

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FERRO NA HIDROXIAPATITA SOBRE A
CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO

Milena de Brito Ricarte

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Fabio Souza Toniolo

Rio de Janeiro

Março de 2020

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FERRO NA HIDROXIAPATITA SOBRE A
CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO

Milena de Brito Ricarte

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Fabio Souza Toniolo

Aprovada por: Prof^ª. Vera Maria Martins Salim

Prof. Fabio Souza Toniolo

Prof^ª. Carla Luciane Manske Camargo

Prof^ª. Cristiane Assumpção Henriques

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2020

Ricarte, Milena de Brito

Efeito da Substituição de Ferro na Hidroxiapatita sobre a Conversão de Etanol a Produtos de Maior Valor Agregado/Milena de Brito Ricarte. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XIV, 115 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Fabio Souza Toniolo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p.95-103.

1. Etanol. 2. Hidroxiapatita. 3. Substituição iônica. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos recebidas durante toda minha vida, mostrando que tudo é possível e que tudo na vida é passageiro.

Aos meus pais, Antonio Lindomar Ricarte e Salete de Brito, pelo apoio incondicional independente das dificuldades da vida. Não teria conseguido chegar até aqui sem eles.

A minhas irmãs, Marília Ricarte e Marina Ricarte, pelo carinho e apoio que sempre me deram em todos momentos.

A minha tia, Geresia Ricarte, por todos os bons conselhos e palavras de conforto quando precisei.

Ao meu namorado, Gustavo Ross, pelo amor, companheirismo e apoio, estando ao meu lado nos momentos bons e ruins.

Aos meus orientadores, Vera Salim e Fabio Toniolo, pela oportunidade e confiança depositada, contribuindo de forma valiosa no meu aprendizado. Agradeço à Vera Salim pelos desafios propostos desde o início do mestrado, sempre ressaltando que eu tinha potencial para desenvolver um bom trabalho, ajudando no meu crescimento profissional e pessoal.

Ao PEQ, pela oportunidade de realizar um mestrado de excelente qualidade, disponibilizando toda a infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

À FAPERJ e CNPq, pelo suporte financeiro.

À Dora e ao Macarrão, por todo o suporte técnico e intelectual durante minha pesquisa.

Ao Rodrigo, Anacleto e Evelyn, pelas análises realizadas e discussões acerca dos resultados obtidos.

Ao meu amigo Carlos Ortiz, pelos ensinamentos compartilhados de forma tão leve e fácil, estando sempre disponível quando precisei no PEQ, no NUCAT e no 804.

Ao meu amigo Henrique Pacheco, pelos ensinamentos compartilhados e pela paciência em me ensinar a operar a unidade experimental, estando sempre disponível.

Ao Daniel Tinôco e Vitor Duarte, pela experiência compartilhada na representação discente dos pesquisadores do PEQ. Foi um grande desafio que só foi possível graças a vocês.

Aos meus amigos que o PEQ e o NUCAT me deram, em especial Daniel Tinôco, José Roberto, Flávia Yamashita, Thiago Machado, Carlos Ortiz, Henrique Pacheco,

Juliana Xavier, Camylla Nunes, Claudio Roberto, Vitor Duarte, pelo companheirismo e bons momentos, tornando o mestrado mais leve.

À família 804, pelos bons momentos, tornando minha adaptação no Rio de Janeiro mais fácil.

À UFRJ e COPPE, pela infraestrutura disponível durante o mestrado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste projeto.

Por fim, agradeço à Milena Ricarte, por não ter desistido mesmo diante de todas as dificuldades vivenciadas durante o período de mestrado no Rio de Janeiro. Obrigada por acreditar no seu potencial mesmo quando as situações não são favoráveis, seguindo sempre seus princípios éticos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE FERRO NA HIDROXIAPATITA SOBRE A CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO

Milena de Brito Ricarte

Março/2020

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Fabio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

A avaliação da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$) como catalisador para a conversão de etanol possibilita um amplo campo de investigação, visto que sua natureza química permite modificações realizando alterações rigorosamente controladas de suas propriedades físico-químicas e reatividade. Este trabalho avalia o efeito da substituição de ferro na hidroxiapatita (Hap) na reação de conversão do etanol. Os catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap foram caracterizados por adsorção de N_2 a 77K, difração de raios-X usando método de refinamento de Rietveld, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, e dessorção a temperatura programada de NH_3 . A reatividade destes catalisadores foi testada na conversão catalítica do etanol em diferentes temperaturas (350-450 °C) e GHSV de 24.000 $\text{ml g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Os resultados mostram que a substituição dos íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} proporcionou alterações na razão molar de Ca/P (1,54 – 1,14), superfície específica (50 – 78 m^2/g), distribuição dos sítios ácidos e acidez total da nHap. O método de Rietveld mostrou que os íons de ferro ocuparam sítios cálcio do tipo I e II, modificando os parâmetros de rede da nHap. A inserção do íon de Fe^{+3} alterou a conversão e seletividade, no qual 10% Fe-Hap apresentou conversão de 73% e seletividade para etileno de 90% a 400 °C quando comparada com 20 % de conversão e 76% de seletividade para etileno pela nHap.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF IRON SUBSTITUTION IN HYDROXYAPATITE ON THE ETHANOL
CONVERSION TO HIGH-VALUE COMPOUNDS

Milena de Brito Ricarte

March/2020

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Fabio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

The evaluation of hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$) as a catalyst for the conversion of ethanol allows a wide investigation, because, due to its chemical nature, it is possible to modify its performance through strictly controlled changes in its physical-chemical properties. This work evaluates the effect of iron substitution on hydroxyapatite (Hap) on the ethanol conversion reaction. The catalysts nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap were characterized by adsorption of N_2 at 77K, X-ray diffraction using Rietveld refinement method, x-ray fluorescence, electron microscopy scanning, and thermo-programmed desorption of NH_3 . The reactivity of those catalysts was tested in the catalytic conversion of ethanol at different temperatures (350-450 °C) and GHSV of 24,000 $\text{ml g}^{-1} \text{h}^{-1}$. The results indicate that the replacement of Ca^{+2} ions by Fe^{+3} ions provided changes in the Ca/P molar ratio (1.54 - 1.14), specific surface (50-78 m^2/g), distribution of acid sites and total Hap acidity. The Rietveld method showed that iron ions occupied type I and II Ca sites, changing Hap's lattice parameters. The insertion of the Fe^{+3} ion modified the catalytic conversion and product distribution, in which the 10% Fe-Hap showed 73% conversion and selectivity for ethylene of 90% at 400 °C, when compared to 20% of conversion and 76% of ethylene for nHap.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Produção de etanol no Brasil	17
2.2. Produtos obtidos a partir do etanol	20
2.3. Mecanismo reacional	22
2.3.1. Desidratação do etanol	23
2.3.2. Desidrogenação do etanol	26
2.4. Catalisadores heterogêneos	31
2.5. Hidroxiapatita	36
2.5.1. Considerações gerais	36
2.5.2. Síntese da hidroxiapatita	38
2.5.3. Aplicações	39
2.5.4. Aplicação da hidroxiapatita como catalisador em reações de desidratação e de desidrogenação de álcoois.	40
2.5.5. Propriedades ácido-básicas e mecanismo reacional da hidroxiapatita.....	42
3. OBJETIVOS	51
3.1. Objetivo geral	51
3.2. Objetivos Específicos	51
4. METODOLOGIA	52
4.1. Síntese dos catalisadores de fosfatos nanoestruturados	52
4.1.1. Síntese da hidroxiapatita e da hidroxiapatita substituída por Cu^{+2} e Fe^{+3}	52
4.1.2. Síntese da hidroxiapatita substituída por Fe^{+3} por troca iônica.....	53
4.2. Caracterização físico-química dos catalisadores	54
4.2.1. Fluorescência por Raios-X (FRX).....	54
4.2.2. Adsorção de N_2 a 77K.....	54
4.2.3. Difração de Raios-X (DRX).....	54
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.2.5. Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de NH_3	55
4.2.6. Reação com temperatura programada (TPSR) - teste de reatividade de superfície	56
4.2.7. Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	57
4.2.8. Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	57
4.3. Avaliação de desempenho catalítico	58

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. Avaliação preliminar da reatividade de diferentes materiais à base de hidroxiapatita	61
5.2 Estudo do efeito da incorporação de Fe ⁺³ na matriz da hidroxiapatita não estequiométrica	61
5.2.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	62
5.2.2. Adsorção de N ₂ a 77K.....	63
5.2.3. Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	64
5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
5.2.5. Difração de raios X (DRX)	69
5.2.6. Dessorção a temperatura programada (TPD) de NH ₃	73
5.2.7. Reação a temperatura programada (TPSR) – reação modelo de decomposição catalítica de etanol.	75
5.2.8. Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	77
5.3. Avaliação de desempenho catalítico	82
5.3.1 Efeito da temperatura de reação	83
5.3.2. Teste de estabilidade	91
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
Apêndice A – Constante de Antoine e temperatura do banho termostático.	104
Apêndice B – Quantificação da distribuição dos produtos e da conversão do etanol.	105
Apêndice C – Cromatograma dos padrões dos produtos	106
Apêndice D – Avaliação preliminar da reatividade de diferentes materiais à base de hidroxiapatita	107
D.1. Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH ₃).....	107
D.2. Teste de reatividade usando reação modelo de decomposição catalítica de etanol com temperatura programada (TPSR de etanol)	109
Apêndice E – Distribuição de poros dos catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap.	112
Apêndice F – Perfis de TPSR de etanol dos catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap.	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção Global de Etanol (Adaptado de Alternative Fuels Data Center. Fonte: Renewable Fuels Association, 2017).	17
Figura 2 - Histórico de produção de etanol anidro e hidratado no Brasil (Adaptado de ANP, 2019).	19
Figura 3 - Esquema geral do uso do etanol como molécula plataforma (Adaptado de PEREIRA, 2018).	23
Figura 4 - Mecanismo reacional proposto para reação de desidratação do etanol (Adaptado de ZHANG e YU, 2013).	24
Figura 5 - Mecanismo I de desidrogenação do etanol em óxidos. (Adaptado de SHINOHARA et al., 1997).	26
Figura 6 - Mecanismo II de desidrogenação do etanol em óxidos (Adaptado de SHINOHARA et al., 1997).	26
Figura 7 - Interação da molécula de etanol com catalisadores com metais suportados. (Adaptado de OBO-EYE et al., 2019)	28
Figura 8 - Representação geral do acoplamento direto: (a) reação entre duas moléculas de álcool; (b) reação entre uma molécula de álcool e outra de aldeído (Adaptado de KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).	29
Figura 9 - Representação esquemática do acoplamento indireto (reação de Guerbet): (a) etapa de desidrogenação do primeiro álcool; (b) etapa de desidrogenação do segundo álcool; (c) etapa de condensação aldol; (d) etapa de desidratação; (e) e (f) etapas de hidrogenação (Adaptado de KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).	30
Figura 10 - Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita hexagonal. Sítios: Azul: CaI, verde: CaII; lilás: P; vermelho: O1; laranja: O2; amarelo: O3; preto e branco: (OH-) (CAMARGO et al., 2018)	37
Figura 11 - Representação dos grupos funcionais da hidroxiapatita (Adaptado de CRUZ, 2016).	38
Figura 12 - Mecanismo proposto para obtenção de butanol (TSUCHIDA et al., 2008)	46
Figura 13 - Mecanismo reacional para desidrogenação do etanol sobre Hap (Adaptado de HO et al., 2016)	48
Figura 14 - Mecanismo reacional para condensação aldol de acetaldeído para crotonaldeído sobre Hap (Adaptado de HO et al., 2016)	48
Figura 15 - Etapa de transferência de hidrogênio (Adaptado de HO et al., 2016)	49
Figura 16 - Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica.	59
Figura 17 - Isoterma de adsorção e dessorção. (a) nHap; (b) 1% Fe-Hap; (c) 5% Fe-Hap; (d) 10% Fe-Hap.	63
Figura 18 - TG-DTG das amostras (a) nHap não calcinada e (b) nHap.	65
Figura 19 - TG-DTG das amostras (a) 1% Fe-Hap; (b) 5% Fe-Hap e (c) 10% Fe-Hap.	65
Figura 20 - Microscopias da nHap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx	66
Figura 21 - Microscopias da 1% Fe-Hap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx.	67
Figura 22 - Microscopias da 5% Fe-Hap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx.	67
Figura 23 - Microscopias da 10% Fe-Hap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx.	68
Figura 24 - Imagens de MEV/EDS da 1% Fe-Hap.	68
Figura 25 - Imagens de MEV/EDS da 5% Fe-Hap.	69
Figura 26 - Imagens de MEV/EDS da 10% Fe-Hap.	69

Figura 27 - Difratoogramas das amostras nHap, 1%Fe-Hap, 5%Fe-Hap, 10%Fe-Hap, Hap JCPDS 09-0432.	70
Figura 28 - Padrões experimentais de DRX (Yobs), resultados do refinamento de Rietveld (Ycalc) e diferenças (Yobs - Ycalc) da nHap,1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap.	73
Figura 29 - Perfil de TPD-NH ₃ para todos os catalisadores	74
Figura 30 - Histogramas dos produtos formados na decomposição catalítica de etanol. (a) Etileno; (b) Água; (c) Acetaldeído; (d) Hidrogênio.	76
Figura 31 - DRIFTS de dessorção de etanol na nHap de 25 °C a 350 °C.	79
Figura 32 - DRIFTS da reação com etanol de 350 °C a 450 °C da nHap.	79
Figura 33 - DRIFTS de dessorção de etanol na 10% Fe-Hap de 25 °C a 350 °C.	81
Figura 34 - DRIFTS da reação com etanol de 350 °C a 450 °C da 10% Fe-Hap.	81
Figura 35 - Conversão de etanol em função da temperatura de reação: (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C-450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	83
Figura 36 - Percentual molar de acetaldeído em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼)10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C-450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	85
Figura 37 - Percentual molar de metano em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼)10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C- 450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	86
Figura 38 - Percentual molar de etileno em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼)10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C- 450°C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	87
Figura 39 - Percentual molar de éter etílico em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼)10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C-450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	88
Figura 40 - Percentual molar de etano em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼)10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C- 450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	88
Figura 41 - Distribuição de produtos da nHap em função da temperatura (●) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.	89
Figura 42 - Distribuição de produtos da 1% Fe-Hap em função da temperatura (●) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.	89
Figura 43 - Distribuição de produtos da 5% Fe-Hap em função da temperatura (●) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.	90
Figura 44 - Distribuição de produtos da 10% Fe-Hap em função da temperatura (●) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.	90
Figura 45 - Histograma da distribuição dos produtos majoritários a 400 °C para todos os catalisadores.	91
Figura 46 - Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) Hap calc.; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: P = 1 atm; T = 350°C; GHSV = 24,000 ml g ⁻¹ h ⁻¹ (5% Et/He).	92
Figura 47 - Perfil de TPSR de conversão de etanol em função do tempo.	92
Figura 48 - Perfil de TPD-NH ₃ para todas as amostras.	107
Figura 49 - Perfil de TPSR do etanol pela amostra nHap pura.	110

Figura 50 - Perfil de TPSR do etanol pela amostra 0,7% CuHap.	111
Figura 51 - Perfil de TPSR de etanol pela amostra 1,6% FeHap.	111
Figura 52 - Distribuição de poros da nHap	112
Figura 53 - Distribuição de poros da 1% Fe-Hap.....	112
Figura 54 - Distribuição de poros da 5% Fe-Hap.....	113
Figura 55 - Distribuição de poros da 10% Fe-Hap.....	113
Figura 56 - Perfil de TPSR de etanol da nHap	114
Figura 57 - Perfil de TPSR de etanol do catalisador 1%Fe-Hap.....	114
Figura 58 - Perfil de TPSR de etanol do catalisador 5% Fe-Hap.....	115
Figura 59 - Perfil de TPSR de etanol do catalisador 10% Fe-Hap.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Catalisadores heterogêneos utilizados na reação de desidratação do etanol (Adaptado de ZHANG e YU, 2013).....	32
Tabela 2 - Catalisadores heterogêneos reportados na literatura para reação de desidrogenação.	35
Tabela 3 - Condições de temperatura da coluna.....	59
Tabela 4 - Condições SPL1 do cromatógrafo.....	59
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos catalisadores nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap.	60
Tabela 6 - Composição química das amostras por FRX.	62
Tabela 7 - Propriedades texturais dos catalisadores.	64
Tabela 8 - Propriedades cristalográficas dos catalisadores.	71
Tabela 9 - Valores do fator de Bragg e dos parâmetros de célula dos catalisadores obtidos no refinamento de Rietveld.....	71
Tabela 10 - Fatores de ocupação de cálcio obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	72
Tabela 11 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ dos catalisadores.....	75
Tabela 12 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ das amostras.....	108

LISTA DE ABREVIACOES

Ca/P – Razão molar entre ıons de cálcio e de fosfato

DRIFTS – Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difroo de raios-X

FRX - Fluorescência de raios-X

LABEFIT - Laboratório de Engenharia dos Fenmenos Interfaciais

Hap – Hidroxiapatita

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MS – Espectroscopia de massa

CuHap – Hidroxiapatita nanoestruturada substituıda por ıons cobre

FeHap – Hidroxiapatita nanoestruturada substituıda por ıons ferro

nHap pura – Hidroxiapatita nanoestruturada não-estequiométrica

NUCAT – Núcleo de Catálise

TPD-NH₃ – Dessoro a temperatura programada de amônia

TPSR – Reao com temperatura programada

1. INTRODUÇÃO

O bioetanol é considerado uma matéria-prima com potencial para ampla aplicação no setor energético e petroquímico devido à premente necessidade de utilização de fontes de energia renováveis e menos agressivas ao meio ambiente.

O bioetanol, que é produzido a partir de diferentes fontes de biomassa, pode ser utilizado como combustível e como matéria-prima para obtenção de produtos químicos de maior valor agregado. Adicionalmente, destaca-se como importante molécula plataforma para obtenção de diferentes produtos químicos e em reações modelo para o entendimento da reatividade de superfície. Neste sentido, inúmeros estudos são desenvolvidos com o objetivo de aprimorar tecnologias de produção e transformação para aplicação industrial. Etileno, éter etílico, hidrogênio, acetaldeído, acetona, acetato de etila, butadieno, butanol, entre outros que são produzidos a partir de diferentes rotas catalíticas (RIITTONEN, 2013; SHETSIRI *et al.*, 2018; ROSALES-CALDERON e ARANTES, 2019; ROSSETTI *et al.*, 2017; POSADA *et al.*, 2013; CIMINO *et al.*, 2018).

A utilização de etanol para fabricação de produtos químicos é uma alternativa que tem sido considerada frente à dependência industrial, em escala mundial, da nafta de petróleo. A viabilidade econômica dos processos e os produtos sintetizados dependem fortemente das propriedades físico-químicas dos catalisadores usados. Para o caso específico do uso do etanol como matéria-prima, as propriedades de caráter ácido ou básico dos sítios ativos, assim como das condições reacionais usadas, são determinantes. Como exemplo, etileno e éter etílico são obtidos pela desidratação do etanol sobre catalisadores ácidos. Já o acetaldeído é obtido pela reação de desidrogenação do etanol usando catalisadores metálicos suportados e/ou óxidos básicos, sendo ainda intermediário de reação para obtenção de outros produtos, como acetato de etila, butanol e butadieno. A síntese desses produtos com maior cadeia carbônica envolve diferentes etapas e o uso de catalisadores anfóteros ou bifuncionais que apresentem sítios ácidos e básicos (RIITTONEN, 2013; CIMINO *et al.*, 2018; TAYKABEKOVA *et al.*, 2018).

A reação de desidratação do etanol tem sido objeto de estudo e, conseqüentemente, apresenta-se num patamar bastante expressivo de entendimento. Esta reação é endotérmica e promovida por diferentes catalisadores. No caso específico da conversão do etanol em etileno e éter etílico, as aluminas ativadas e zeólitas são os catalisadores mais usados industrialmente (ZHANG e YU, 2013; SHETSIRI *et al.*, 2018; MOHSENZADEH *et al.*, 2017; ROSETTI *et al.*, 2017; BECERRA *et al.*, 2018). Já para

desidrogenação do etanol, como já mencionado acima, vários catalisadores com sítios ácidos e básicos, na maioria óxidos anfóteros, são utilizados e escolhidos de acordo com o produto desejado. Óxidos básicos, hidrotalcitas, hidroxiapatitas, zeólitas básicas e catalisadores metálicos suportados também são bastante estudados na reação de desidrogenação do etanol (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013; GABRIËLS *et al.*, 2015; GARBARINO *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2018; YOUNG e DAVIS, 2018).

Dentre os catalisadores relatados, a utilização da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$) (Hap) tem despertado interesse devido a sua versatilidade que permite a modulação de suas propriedades físico-químicas e de reatividade de superfície (RESENDE *et al.*, 2006). As hidroxiapatitas são utilizadas em diversos processos catalíticos como reações de acoplamento cruzado, condensação, oxidação, alquilação, desidrogenação, transesterificação, hidroformilação, hidrogenólise e reações de hidrogenação (FIHRI *et al.*, 2017). Suas propriedades podem ser modificadas através das variações das razões molares de Ca/P e substituição de íons, possibilitando ajustes na reatividade superficial para aplicação em reações de desidrogenação e desidratação do etanol (RESENDE *et al.*, 2006; FARIAS *et al.*, 2008; CRUZ, 2016; KOZLOWSKI e DAVIS, 2013; WU *et al.*, 2018; HO *et al.*, 2016).

O objetivo geral desse trabalho é estudar o efeito da incorporação e/ou substituição de íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} nas propriedades físico-químicas da hidroxiapatita, correlacionando as propriedades físico-químicas com o desempenho frente a reação de conversão do etanol. Adicionalmente, espera-se ampliar e aprofundar o entendimento de modulações controladas do caráter ácido/básico da hidroxiapatita através da substituição iônica e alteração da razão Ca/P.

Neste sentido, catalisadores com diferentes teores nominais de ferro (1%, 5% e 10%) na Hap foram sintetizados e caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas tais como adsorção de nitrogênio a 77K, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), reação com temperatura programada (TPSR), redução a temperatura programada (TPR), e dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- NH_3).

A investigação das rotas reacionais e dos intermediários de reação foi realizada usando espectroscopia de infravermelho (IV) *in situ* e espectroscopia de massas (MS). Os catalisadores foram testados em uma unidade típica de avaliação, investigando a influência de parâmetros do processo e das propriedades do catalisador, observando a atividade catalítica, seletividade e estabilidade dos materiais sintetizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de etanol no Brasil

A preservação do meio ambiente, assim como a sobrevivência e o bem-estar de todos os seres vivos, é um dos maiores desafios do século XXI. Neste sentido, a diversidade da matriz energética, assim como a substituição de matérias-primas para a produção de diversos produtos químicos, é um tema que ocupa centralidade no planejamento de novos modelos de sociedade. Torna-se, portanto, uma exigência a realização de pesquisas e esforços de toda a comunidade científica neste tema, pois são essenciais para a vida e o funcionamento das sociedades modernas de forma autossustentável. Dentre as diversas fontes de energia, tais como solar, eólica, hidrogênio, maremotriz, hidráulica e biomassa, o bioetanol destaca-se como uma fonte renovável promissora. O seu uso como matéria-prima renovável desperta interesse, pois é produzido em larga escala, apresenta custos competitivos e emite gases estufa em menor quantidade quando comparados com combustíveis fósseis.

Segundo dados da *Renewable Fuels Association*, a produção global de etanol cresce ao longo dos anos, ultrapassando 27 bilhões de galões em 2017. Registra-se que os Estados Unidos e o Brasil são os maiores produtores mundiais de etanol, sendo responsáveis por mais de 80% desta produção (*Renewable Fuels Association*, 2017). A Figura 1 mostra a produção global de etanol de 2007 até 2017.

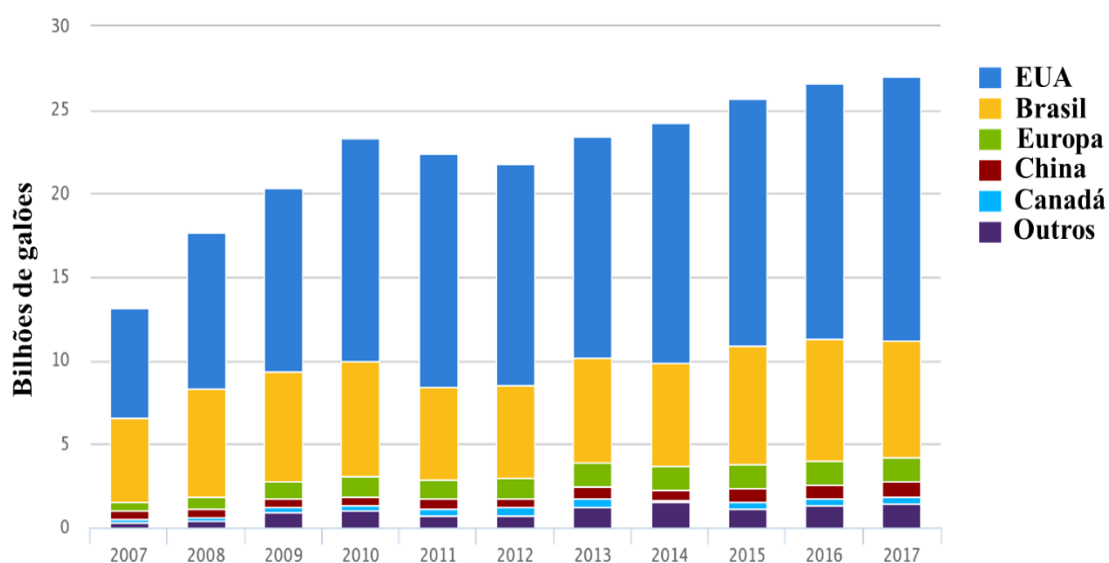


Figura 1 - Produção Global de Etanol (Adaptado de Alternative Fuels Data Center. Fonte: Renewable Fuels Association, 2017).

