.V., **Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil**, Journal of Catalysis, v.200, p. 34-44, 2001.

CORRO, G., **Sulfur Impact on Diesel Emission Control – A Review**, Reaction Kinetics and Catalysis Letters. v.75, n. 1, p.89-106, 2002.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B., **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações.**, Química Nova, v. 21, n. 3, 1998. Ver página

CRESPO, C.; BARRIGA, V.; RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. **Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite**. Solid State Ionics, v.101, p. 729-735, 1997.

CUNHA, V.R.R et al., **Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico.**, Química Nova, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DAUZACKER, E.R.; BELATO, D.A.S; PINTO, J.C.C.S; MONTEIRO, J.L.F., **Metodologia para estimar a hidrogenação de aromáticos em óleos diesel**, Boletim Técnico Petrobrás, v.45, p.330-342, 2002.

DREZDON, M.A., **Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors**, Inorganic Chemistry., v. 27, p. 4628-4632, 1988.

DIESELNET, Emission Standards, North American/ European, disponível em <http://www.dieselnet.com/standards/>. Acesso em 05/08/2012.

EIA, www.eia.gov, Energy Information Administration, Country Analysis Briefs: Brazil, Last Updated: Feb 28, 2012. Acesso em 05/08.2012.

EL MALKI, K.; ROY, A.; BESSE, J.P., **Preparation, thermal behavior and characterization of a zinc-aluminium-bromate lamellar double hydroxide**, materials researching bulletin, v. 28, p. 667-673, 1993. revista

EIJSBOUTS, S.; MAYO, S.W.; FUJITA, K., **Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application**, Applied Catalysis, v.322, p. 58-66, 2007.

FARO, A.C; Os sulfetos e os hidrotratamentos, em: **Curso de Catálise em Processos Catalíticos**. Brasil: Instituto Brasileiro de Petróleo IBP, 1994.

FIGUEIREDO, J.L.; RAMÔA-RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

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

HALABI, M.H. et al., **A novel catalytestorbent system for an efficient H₂ production with in-situ CO₂ capture**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 4987-4996, 2012.

HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A. **Synthesis of Paramolybdate Intercalates of Hydrotalcite-like Compounds by Ion Exchange in Ethanol/Water Solution**. Chemistry of Materials, v.9, p. 2082-2089, 1997.

HO, T.C. **Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis**, Catalysis Today, v.98, p.3-18, 2004.

JIANG, Z., et al., **Catalytic combustion of propane over mixed oxides derived from Cu_xMg_{3-x}Al hydrotalcites**, Fuel, v. 96, p. 257-263, 2012.

JITIANU, M.; BALASOIU, M.; MARCHIDAN, R.; ZAHARESCU, M.; CRISAN, D.; CRAIU, M. **Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: Study of the resulting oxidic forms**. International Journal of Inorganic Materials, v.2, p. 287-300, 2000.

KADUK, J.A., **Terephthalate salts of dipositive cations**, Acta Crystallographica., v. B58, p. 815-822, 2002.

KANNAN, S., **Influence of synthesis methodology and post treatments on structural and textural variations in MgAlCO₃ hydrotalcite**, Journal of Materials Science, v. 39, p. 6591-6596, 2000.

KANNAN, S.; RIVES, V.; KNOZINGER, H., **High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites**, Journal of Solid State Chemistry, v. 177, p. 319-331, 2004.

KANNAN, S., **Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms**, Catalysis Surveys from Asia, v. 10, n^{os} 3/4, p. 117-137, 2006.

KONG, H. et al., **Pt Catalyst Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Hydrogenation-De aromatization of Toluene and Tetralin**, Catalysis Letters., v. 135, p.83-90, 2010.

KOOLI, F.; et al. **Synthesis and Properties of Terephthalate and Benzoate Intercalates of Mg-Al Layered Double Hydroxides Possessing Varying Layer Charge**, Chemical Matter., v. 8, p. 1969-1977, 1996.

KOVANDA, F. et al. **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.

KRAUSE, B.B., Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma unidade industrial de hidrotreatamento, **Dissertação de mestrado**, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2011

LAURITSEN, J.V. et al, **Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts**, Journal of Catalysis, v. 249, p. 220-233, 2007.

- LE, Z. et al. **Study on high-performance unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst**, Catalysis Communication, v. 12, p. 927-931, 2011.
- LEI, S. et al, **Preparation of manganese molybdate rods and hollow olive-like Spheres**, Journal of Material Science, v. 41, p. 4737-4743, 2006.
- LELIVELD, R.G.; EIJSBOUTS, S.E., **How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation**, Catalysis Today, v. 130, p. 183-189, 2008.
- LI, F.; DUAN, X. **Applications of Layered Double Hydroxides**. Structure and Bonding, v.119, p. 193-223, 2005
- LICEA F., Y.E., Sulfetos mássicos para hidrotreatamento obtidos a partir de óxidos mistos bimetálicos e trimetálicos, **Tese (doutorado em ciências)**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- MADEIRA, L.M. et al, **Reducibility of undoped and Cs-doped a-NiMoO₄ catalysts: Kinetic effects in the oxidative dehydrogenation of n-butane**, Catalysis Today, v. 40, p. 229-243, 1998.
- MEILLE, V. et al., **Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Mechanism**, Journal of Catalysis, v. 170, p.29-36 , 1997.
- MEZA, E. Desenvolvimento de catalisadores de níquel e de cobre obtidos através de hidrotalcitas para a purificação de hidrogênio. **Tese de Doutorado em Química** – Universidade Federal da Bahia, 2009
- S. MITCHELL, A.; GOMEZ-AVALÉZ, C.; GARDNER, W.J., **Comparative study of the synthesis of layered transition metal molybdates**, Journal of Solid State Chemistry, v. 183, p. 198-207, 2010.
- MYIATA, S., **Anion-Exchange Properties of hydrotalcite-like compounds**, Clays and Clay Minerals, v. 31, n^o 4, p. 305-311, 1983.