O etanol é uma substância química composta, com fórmula molecular C_2H_6O , que pode ser obtido através do processo de fermentação de biomassa sacarínea como o milho, a beterraba e a cana-de-açúcar, sendo este denominado de etanol de primeira geração. Considera-se o etanol de segunda geração o obtido a partir de lignocelulose presente em resíduos de origem vegetal, como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar (RIITTONEN *et al.*, 2013; PEREIRA, 2018). A sua participação e aplicação direta dentro de uma matriz energética está ligada ao seu uso como combustível automotivo e/ou aditivo para a gasolina. Adicionalmente é uma matéria-prima com potencialidade para obtenção de produtos químicos de maior valor agregado produzidos originalmente a partir da nafta de petróleo. Desta forma, o etanol é identificado como uma matéria-prima renovável com largo potencial para obtenção de energia e de produtos químicos, diminuindo assim a dependência por combustíveis fósseis.

Importante ressaltar os inúmeros riscos relacionados às políticas de uso do solo para monoculturas extensivas e os impactos no uso de água doce, hoje um dos recursos naturais mais importantes do mundo (DUARTE *et al.*, 2013). Além disso, os impactos sobre a produção de alimentos, pois o problema da escassez de alimentos atinge mais de 820 milhões de seres humanos (ONU, 2019).

No Brasil, a principal matéria-prima utilizada para obtenção de etanol é a cana-de-açúcar. O país apresenta uma posição de destaque mundial na produção de etanol, pois possui tecnologia de produção, grandes áreas disponíveis para agricultura, menor consumo energético na fase agrícola e cogeração de energia elétrica pela queima do bagaço e palha da cana-de-açúcar (PEREIRA, 2018; REVISTA CIRCULAR TÉCNICA EMBRAPA, 2011).

Dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP) indicam que o Brasil produziu quase 33 milhões de m^3 de etanol anidro e hidratado em 2018, sendo o segundo maior produtor no mundo, antecedido apenas dos Estados Unidos (ANP, 2019). A Figura 2 ilustra a produção de etanol anidro e hidratado no Brasil de 2012 até 2018.

No Brasil, pesquisas para o desenvolvimento de combustíveis renováveis tornaram-se expressivas após a crise do petróleo no início da década de 70. Neste período, através de uma iniciativa governamental, foi criado o Próalcool – Programa Nacional do Álcool (1975-1985), o qual teve o objetivo de diminuir a dependência do petróleo via incentivos à produção de etanol por meio de subsídios governamentais, como concessão de empréstimos com juros baixos. O programa permitiu o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de produção, origem de novas espécies de cana-de-açúcar, e

pesquisas no setor (MELO, 2018). Com o final da crise do petróleo, o Proálcool perdeu centralidade, provocando uma descontinuidade na sua aplicação na indústria química, assim como nos estudos relacionados a linhas de pesquisas inseridas dentro da grande área denominada alcoolquímica.

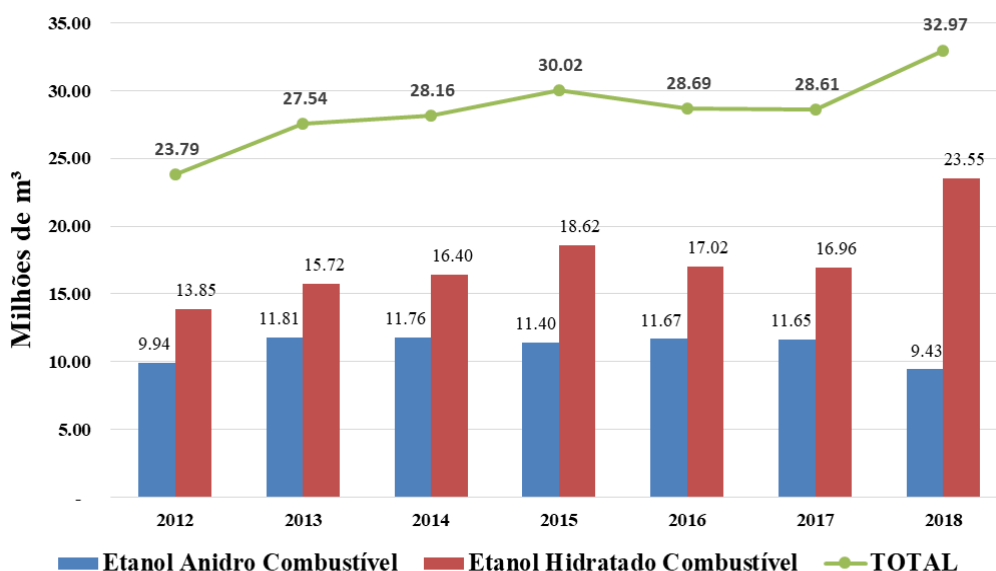


Figura 2 - Histórico de produção de etanol anidro e hidratado no Brasil (Adaptado de ANP, 2019).

Bem mais recentemente, o governo brasileiro sancionou a Lei nº 13.576/2017 de Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) com o intuito de incentivar o aumento da produção e da participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, focalizando especialmente na diminuição da emissão de gases causadores do efeito estufa. Desta forma, a RenovaBio procura contribuir com o cumprimento do Acordo de Paris, promovendo o consumo de biocombustíveis via garantia da regularidade de abastecimento e da previsibilidade do mercado de biocombustíveis (ANP, 2018).

O destaque do Brasil na produção de combustíveis de origem renovável devido às tecnologias de produção e políticas nacionais, torna importante a retomada de investimentos em pesquisas fundamentais e inovação tecnológica neste setor. Desta forma, torna-se importante o aprimoramento de todos os processos envolvidos na obtenção do etanol de primeira e de segunda geração, assim como a síntese de compostos com maior valor agregado a partir desta matéria-prima.

2.2. Produtos obtidos a partir do etanol

A transformação do etanol em outros produtos de maior valor agregado desperta interesse científico e tecnológico porque sua utilização em motores automotivos apresenta algumas desvantagens tais como corrosão, solubilidade em água, e baixo valor energético quando comparados aos combustíveis de origem fóssil (CIMINO; LISI; ROMANUCCI, 2018). O processo de valorização do etanol, via transformação em produtos com maior valor agregado, é realizado via processos catalíticos usando, na sua maioria, catalisadores heterogêneos inorgânicos. Dentre os principais produtos obtidos a partir do etanol estão o etileno, o éter etílico, o acetaldeído, o ácido acético, o butanol, o butadieno, o acetato de etila, a acetona, o hidrogênio, etc. A seletividade para determinado produto depende do tipo de catalisador, bem como das condições reacionais do processo (RIITTONEN *et al.*, 2013; SHETSIRI *et al.*, 2018; ROSALES-CALDERON e ARANTES, 2019; ROSETTI *et al.*, 2017).

O etileno, composto químico mais produzido no mundo, é um dos mais importantes produtos da indústria química. O etileno é usado na produção de vários produtos petroquímicos como acetaldeído, ácido acético, etileno glicol, etilbenzeno, estireno, acetato de vinil etc. Além disso, é utilizado como material base de polimerização para produzir polietileno, cloreto de polivinila e poliestireno. Em torno de 99% do etileno produzido no mundo é obtido através do craqueamento de hidrocarbonetos, porém, com o aumento da demanda por combustíveis fósseis, o etileno passou a ser produzido também por fontes de origem renovável. A obtenção de etileno via etanol é um processo catalítico já implementado industrialmente tendo como base a reação de desidratação do etanol, utilizando catalisadores de caráter ácido como aluminas e zeólitas (ZHANG e YU, 2013; SHETSIRI *et al.*, 2018; MOHSENZADEH *et al.* 2017; ROSETTI *et al.*, 2017; BECERRA *et al.*, 2018).

O éter etílico é utilizado como solvente em processos de extração, remoção de tintas, resinas e óleo lubrificantes. O éter etílico pode ser obtido a partir da reação de desidratação do etanol sob catalisadores de caráter ácido, num processo favorecido por temperaturas mais baixas, menores tempo de contato, sítios ácidos mais fracos e pressões parciais de etanol mais elevadas (PEREIRA, 2018; ROSALES-CALDERON e ARANTES, 2019).

O acetaldeído apresenta importância por ser intermediário de reação para obtenção de outros compostos químicos, como ácido acético, butanol, butadieno, acetato

de etila, acetona, entre outros. A forma mais usual para sua obtenção é via oxidação do etileno em um processo em fase líquida. Alternativamente, o acetaldeído e ácido acético podem ser produzidos por oxidação do etanol, usando catalisadores básicos. Assim como o acetaldeído, o ácido acético serve como intermediário para obtenção de produtos de maior valor agregado como acetato de vinil e anidrido acético, através da oxidação do etanol, utilizando catalisadores e condições reacionais adequadas (RIITTONEN *et al.*, 2013; ROSALES-CALDERON e ARANTES, 2019).

O n-butanol, largamente utilizado para a produção de tintas, solventes e polímeros é insolúvel em água e não corrosivo. Apresenta densidade energética (29,2 MJ/L) maior que o etanol (19,6 MJ/L), sendo quase comparada a da gasolina (32 MJ/L). Essas características fundamentam diferentes pesquisas objetivando seu uso como combustível e aditivo em substituição ao etanol (HO *et al.*, 2015). Além da possibilidade da sua utilização como combustível, o n-butanol tem outras aplicações como revestimento de superfície, reguladores de viscosidade e plásticos.

A primeira produção de n-butanol em escala industrial foi via processo de fermentação de carboidratos com uma bactéria (*Clostridium acetobutylicum*). Atualmente, as principais matérias-primas para sua obtenção industrial são de origem fóssil, como propileno, monóxido de carbono e hidrogênio, pelo processo de hidroformilação. A obtenção do n-butanol a partir do etanol pode ocorrer via duas rotas reacionais: acoplamento direto de duas moléculas de etanol ou acoplamento indireto de etanol (reação de Guerbet), que envolve várias etapas reacionais. O n-butanol formado pode, posteriormente, reagir com outra molécula de butanol ou com uma molécula de etanol, formando outros compostos, como 1-hexanol, 2-etil-1-butanol e 1-octanol. A obtenção direta ou indireta do n-butanol a partir do etanol é considerada uma rota mais econômica e sustentável em relação a outras formas de obtenção (TSUCHIDA *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2018; RIITTONEN *et al.*, 2013; ROSALES-CALDERON e ARANTES, 2019).

O 1,3-butadieno é um composto químico utilizado na produção de polibutadieno e borracha de estireno-butadieno, tendo larga aplicação na indústria automotiva. Originalmente, a maior parte do 1,3-butadieno produzido em escala mundial é obtida a partir da nafta de petróleo por craqueamento catalítico, sendo subproduto da produção de etileno. Devido ao interesse do uso de fontes renováveis para obtenção de combustíveis e produtos químicos, o 1,3-butadieno também pode ser obtido a partir do etanol pela reação de desidrogenação usando catalisadores multifuncionais (CHAGAS *et al.*, 2018).

O acetato de etila, utilizado na indústria química como solvente em adesivos, tintas e revestimentos, tem grande potencial de substituir os solventes aromáticos como o tolueno e de ser usado como aditivo para diesel. O acetato de etila, normalmente produzido a partir de matéria-prima fóssil, pode ser gerado a partir do etanol. O processo de obtenção de acetato de etila a partir do etanol pode ocorrer de duas formas: a rota desidrogenativa e a rota oxidativa, que ocorre na presença de oxigênio. A rota desidrogenativa tem despertado mais interesse e utiliza catalisadores óxidos básicos e metálicos suportados (RIITTONEN *et al.*, 2013).

Este breve levantamento cumpriu o objetivo de registrar de forma resumida, o potencial de diversos compostos químicos importantes para indústria química, a partir do etanol. A implementação ou intensificação de um processo industrial é bastante dependente do catalisador empregado, rota reacional escolhida e condições reacionais. Desta forma, o desenvolvimento de estudos nestas linhas de pesquisas, onde o presente trabalho está inserido, é plenamente justificado.

2.3. Mecanismo reacional

A potencialidade do etanol como molécula plataforma para produção de diferentes compostos químicos pode ser ilustrada, de forma resumida, na Figura 3. Esta figura ilustra, de forma bastante condensada, algumas das principais rotas reacionais que originam diferentes compostos químicos capazes de serem sintetizados a partir da conversão do etanol.

O entendimento de rotas reacionais de conversão do etanol em produtos específicos e, de forma mais aprofundada, a identificação dos mecanismos de reação, são de suma importância para intensificação de processos e para compreensão dos inúmeros fenômenos de interface presentes nas diferentes etapas de reações catalíticas heterogêneas.

No caso específico da conversão do etanol, diferentes estudos têm sido relatados na literatura focalizando a sua conversão para compostos de igual ou maior cadeia tais como butanol, acetaldeído, acetona, ácido acético e acetato de etila, entre outros. Além disso, estuda-se extensivamente sua transformação em hidrocarbonetos com ou sem saturação, sendo a produção do chamado etileno verde o exemplo de maior sucesso e larga aplicação industrial. As reações de reforma, reforma seca e oxidação parcial direta do etanol também são objeto de inúmeros estudos.

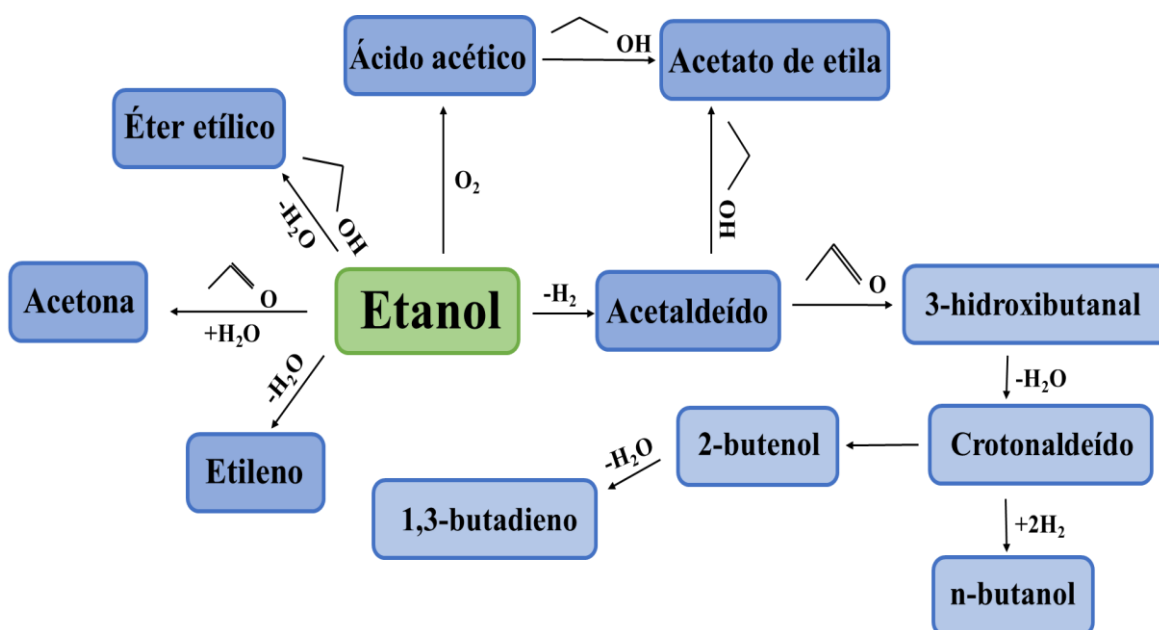


Figura 3 - Esquema geral do uso do etanol como molécula plataforma (Adaptado de PEREIRA, 2018).

As principais rotas reacionais responsáveis por essas transformações são as reações de desidratação e desidrogenação do etanol, assim como acoplamento e reações posteriores sucessivas dos produtos e/ou intermediários formados tais como polimerização e/ou condensação. Todas essas reações são diretamente dependentes e direcionadas pelo tipo de catalisador e condições reacionais utilizadas no processo.

2.3.1. Desidratação do etanol

Na desidratação do etanol os principais produtos obtidos são etileno e éter etílico, obtendo-se também pequenas quantidades de outros subprodutos como acetaldeído, hidrocarbonetos, e gases leves (CO , CO_2 , H_2). O mecanismo de desidratação do etanol pode ocorrer por meio de três rotas: reações paralelas, reações em série, e reações em série e paralelo. Um dos principais questionamentos sobre o mecanismo de desidratação do etanol é se o etileno é obtido diretamente do etanol, indiretamente do éter, ou se estes caminhos de reação coexistem. Essas três rotas reacionais são denominadas de desidratação intramolecular do etanol em etileno, desidratação intermolecular do etanol em éter, e desidratação do éter em etileno (ZHANG e YU, 2013).

A desidratação intramolecular do etanol pode ocorrer por meio dos mecanismos reacionais E1, E2 e E1cB, dependendo do tipo de catalisador e dos reagentes usados. Os mecanismos E1 e E2 são reações de eliminação unimolecular e bimolecular, respectivamente. ZHANG e YU (2013) discutem a diferenciação dos mecanismos conforme ilustrado na Figura 4.

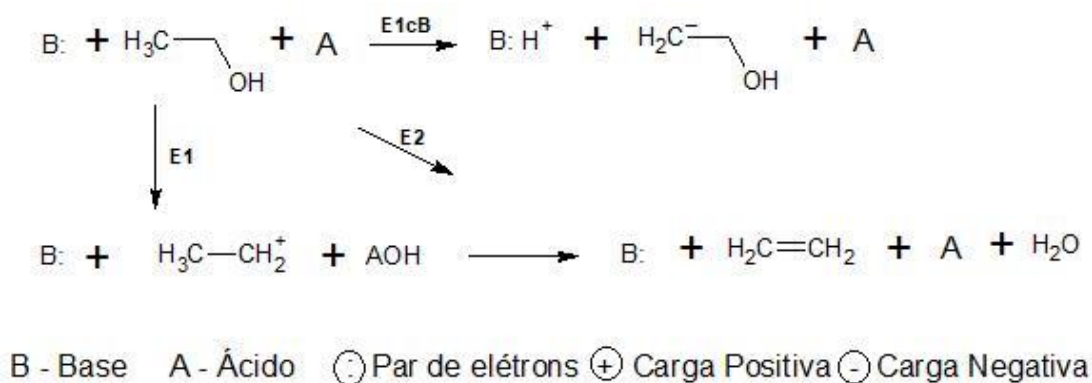


Figura 4 - Mecanismo reacional proposto para reação de desidratação do etanol (Adaptado de ZHANG e YU, 2013).

ZHANG e YU (2013) descrevem o mecanismo E1 via protonação do oxigênio alcoólico seguida da clivagem da ligação C-O nos sítios ácidos de Lewis, formando água e um intermediário carbocátion. Em seguida, ocorre a desprotonação do carbono adjacente ao carbocátion na base (AOH) para a formação de alceno. Destaca-se que neste estudo não ficou explicitada a natureza do sítio básico envolvido para a formação do alceno e nem se a etapa de protonação da hidroxila, anterior a clivagem da ligação C-O, ocorre via ácido de Brønsted e se é uma etapa limitante ou não nesta rota reacional

O mecanismo E2 envolve uma reação de eliminação combinada, no qual a hidroxila interage com o sítio ácido de Lewis e o próton, da ligação C-H, interage com o sítio básico de Lewis. O mecanismo E1cB ocorre através de um intermediário carbânion sob catalisadores básicos, via clivagem da ligação C-H no sítio básico de Lewis, formando um intermediário carbânion ou alcóxi. Em seguida, ocorre a eliminação do grupo hidroxila no sítio ácido para produzir alceno. Neste mecanismo, SUN e WANG (2014) e ZHANG e YU (2013) não explicitam a natureza do sítio ácido. Desta forma, registra-se que nestes artigos a natureza dos sítios ativos não foi descrita com clareza, apresentando de uma forma bem sucinta a participação dos diferentes sítios ativos ácido/base dos catalisadores.

O mecanismo de reação para obtenção de éter ainda não é um consenso, porém sabe-se que o alcóxido é um intermediário importante para obtenção de éter. A reação de desidratação intermolecular do etanol em éter é uma reação de substituição e segue os mecanismos de reação S_N1 (reação de substituição nucleofílica de molécula única) ou S_N2 (reação de substituição nucleofílica bimolecular) (ZHANG e YU *et al.*, 2013).

Os mecanismos para a obtenção de etileno e éter ainda dependem da distribuição, força e natureza dos sítios ativos, bem como das condições reacionais. CHRISTIANSEN *et al.* (2013) investigaram o papel dos sítios ácidos de Lewis e/ou de Brönsted na γ - Al_2O_3 através de cálculos computacionais de teoria da densidade funcional (TDF). Neste trabalho, aponta-se que o átomo de oxigênio do etanol adsorvido interage fortemente com os sítios de superfície de Al (ácidos de Lewis), enquanto que a adsorção é fraca nos sítios ácidos de Brönsted de superfície (H) e nos sítios O de superfície. Como conclusão, apresentam o mecanismo E2, via sítios ácidos de Lewis, como o caminho reacional mais favorável em termos energéticos para formação de etileno. Além disso, para a formação de éter etílico o mecanismo mais favorável é E_{SN2} , promovido pelos sítios ácidos de Lewis. O mecanismo de formação de etileno e éter etílico catalisada por sítios ácidos de Brönsted não é favorável devido a fraca adsorção nos sítios de Brönsted.

Diversos outros estudos chegaram a conclusões semelhantes ao trabalho de CHRISTIANSEN *et al.* (2013), mostrando a importância do papel dos sítios ácidos de Lewis na formação de etileno e éter etílico e os prováveis mecanismos reacionais (DEWILDE *et al.*, 2013; KWAK *et al.*, 2011; KNOZINGER *et al.*, 1968). Porém, quando a conversão do etanol é catalisada por zeólitas, os relatos de literatura mostram um comportamento diferente daquele apresentado pela alumina. BECERRA *et al.* (2018) observaram que o etanol foi adsorvido nos sítios ácidos de Brönsted (Si – OH – Al) e nos sítios ácidos de Lewis do grupo silanol (Si – OH), onde a desidratação do etanol provavelmente ocorreu na ligação da espécie etoxi, liberando água. SOUSA *et al.* (2016) observaram que a adsorção do etanol ocorreu nos sítios ácidos de Brönsted nas zeólitas H-MCM-22 e HZSM-5. SHETSIRI *et al.* (2018) também observaram a importância dos sítios ácidos de Brönsted de zeólitas HZSM-5 na desidratação do etanol.

Desta forma, nota-se a diferença na natureza dos sítios ativos responsáveis pela desidratação do etanol e, conseqüentemente, a força dos sítios ácidos. Destaca-se que nos catalisadores a base de alumina os sítios ácidos de Lewis são fundamentais para a desidratação, enquanto que em zeólitas os sítios ácidos de Brönsted são importantes na ativação do álcool.

2.3.2 Desidrogenação do etanol

A desidrogenação do etanol tem sido estudada ao longo das décadas pelo seu enorme potencial como reação modelo para entendimento de superfícies. Esta reação desperta interesse, pois é responsável pela formação de aldeído (SHINOHARA *et al.*, 1997; SABATIER *et al.*, 1910; NOLLER *et al.*, 1979). Atualmente, sob a perspectiva de química verde, este interesse continua, pois é uma rota reacional menos agressiva ao meio ambiente, quando comparada a outros processos usuais. Geralmente, acetaldeído é formado pela desidrogenação do etanol em catalisadores básicos.

O mecanismo de desidrogenação do etanol em catalisadores óxidos é sugerida por meio de duas rotas. No mecanismo I (Figura 5), o etóxido e o próton (H_s) são formados pela interação da superfície M (átomo do metal) e O com os átomos de oxigênio e hidrogênio do grupo hidroxila do etanol, respectivamente. O hidrogênio do etóxido liga-se ao H_s como um íon hidreto, formando acetaldeído e hidrogênio molecular. No mecanismo II (Figura 6), por outro lado, a seletividade é determinada pelo tamanho do átomo do metal no óxido. Quando o átomo do metal é grande, a reação de desidrogenação é favorecida, pois o metal fica na superfície e interage com o hidrogênio (H_a) do etanol. Simultaneamente, o oxigênio (O) da superfície óxida interage com hidrogênio (H_e) do grupo hidroxila do etanol, formando acetaldeído (SHINOHARA *et al.*, 1997). Nos mecanismos não é explorado o papel dos sítios ativos na desidrogenação do etanol.

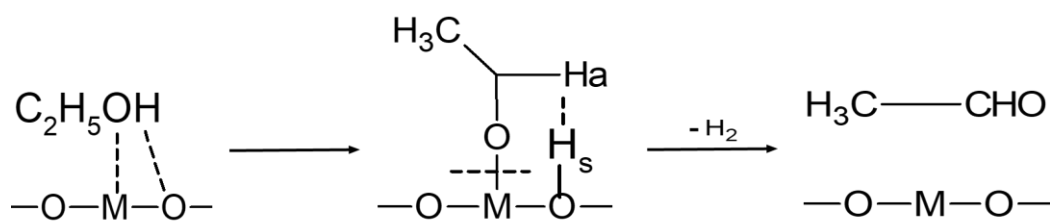


Figura 5 - Mecanismo I de desidrogenação do etanol em óxidos. (Adaptado de SHINOHARA *et al.*, 1997)

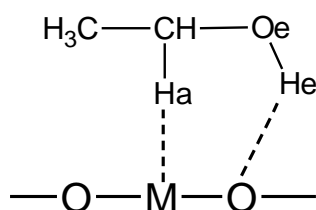


Figura 6 - Mecanismo II de desidrogenação do etanol em óxidos (Adaptado de SHINOHARA *et al.*, 1997).

Nos catalisadores óxidos esses estudos de mecanismo e seletividade são investigados desde SABATIER *et al.* (1910), no qual estudaram a seletividade de uma série de catalisadores óxidos, observando alguns parâmetros dos catalisadores como eletronegatividade dos íons metálicos e as propriedades ácidas e básicas. Em estudos mais recentes sobre óxidos, BESTE e OVERBURY (2015) investigaram, por meio de estudos computacionais, o efeito da estrutura superficial do dióxido de cério na seletividade catalítica em reações de desidratação e desidrogenação do etanol. Observaram que a formação de acetaldeído é cineticamente e termodinamicamente favorecida nas superfícies (1 0 0) e (1 1 1) do dióxido de cério.

Desta forma, nota-se a evolução dos estudos referentes a desidrogenação do etanol, apontando, ao longo do século XX, os mecanismos propostos para o entendimento da superfície catalítica, das espécies intermediárias formadas, e do tamanho átomo do metal. Em estudos mais recentes, nota-se a utilização de modelos computacionais mais robustos e técnicas mais refinadas para o entendimento do mecanismo, das propriedades do catalisador e da interação superficial entre o catalisador e a molécula de álcool. (BESTE e OVERBURY, 2015; ZHANG *et al.*, 2018; HO *et al.*, 2016; HANSPAL *et al.*, 2015; HILL *et al.*, 2015; PACHECO *et al.*, 2019).

Em outra vertente de pesquisa, catalisadores com elevada acidez como Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , ZSM-5, SBA-15, também apresentam altas atividades para desidrogenação do etanol, porém baixa seletividade para acetaldeído (OBO-EYE *et al.*, 2019). Contudo, identificou-se que a introdução de metais no suporte insere uma adequada basicidade na superfície do catalisador, proporcionando a desidrogenação do etanol a acetaldeído (Figura 7). A utilização de catalisadores com metais nobres e não-nobres como platina, ouro, zinco, cobre, paládio, cobalto, prata, ferro, estão sendo cada vez mais explorados para a desidrogenação de álcoois. Além disso, o tipo de metal tem impacto na atividade catalítica e na seletividade, pois afeta na acidez da superfície (OBO-EYE *et al.*, 2019; GALLO *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2015).

Catalisadores com propriedades ácidas, básicas e/ou redox como hidrotalcitas e hidroxiapatitas e MgO , apresentando ou não metais, também são usados em reações de desidrogenação de álcoois para formação de acetaldeído (FANG *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2015; MITSUDOME *et al.*, 2008).

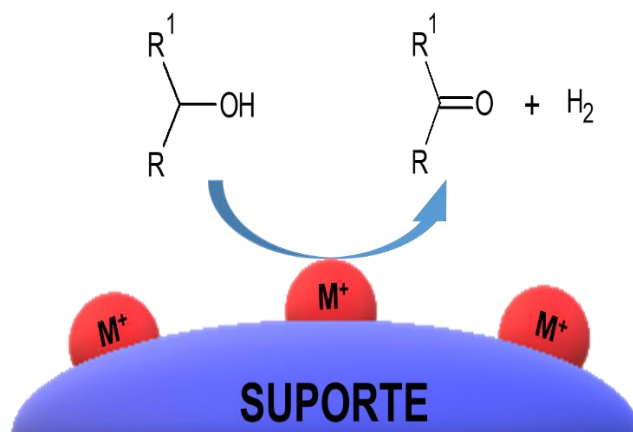


Figura 7 - Interação da molécula de etanol com catalisadores com metais suportados. (Adaptado de OBO-EYE et al., 2019)

Portanto, a aplicação de catalisadores óxidos e outros catalisadores, com metais suportados ou não, apresentam potencial aplicação na reação de desidrogenação de álcoois por apresentarem propriedades ácidas e básicas que favorecem a interação com a molécula de etanol, formando acetaldeído. Além disso, tais catalisadores também são utilizados em reações de acoplamento, no qual desidrogenação do álcool pode ser a primeira etapa reacional do processo (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

As reações de acoplamento podem ocorrer por duas rotas: o acoplamento direto e o acoplamento indireto. Ambas as rotas levam a produção de compostos de cadeia carbônica maior. O acoplamento direto, que foi primeiramente proposto por YANG e MENG (1993) e NDOU e COVILLE (2003), envolve a interação de duas moléculas de álcool ou de uma molécula de álcool e outra de aldeído (Figura 8). Neste acoplamento pressupõem uma desidratação, ou seja, retirada de uma molécula de H₂O, sendo o OH do primeiro álcool e o hidrogênio ligado ao α -carbono da segunda molécula. Esta rota foi evidenciada e proposta após a observação de que a adição de um intermediário, oriundo da reação de aldolização, não aumentou a taxa de produção de 1-butanol a partir do etanol (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

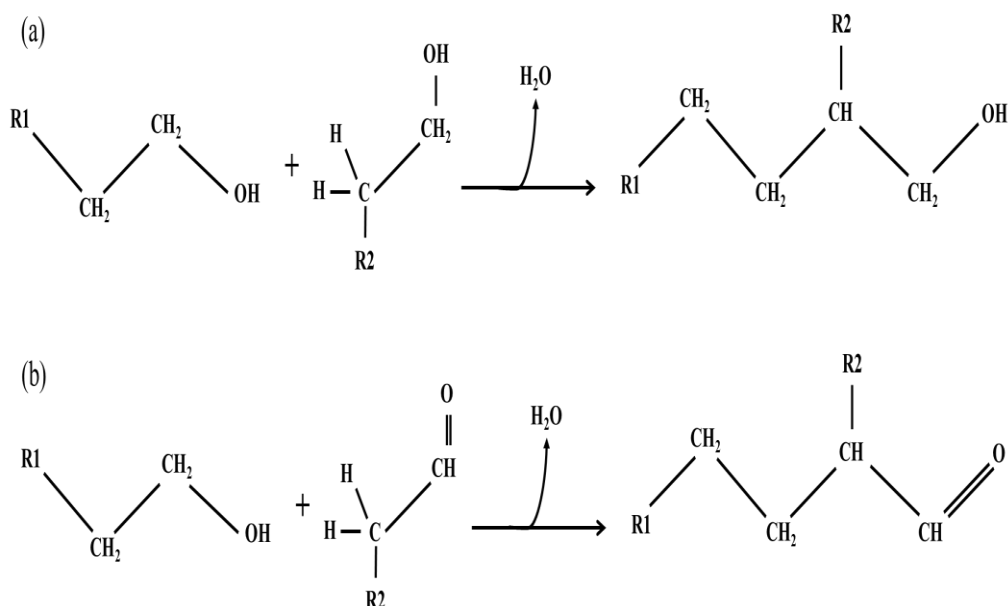


Figura 8 - Representação geral do acoplamento direto: (a) reação entre duas moléculas de álcool; (b) reação entre uma molécula de álcool e outra de aldeído (Adaptado de KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

O acoplamento indireto de álcool tem sido a rota mais aceita e investigada, tendo uma sequência de etapas já bem estabelecida (Figura 9). Nesta rota pressupõem que a primeira etapa do processo é a desidrogenação de um álcool para formação de um intermediário aldeído ou cetona, via retirada de uma molécula de hidrogênio do álcool. Numa segunda etapa são necessários dois intermediários, ocorrendo a desidrogenação de duas moléculas de álcool. Algumas indefinições ainda existem nessa etapa, pois o estado químico e a localização da molécula de hidrogênio pode ser alterado com o tipo de catalisador utilizado.

A etapa de aldolização ocorre sob os sítios básicos dos catalisadores e provavelmente ocorre no enolato de superfície. O enolato age como um nucleófilo e ataca o outro aldeído ou cetona presente na reação. Essa segunda etapa é responsável pela variedade de produtos que podem ser originados desse mecanismo, pois essa reação de adição aldol cria uma ligação entre o α -carbono de uma molécula com o carbono carbonílico da outra molécula, sendo responsável pela característica ramificada dos produtos finais. Portanto, a seletividade para determinado produto é influenciada pelas taxas relativas de desidrogenação e pela formação de enolato (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

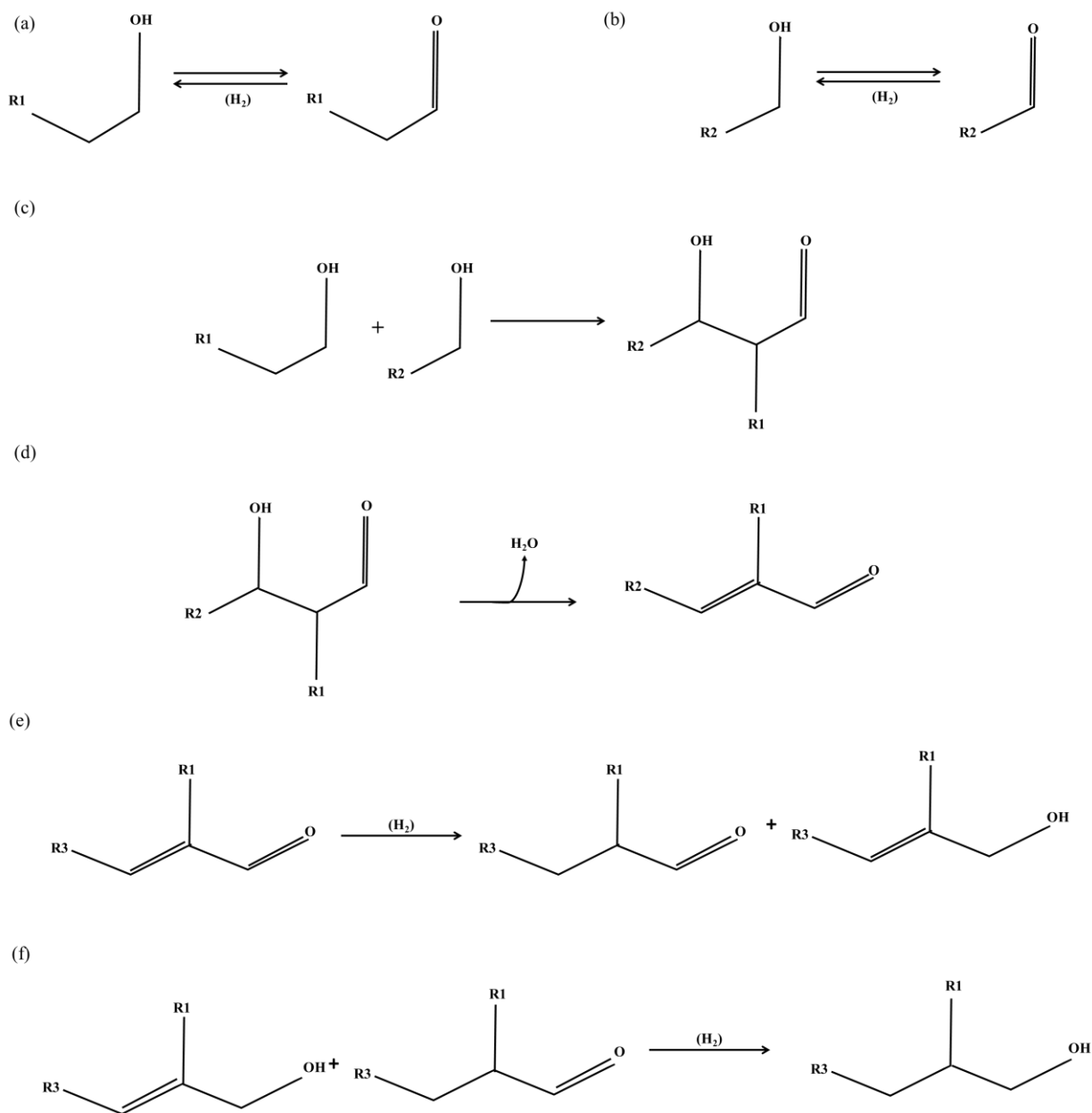


Figura 9 - Representação esquemática do acoplamento indireto (reação de Guerbet): (a) etapa de desidrogenação do primeiro álcool; (b) etapa de desidrogenação do segundo álcool; (c) etapa de condensação aldol; (d) etapa de desidratação; (e) e (f) etapas de hidrogenação (Adaptado de KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

A etapa seguinte é a desidratação, no qual o produto oriundo da reação de aldolização sofre desidratação, havendo a retirada de uma molécula H_2O do produto. Essa etapa ocorre quase que ao mesmo tempo que a etapa de aldolização, pois os produtos obtidos da segunda etapa geralmente não são notados. Por fim, duas etapas de hidrogenação ocorrem de forma subsequente, não importando a ordem das duas etapas. Essas duas últimas etapas são facilitadas sob catalisadores de hidrogenação como catalisadores com cobre e níquel, ou sob óxidos metálicos a altas temperaturas com uma

fonte de hidrogênio adequada (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013). As inter-relações entre essas etapas mostram a complexidade em torno do mecanismo e também justificam o porquê de alguns catalisadores serem mais efetivos que outros.

Desta maneira, observa-se a importância acerca do entendimento das rotas reacionais e dos sítios ativos que interferem na seletividade para produtos oriundos da reação de desidratação ou desidrogenação. Com base no exposto, destaca-se a importância da formulação dos catalisadores para orientar a seletividade nessas reações de conversão do etanol em produtos de maior valor agregado. Destaca-se a importância da proporção e força dos sítios ácidos e básicos, bem como a sua natureza para direcionar uma rota reacional e, conseqüentemente, a seletividade da reação.

2.4. Catalisadores heterogêneos

Como já exposto, as reações de desidratação e desidrogenação do etanol dependem das propriedades ácido-básicas dos catalisadores. Na reação de desidratação do etanol, os produtos são obtidos a partir de reações que utilizam catalisadores de caráter ácido. Diversos catalisadores foram estudados e desenvolvidos para esse tipo de reação, como alumina, ácidos fosfóricos, óxidos, peneiras moleculares e diversos outros catalisadores ácidos (ZHANG e YU, 2013).

Dentre as classes de catalisadores mencionados, os catalisadores a base de alumina ativada são os mais utilizados para a desidratação do etanol, obtendo-se como principais produtos o etileno e o éter etílico. Além de ser utilizada na reação de desidratação do etanol, a alumina pode ser usada em reações de isomerização, alquilação, e craqueamento catalítico. As aluminas apresentam boa estabilidade e alta pureza de etileno produzido. São bastante utilizadas na produção de etileno em reatores industriais, onde etanol com 95% de concentração (m/m) é utilizado como material de partida, podendo operar a temperaturas de 300-500 °C, pressões de 0,1-0,2 MPa e velocidade espacial de 0,1-1h⁻¹, podendo alcançar uma seletividade para etileno de 94-99% (ZHANG e YU, 2013).

Outros catalisadores que apresentam bons resultados, mas que ainda não tem aplicação em larga escala industrial, são as peneiras moleculares. As peneiras moleculares, quando comparadas com as aluminas ativadas, apresentam atividade mais alta e operam em temperaturas mais baixas, porém são menos estáveis e podem desativar mais facilmente (ZHANG e YU, 2013).

Estes catalisadores, alumina ativada e as zeólitas, apresentam caráter ácido necessário para obtenção dos produtos principais etileno e éter etílico, e pequenas quantidades dos subprodutos acetaldeído, hidrocarbonetos (metano, etano, propileno, butileno) e compostos leves (CO, CO₂, H₂ etc.). Na Tabela 1 estão alguns catalisadores a base de alumina ativada e de peneiras moleculares utilizados na reação de desidratação do etanol, mostrando a seletividade, conversão e condições experimentais. Observando os resultados da Tabela 1, nota-se que a reação de desidratação do etanol já foi bem estudada.

Tabela 1 - Catalisadores heterogêneos utilizados na reação de desidratação do etanol (Adaptado de ZHANG e YU, 2013).

Catalisador	Temperatura (K)	Velocidade espacial (h ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade etileno (%)	Publicação
Al ₂ O ₃	-	-	99	94	GAO, 1999
Al ₂ O ₃ - MgO/SiO ₂	-	-	97-99	97	XU J. <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂ /γAl ₂ O ₃	-	-	99,96	99,4	CHEN <i>et al.</i> , 2007
NC1301 /Al ₂ O ₃	623 e 713	0,3 e 0,6	99,53-100	99,57-100	Y. X. YU <i>et al.</i> , 1995
ZSM-5	672	-	99	80	HAO TONG, 1985
HZSM-5	673	-	96	49	LE VAN MAO <i>et al.</i> , 1989
HZSM-5 modificada	533	2,3	98	98-99 ^a	PAN, L. V. <i>et al.</i> , 1985 e 1987
ZSM-5 modificada com Zn e Mn	673	2,5	99	94	LE VAN MAO <i>et al.</i> , 1987
SAPO-34	533-673	2	90	99	D. Y. WANG <i>et al.</i> , 1992
SAPO-11/HZSM-5	513	1,2	99,2	98,8	ZHOU <i>et al.</i> , 2011

^a C4-C6 olefinas, tendo como principal componente o etileno.
- não reportado.

Na reação de desidrogenação, diversos catalisadores já foram estudados e estão sendo desenvolvidos com o intuito de obter produtos como o butanol, 1,3-butadieno,

acetaldeído, acetato de etila etc. Para a síntese desses produtos são necessários catalisadores multifuncionais com propriedades ácidas, básicas e/ou redox. Os catalisadores mais utilizados são divididos em cinco categorias: óxidos básicos, mistura de óxidos (hidrotalcitas), hidroxiapatitas, zeólitas básicas e catalisadores com metais de transição (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

Embora muitos óxidos básicos já tenham sido estudados, o óxido de magnésio (MgO) é o catalisador que apresenta os melhores resultados quando comparado aos outros tipos de óxidos básicos. Vários estudos reportam o uso de MgO em reação em fase vapor sem a presença de metais de transição. Nos estudos de UEDA *et al.* (1990; 1992), a condensação cruzada de metanol com vários álcoois primários ocorreu na superfície básica, proporcionando a formação de álcoois superiores. A reação de Guerbet em várias etapas, usando MgO, apresentou alta seletividade para álcoois superiores (80%) e conversão de 50%, a uma temperatura de 380 °C. NDOU e COVILLE (2004) usaram MgO como catalisador para avaliar a reação de condensação do propanol em fase gasosa, e mostraram a importância do mecanismo de transferência de hidrogênio na reação. Alta seletividade foi alcançada na presença de hidrogênio a 450 °C e conversão de propanol de 24%.

A hidrotalcita é um material aniônico em camadas, sendo um suporte de caráter predominantemente básico. A partir da calcinação desse material, uma mistura de óxidos Mg/Al é obtida, apresentando bons resultados catalíticos em reações de desidrogenação. São materiais bem versáteis, possibilitando o ajuste de suas propriedades ácidas e básicas. O Al presente na mistura dos óxidos é responsável pela característica ácida do catalisador, favorecendo a taxa de desidratação. Já o Mg, de caráter básico, influencia na taxa de desidrogenação. Desta forma, é preciso uma razão equilibrada entre Mg/Al para promover todas as etapas de desidrogenação. Os sítios fracos de base de Brønsted são oriundos de grupos hidroxilas superficiais; os sítios de Lewis de força média estão relacionados aos pares ácido-básicos $Mg^{+2} - O^{-2}$ e $Al^{+3} - O^{-2}$; e os sítios fortes de base de Lewis são devidos à baixa coordenação das espécies O^{-2} (GABRIËLS *et al.*, 2015; KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

DI COSIMO *et al.* (1998; 2000) observaram a influência da razão de Mg/Al nas propriedades ácidas e básicas do catalisador, bem como melhoria na seletividade pelas etapas de desidrogenação, condensação aldólica e troca de hidreto. Em CARLINI *et al.* (2005), foi estudada a mistura de óxidos Mg/Al dopada com Cu^{+2} na reação de condensação de metanol com propanol, obtendo-se álcool isobutílico como produto

majoritário a uma temperatura de 280 °C. Os mesmos autores testaram outros metais de transição, porém o cobre foi o único metal que aumentou a atividade do catalisador (GABRIËLS *et al.*, 2015).

A hidroxiapatita é outro material bifuncional utilizado para reações de acoplamento de álcool, apresentando taxas de acoplamento e de desidrogenação mais efetivas que o MgO. Da mesma forma que a mistura de óxidos Mg/Al, as taxas de desidratação e desidrogenação de álcool pela hidroxiapatita são influenciadas pela composição do catalisador. Em TSUCHIDA *et al.* (2006) e TUSCHIDA *et al.* (2008), hidroxiapatitas com diferentes razões molares de Ca/P foram sintetizadas e utilizadas em reações de etanol. Observaram que a hidroxiapatita com razão molar de Ca/P igual a 1,64 foi mais seletiva para butanol (76,3%). Já nos estudos de OGO *et al.* (2011) e OGO *et al.* (2012), foram sintetizadas hidroxiapatitas com diferentes razões molares Ca/P, com substituição iônica (Sr e V) na sua estrutura. A hidroxiapatita com Sr apresentou alta seletividade para butanol, obtendo-se seletividade para butanol de 86,4% para o material com uma razão molar de Sr/P=1,70.

As zeólitas básicas mais estudadas para aplicação em reações de desidrogenação são as zeólitas X e zeólitas X modificadas com metais, sendo que as zeólitas modificadas apresentam melhores resultados de taxas de desidratação, de desidrogenação e de acoplamento (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013). YANG e MENG (1993) realizaram a conversão do etanol para n-butanol sobre zeólitas 13X mono e bimetálica, sob pressão de 1 bar, 693 K e W/F= 5.6 g h mol⁻¹. Nas zeólitas monometálicas não houve produção de n-butanol, porém a seletividade foi de 100% para gases leves. Já as zeólitas bimetálicas (Rb-LiX) apresentaram uma atividade catalítica melhor, com ~40% de seletividade para butanol. Foi observado que essa atividade catalítica das zeólitas bimetálicas era devida à alta basicidade necessária para ativação da ligação C_β-H no etanol que esses catalisadores apresentavam (WU *et al.*, 2018).

Por fim, os catalisadores com metais de transição apresentam bom desempenho na reação de desidrogenação. A presença dos metais de transição no catalisador permite que a reação opere em temperaturas mais baixas, pois a desidrogenação do álcool ocorre mais facilmente sob metais, melhorando a conversão de etanol. Geralmente, os metais são responsáveis pela desidrogenação do álcool primário e hidrogenação dos aldeídos insaturados, enquanto que os pares de sítios ácido-base de Lewis são responsáveis pela condensação aldólica do acetaldeído e pela desidratação. A habilidade do metal de desidrogenar depende da sua capacidade em adsorver a molécula de hidrogênio, sendo

resultado do estado do orbital d de elétrons do metal. Além disso, a estrutura cristalina do metal interfere na seletividade do produto (WU *et al.*, 2018).

RIITTONEN *et al.* (2012) avaliaram catalisadores sintetizados e comerciais de Al₂O₃ suportados com diferentes metais de transição (Ru, Rh, Pd, Pt, Au e Ag) para a conversão de etanol em butanol. Observaram que a conversão de etanol diminuiu de Ru para Ag. RIITTONEN *et al.* (2015) testaram os metais não nobres Co, Cu e Ni suportados em Al₂O₃, onde os catalisadores com Cu e Ni apresentaram melhor seletividade para n-butanol, enquanto que Co/Al₂O₃ teve alta seletividade para acetato de etila (WU *et al.*, 2018). Na Tabela 2 apresenta um resumo de catalisadores desenvolvidos para reação de desidrogenação de álcoois primários e suas condições experimentais:

Tabela 2 - Catalisadores heterogêneos reportados na literatura para reação de desidrogenação.

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Publicação
MgO	380	0,1	50,3 ^a	80 ^b	UEDA <i>et al.</i> 1992
MgO	450	0,1	24 ^b	69 ^d	NDOU e COVILLE, 2004
3Mg1AlO	350	0,1	35 ^a	37,5 ^d	CARVALHO <i>et al.</i> , 2012
CuMgAlO	280	0,1	100 ^e	80 ^d	CARLINI <i>et al.</i> , 2005
Hap (Ca/P=1,64)	300	0,1	14,7 ^a	76,3 ^d	TUSCHIDA <i>et al.</i> , 2006 e 2008
Hap (Sr/P=1,70)	300	0,1	11,3 ^a	86,4 ^d	OGO <i>et al.</i> , 2011 e 2012
Rb-LiX	420	0,1	0,21 ^a	40,9 ^d	YANG e MENG, 1993
19%Ni/Al ₂ O ₃	240	7	25 ^a	60-65 ^d	RIITTONEN <i>et al.</i> , 2015

^a etanol. ^b álcoois superiores. ^c propanol. ^d butanol. ^e n-propanol.

- não reportado.

Diante do exposto, observa-se que a composição do catalisador tem influência direta na conversão de etanol, bem como na seletividade da reação, pois catalisadores com propriedades ácidas dominantes promovem a reação de desidratação, enquanto que os catalisadores com propriedades ácidas, básicas e/ou redox podem favorecer a reação de desidrogenação do etanol. Observa-se igualmente a que utilização de metais de

transição na composição dos catalisadores permite o uso de temperaturas mais baixas e facilita a desidrogenação do etanol. Além disso, observa-se na literatura que as condições de temperatura e pressão utilizadas para ambas as reações foram na faixa de 230 – 480 °C e pressão atmosférica, respectivamente.

A hidroxiapatita destaca-se entre os novos catalisadores estudados para reações de conversão de etanol. A presença de sítios ácidos e básicos de Brønsted e Lewis em sua estrutura, assim como a possibilidade de alterações na força e na proporção destes sítios, torna este material atrativo. Substituições dos íons Ca^{+2} por metais de transição e alterações na razão molar Ca/P promovem modificações de maneira controlada, permitindo ajustes na quantidade e natureza dos sítios ativos. Desta forma, a hidroxiapatita tem largo potencial de uso na conversão de etanol, pois sua formulação pode ser otimizada de acordo com as necessidades do processo reacional.

2.5. Hidroxiapatita

2.5.1. Considerações gerais

A hidroxiapatita (Hap) é uma molécula que apresenta fórmula geral $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, onde $0 \leq x \leq 1$. A hidroxiapatita é estequiométrica quando x for igual a zero e razão molar de Ca/P igual a 1,67, e não-estequiométrica quando razão de Ca/P for menor que 1,67 (ELLIOT, 1994).