NEWMAN, S.P.; JONES, W., **Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests**, New Journal of Chemistry, p. 105-115, 1998.

MARIANO, J.B., Impactos ambientais do refino de petróleo, **Dissertação de Mestrado**, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2001.

MOCHIDA, I.; CHOI, K-H, **An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation**, Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 47, n^o3, p. 145-163, 2004.

NALAWADE, P.; AWARE, B.; KADAM, V.J.; HIRLEKAR, R.S., **Layered double hydroxides: A review.**, Journal of Scientific and Industrial Research, v. 68, p. 267-272, 2009.

NOGUEIRA, A. et al. **Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties**, Applied Catalysis A: General, v. 429-430, p. 92-105, 2012.

PACHECO, M.E., Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em plantas piloto, **Tese de Doutorado**, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2008.

PANASYUK, G.P. et al. **Copper Terephthalate and Its Thermal Decomposition Products**, Inorganic Materials, v. 43, n^o 9, p. 951-955, 2007.

PALACIO, L.A. et al. **Total oxidation of toluene over calcined trimetallic hydrotalcites type catalysts**, Journal of Hazardous Materials, v. 177, p. 407-413, 2010.

PILLAY, B.; MATHEBULA, M.R.; FRIEDICH, H.B., **The oxidative dehydrogenation of n-hexane over Ni–Mo–O catalysts**, Applied Catalysis, v. 361 , p. 57-64, 2009.

PLANTENGA, F.L.; CERFONTAIN, R; EIJSBOUTS, S et al, **“NEBULA”**: A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity, Study in Surface Science and Catalysis, v. 145, p. 407-410, 2003.

QABAZARD, H. et al., **Comparison between the performance of conventional and high-metal Co-Mo and Ni-Mo catalysts in deep desulfurization of Kuwait atmospheric gas oil.**, Fuel Science and Technology International, v. 13, p.1135-1151, 1995.

REICHLE, W.T.; KANG, S.Y.; EVERHARDT, D.S.; **The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral**, Journal of Catalysis, v.101, p.352-359, 1985.

RODRIGUES, J.C., Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

RODRIGUEZ, J.A. et al., **Reduction of CoMoO₄ and NiMoO₄: *in situ* time-resolved XRD studies**, Catalysis Letters, v. 82, p. 103-109, 2002.

ROMERO-GALARZA, A.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A; RAMIREZ, J., **Analysis of the promotion of CoMoP/Al₂O₃ HDS catalysts prepared from a reduced H-P-Mo heteropolyacid Co salt**, Journal of Catalysis, v. 180, p. 230-238, 2011.

SEKAR, C. et al., **Combustion synthesis and characterization of spherical α -MnMoO₄ nanoparticles**, Powder Technology, v. 215-216, p. 98-103, 2012.

SILVÉRIO, F., Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio, **Dissertação de mestrado**, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, 2005.

SONG, C.; MA, X., **New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization**, Applied Catalysis, v. 41, p.207-238, 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.

TOMINA, A.A.; PIMERZIN, A.A; MOISEEV, I.K., **Sulfide Catalysts for Hydropurification of Oil Fractions**, Russian Journal of General Chemistry, v. 79, n. 6, p. 1274-1287, 2009.

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

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E., **Hydrotreating Catalysis**, Science and Technology, 1996.

TOPSØE, H. et al., **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.

VAN DE VEN, L. et al., **On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride**, Applied Clay Science, v. 17 , p. 25-34 , 2000 .

VAYSSE, C.; GERLOU-DEMOURGUES, L.; DEMOURGUES, A.; LAZARTIGUES, F.; FERTIER, D.; DELMAS, C. **New (Ni, Co)-based layered double hydroxides with intercalated oxometalate (Mo, W) species, obtained by chimie douce reactions**. Journal of Materials Chemistry, v.12, p. 1035-1043, 2002.

VISHISTA, K.; GNANAM, F.D., **Effect of deflocculants on the densification and mechanical properties of sol–gel alumina**, Materials Letters, v. 58, p. 1665-1670, 2004.

VRINAT, M., BACAUD, R., LAURENTI, D., CATTENOT, M., ESCALONA, N., GAMEZ, S., **New trends in the concept of catalytic sites over sulfidecatalysts**. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 570-577, 2005.

VUCELIC, M.; MOGGRIDGE, G.D.; JONES, W., **Thermal Properties of Terephthalate- and Benzoate-Intercalated LDH**, *J.Phys. Chem.*, v.99, p. 8328-8337, 1995.

WANG, A. et al., **Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: Sulfided Co-Mo catalysts**, *Journal of Catalysis*, v. 199, p.19-29, 2001.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle Technology**. USA: Micrometrics Instrument Corp., 1997.

XU, Z.P. et al. **Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives**, *Applied Clay Science*, v.53, p.139-150, 2011.

YI, Y. et al. **Preparation of unsupported Ni–Mo–S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates**, *Catalysis Today*, v. 175, p. 460-466, 2011.

YUN, S.K.; PINNAVAIA, T.J., **Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides**, *Chemical Matter.*, v. 7, p. 348-354, 1995.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L., **Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs)**, *Chemical Engineering Journal*, v.187, p. 142-149, 2012.

ZHAO, R. et al., **Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline**, *Fuel Processing Technology*, v. 81, p. 201-209, 2003.

ZHANG, W.H. et al., **Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation**, Journal of the European Ceramic Society, v. 28, p. 1623-1629, 2008.