A Hap apresenta uma configuração espacial hexagonal com arranjo de átomos de cálcio e de oxigênio dos grupos PO_4^{-3} no plano perpendicular ao eixo z , de maior simetria. A sua estrutura apresenta dois tipos de sítios de cálcio diferentes: quatro átomos de cálcio na parte mais externa da estrutura (Ca I) e seis átomos de cálcio mais ao centro de estrutura (Ca II) em $z = \frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$, totalizando 10 átomos de cálcio. Os seis tetraedros de fosfatos (PO_4^{-3}) estão em dois grupos de três em $z = \frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$. Os átomos de oxigênio estão posicionados em três sítios não equivalentes, no qual seis sítios são do tipo O1 e O2, enquanto doze sítios são do tipo O3. Os íons hidroxila (OH^-) localizados paralelamente ao longo do eixo z da célula unitária são expostos em quatro sítios com ocupação parcial (CAMARGO, 2017; OPRE *et al.*, 2005; REIS, 2008). Na Figura 10 está a representação da célula unitária da hidroxiapatita hexagonal.

O fato da hidroxiapatita apresentar dois tipos de sítios de cálcio na sua estrutura, bem como de um arranjo espacial singular que lhe fornece propriedades especiais, faz

com que o material apresente uma reatividade de superfície diferenciada e uma estrutura flexível para troca (REIS, 2008; RESENDE *et al.*, 2006).

A flexibilidade da estrutura da Hap possibilita substituições catiônicas e aniônicas dos grupos funcionais presentes. Os diferentes grupos funcionais apresentam características ácidas ou básicas o que confere uma diversidade de sítios ativos na superfície. Os íons cálcios são carregados positivamente (Ca^{+2}) e são considerados sítios ácidos de Lewis. Os oxigênios que constituem os íons fosfatos (PO_4^{-3}) são carregados negativamente e se comportam como sítios básicos de Lewis. Já as hidroxilas (OH^-) podem se comportar como sítios básicos de Brønsted (ELLIOT, 1994 apud CRUZ, 2016).

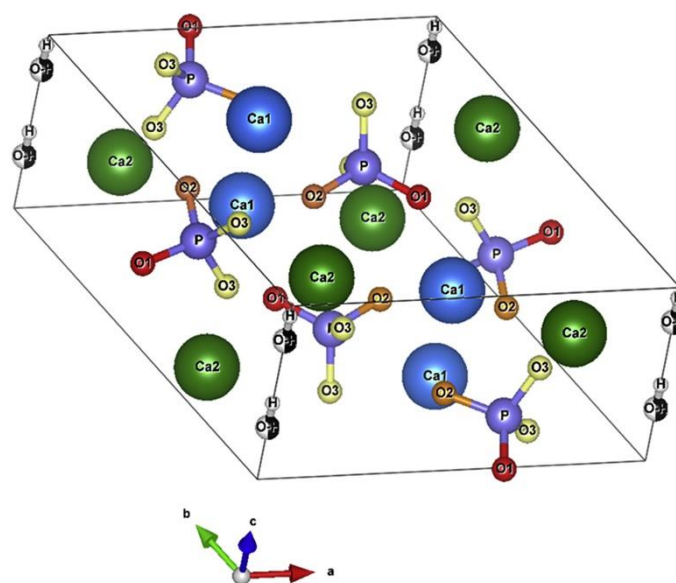


Figura 10 - Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita hexagonal. Sítios: Azul: CaI, verde: CaII; lilás: P; vermelho: O1; laranja: O2; amarelo: O3; preto e branco: (OH^-) (CAMARGO *et al.*, 2018)

Além de alterar a acidez e basicidade da Hap, as substituições iônicas podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, as propriedades texturais, a estabilidade e a solubilidade da hidroxiapatita. Os íons Ca^{+2} pode ser substituído por íons metálicos como Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Sr^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} e Hg^{+2} ; os grupos fosfatos podem ser substituídos por carbonatos e vanadatos; e as hidroxilas por carbonatos, flúor e cloro (COSTA *et al.*, 2009). Em hidroxiapatitas não-estequiométricas a perda de íons Ca^{+2} proporciona um desequilíbrio de cargas que é reparado pela introdução de íons H^+ e perda de íons OH^- (TSUCHIDA *et al.*, 2006). Na Figura 11 está a representação dos grupos funcionais da hidroxiapatita:

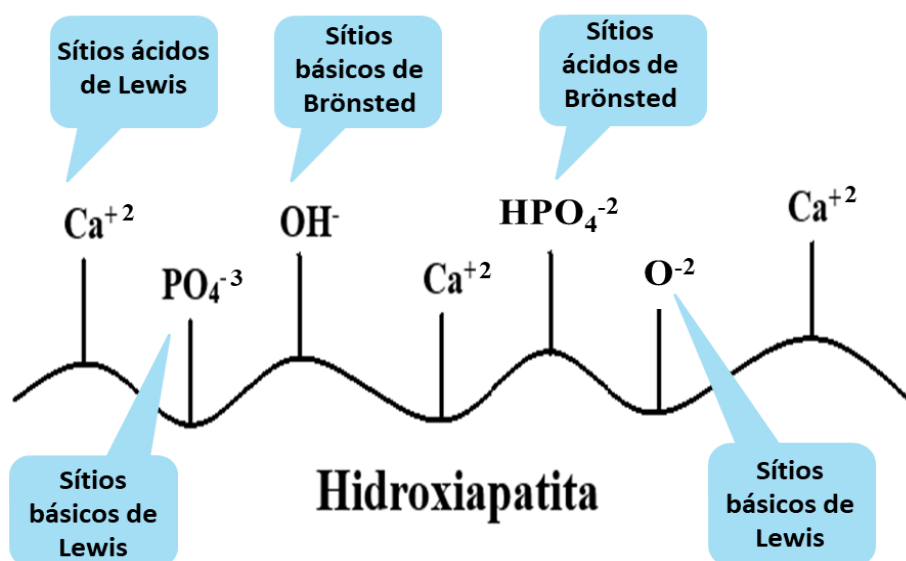


Figura 11 - Representação dos grupos funcionais da hidroxiapatita (Adaptado de CRUZ, 2016).

A hidroxiapatita nanoestruturada apresenta todas as características do material mássico, podendo ser estequiométrica ou não-estequiométrica com deficiência de cálcio (e/ou OH^-), e ter seus íons substituídos, proporcionando maior solubilidade. A maior razão superfície/volume tem interferência direta nas propriedades da hidroxiapatita nanoestruturada. Além disso, a hidroxiapatita nanoestruturada apresenta uma camada de superfície hidratada, rugosidade superficial e melhor densificação (GÓMEZ-MORALES *et al.*, 2013).

2.5.2. Síntese da hidroxiapatita

As hidroxiapatitas podem ser sintetizadas por diversos métodos, como precipitação química por via úmida, síntese sol-gel, síntese hidrotérmica, síntese mecanoquímica, síntese por micro-ondas, por difusão de vapor, por troca iônica, molde de gel de sílica, síntese a base de emulsão, electrospraying, electrospinning, fluxos de resfriamento, pirólise e combustão (GÓMEZ-MORALES *et al.*, 2013). O tipo de síntese e suas condições podem influenciar nas propriedades finais da Hap e na sua reatividade de superfície, pois determinam sua composição e microestrutura. As hidroxiapatitas podem ser sintetizadas em reações de estado sólido a altas temperaturas e por técnicas clássicas de precipitação a baixas temperaturas. O primeiro método de síntese utiliza

como precursores $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, originando um produto final com boa cristalinidade, tamanho de cristais grandes e baixas superfícies específicas. Já no segundo método, a hidroxiapatita sintetizada apresenta menor cristalinidade e superfície específica maior (CRUZ, 2016; COSTA *et al.*, 2009).

Diferentes fases com razão molar Ca/P menor que 1,67 podem ser formadas como as fases α - ou β -TCP (fosfato tricálcio) que tem valores maiores de óxido de cálcio (CaO). Para a síntese da hidroxiapatita, vários fatores devem ser observados como concentração e tipo de reagente, força iônica, tempo de envelhecimento, proporções molares de Ca/P de supersaturação, composição e pureza dos materiais utilizados, pH e temperatura da solução (COSTA *et al.*, 2009).

Dentre os vários métodos de síntese da hidroxiapatita, os métodos por via úmida são os mais utilizados por serem realizados em baixas temperaturas e pela possibilidade de controlar as condições reacionais. Além disso, a técnica de precipitação sintetiza hidroxiapatitas com características semelhantes às de origem biológica (MOHAMED *et al.*, 2013). Essa técnica pode ser realizada de duas formas que dependem da ordem de adição dos precursores: o método direto é realizado quando uma solução de cátions de cálcio é adicionada lentamente a uma solução de ânions fosfato, enquanto que no método inverso uma solução de ânions de fosfato é adicionada lentamente a uma solução de cátions de cálcio (REIS, 2008).

As hidroxiapatitas nanoestruturadas também são sintetizadas por métodos por via úmida a baixa temperatura, pois originam produtos com cristais nanométricos, grãos homogêneos com distribuição de tamanho de partícula restrito, além de boa reprodutibilidade, alto rendimento e controle das condições reacionais (CRUZ, 2016; GÓMEZ-MORALES *et al.*, 2013).

2.5.3. Aplicações

As hidroxiapatitas, muito utilizadas como materiais biocerâmicos, são também aplicadas como adsorventes de metais pesados e em vários processos industriais como catalisadores (RESENDE *et al.*, 2006). Na área ambiental, a hidroxiapatita é responsável por decompor compostos clorados poluentes que são oriundos de processos industriais e por remover metais pesados presentes na água, em solos contaminados e em dejetos industriais (RESENDE *et al.* 2019).

Na catálise, a hidroxiapatita tem sido utilizada em reações de oxidação, ácido-básicas, de desidratação, de desidrogenação, e de oxidação parcial (FARIA *et al.*, 2008). Dentre essas reações, vários estudos têm focado na utilização da hidroxiapatita como catalisador em reações de desidratação e desidrogenação de álcoois.

2.5.4. Aplicação da hidroxiapatita como catalisador em reações de desidratação e de desidrogenação de álcoois.

A hidroxiapatita desperta interesse como catalisador justamente pelo seu potencial de ajuste modulado de suas propriedades ácido/básicas. Suas propriedades podem ser moduladas através da variação na razão molar de Ca/P, substituição iônica na estrutura, defeitos na superfície e coexistência de fases amorfas e cristalinas, proporcionando uma reatividade de superfície diferenciada (REIS, 2008).

A estequiometria da razão molar de Ca/P pode variar de 1,50 até 1,67, onde uma hidroxiapatita com razão molar de Ca/P igual a 1,67 é estequiométrica e tem propriedades básicas, enquanto que hidroxiapatitas não-estequiométricas têm caráter ácido. A substituição iônica ocorre na Hap devido à grande flexibilidade de sua estrutura. Em uma hidroxiapatita não-estequiométrica, por exemplo, a perda de íons Ca^{+2} proporciona um desequilíbrio elétrico que é reparado pela introdução de íons H^+ e perda de íons OH^- (TSUCHIDA *et al.*, 2006; FARIA *et al.*, 2008).

A substituição de íons de cálcio permite a inserção de metais de transição ativos na estrutura, tornando a Hap um material mais interessante para a catálise. A incorporação de metais de transição como Cu^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2} na estrutura pode melhorar as propriedades ácido/básicas ou inserir uma nova propriedade no catalisador, interferindo na atividade catalítica em reações (FARIA *et al.*, 2008).

TSUCHIDA *et al.* (2006) sintetizaram hidroxiapatitas com diferentes razões molares de Ca/P com o objetivo de avaliar a influência da estequiometria no desempenho catalítico para conversão de etanol em n-butanol por síntese direta. Além disso, estudaram a influência da temperatura reacional e do tempo de contato no desempenho catalítico. Observaram que a hidroxiapatita com razão molar de Ca/P igual a 1,64 apresentou maior seletividade para n-butanol de 76,3% em um tempo de contato de 1,78 s, na temperatura (300 °C). Álcoois de cadeia maior também foram produzidos, apresentando uma seletividade somada maior do que 85% para os álcoois C_4 , C_6 , C_8 .

Já em TSUCHIDA *et al.* (2008) alteraram as razões molares Ca/P através do controle do pH da solução usando o método de precipitação. As diferentes Haps sintetizadas foram testadas e seu mecanismo reacional comparado com os catalisadores básicos CaO e MgO. Foi observado que a hidroxiapatita era seletiva para etileno quando $\text{Ca/P} \leq 1,62$, quando o catalisador tinha caráter mais ácido. Já em hidroxiapatitas com $\text{Ca/P} > 1,62$, a reação foi mais seletiva para álcoois de cadeia maior, pois o catalisador apresentava um caráter básico dominante. Essa tendência mostrou a inter-relação entre as propriedades ácidas e básicas do catalisador com a razão molar Ca/P, influenciando na seletividade do produto.

OGO *et al.* (2011) sintetizaram hidroxiapatitas com substituição iônica na estrutura e avaliaram se a atividade catalítica e a seletividade de produtos dependiam dos íons presentes na estrutura dos catalisadores de hidroxiapatita na conversão do etanol. Foram sintetizadas as seguintes hidroxiapatitas estequiométricas: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$. As hidroxiapatitas Ca-P e Sr-P apresentaram alta seletividade para 1-butanol para conversão de etanol entre 1 e 24%, sendo que a hidroxiapatita Sr-P apresentou seletividade para 1-butanol maior que a hidroxiapatita Ca-P. Este desempenho foi atribuído à alta seletividade em crotonaldeído na condensação aldólica do acetaldeído, e por inibir relativamente o coqueamento na reação de transferência de hidrogênio do 2-buten-1-ol em 1-butanol. Já as hidroxiapatitas Ca-V e Sr-V foram mais seletivas para etileno. Desta forma, este trabalho demonstra a importância da substituição iônica na estrutura da hidroxiapatita e sua influência na seletividade e na atividade catalítica da reação de conversão do etanol.

OGO *et al.* (2012) estudaram o (Sr-Hap) com diferentes razões molares de Sr/P, sintetizadas pelo método hidrotérmico. Como foi mostrado no estudo anterior, a Sr-Hap mostrou alta atividade catalítica e seletividade para butanol. Os autores relataram que com o aumento da razão molar de Sr/P, a densidade de sítios ácidos e básicos relativamente fortes aumenta, e que a densidade dos sítios básicos é maior que a dos sítios ácidos. Como conclusão foi registrado que o aumento da razão molar Sr/P aumenta a taxa específica de reação e a seletividade para butanol. A Sr-Hap com razão molar Sr/P igual a 1,70 foi a que apresentou maior seletividade para butanol (86,4%).

HANSPAL *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores de fosfato metálico para observar a influência dos sítios ácidos e básicos de superfície no acoplamento de Guerbet de etanol para obtenção de butanol. Para entender o papel dos ânions presentes no catalisador, o acoplamento catalítico do etanol para butanol foi estudado sobre os

catalisadores tricálcio fosfato (β -TCP; β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hidroxiapatita fluoretada (FAP; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), sendo comparados à hidroxiapatita estequiométrica, posteriormente. Além disso, a influência dos cátions do fosfato metálico também foi avaliada, investigando a atividade catalítica de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ na conversão do etanol. β -TCP e FAP foram cataliticamente ativos para formação de butanol com adequada basicidade para reação, apresentando uma seletividade de $\sim 35\%$ em baixa conversão. A partir desse resultado, concluíram que o grupo PO_4^{3-} contribui para o par de sítios ácido-base ativos na obtenção do butanol. O desempenho dos catalisadores $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ e β -TCP permitiram demonstrar a importância dos sítios ácidos de Lewis dos fosfatos metálicos na reação de conversão do etanol. Os sítios ácidos de Lewis relativamente fortes de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ foram mais seletivos para eteno (36%) e dietil éter (52%). Já $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ apresentou maior seletividade para acetaldeído (91%), e β -TCP para butanol ($\sim 35\%$) sob sítios ácidos de Lewis de força moderada.

Diante do exposto, a atuação da hidroxiapatita como catalisador em reações de conversão de etanol depende da variação da razão molar Ca/P. Além disso, constatou-se que a substituição iônica na estrutura da hidroxiapatita proporciona alterações na seletividade e na atividade catalítica devido a modificação nas propriedades ácido-básicas. Com isso, a distribuição e força dos sítios ácidos e básicos na superfície da hidroxiapatita são fatores importantes para compreensão da atividade catalítica e seletividade nas reações de desidratação e desidrogenação etanol.

2.5.5. Propriedades ácido-básicas e mecanismo reacional da hidroxiapatita

Diversos estudos investigam a relação entre alterações das propriedades ácido-básicas das hidroxiapatitas com variações das razões molares de Ca/P, das substituições iônicas e dos métodos de síntese e de tratamento.

RESENDE *et al.* (2006) realizaram um estudo sobre a influência da substituição aniônica e do método de tratamento térmico nas propriedades ácido-básicas da hidroxiapatita usando a técnica de titulação por TPD- NH_3 . Foram sintetizadas e caracterizadas amostras de hidroxiapatita estequiométrica, hidroxiapatita estequiométrica calcinada e carboapatitas A e B. Foi observado que a calcinação reduziu bastante a acidez total da hidroxiapatita devido à perda de superfície específica. Além disso, o tratamento térmico alterou a distribuição dos sítios ácidos, pois a hidroxiapatita não-calcinada apresentou uma extensa distribuição de sítios ácidos, enquanto que a hidroxiapatita

calcificada apresentou uma boa quantidade sítios ácidos fortes e uma pequena quantidade de sítios ácidos muito fortes. Já a substituição de OH^- por CO_3^{2-} na carboapatita A, resultou no aumento da acidez específica em quase quatro vezes quando comparada com a Hap precursora, e mudança na distribuição dos sítios ácidos. A carboapatita B não apresentou mudança significativa em termos de acidez total e acidez específica, mostrando que os íons de Ca^{+2} são importantes para as propriedades ácidas do material, como no estudo. Por fim, foi observado que a acidez total de todos os materiais estudados foi similar, porém foi constatado diferenciação na força e distribuição dos sítios ácidos entre os materiais.

FARIA *et al.* (2008) avaliaram a reatividade de superfície da hidroxiapatita estequiométrica e hidroxiapatitas substituídas com zinco (Zn-Hap) sintetizadas pelo método de troca iônica e pelo método de deposição, observando também a influência do método de preparação nas propriedades de superfície da Zn-Hap. As amostras foram caracterizadas por FRX, DRX, adsorção de nitrogênio a 77K, TPD-etanol e DRIFTS. A reatividade foi avaliada usando a técnica de TPD-etanol, e foi observado que as hidroxiapatitas sintetizadas apresentaram reatividade de superfície diferentes. A Hap estequiométrica produziu acetaldeído como produto majoritário e etileno em pequena quantidade, indicando baixa acidez na Hap. Para a Zn-Hap_{dep2} houve um aumento de produção de acetaldeído em comparação a Hap, sugerindo que o Zn proporcionou a redução de acidez da Hap. Já Zn-Hap_{troc2} teve um comportamento diferente de Zn-Hap_{dep2}, apresentando a mais alta atividade e seletividade para reação de desidrogenação e menos acidez que Hap e Zn-Hap_{dep2}. Os Resultados de DRIFTS da Zn-Hap_{troc2} identificaram espécies acetato e carbonato como os principais intermediários a altas temperaturas. Além disso, observaram que o intermediário etóxi adsorvido no zinco foi importante intermediário para reações de desidratação e desidrogenação. Portanto, o método de preparo interferiu nas propriedades superficiais das hidroxiapatias sintetizadas, bem como a presença de íons Zn^{+2} na estrutura da hidroxiapatita no lugar dos íons de Ca^{+2} .

SILVESTER *et al.* (2014) sintetizaram 6 tipos de hidroxiapatitas: hidroxiapatita não-estequiométrica (Hap-D), hidroxiapatita estequiométrica (Hap), hidroxiapatitas com CO_3^{2-} , com e sem Na^+ (Hap- CO_3 e HapNa- CO_3), e hidroxiapatitas enriquecidas com CO_3^{2-} , com e sem Na^+ (HapE- CO_3 e HapE-Na- CO_3). Todas as hidroxiapatias tiveram suas propriedades ácidas e básicas caracterizadas por TPD-NH₃, PEA-XPS, TPD-CO₂ e adsorção de ácido benzoico. Na análise por TPD-NH₃, Hap e Hap-D apresentaram um

caráter ácido predominante com sítios ácidos mais fortes do que as outras apatitas e a acidez específica diminuiu com o aumento da razão molar Ca/P e da quantidade de carbonato. Essa variação pode estar relacionada com muitos parâmetros como a morfologia do cristalito, a razão superficial de Ca/P, e a quantidade das espécies CaO, CO_3^{-2} , HPO_4^{-2} na superfície, que são oriundos da substituição dos grupos $\text{PO}_4^{-3}/\text{OH}^-$. Com o PEA-XPS, os grupos de HPO_4^{-2} de todas hidroxiapatitas atuaram como sítios ácidos de Brönsted, enquanto que Ca^{+2} e vacância atuaram como sítios ácidos de Lewis.

A distribuição e número de sítios básicos foram avaliados com TPD- CO_2 , observando-se que o número de sítios básicos e a basicidade específica aumentaram quando a razão molar Ca/P e a quantidade de carbonato aumentaram de Hap-D até HapNa- CO_3 . O número de sítios básicos diminuiu para maiores valores de Ca/P e de teor de carbonato para apatitas ricas em carbonato, enquanto que basicidade específica permaneceu quase inalterada. Adsorção de ácido benzoico foi utilizada para determinar a distribuição de sítios básicos fortes e fracos.

Por fim, foi realizado um teste de reatividade com isopropanol sobre hidroxiapatitas e foi constatado que Hap e Hap-D apresentaram caráter ácido predominante devido à presença de sítios ácidos fortes, majoritariamente do tipo Brönsted, sendo seletivas a propileno. Já a presença da espécie CaO criada do excesso da razão molar Ca/P favoreceu a produção de acetona sobre apatitas ricas em carbonato. Além disso, foi sugerido que a desidrogenação do isopropanol para acetona ocorreu em sítios básicos de força fraca e média. Diante disso, foi mostrado a inter-relação entre as propriedades ácida e básicas da hidroxiapatita com a seletividade do produto.

SILVESTER *et al.* (2015) estudaram a reatividade do etanol, na reação de Guerbet, sobre hidroxiapatitas contendo carbonatos com diferentes razões molares Ca/P. As propriedades ácido-básicas de cada catalisador foram relacionadas com a reatividade e com uma razão ótima entre a quantidade de sítios ácidos e básicos. Após reações em isoconversão, foi observado que o catalisador com melhores resultados em termos de conversão do etanol (40%) e seletividade para álcoois pesados (30%) foi Hap- CO_3 , apresentando uma razão ótima de acidez/basicidade de aproximadamente 5. Para os catalisadores com razão menor que 5, a conversão de etanol e o rendimento de álcoois totais foi baixa. Já para razões de acidez/basicidade maiores que 5 (Hap e Hap-D), a conversão de etanol foi a mais alta e menos seletivo para os álcoois totais devido a maior produção de etileno.

SILVESTER *et al.* (2017) estudaram a reação de Guerbet sobre hidroxiapatitas substituídas com Sr em diferentes razões (Ca+Sr)/P, tanto em hidroxiapatita estequiométrica quanto não-estequiométrica. As propriedades estruturais, texturais e ácidas-básicas foram correlacionadas com a reatividade da hidroxiapatita. A razão da quantidade de sítios ácidos e básicos, calculada por TPD de NH₃ e TPD de CO₂, diminuiu com o aumento da quantidade de Sr, repercutindo no aumento do caráter básico do material. Já nas hidroxiapatitas não-estequiométricas, altos valores na razão de acidez/basicidade proporcionaram um caráter mais ácido quando comparado as hidroxiapatitas estequiométricas. Após a reação de Guerbet e da análise dos produtos na isoconversão do etanol (13%), observaram que a apatita 100% substituída por Sr (SrAp-100) apresentava uma razão ótima de acidez/basicidade de 4, sendo altamente seletiva para álcoois superiores (76,4%).

Para o caso específico das propriedades ácidas e básicas da hidroxiapatita, ainda não existe um consenso quanto a melhor formulação do material para ser mais seletivo a produtos oriundos da desidratação ou da desidrogenação do etanol. Contudo, algumas pesquisas como SILVESTER *et al.* 2015 e 2017 sugerem uma razão ótima de acidez/basicidade para hidroxiapatitas estequiométricas e não-estequiométricas (acidez/basicidade = 5), e uma razão ótima de acidez/basicidade para hidroxiapatitas estequiométricas e não-estequiométricas substituídas com Sr em diferentes razões molares de (Ca + Sr)/P (acidez/basicidade = 4), indicando que catalisadores com valores maiores que a razão ótima são mais seletivos a etileno, enquanto que valores menores que a razão ótima são mais seletivos a álcoois de cadeia longa.

Mesmo com os resultados já relatados, a Hap continua sendo foco de estudos, especialmente, em relação aos mecanismos de reação para obtenção do butanol.

TSUCHIDA *et al.* (2008) propuseram um mecanismo no qual os álcoois de Guerbet são sintetizados via condensação aldólica de dois aldeídos originados da desidrogenação do álcool, conforme mecanismo proposto na Figura 12. Por adsorção dissociativa do etanol, na fase vapor, um intermediário etóxido é adsorvido nos sítios ácidos de Lewis, enquanto que um hidrogênio de prótons é adsorvido nos sítios básicos de Brønsted. O etóxido é dissociado em um intermediário aldeído e hidrogênio tipo hidreto. Posteriormente, ocorre a etapa de condensação aldol, no qual um dos dois aldeídos intermediários vizinhos é decomposto a um enolato (intermediário carbânion) que reage com outro intermediário aldeído para a formação de um aldol. O aldeído insaturado é obtido pela desidratação do aldol e, por fim, o butanol, é sintetizado via

hidrogenação do aldeído, utilizando os hidrogênios provenientes da adsorção dissociativa das duas primeiras etapas. No caso da hidroxiapatita, os hidrogênios obtidos na etapa de desidrogenação ficam retidos na superfície do catalisador sem migrar como hidrogênio molecular na fase gasosa.

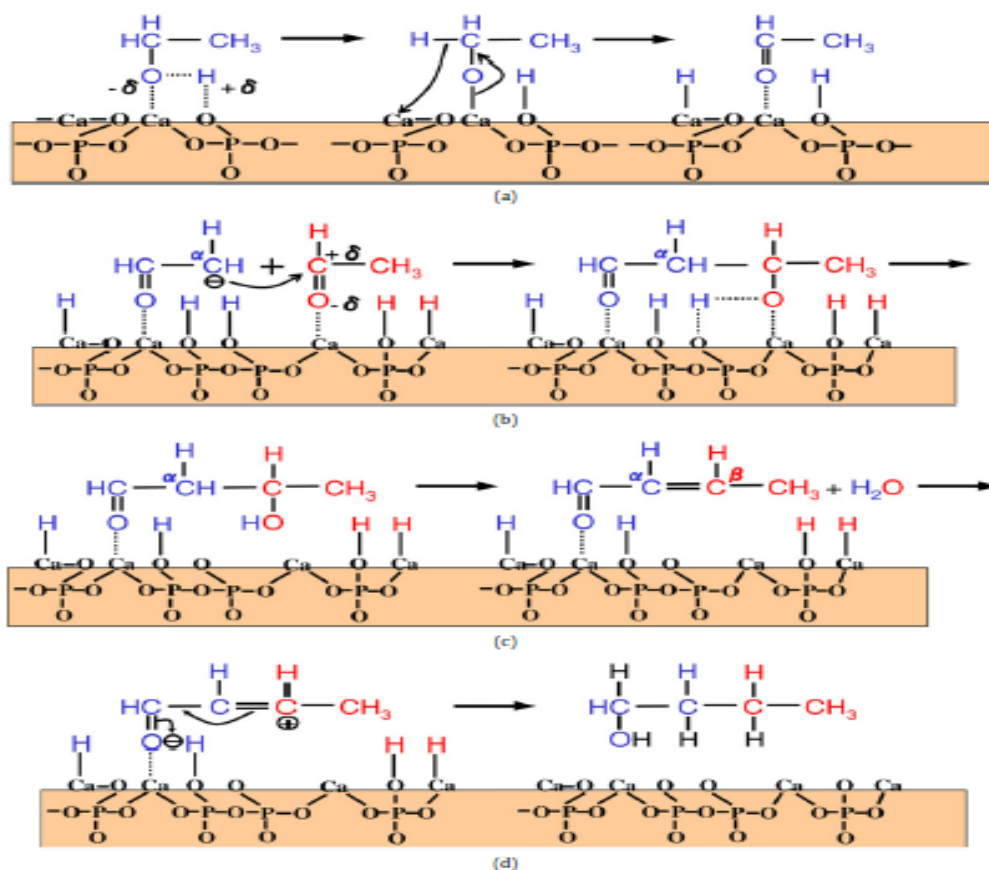


Figura 12 - Mecanismo proposto para obtenção de butanol (TSUCHIDA *et al.*, 2008)

HILL *et al.* (2015) analisaram espectros de FTIR de zircônia, óxido de magnésio e hidroxiapatita sob uma variedade de moléculas sondas ácidas, básicas e bifuncionais. Observaram que a hidroxiapatita só apresentava sítios ácidos e básicos fracos na superfície. Essa característica da hidroxiapatita seria a responsável por sua alta atividade catalítica e seletividade particular na reação de Guerbet para obtenção de butanol. Além disso, observaram que os sítios ativos responsáveis pela formação de acetaldeído estão em menor número do que os responsáveis pela formação de butanol.

HO *et al.* (2016) investigaram os requisitos para o acoplamento de etanol para obtenção de butanol sobre Hap e o mecanismo reacional envolvido. O mecanismo analisado foi o mesmo proposto por TSUCHIDA *et al.* (2008). A primeira etapa do

mecanismo foi uma adsorção dissociativa do etanol nos sítios Ca-O, formando etóxidos de superfície e espécies de hidroxilas. Em seguida, ocorreu a abstração de um átomo de α -hidrogênio pelo oxigênio de superfície, por ser a etapa limitante da desidrogenação, e a transferência de elétrons na ligação C α -O para formação do acetaldeído (Figura 13). O acetaldeído formado migrou para a vizinhança dos sítios CaO/PO $_4^{3-}$, que são os pares de sítios responsáveis pela condensação aldol, iniciando-se a adsorção de acetaldeído na superfície. A etapa de abstração de α -hidrogênio por um oxigênio básico para formar espécies de enolato é a etapa limitante na condensação aldol. O enolato é estabilizado pela proximidade com o grupo fosfato que é um ácido fraco. Esta cooperação ácido-base acelera as taxas de condensação de aldol e é observada em outros sistemas catalíticos, como os óxidos Mg-Al. O enolato adiciona-se ao grupo carbonilo de uma outra molécula de acetaldeído, formando acetaldol que desidrata para formar crotonaldeído, conforme ilustrado na Figura 14. Nesta etapa, o etanol pode adsorver no sítio ativo inibindo o processo de condensação do aldol.

O crotonaldeído é hidrogenado em butanol pelo hidrogênio transferido do etanol. Os possíveis mecanismos para a transferência de hidrogênio podem ser divididos em três categorias: na forma de gás H $_2$, hidrogênio de superfície ou transferência direta de hidrogênio. Considerou-se que a hidrogenação do crotonaldeído ocorreu pelo mecanismo de transferência direta de hidrogênio, chamado redução de Meerwein-Poondorf-Verley (MPV). Álcool crofílico é obtido da redução MPV do crotonaldeído, o qual é isomerizado a 1-butenol pela abstração e realocação do α -hidrogênio por oxigênio básico, formando um enol que é tautomerizado em butanal (Figura 15). Ocorre uma segunda redução MPV do butanal, obtendo-se butanol. O mecanismo de hidrogenação supostamente ocorre sobre os sítios Ca-O, pois o óxido de cálcio é responsável por proporcionar a isomerização de C=C e redução MPV.

Diante disso, a reação de Guerbet foi a rota predominante para o acoplamento do etanol, no qual a taxa de reação foi limitada pela formação do enolato. A partir dos experimentos de espectroscopia, observaram a existência de dois tipos de sítios: espécies básicas Ca-O que proporcionam a desidrogenação do etanol e os pares CaO/PO $_4^{3-}$ que proporcionam a condensação do acetaldeído.

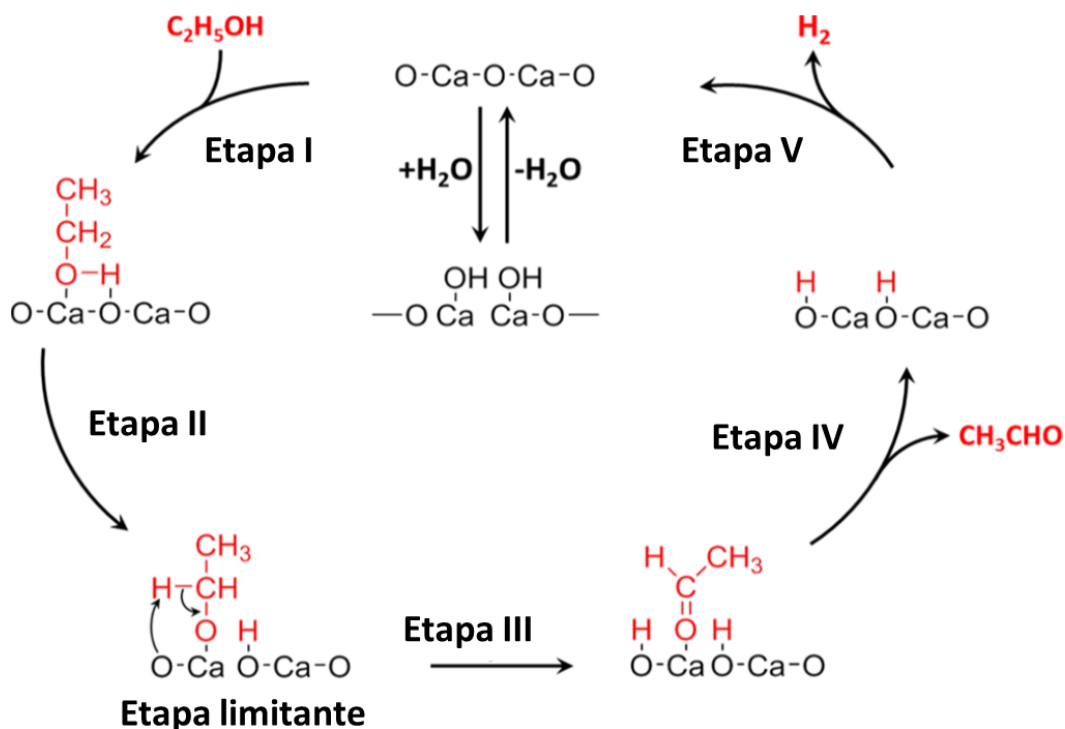


Figura 13 - Mecanismo reacional para desidrogenação do etanol sobre Hap (Adaptado de HO *et al.*, 2016)

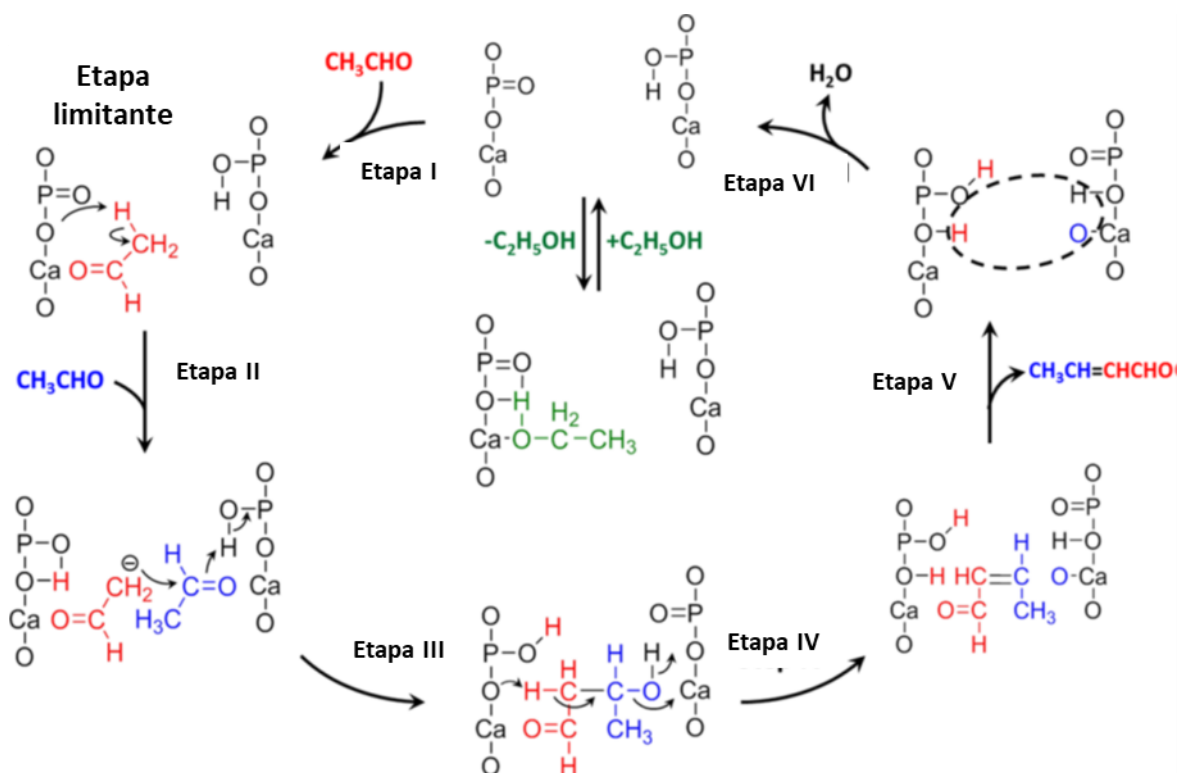


Figura 14 - Mecanismo reacional para condensação aldol de acetaldeído para crotonaldeído sobre Hap (Adaptado de HO *et al.*, 2016)

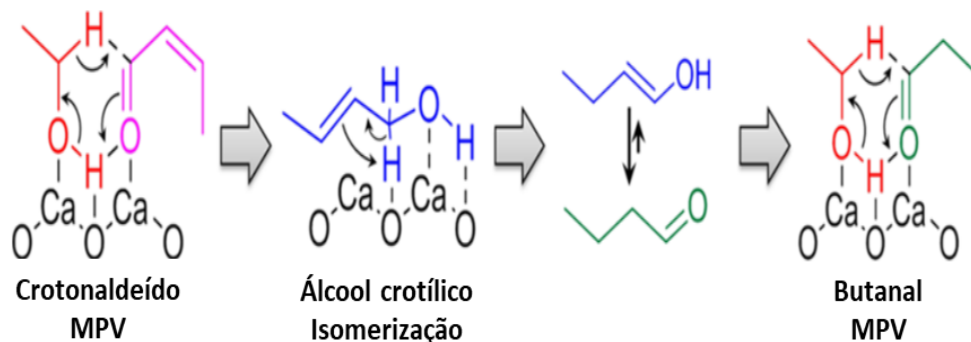


Figura 15 - Etapa de transferência de hidrogênio (Adaptado de HO *et al.*, 2016)

SILVESTER *et al.* (2015) avaliaram diversas hidroxiapatitas para compreender a influência dos vários tipos de sítios ácidos e básicos presentes na superfície do sólido na obtenção de produtos originados da reação de Guerbet. A primeira etapa da reação de Guerbet, a desidrogenação do etanol, ocorre sob sítios básicos para produzir acetaldeído. Tais sítios básicos podem ser fracos ou médios (CaO), porém não foi descartado a influência de sítios básicos fortes (OH^-). Na etapa seguinte, os acetaldeídos formados passam por uma condensação aldol sob sítios básicos (provavelmente sítios básicos fortes, OH^-), formando um intermediário aldol. Em seguida, o produto intermediário é desidratado sob sítios ácidos (principalmente em sítios ácidos de Brønsted, HPO_4^{2-}), produzindo o crotonaldeído. O crotonaldeído sofre uma hidrogenação parcial por meio de troca de prótons sobre a Hap, formando 2-buten-1-ol e butiraldeído sob sítios ácidos (principalmente sítios ácidos de Lewis, Ca^{+2} e vacâncias de OH^-) e sob sítios básicos. Esses compostos formados sofrem mais uma hidrogenação sob os mesmos sítios ácidos e básicos, formando butanol.

O butanol formado pode reagir com etanol sob sítios ácidos e básicos, formando outros compostos de cadeia longa e sendo promovidos por catalisadores com maior número de sítios ácidos, principalmente sítios ácidos de Brønsted (HPO_4^{2-}). Os pesquisadores concluíram que o número de sítios ácidos e básicos, bem como a força e natureza dos sítios são importantes para formular um catalisador mais seletivo para compostos de cadeia longa.

A partir dos mecanismos já propostos, observa-se que diferentes grupos de pesquisa propuseram mecanismos reacionais com etapas semelhantes, diferindo na etapa de transferência de hidrogênio e nos sítios ativos envolvidos em cada etapa. Em TSUCHIDA *et al.* (2008), foi proposto que os hidrogênios obtidos na etapa de desidrogenação ficam retidos na superfície do catalisador, sendo utilizados

posteriormente na etapa de hidrogenação. Porém, em HO *et al.* (2016), a etapa de hidrogenação ocorre pelo mecanismo de transferência direta de hidrogênio, chamado mecanismo MPV. Com isso, não há um consenso quanto à etapa de hidrogenação na reação de desidrogenação do etanol.

Algumas divergências também são observadas nos tipos de sítios ativos em cada etapa reacional, pois, enquanto em TSUCHIDA *et al.* (2008), é relatado que a etapa de desidrogenação ocorre sob sítios ácidos de Lewis e sítio básico de Brønsted, em SILVESTER *et al.* (2015) e HO *et al.* (2016), a mesma etapa ocorre sob os sítios básicos CaO. Já em SILVESTER *et al.* (2015), a etapa de condensação aldol ocorre sob sítios básicos fortes OH⁻, enquanto que em HO *et al.* (2016), a condensação ocorre sob o par de sítios CaO/PO₄⁻³.

Devido a particularidade de cada hidroxiapatita, torna-se difícil definir uma formulação única e otimizada para a reação desejada, pois diversos fatores como método de síntese, método de tratamento, variação da razão molar Ca/P e substituição iônica, alteram as propriedades ácido-básicas do catalisador e, conseqüentemente, sua atividade catalítica e seletividade. No caso da aplicação da hidroxiapatita em reações de conversão de etanol, um dos fatores que ainda pouco explorado foi a substituição iônica na hidroxiapatita, em particular a substituição catiônica. Os metais mais utilizados foram Zn e Sr, mostrando potencial para estudo de hidroxiapatitas substituídas por outros cátions como Cd⁺², Cu⁺², Co⁺², Fe⁺³.

Hidroxiapatitas substituídas por ferro apresentam aplicações em reações de redução de amônia, de desidrogenação oxidativa de propeno, na ativação de n-octano e na remoção de cádmio de efluentes industriais, por exemplo (CAMPISI *et al.*, 2019; KACHANI *et al.*, 2010; PADAYACHEE *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2018). No entanto, não foram identificados trabalhos investigando o efeito da substituição de íons Ca⁺² por Fe⁺³, assim como a alteração da estequiométrica pelo preenchimento de vacâncias de Ca⁺² por Fe⁺³ em reações de desidratação e de desidrogenação do etanol. Desta forma, considera-se oportuno o desenvolvimento deste trabalho que terá como vertentes principais o entendimento provocado por estas alterações nas propriedades ácido/base da hidroxiapatita, assim como a exploração do potencial do etanol como molécula plataforma para obtenção de produtos com maior valor agregado.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Diante do exposto, o objetivo geral desse trabalho é o estudo do efeito da incorporação de íons Fe^{+3} na estrutura da hidroxiapatita sobre a conversão do etanol a produtos de maior valor agregado.

3.2. Objetivos Específicos

- Estudo preliminar sobre a correlação das propriedades ácidas com a reatividade de superfície de catalisadores previamente sintetizados.
- Síntese de catalisadores à base de fosfato de cálcio substituídos com diferentes teores de ferro, objetivando uma avaliação da dispersão do cátion na matriz.
- Comparação dos resultados obtidos entre os catalisadores com diferentes teores de ferro.
- Estudo qualitativo dos mecanismos reacionais usando técnicas de caracterização *in situ*.
- Avaliação dos materiais por meio de testes catalíticos, observando a influência das condições reacionais na conversão e seletividade da reação.

4. METODOLOGIA

Este trabalho foi iniciado com a avaliação de diferentes amostras de materiais nanoestruturados à base de fosfato de cálcio sintetizados inicialmente por CRUZ (2016). Especificamente as amostras de hidroxiapatita não-estequiométrica, com ou sem substituição de metais Cu^{+2} e Fe^{+3} foram caracterizadas e testadas na reação modelo de conversão de etanol. A técnica de TPD- NH_3 foi aplicada para determinação das propriedades ácidas e a técnica de TPSR para avaliação da reatividade de superfície usando etanol como molécula sonda.

Em etapa posterior, fixado o objeto de estudo desta dissertação, que foi definido após avaliação destes resultados iniciais, foram sintetizados catalisadores com diferentes teores de ferro pelo método de troca iônica. Os catalisadores foram caracterizados por técnicas tradicionais para correlacionar o efeito das substituições na matriz com alterações nas propriedades físico-químicas e reatividade de superfície. As propriedades texturais, estruturais, morfológicas, ácidas, de composição química e de reatividade de superfície foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio a 77K, DRX, MEV/EDS, TPD- NH_3 , FRX e TPSR.

Adicionalmente foi realizado um estudo de mecanismo usando caracterizações *in situ* por espectroscopia de IV, usando uma unidade adequada para análise simultânea por DRIFTS e espectroscopia de massas (MS). Por fim, os catalisadores foram testados em uma unidade experimental adequada para testes catalíticos, avaliando a influência das condições reacionais na conversão e seletividade da reação.

A síntese dos materiais à base de fosfato de cálcio com e sem substituição de metais foi realizada no Laboratório de Engenharia dos Fenômenos Interfaciais (LABEFIT), enquanto que as caracterizações e os testes catalíticos foram realizados no Núcleo de Catálise (NUCAT).

4.1. Síntese dos catalisadores de fosfatos nanoestruturados

4.1.1. Síntese da hidroxiapatita e da hidroxiapatita substituída por Cu^{+2} e Fe^{+3}

A Hap previamente sintetizada por CRUZ (2016) foi realizada usando o método direto de precipitação usando soluções aquosas de 0,3 M de fosfato de dibásico de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 98% - VETEC) e 0,4 a 0,5 M de nitrato de cálcio tetrahidratado

($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 99% - VETEC). Para a síntese das hidroxiapatitas substituídas por Cu^{+2} e Fe^{+3} foram adicionadas 10 mL de soluções $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% - VETEC) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% - VETEC), respectivamente, junto com a adição da solução de cálcio. O pH das soluções foi ajustado entre 10-11 com hidróxido de amônio (NH_4OH) ou com hidróxido de sódio (NaOH) para o caso das amostras com cobre.

Para a síntese foi usado um balão de 3 vias onde foi adicionada a solução de 0,3 M de fosfato de dibásico de amônio e, em seguida, a solução de nitrato de cálcio foi adicionada lentamente por uma bomba peristáltica (100 mL/h), durante duas horas. Posteriormente, o sistema foi envelhecido por duas horas. A reação e o envelhecimento ocorreram a uma temperatura de 80 °C e sob agitação magnética constante. A solução foi filtrada, obtendo-se um sólido que foi lavado com água quente (80 °C) para eliminar resíduos alcalinos, até atingir pH igual a 7. Os sólidos resultantes foram secos por 24 h a 100 °C. Por fim, as hidroxiapatitas substituídas com Cu^{+2} e Fe^{+3} foram calcinadas a 300 °C por 3 h sob uma corrente de gás nitrogênio (40 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A hidroxiapatita pura foi calcinada a 450 °C por 4 h sob corrente de nitrogênio (40 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A metodologia de síntese da hidroxiapatita foi baseada em RESENDE *et al.* (2006), REIS (2008) e CRUZ (2016).

Para o estudo preliminar foram utilizados os materiais nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap já sintetizados pelo método direto de precipitação por CRUZ (2016).

4.1.2. Síntese da hidroxiapatita substituída por Fe^{+3} por troca iônica

Para a síntese foi preparada 100 mL de uma solução de nitrato de ferro III nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 98% - VETEC), com teores de ferro 1% (0,29 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 5% (1,44 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 10% (2,88 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), que foi adicionada a 4,0 g de hidroxiapatita preparada anteriormente. A metodologia de síntese pelo método da troca iônica foi baseada em trabalhos anteriores do LABEFIT (CRUZ 2106; CAMARGO, 2017; REIS, 2008). A mistura foi mantida sob agitação magnética constante e temperatura ambiente por 3 h. Em seguida, a mistura foi filtrada e o sólido obtido foi secado na estufa a 100 °C por 24 h. Após a etapa de secagem, o material teve sua granulometria ajustada entre 45-425 μm , e foi calcinado a 450 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min e corrente de gás nitrogênio com vazão de 40 mL/min. Com isso, foram sintetizados hidroxiapatitas com teores de 1%, 5% e 10% de ferro por troca iônica, respectivamente.

4.2. Caracterização físico-química dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados para compreender as propriedades texturais, estruturais, morfológicas, ácidas, composição química e reatividade de superfície usando as técnicas descritas a seguir.

4.2.1. Fluorescência por Raios-X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de fluorescência por raios-X pelo espectromômetro RIX-3000 Rigaku com tubos de raios-x com alvo de ródio (Rh) e potência de 4kW usando pastilhas com aproximadamente 0,2 g de amostra. Para determinação da razão atômica Ca/P foram analisadas as linhas de $\text{CaO}\alpha$ e $\text{P}_2\text{O}_5\alpha$, e para as hidroxiapatita substituídas por Fe^{+3} a linha $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$.

4.2.2. Adsorção de N_2 a 77K

As propriedades texturais foram determinadas por adsorção física de nitrogênio a temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ pelo equipamento Micromeritics ASAP 2020. Todas as amostras foram pré-tratadas à $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 14 h, sob vácuo. Para o cálculo da área específica foi utilizado o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e para o cálculo de volume de poros e diâmetro médio de poros foi utilizado o método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

A determinação da estrutura e pureza das amostras foi realizada por difração de raios-X, utilizando o equipamento Rigaku X-ray diffractometer, empregando radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha=1,5418\text{ \AA}$) gerada a 40kV e 30mA e medidas no intervalo de ângulo de Bragg $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2 s.

Os difratogramas foram analisados com o auxílio das fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do *software* JADE 5. A equação de Scherrer (Equação 1) foi utilizada para o cálculo do tamanho de cristalito a partir dos picos de difração.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde K é o fator de forma adimensional que depende da forma do cristalito ($K=0,95$); λ é o comprimento de onda de radiação ($\lambda=1,5418\text{\AA}$); θ é o ângulo de difração (radianos) em análise e L é a largura à meia altura do pico de difração. Os planos cristalográficos utilizados no cálculo do tamanho médio de cristalito foram (3 0 0) e (0 0 2).

As informações obtidas por meio da técnica de DRX foram utilizadas para a caracterização da estrutura cristalina pelo método de Rietveld, determinando-se os parâmetros de célula e os fatores de ocupação de sítios. Para o refinamento, os dados experimentais do difratograma foram ajustados por um modelo, cujos parâmetros foram modificados iterativamente durante a minimização de mínimos quadrados do erro entre os pontos experimentais e os pontos calculados. O refinamento foi realizado utilizando o software FULLPROF SUITE (*Version October-2019*).

A estrutura experimental de WILSON *et al.* (1999) foi usada como estimativa inicial para os parâmetros de célula e posições atômicas da célula unitária da Hap.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das partículas das amostras foi analisada pelo microscópio da marca FEI COMPANY modelo QUANTA 400, com tensão de operação de 5kV em alto vácuo. Os suportes com as amostras foram submetidos à metalização com ouro antes da análise de microscopia. Informações sobre a dispersão e composição química de superfície foram obtidas pela técnica espectroscopia de energia (EDS) no mesmo equipamento.

4.2.5. Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de NH_3 .

As propriedades ácidas das amostras foram caracterizadas usando dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) em uma unidade multipropósito equipada com espectrômetro de massa (MS) do tipo quadrupolo (Balzers QMS422).

As condições experimentais usadas para os catalisadores do estudo inicial foram: taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura final de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, massa da amostra de 100mg, e hélio como gás de arraste ($60\text{ mL}/\text{min}$). Inicialmente, a amostra foi mantida a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h sob corrente de hélio ($60\text{ mL}/\text{min}$) para secagem do material. Em seguida, o reator foi resfriado para temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ e, então, a corrente de gás He foi trocada

por uma mistura de 4% NH₃/He (60 mL/min). A amostra foi mantida em 4%NH₃/He por 30 min, e, em seguida, a corrente de gás foi trocada para hélio puro por 1 h. Para a etapa de dessorção, a temperatura foi até 1000 °C, permanecendo nessa mesma temperatura por 1 h.

Já para as hidroxiapatitas substituídas por ferro pelo método da troca iônica, as condições experimentais foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura final de 1000 °C, massa da amostra de 100mg, e hélio como gás de arraste (60 mL/min). Inicialmente, a amostra foi mantida a 350 °C por 1 h sob fluxo de hélio (60 mL/min) para secagem do material e para garantir a dessorção dos precursores oriundos da síntese da nHap. Em seguida, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e então a corrente de gás foi trocada por uma mistura de 4% NH₃/He (60 mL/min). A amostra foi mantida em 4%NH₃/He por 30 min, e, em seguida, o fluxo de gás foi trocado para hélio puro por 1 h. Para a etapa de dessorção, a temperatura foi até 1000 °C, permanecendo nessa mesma temperatura por 1 h.

Os compostos dessorvidos foram monitorados usando a relação *m/e*: NH₃ (*m/e*=15), NO (*m/e*=30), H₂O (*m/e*=18), N₂ (*m/e*=28), O₂ (*m/e*=32,16), N₂O (*m/e*=44).

4.2.6. Reação com temperatura programada (TPSR) - teste de reatividade de superfície

Foi realizado um teste de reatividade de superfície pelo método de reação com temperatura programada (TPSR) com os materiais sintetizados. Todas as amostras foram testadas na reação modelo de decomposição catalítica do etanol usando uma unidade equipada com espectrômetro de massa (MS) do tipo quadrupolo (Balzers 422). Realizou-se a análise para a identificação das características ácido-base dos sítios de superfície dos materiais, através das reações de desidratação para os sítios ácidos e desidrogenação para os sítios básicos.

Para o teste, aproximadamente 0,05 g de amostra foram colocadas em um reator, sobre um leito de lã de quartzo, no qual foi aquecido utilizando um termopar para medição. Através de um espectrômetro de massa foram identificados os produtos da reação. A reação ocorreu em fase vapor, à pressão atmosférica e temperatura controlada, usando hélio como gás de arraste em vazão constante de 60 mL/min. O etanol puro, presente em um saturador, foi conduzido por uma linha aquecida, passando pelo reator onde se encontra o catalisador. Os produtos provenientes da reação foram analisados pelo MS. A decomposição foi acompanhada em três patamares de temperatura: 400 °C, 450 °C

e 500 °C. Os compostos foram monitorados usando a relação m/e : H₂ ($m/e = 2$), H₂O ($m/e = 18$), etanol ($m/e = 31$), acetaldeído ($m/e = 29$), etileno ($m/e = 27$). Foi feita uma análise para levar em conta a contribuição dos diferentes compostos para um mesmo fragmento do sinal (m/e)

4.2.7. Análise termogravimétrica (TG-DTG)

Para avaliar o comportamento térmico dos catalisadores sintetizados, bem como as possíveis transformações físicas e químicas das amostras, foi realizada uma análise termogravimétrica. Na análise, a amostra é mantida em uma câmara sob atmosfera específica, observando a variação da sua massa com o aumento da temperatura. Foi utilizado o analisador térmico modelo HITACHI STA 7300, sob fluxo de gás nitrogênio com vazão de 80 ml/min. A faixa de temperatura analisada foi da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.8. Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

As análises de DRIFTS são realizadas para investigar o comportamento da superfície reacional do catalisador em relação as espécies adsorvidas. É indicada para a detecção e identificação das espécies intermediárias, além da determinação de modos de adsorção. As análises foram realizadas no equipamento Thermo Nicolet modelo Nexus 470, com detector MCT-A resfriado por nitrogênio líquido e com uma câmara de reflectância difusa para tratamento a alta temperatura (Spestra-Tech) e janela de ZnSe. A temperatura foi controlada por um módulo resistivo com controle PID.

As análises de DRIFTS ocorreram em duas etapas, sendo a primeira uma dessorção a temperatura programada (TPD) de etanol e a segunda uma reação de conversão de etanol. Na primeira etapa, o catalisador foi colocado na câmara na presença do gás de arraste hélio (60 mL/min), obtendo-se o background da amostra na temperatura ambiente. Em seguida, a câmara foi fechada e saturada com etanol por 30 min, obtendo-se espectros nos tempos de 1, 5, 15 e 25 min após o tempo de saturação de etanol. Após, cessou-se a corrente de etanol e readmitiu a corrente de hélio puro para a limpeza da superfície do catalisador e para visualização do comportamento de dessorção de etanol

da superfície. Foram realizados espectros de dessorção de etanol nas temperaturas 25 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C.

Na segunda etapa, o etanol foi readmitido na câmara para obtenção dos espectros de reação de conversão do etanol nas temperaturas de 350 °C, 400 °C e 450 °C. Para cada temperatura foram realizadas leituras após 1, 5 e 15 minutos de reação, de modo a obter-se o comportamento dinâmico do processo reacional.

4.3. Avaliação de desempenho catalítico

A avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica. Na Figura 16 está uma representação esquemática da unidade usando hélio como gás de arraste para a reação, com vazão controlada por um medidor MKS e saturador contendo etanol. O etanol presente no saturador tem sua temperatura controlada por um banho térmico acoplado ao saturador. A temperatura do banho é responsável pelo controle do equilíbrio líquido/vapor do etanol dentro do saturador, sendo calculada pela equação de Antoine (Apêndice A).

A corrente de hélio, já com o teor de etanol desejado, é conduzida para o reator de quartzo, na presença do leito catalítico, envolto por um forno resistivo com controle do tipo PID e equipado com um termopar inserido à altura do leito catalítico. A corrente de saída do reator seguiu para o cromatógrafo (GC-2014, da Shimadzu). O método analítico em um cromatógrafo com FID, usando coluna capilar RQTPlot-Q (30m, 0,32mm de diâmetro interno), e hidrogênio como gás de arraste. Para detecção de compostos mais leves, a corrente de saída do FID passou por um detector de condutividade térmica (TCD).

As linhas internas da unidade foram mantidas a 120 °C para evitar condensação em linha e a existência de pontos frios, além do sistema ter sua pressão mantida a 1 atm e aferida por um manômetro continuamente. Todo o processamento de dados foi realizado usando o *software* acoplado ao cromatógrafo (CGSolution, versão 2.32), fornecendo medições online do desempenho reacional. As condições de operação do cromatógrafo estão nas Tabelas 3 e 4, bem como o tempo de retenção dos padrões dos possíveis produtos obtidos estão no Apêndice C. As fórmulas utilizadas para os cálculos de conversão de etanol e distribuição de produtos estão no Apêndice B.

Tabela 3 - Condições de temperatura da coluna

Taxa de aquecimento/ resfriamento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
-	40	10
5	240	5
- 40	40	0,01

Tabela 4 - Condições SPL1 do cromatógrafo

Pressão (kPa)	Vazão total (mL/min)	Vazão da coluna (mL/min)	Velocidade linear (cm/s)	Vazão de purga (mL/min)
24,9	12	1,5	29	3

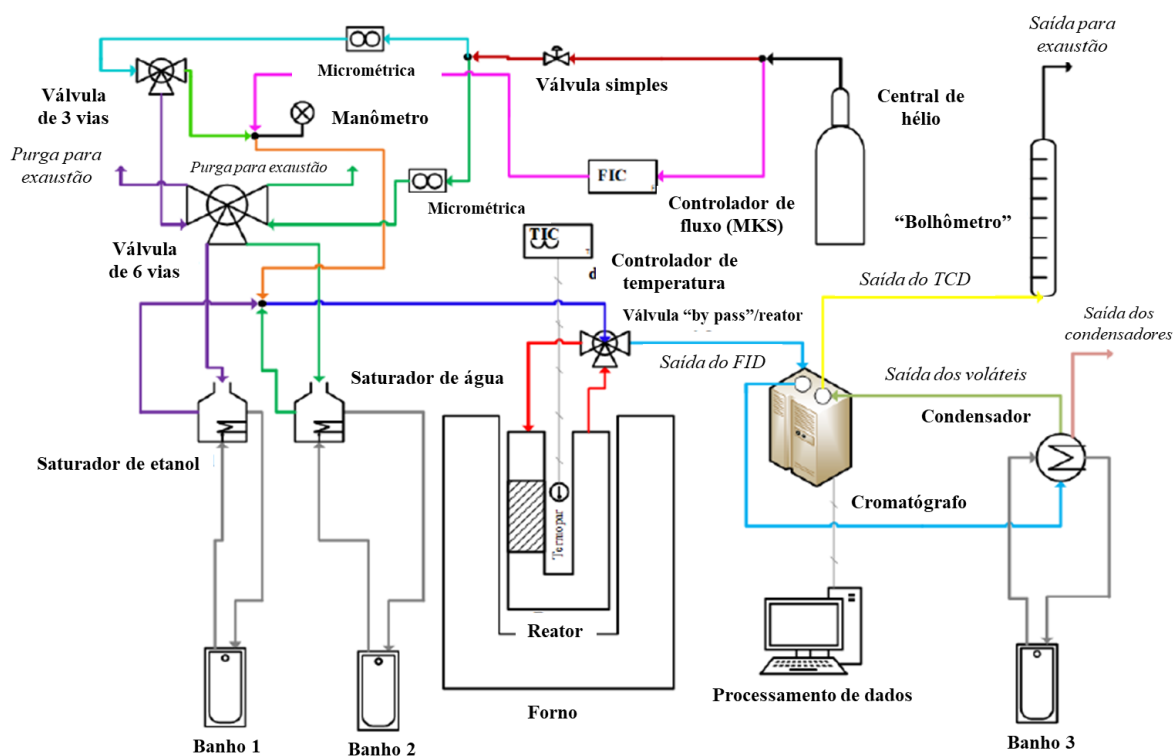


Figura 16 - Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como parte inicial deste trabalho, foi realizado um estudo preliminar de avaliação do desempenho catalítico de diferentes hidroxiapatitas, com e sem substituição iônica na matriz, sintetizados em trabalhos anteriores do grupo. Neste sentido, foram escolhidas as amostras nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap, sintetizadas por CRUZ (2016) com as propriedades físico-químicas sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos catalisadores nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap.

Amostras	Razão Ca/P (molar)	Teor metálico (%)	Superfície específica (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)
nHap pura	1,51	-	51,4	289	0,3
0,7% CuHap	1,38	0,7	63,5	225	0,29
1,6% FeHap	1,45	1,6	128	201	0,53

As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas para a determinação das propriedades ácidas (número total, força e distribuição de sítios). A reatividade de superfície destes materiais foi avaliada de forma semiquantitativa via TPSR, usando a reação de decomposição do etanol, como reação modelo.

As análises de determinação de acidez, via TPD-NH₃, são apresentadas na Tabela 12 (Apêndice D) e mostram o aumento expressivo da acidez total (μmol/g) com a incorporação de 1,6% de Fe⁺³ na matriz da Hap. Os resultados obtidos das análises de TPSR (Figuras 49-51 no Apêndice D), usando a reação de decomposição do etanol, foram realizadas em três patamares de temperatura: 400 °C, 450 °C e 500 °C. Este estudo preliminar mostrou que nHap pura, 0,7% CuHap, 1,6% FeHap produzem essencialmente etileno, água, acetaldeído e hidrogênio a partir de 400 °C, não sendo observada a produção de CO e CO₂ pelo MS, oriundo de reações de reforma a vapor e combustão total.

A correlação entre natureza das substituições metálicas e os dados obtidos na determinação das propriedades ácidas e reatividade de superfície foi usada para definir o íon substituinte a ser estudado neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos do estudo preliminar, que são apresentados no Apêndice D, o Fe^{+3} foi escolhido como o cátion substituinte na hidroxiapatita no presente estudo.

5.1. Avaliação preliminar da reatividade de diferentes materiais à base de hidroxiapatita

Os materiais nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap foram caracterizados por TPD- NH_3 e TPSR para diferenciar a influência do metal de transição na propriedade ácida e na reatividade de superfície dos materiais. Os resultados preliminares contidos no Apêndice D, mostraram diferenças importantes provocadas pela incorporação de baixos teores de íons metálicos na estrutura da hidroxiapatita, comprovando a eficiência destas modificações para o desenvolvimento de catalisadores com desempenho controlado de propriedades ácido-básicas. A partir destes resultados iniciais, observou-se a influência marcante do efeito de íons Fe^{+3} na propriedade ácida e na reatividade de superfície da Hap. Desta forma, o objetivo principal desta dissertação foi o estudo do efeito das substituições de ferro na matriz da hidroxiapatita, objetivando a síntese de catalisadores adequados à reação de conversão de etanol em produtos de maior valor agregado. Neste sentido, o estudo desenvolvido a seguir focaliza na síntese, caracterização e avaliação de diferentes catalisadores FeHap, usando teores na faixa de 1-10% de ferro, incorporados por troca iônica na matriz da Hap, previamente sintetizada.

5.2 Estudo do efeito da incorporação de Fe^{+3} na matriz da hidroxiapatita não estequiométrica

A síntese, a caracterização e a avaliação de catalisadores FeHap, com teores de 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap, foi desenvolvida de acordo com os objetivos geral e específicos anteriormente apresentados. Os resultados apresentados nesta seção focalizam no efeito da incorporação de ferro sobre as propriedades físico-químicas da matriz da Hap. Estes resultados são sistematizados de forma a estabelecer correlações entre as alterações na estrutura provocadas pela incorporação de íons Fe^{+3} com às apresentadas no desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados. Desta forma, pretende-se analisar os resultados obtidos sob a ótica de desenvolvimento de catalisadores adequados à conversão do etanol em produtos de maior valor agregado, como também

aprofundar o estudo das alterações provocadas pelas substituições em matrizes de hidroxiapatita.

5.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para determinação da composição química e razão Ca/P dos catalisadores.

Analisando os resultados obtidos, destaca-se que a Hap precursora é uma Hap não-estequiométrica com razão molar Ca/P = 1,51, apresentando um valor bem abaixo de Ca/P = 1,67 da hidroxiapatita estequiométrica. Desta forma, este material pode ser representado pela fórmula geral $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, onde x é $0 \leq x \leq 1$. O uso de uma Hap não-estequiométrica como precursora, cumpriu o objetivo de facilitar a incorporação dos íons de Fe^{+3} , seja pelo processo de troca iônica e/ou incorporação nas vacâncias.

Tabela 6 - Composição química das amostras por FRX.

Amostra	Teor de metal		Razão molar	
	Nominal (%p/p)	Real(%p/p)	Ca/P (molar)	Fe/P (molar)
nHap	-	-	1,51	-
1% Fe-Hap	1	1,2	1,54	0,04
5% Fe-Hap	5	5,5	1,48	0,16
10% Fe-Hap	10	10,5	1,15	0,30

Adicionalmente, observa-se que o método de troca iônica foi efetivo para a incorporação dos íons Fe^{+3} , resultando na obtenção de catalisadores com teores metálicos bem próximos ao teor nominal proposto. A diminuição da Ca/P = 1,51 nos catalisadores com maiores teores de ferro é um indicativo da substituição de Fe^{+3} por Ca^{+2} , não sendo possível, no entanto, descartar o preenchimento das vacâncias. A substituição iônica de ferro na estrutura da hidroxiapatita apresenta expressiva complexidade como discutido em JIANG *et al.* (2012), PADAYACHEE *et al.* (2017) e KACHANI *et al.* (2010), exigindo caracterizações mais específicas para descrição precisa das estruturas formadas.

5.2.2. Adsorção de N₂ a 77K

Os resultados de caracterização das propriedades texturais, obtidos por testes de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, são apresentados nas Figura 17 e na Tabela 7. Para todos os materiais foram obtidas isotermas semelhantes, classificadas como tipo II, características de materiais mesoporosos com área externa ao poro representativa. O ciclo de histerese de todos os catalisadores foi do tipo H3, sendo classificados como agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em forma de fendas.

Conforme observado nos gráficos do Apêndice E, a distribuição do volume de poros dos catalisadores apresentou expressiva contribuição na faixa de mesoporos (20 - 500 Å), reforçando a classificação de todos os catalisadores como mesoporosos.

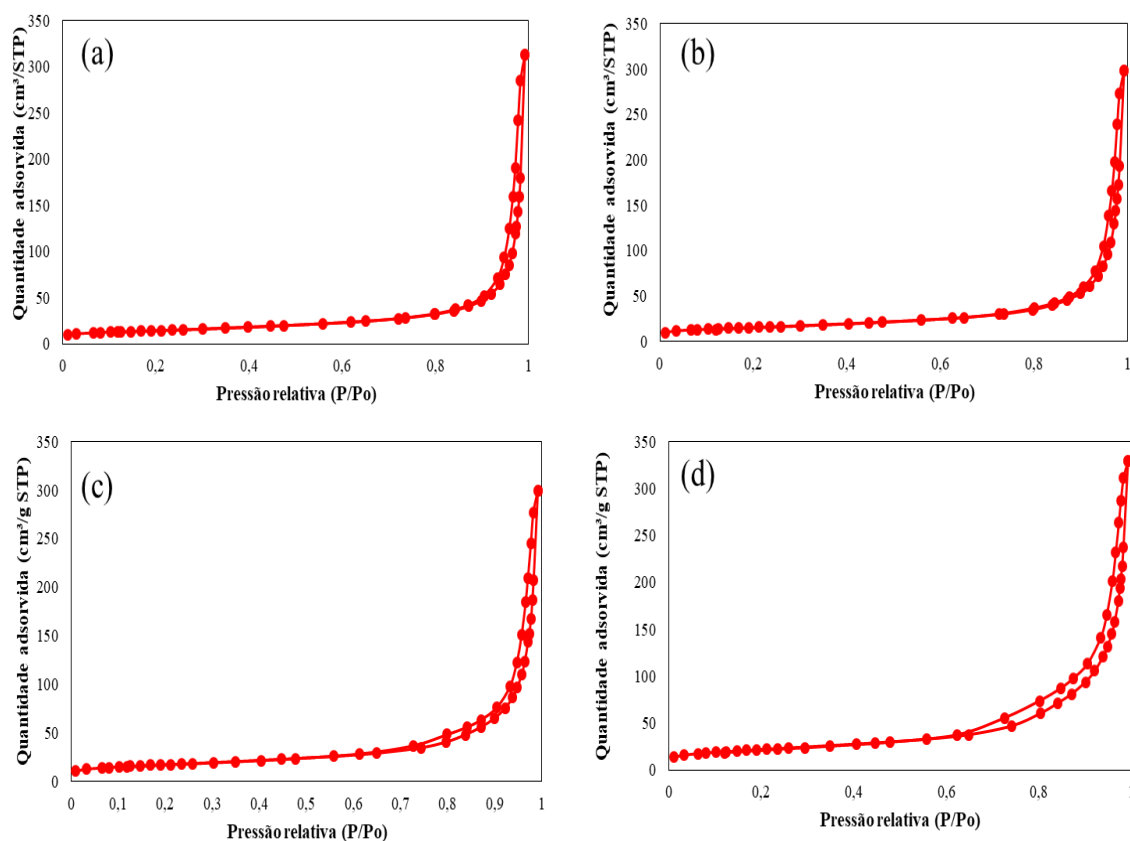


Figura 17 - Isotherma de adsorção e dessorção. (a) nHap; (b) 1% Fe-Hap; (c) 5% Fe-Hap; (d) 10% Fe-Hap.

Os resultados da Tabela 7 também confirmam a mesoporosidade dos materiais sintetizados, com diâmetro médio de poros entre 20 e 500 Å, e mostram que o uso do método de síntese, via troca iônica, não provoca alterações significativas na superfície

específica quando são incorporados baixos teores metálicos. Alterações mais representativas são observadas apenas para catalisadores com teores na faixa de 5 – 10% Fe-Hap.

Tabela 7 - Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostras	Superfície específica (BET) (m²/g)	Volume de poro (BJH) (cm³/g)	Diâmetro médio dos poros (BJH) (Å)
nHap	50	0,27	263
1% Fe-Hap	55	0,29	257
5% Fe-Hap	61	0,32	245
10% Fe-Hap	78	0,36	209

O aumento da superfície específica, devido a incorporação de íons Fe⁺³ na estrutura da nHap é um resultado esperado porque a substituição por íons de menor raio iônico altera a estrutura dos materiais precursores. Resultados semelhantes foram obtidos por (CAMPISI *et al.*, 2019; XIAO *et al.*, 2018; CAMARGO, 2017; CRUZ, 2016) e dependem do teor e método de incorporação.

5.2.3. Análise termogravimétrica (TG-DTG)

Resultados da análise termogravimétrica das amostras nHap não calcinada e nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, e 10% Fe-Hap, todas calcinadas a 450 °C, são apresentados nas Figuras 18 e 19.

O perfil de TGA da nHap não calcinada mostra uma perda de 2,1% de massa entre 25-200 °C atribuída a dessorção da água fisissorvida na superfície do material. Entre 200- 500 °C foram observados dois picos no DTG atribuídos a decomposição dos precursores de nitrato e amônio usados na síntese do catalisador. Por fim, observou-se um pico entre 700-800 °C possivelmente relacionado a carbonatos dessorvidos do próprio material. A presença de carbonatos está relacionada a adsorção de CO₂ atmosférico na superfície da nHap, comportamento comum em hidroxiapatitas.

Para as amostras calcinadas a 450 °C (nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, e 10% Fe-Hap), observou-se perda de 1,2 – 5% de massa entre 25-200 °C referente à água adsorvida na superfície. Entre 200-500 °C não foram observados os picos de DTG que estavam

presentes na análise termogravimétrica da hidroxiapatita não calcinada, mostrando que a calcinação foi eficiente na remoção desses compostos oriundos da decomposição dos sais precursores.

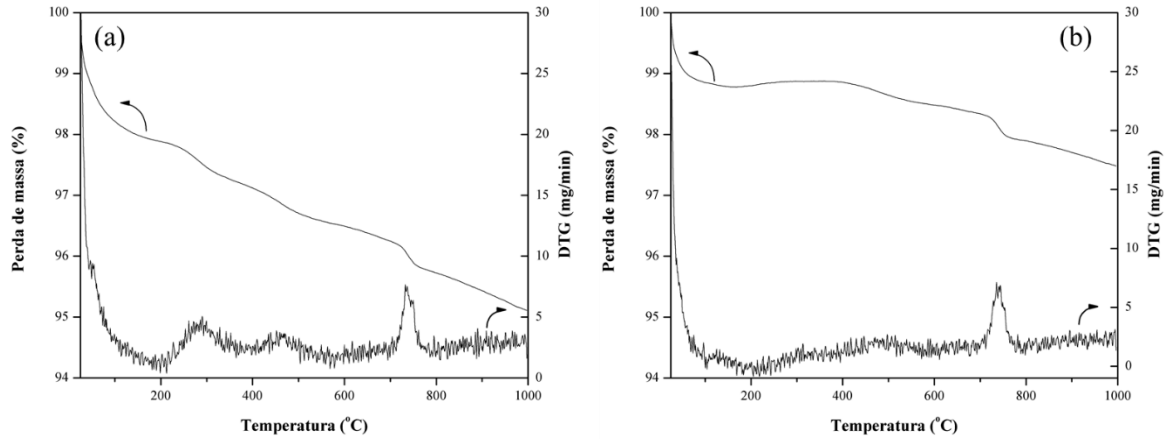


Figura 18 - TG-DTG das amostras (a) nHap não calcinada e (b) nHap.

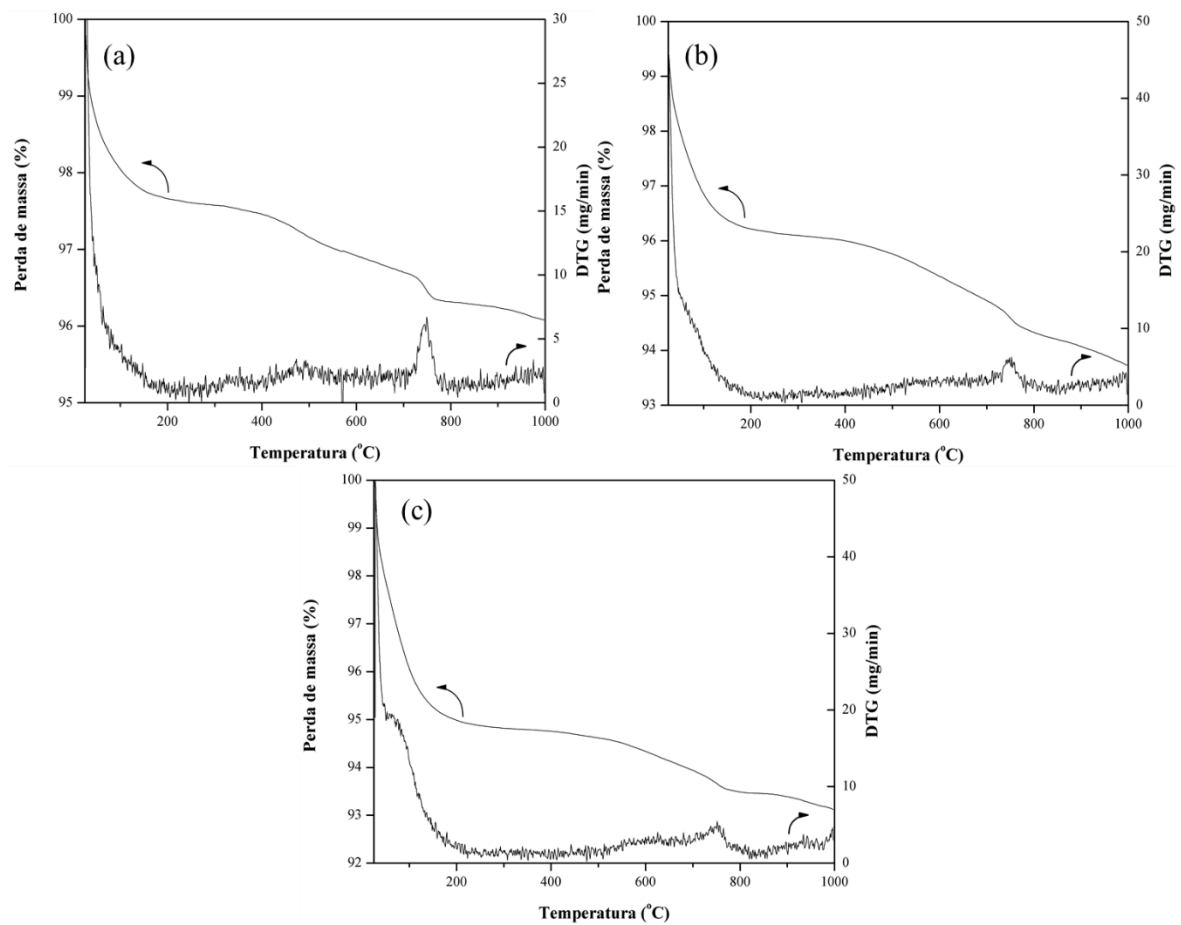


Figura 19 - TG-DTG das amostras (a) 1% Fe-Hap; (b) 5% Fe-Hap e (c) 10% Fe-Hap.

Todos os catalisadores calcinados apresentaram perda de massa total entre 2,5% - 6,9%. Além disso, observou-se que a perda de massa relacionada à água fisissorvida na superfície da Hap aumentou (1,2 – 5%) com o aumento do teor de ferro na estrutura da Hap. No entanto, a perda de massa referente a carbonatos foi na faixa 0,45% para todos os catalisadores.

5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap são mostradas nas Figuras 20-23. Na Figura 20 (a), observa-se que nHap apresenta morfologia com formato de elipsoides, formando aglomerados de tamanhos diferenciados. Resultados semelhantes são observados por CAMARGO *et al.* (2017). Após a incorporação de ferro na estrutura da Hap (Figuras 21 a 23), não foi verificada mudança significativa na morfologia, permanecendo a mesma morfologia de cristalitos com formato elipsoide. Porém, o tamanho dos aglomerados aumenta com o aumento do teor de ferro.

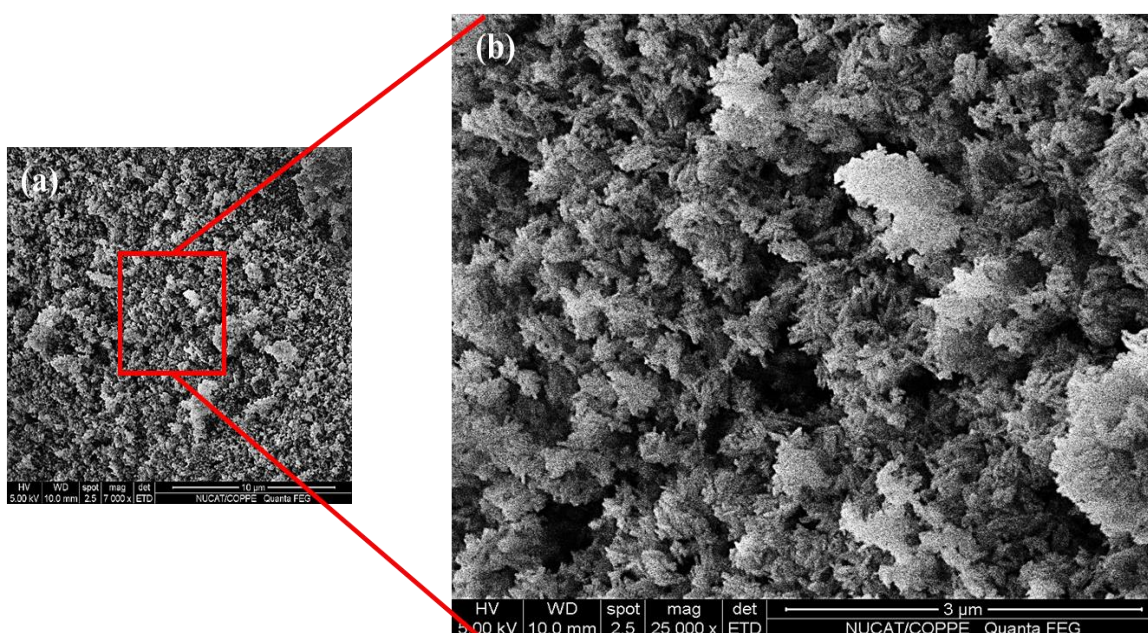


Figura 20 - Microscopias da nHap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx

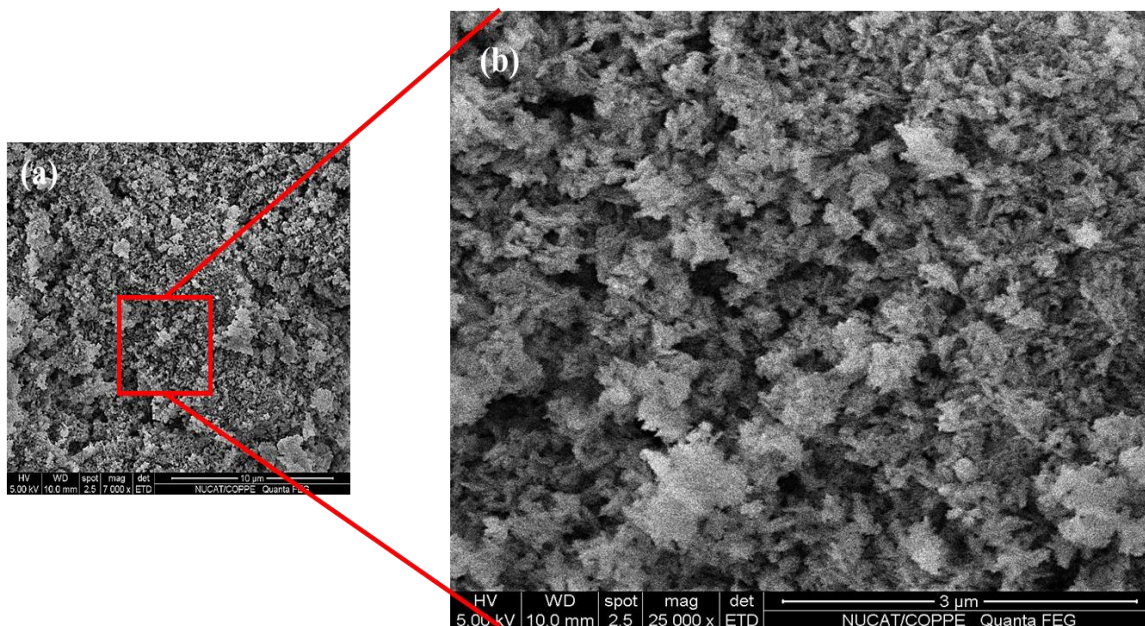


Figura 21 - Microscopias da 1% Fe-Hap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx

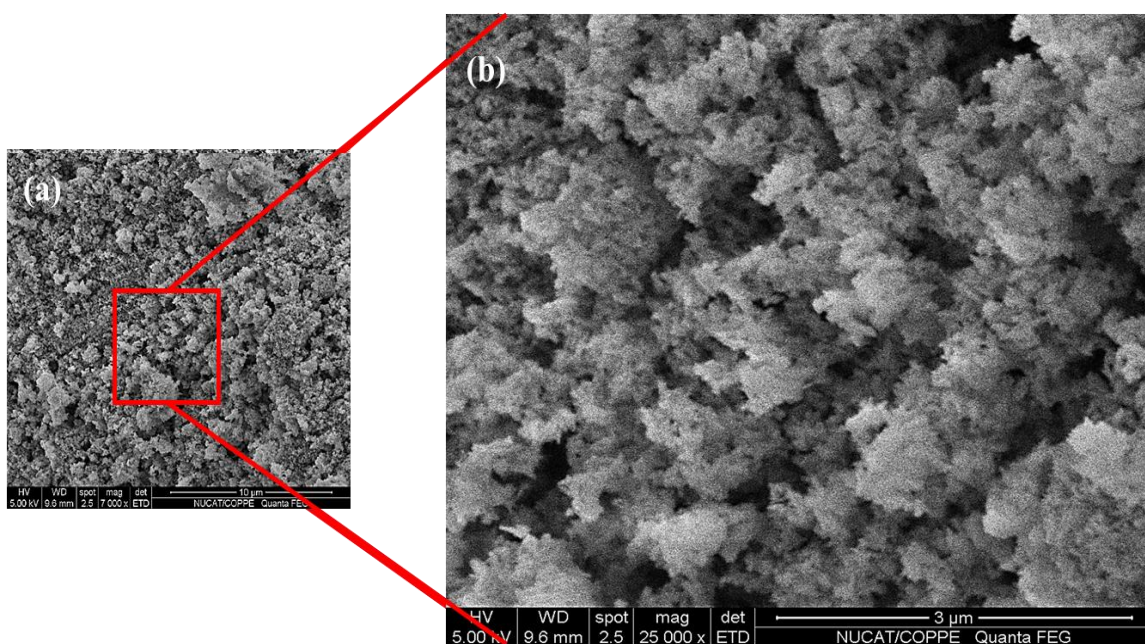


Figura 22 - Microscopias da 5% Fe-Hap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx.

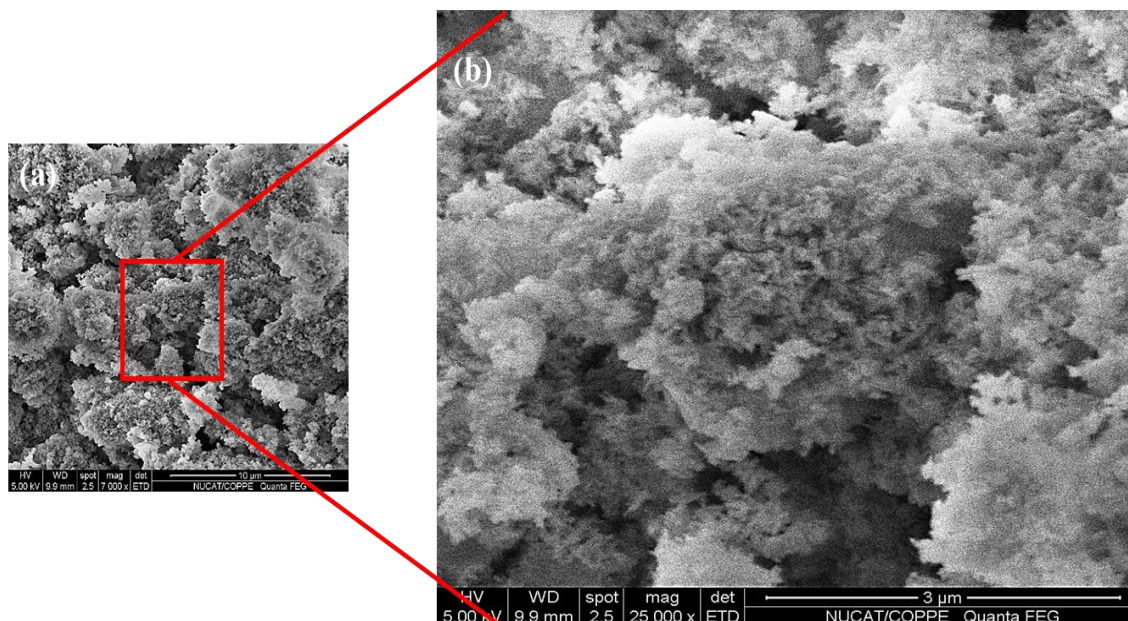


Figura 23 - Microscopias da 10% Fe-Hap. Ampliação de (a) 7kx e (b) 25kx.

Resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) são apresentados nas Figuras 24-26. Os resultados obtidos para a avaliação da dispersão de ferro dos catalisadores 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap 10% Fe-Hap mostram uma distribuição uniforme dos íons metálicos na matriz de nHap, indicando ausência de uma fase segregada de óxido de ferro.

Os resultados para teores menores de ferro como o catalisador 1% Fe-Hap apresentam uma maior uniformidade na dispersão, o que está de acordo com o menor teor incorporado, porém o mesmo comportamento não foi observado para 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap.

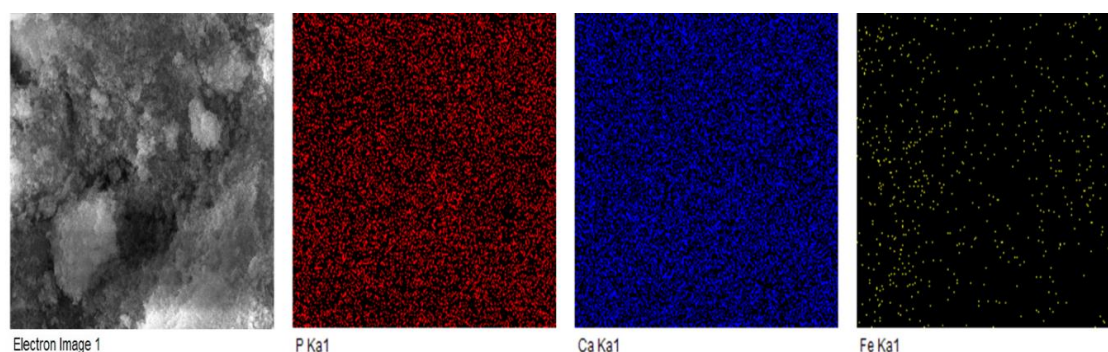


Figura 24 - Imagens de MEV/EDS da 1% Fe-Hap.

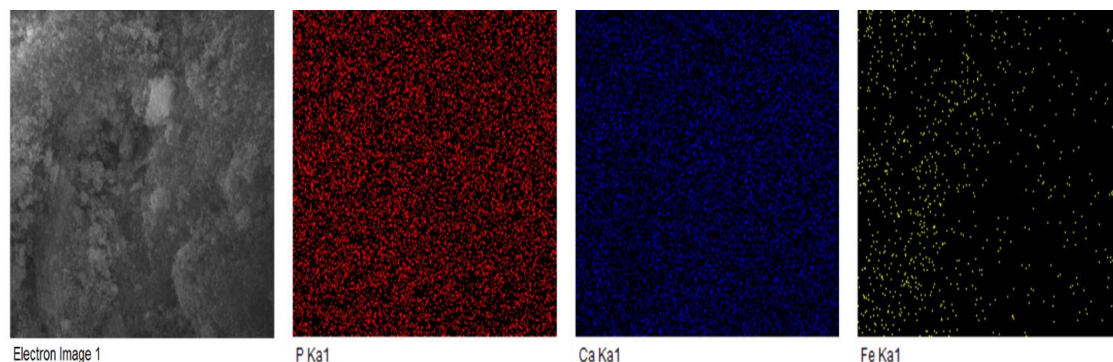


Figura 25 - Imagens de MEV/EDS da 5% Fe-Hap.

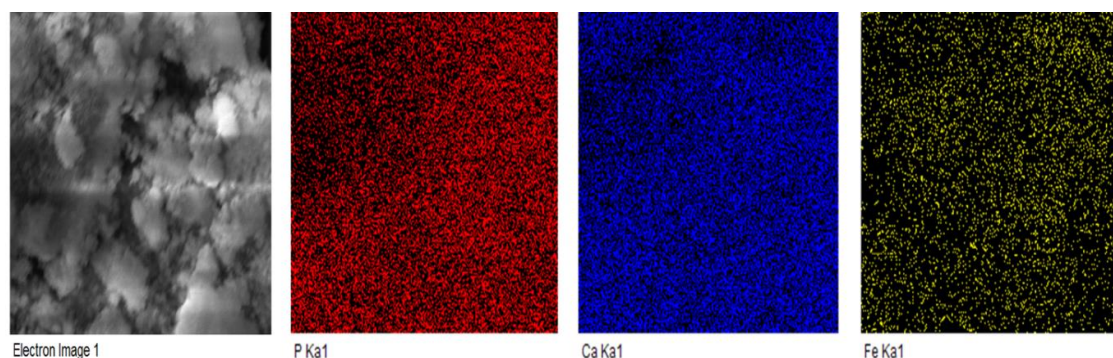


Figura 26 - Imagens de MEV/EDS da 10% Fe-Hap.

5.2.5. Difração de raios X (DRX)

A caracterização da estrutura de hidroxiapatitas substituídas apresenta grandes desafios devido à sua complexidade de sítios para substituição. Os difratogramas obtidos para as análises por DRX são apresentados na Figura 27.

Todos os difratogramas apresentaram os picos característicos da hidroxiapatita pura: $2\theta = 25,879^\circ$ (0 0 2), $2\theta = 31,773^\circ$ (2 1 1), $2\theta = 32,196^\circ$ (1 1 2), $2\theta = 32,902^\circ$ (3 0 0), $2\theta = 34,048^\circ$ (2 0 2), $2\theta = 39,818^\circ$ (3 1 0), $2\theta = 46,711^\circ$ (2 2 2), $2\theta = 49,468^\circ$ (2 1 3), $2\theta = 53,143^\circ$ (0 0 4) que são correspondentes aos dados da ficha cristalográfica JCPDS 09-04032. Todos os catalisadores apresentaram estrutura hexagonal conforme relatos na literatura (CAMARGO, 2017; REIS *et al.*, 2008; XIAO *et al.*, 2018; CAMPISI *et al.*, 2019; PADAYACHEE *et al.*, 2017; ROBLES-ÁGUILA *et al.*, 2017). A ausência de uma fase segregada de óxido de ferro sugere a inserção dos íons Fe^{+3} na estrutura da hidroxiapatita, substituindo íons cálcio e/ou preenchendo vacâncias.

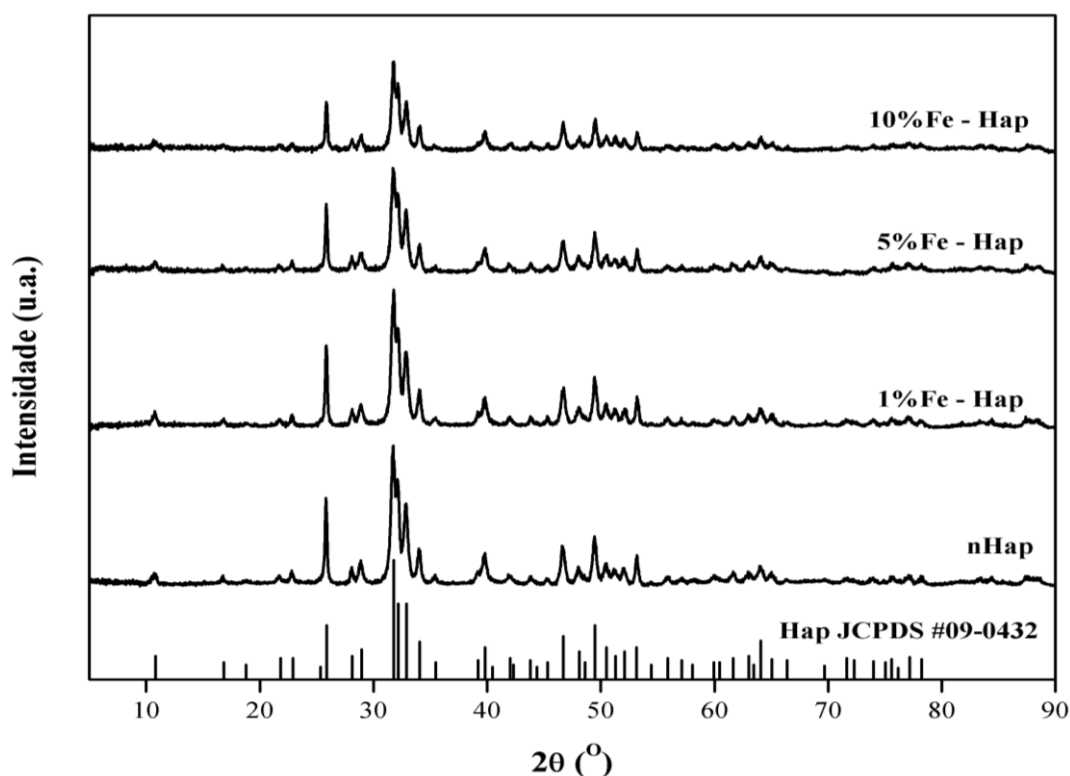


Figura 27 - Difratoogramas das amostras nHap, 1%Fe-Hap, 5%Fe-Hap, 10%Fe-Hap, Hap JCPDS 09-0432.

Conforme observado nas microscopias, os cristallitos dos catalisadores apresentaram morfologia em formato de elipsoide. Desta forma, o tamanho médio de cristallito foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 1) nas direções x e z para os planos (3 0 0) e (0 0 2), respectivamente, considerando assim a morfologia do cristallito. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8. Os tamanhos de cristallito nas direções x e z foram entre 18-20 nm e 38-28 nm, respectivamente, caracterizando a hidroxiapatita estudada como nanoestruturada.

Observa-se, adicionalmente, a diminuição do tamanho médio de cristallito com o aumento do teor de ferro na direção z no plano (0 0 2), resultado em acordo com o aumento de superfície específica, previamente relatado. Além disso, os catalisadores com maiores teores de ferro na estrutura da hidroxiapatita apresentam um aumento da largura à meia altura (L), ou seja, um alargamento dos picos, indicando a redução da cristalinidade desses catalisadores com o aumento do teor de ferro.

Os difratogramas experimentais foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando a estrutura experimental de WILSON *et al.* (1999) como estimativa inicial para os parâmetros de célula e posições atômicas dentro da célula unitária da Hap. Na Tabela

9 estão os valores do fator de Bragg e os parâmetros de célula obtidos no refinamento para todos os catalisadores.

Tabela 8 - Propriedades cristalográficas dos catalisadores.

Catalisadores	2 θ (°)	Índice de Muller	L (rad)	d (nm)
nHap	32,8	3 0 0	0,008	19
	25,8	0 0 2	0,004	38
1% Fe-Hap	32,9	3 0 0	0,008	19
	25,8	0 0 2	0,004	34
5% Fe-Hap	32,9	3 0 0	0,008	20
	25,8	0 0 2	0,005	32
10% Fe-Hap	32,9	3 0 0	0,008	18
	25,9	0 0 2	0,005	28

⁽¹⁾ L = largura à meia altura do pico de difração centrado em 2 θ .

⁽²⁾ d = tamanho de cristalito calculado pela equação Scherrer

⁽³⁾ $d_{\text{médio}}$ = tamanho médio de cristalito a partir dos principais picos de difração

Os baixos valores do fator de Bragg apresentados na Tabela 9 mostram que os dados experimentais se ajustaram corretamente ao modelo (Figura 28), demonstrando semelhança entre a estrutura dos catalisadores e a estrutura cristalina da Hap de WILSON *et al.* (1999). Estes resultados mostram de forma mais precisa a ausência de fase cristalina segregada de óxido de ferro e sua dissolução na matriz original.

Tabela 9 - Valores do fator de Bragg e dos parâmetros de célula dos catalisadores obtidos no refinamento de Rietveld.

Catalisador	Fator de Bragg	a (Å)	c (Å)
nHap	3,58	9,4269 (3)	6,8830 (2)
1% Fe-Hap	3,83	9,4270 (3)	6,8829 (2)
5% Fe-Hap	4,82	9,4281 (3)	6,8810 (2)
10% Fe-Hap	6,91	9,4250 (4)	6,8789 (3)
Hap (WILSON <i>et al.</i> , 1999)	-	9,4081	6,8887

Os parâmetros de célula obtidos pelo refinamento de Rietveld mostram que o parâmetro *a* da Hap é maior que o valor análogo mencionado por WILSON *et al.* (1999)

para a Hap estequiométrica. O maior valor de a é decorrente da não estequiometria da Hap usada neste trabalho.

Os parâmetros de rede das Haps deficientes de cálcio são maiores do que de Haps estequiométrica, especialmente em relação ao parâmetro a . O comportamento de expansão do parâmetro a é devido à presença de água e íons HPO_4^{2-} à medida que a razão molar Ca/P diminui (ELLIOT, 1994). WILSON *et al.* (2003) relatam comportamento semelhante para uma Hap não estequiométrica (Ca/P=1,59) que apresenta parâmetro $a = 9,4729 \text{ \AA}$, quando comparada com a Hap estequiométrica ($a = 9,4243 \text{ \AA}$).

Tabela 10 - Fatores de ocupação de cálcio obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Catalisador	Ca I	Ca II
nHap	1,041 (6)	1,076 (6)
1% Fe-Hap	1,056 (6)	1,084 (6)
5% Fe-Hap	1,095 (9)	1,120 (8)
10% Fe-Hap	1,19 (1)	1,19 (1)

A incorporação de ferro na estrutura da Hap não provocou alterações significativas no valor do parâmetro a , porém proporcionou uma redução no valor do parâmetro c . A diminuição do valor do parâmetro c com o aumento do teor de ferro indica o preenchimento das vacâncias de cálcio na estrutura da Hap, uma vez que o menor raio iônico do ferro em relação ao cálcio leva à contração do parâmetro c . Esse comportamento é confirmado pela análise dos valores do fator de ocupação de cálcio, obtidos através do refinamento de Rietveld (Tabela 10). Os dados mostram o preenchimento das vacâncias de cálcio por ferro e/ou substituição do cálcio por ferro na estrutura (o maior número de elétrons de ferro em relação ao cálcio proporciona aumento da ocupação do sítio) (CAMARGO, 2017). Observa-se que a incorporação de ferro ocorre nos sítios de cálcio do tipo 1 (Ca I) e nos sítios de cálcio do tipo 2 (Ca II).

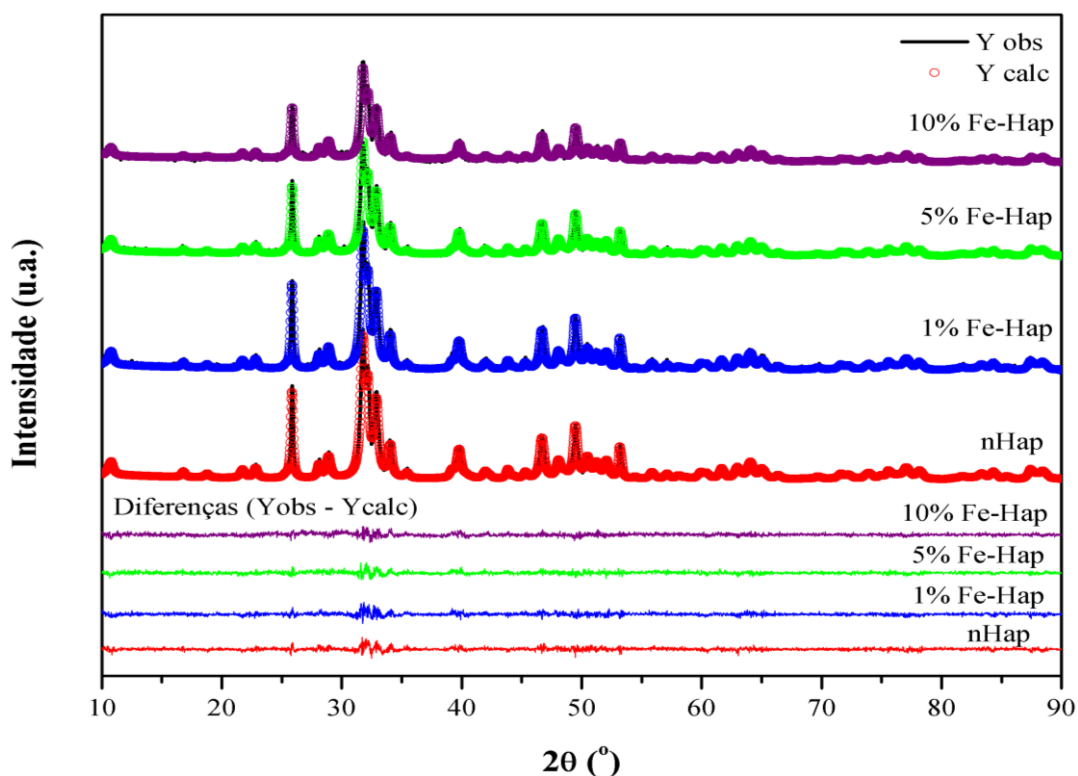


Figura 28 - Padrões experimentais de DRX (Yobs), resultados do refinamento de Rietveld (Ycalc) e diferenças (Yobs - Ycalc) da nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap.

5.2.6. Dessorção a temperatura programada (TPD) de NH₃

Resultados obtidos para titulação dos sítios ácidos via técnica de adsorção e dessorção de amônia são apresentadas na Figura 29. A análise dos perfis obtidos mostra diferenças importantes na intensidade dos sinais, indicando um aumento expressivo do número de sítios ácidos fracos e moderados na faixa de temperatura de dessorção entre 110-400 °C, com temperatura de máximo em torno de 200 °C.

A análise do perfil de termodessorção da nHap indica uma distribuição bem definida de sítios ácidos, mostrando a presença de sítios fracos, moderados, fortes e muito fortes com faixas de temperatura específicas. Para o catalisador 1% Fe-Hap, observa-se comportamento semelhante o que indica que o baixo teor de ferro na estrutura da hidroxiapatita não modificou a distribuição de sítios ácidos. Este resultado é discordante do apresentado nos resultados preliminares das amostras sintetizadas por CRUZ (2016), demonstrando a sensibilidade da distribuição dos sítios ácidos com o método de síntese.

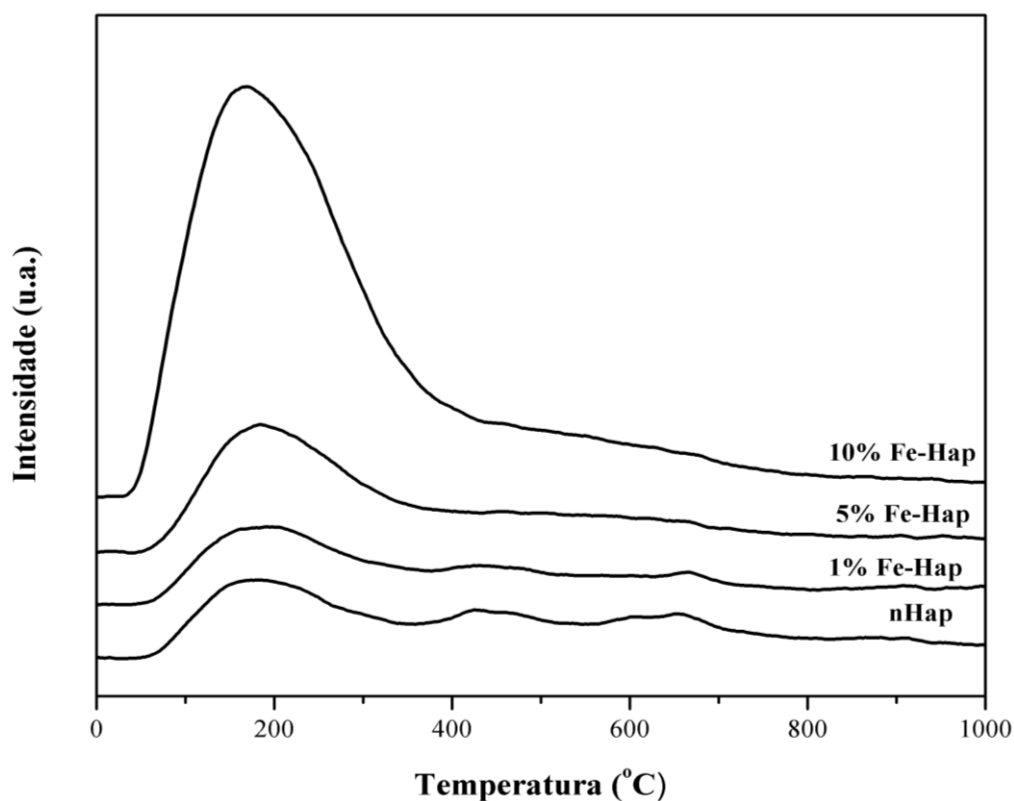


Figura 29 - Perfil de TPD-NH₃ para todos os catalisadores

Já nos catalisadores 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap, observa-se o comportamento esperado, aumento da intensidade do pico localizado na região de sítios ácidos fracos e moderados, resultado semelhante ao obtido nos resultados preliminares. O expressivo aumento da intensidade destes picos não proporcionou boa resolução nas condições experimentais usadas. Desta forma, a análise qualitativa dos perfis obtidos torna-se mais elucidativa através de ajustes dos perfis com gaussianas, embora este método não seja preciso. A análise do perfil ajustado mostra uma diversidade de picos na faixa de 25-450 °C, com temperatura de máximo de 130 °C e 220 °C.

Os valores obtidos para a quantificação de sítios ácidos, apresentados na Tabela 11, demonstram claramente o aumento da acidez dos catalisadores com a modificação da estrutura pela introdução de íons Fe⁺³. Importante ressaltar que este aumento não se deve ao aumento de superfície específica, como bem demonstrado pelos valores de acidez total por m² (μmol/ m²).

Resultados semelhantes foram relatados por CAMPISI *et al.* (2019) e KACHANI *et al.* (2010). CAMPISI *et al.* (2019) sintetizaram hidroxiapatitas substituídas com 2,1%, 4,8% e 6,8% Fe, via troca iônica. Neste caso, foram observados valores de acidez de 198, 204 e 218 μmol/g, respectivamente. Importante ressaltar que valores de acidez total

dependem das condições experimentais, especialmente temperatura de adsorção e retirada da NH₃ fisissorvida.

Tabela 11 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH₃ dos catalisadores.

Catalisador	Acidez total (μmol/g)	Acidez total (μmol/ m ²)
nHap	24,1	0,43
1% Fe-Hap	20,4	0,37
5% Fe-Hap	29,4	0,48
10% Fe-Hap	82,2	1,05

Portanto, observa-se que a incorporação de metais de transição na hidroxiapatita modifica as propriedades ácidas do catalisador, sendo um método adequado para alteração modulada das suas propriedades e reatividade catalítica.

5.2.7. Reação a temperatura programada (TPSR) – reação modelo de decomposição catalítica de etanol.

A reação de decomposição do etanol foi realizada sob as mesmas condições aplicadas no estudo preliminar sobre reatividade de superfície, observando a produção de etileno, água, acetaldeído e hidrogênio, nas temperaturas de 400 °C, 450 °C e 500 °C. Os perfis de TPSR dos catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, e 10% Fe-Hap obtidos, empregando-se espectrometria de massas, estão no Apêndice F.

A partir dos perfis de TPSR, obteve-se histogramas dos produtos formados em função do efeito da temperatura, mostrando a relação de cada produto formado entre os catalisadores. Na Figura 30 (a) e (b) observa-se formação de etileno e água decorrentes da reação de desidratação do etanol para todos os catalisadores. A formação destes produtos aumentou à medida que a temperatura aumentou, indicando o favorecimento da reação de desidratação em relação a reação de desidrogenação do etanol. Este comportamento é característico de catalisadores com caráter ácido dominante, pois a nHap precursora é uma hidroxiapatita não estequiométrica (Ca/P = 1,51) que apresenta caráter ácido, conforme também relatado na literatura (TSUCHIDA *et al.*, 2006 e 2008; SILVESTER *et al.*, 2014). Na Figura 30 (c) e (d) observa-se a formação de acetaldeído e hidrogênio em função da temperatura para todos os catalisadores, não sendo favorecidos com o aumento da temperatura.

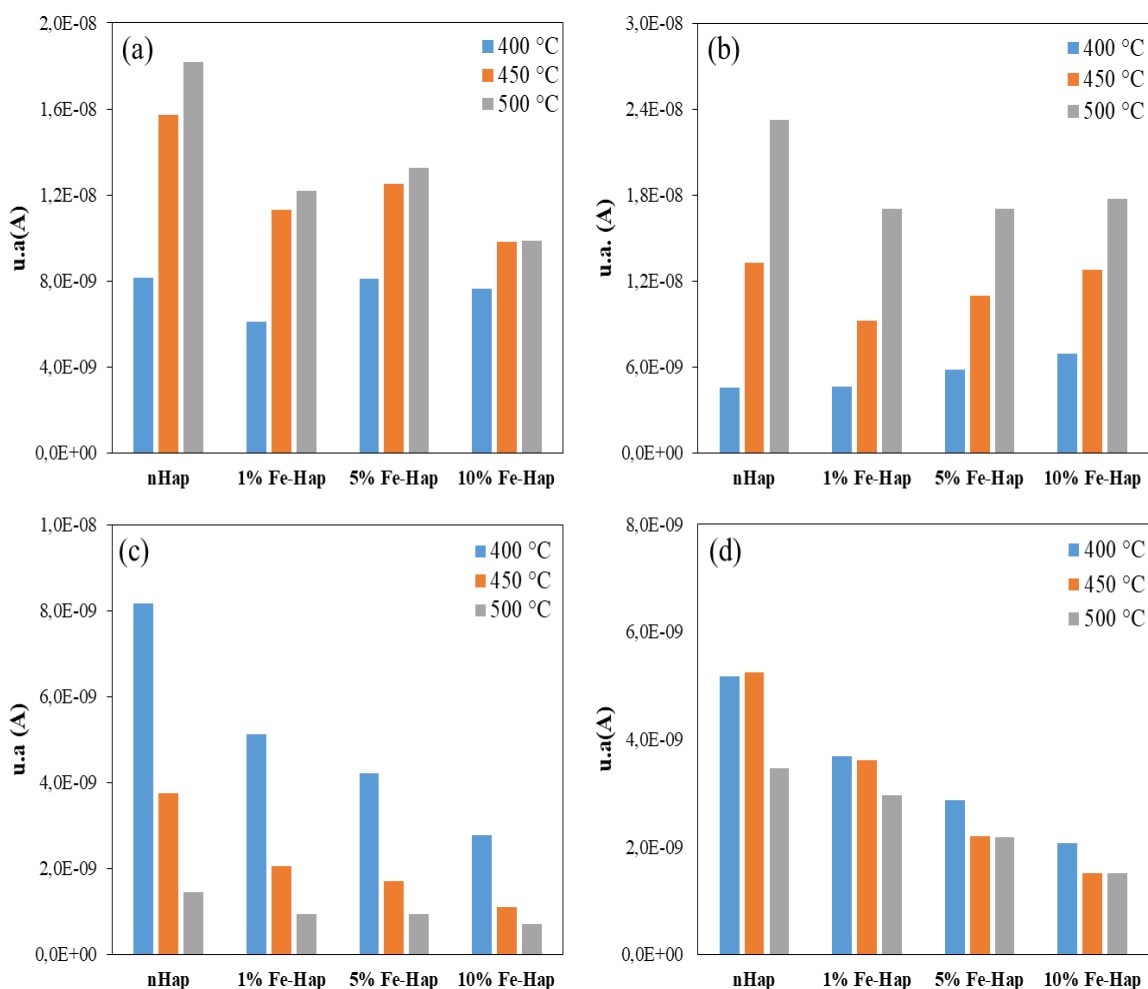


Figura 30 - Histogramas dos produtos formados na decomposição catalítica de etanol. (a) Etileno; (b) Água; (c) Acetaldeído; (d) Hidrogênio.

Comparando os catalisadores, observa-se que a inserção de ferro na nHap precursora modificou a reatividade de superfície. Este comportamento é justificado pela alteração das propriedades ácidas do catalisador após a inserção de íon Fe^{+3} na estrutura da hidroxiapatita, aumentando a acidez total (sítios ácidos fracos e moderados) como anteriormente discutido pelo resultado de TPD- NH_3 . De acordo com trabalhos na literatura, a presença de ferro na hidroxiapatita aumenta a quantidade de sítios ácidos, favorecendo assim a desidratação do etanol (KACHANI *et al.*, 2010; CAMPISI *et al.*, 2019).

Alterações na atividade catalítica também são identificadas pelos sinais de etanol nos perfis de TPSR (Apêndice F). A partir da temperatura inicial de conversão do etanol, observa-se que, com o aumento do teor de ferro, as temperaturas iniciais de conversão da

nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap foram 370 °C, 370 °C, 335 °C e 300 °C, respectivamente. A redução da temperatura inicial de conversão mostra que a substituição dos íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} torna o catalisador mais ativo. A maior atividade catalítica das amostras com íons substituídos também pode ser observada pela diminuição mais acentuada do sinal de etanol em função do aumento da temperatura.

Diferente do que foi observado no estudo preliminar de reatividade de superfície dos catalisadores sintetizados por CRUZ (2016), os novos catalisadores com diferentes teores de ferro não apresentaram sinal intenso de hidrogênio. Essa diferença pode estar relacionada ao método de síntese do material, pois os catalisadores de cobre e ferro do estudo preliminar foram sintetizados pelo método de precipitação direta, enquanto que os novos catalisadores foram sintetizados pelo método da troca iônica. Sabe-se que o método de síntese interfere nas propriedades físico-químicas da hidroxiapatita, bem como sua reatividade de superfície (FARIA *et al.*, 2008).

Portanto, identificou-se que a reatividade de superfície foi influenciada pelo teor e pela inserção de ferro na estrutura da Hap, tornando a reação de conversão do etanol mais seletiva a etileno e água em função da temperatura. Alterações na seletividade devido a substituição iônica também foram observadas por OGO *et al.* (2012) e SILVESTER *et al.* (2017) ao substituírem íons Ca^{+2} por íons Sr^{+2} na matriz da hidroxiapatita. Desta forma, a presença de ferro modificou as propriedades ácidas e a reatividade de superfície na hidroxiapatita. Com isso, realizou-se DRIFTS das amostras nHap e 10% Fe-Hap para compreender a influência dessas diferenças de força e distribuição de acidez na atividade catalítica e na seletividade em reações de conversão de etanol.

5.2.8. Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

As análises por DRIFTS foram realizadas para nHap e 10% Fe-Hap objetivando a identificação de espécies adsorvidas na superfície e posterior identificação qualitativa dos produtos formados via MS. A dessorção a temperatura programada de etanol foi realizada de 25 °C até 350 °C, enquanto que a reação com etanol foi realizada nas temperaturas 350 °C, 400 °C e 450 °C, como descrito na metodologia experimental. Os resultados obtidos, compilados nas Figuras 31 e 32, são apresentados a seguir.

A Figura 31 mostra os espectros obtidos após a adsorção de etanol na nHap em ampla faixa de temperatura. Nestes espectros é possível identificar as bandas 3657, 3567, 2980, 2942, 2902 e 1400 cm^{-1} . As bandas 3657, 3567 e 3534 cm^{-1} estão atribuídas a vibrações de ligações de estiramento de hidroxilas mássicas e na superfície da Hap (OSMAN *et al.*, 2019; OPRE *et al.*, 2007). As bandas em 2980, 2942, 2902 (νCH_3 , CH_2) e 1400 (δCH_3 , CH_2) estão atribuídas a espécies etóxido de superfície, como relatado em FARIA *et al.*, (2008). Não foram observadas bandas de etanol não dissociados a temperatura ambiente, resultado coincidente com HANSPAL *et al.* (2015).

Com o aquecimento até 50 °C, observa-se a diminuição de intensidade das bandas relacionadas às espécies etóxido de superfície. É observada também uma banda em 1430 cm^{-1} ($\nu_s\text{OCO}$) relacionada a espécie de acetado adsorvida na nHap. Banda também assinalada em FARIA *et al.* (2008) em estudo da substituição e reatividade de uma Zn-Hap.

Como esperado, o aumento da temperatura provoca a diminuição da intensidade das bandas C-H atribuídas ao etóxido, indicando a dessorção do etóxido na superfície da hidroxiapatita até 350 °C (Figura 31). Esses resultados são consistentes com estudos anteriores que apontam a espécie etóxido como um intermediário para formação de etileno (FARIA *et al.* 2008; HANSPAL *et al.*, 2015; OSMAN *et al.*, 2019). O aumento da intensidade das bandas 3567 e 3534 cm^{-1} , na região de hidroxilas, está provavelmente associado a formação de hidroxilas de superfície via protonação de oxigênio de superfície por hidrogênios abstraídos da molécula de etanol conforme mecanismos propostos para reações de desidratação.

As bandas 2183, 2123, 2069, 2043 e 1980 cm^{-1} que foram observadas a partir de 100 °C podem estar atribuídas à adsorção de CO em metais que podem ocorrer na região 2200-1900 cm^{-1} e na região 1900-1700 cm^{-1} na forma de multi-coordenadas ou ponte (FARIA *et al.* 2008 e MATTOS *et al.* 2005).

Após o TPD de etanol, etanol foi novamente admitido na câmara do DRIFTS na temperatura de 350 °C (Figura 32), observando-se o aumento da intensidade das bandas 2980, 2942, 2902 e 1400 cm^{-1} referentes à espécie etóxido. A presença da banda 1980 cm^{-1} sugere a adsorção de CO. Nas temperaturas 400 °C e 450 °C as mesmas bandas foram observadas, porém com a diminuição da intensidade das bandas referentes ao intermediário etóxi diminuiu com o aumento de temperatura, enquanto que a intensidade das bandas 2183, 2123, 2069, 2043, 1980, 1430, 1130 cm^{-1} aumentou.

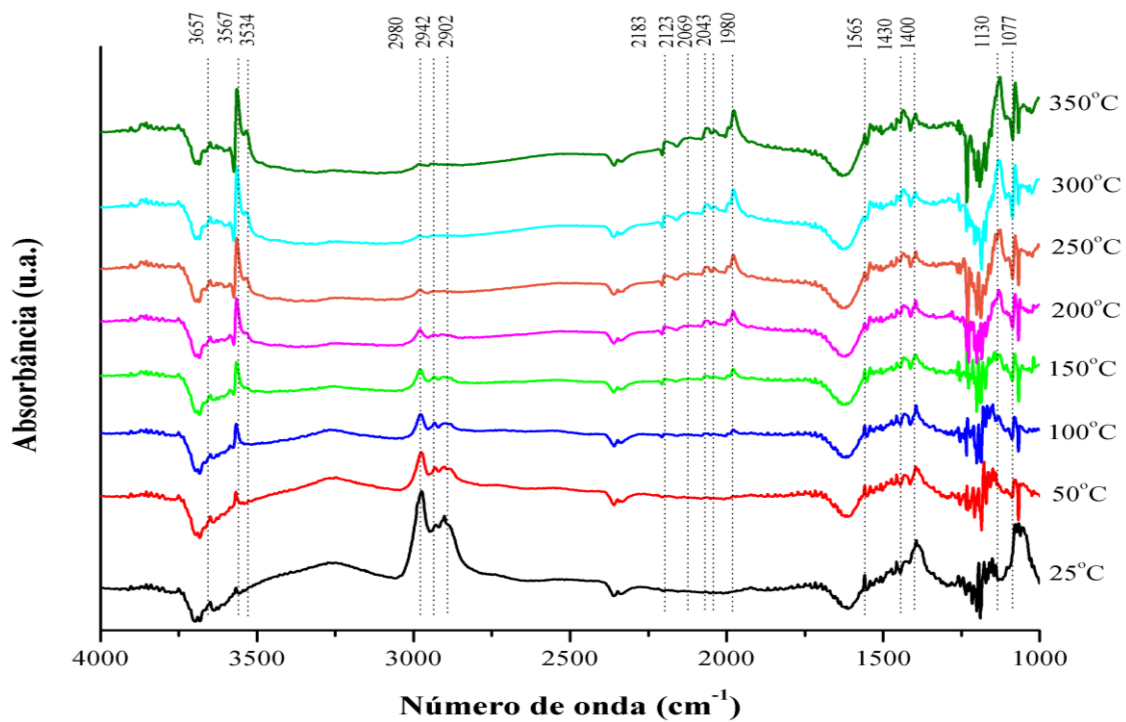


Figura 31 - DRIFTS de dessorção de etanol na nHap de 25 °C a 350 °C.

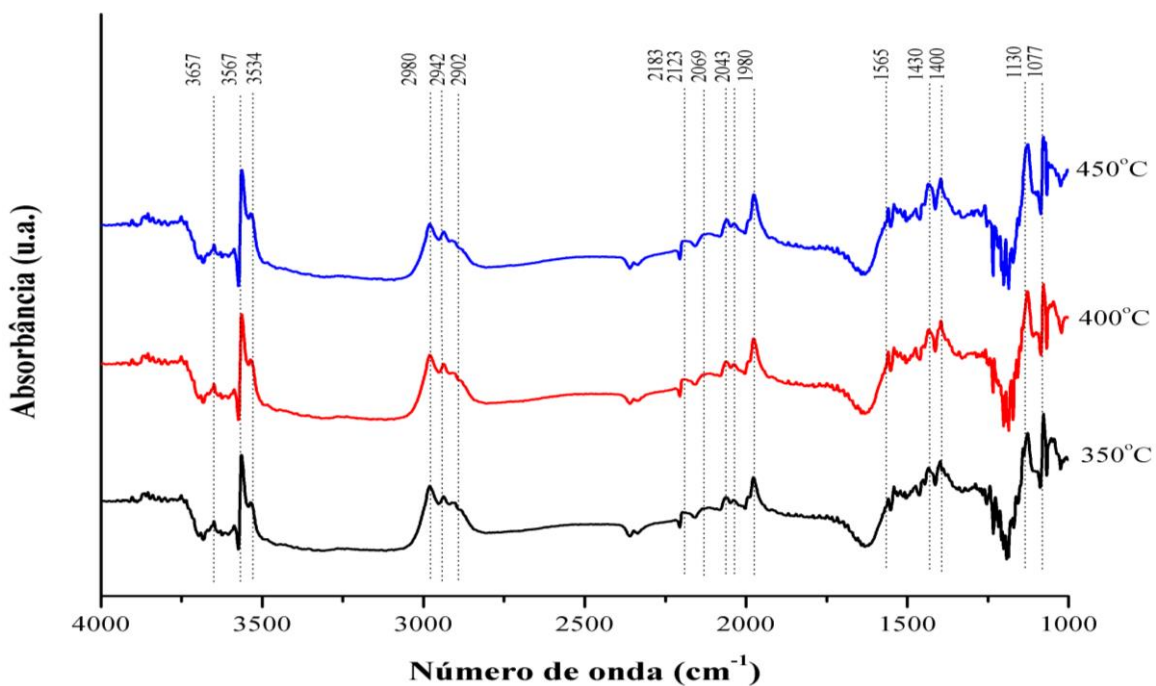


Figura 32 - DRIFTS da reação com etanol de 350 °C a 450 °C da nHap.

A análise qualitativa dos produtos formados via MS mostrou a formação de etileno, água, acetaldeído e hidrogênio, produtos das reações de desidratação e

desidrogenação do etanol sugerindo que as espécies de etóxido e acetato formadas são importantes intermediários no processo catalítico.

A Figura 33 apresenta o espectro de adsorção de etanol no catalisador 10% Fe-Hap. A análise deste espectro mostra semelhança ao obtido para nHap. Identifica-se as bandas 2977, 2938, 2892 cm^{-1} (νCH_3 , CH_2) e 1391 cm^{-1} (δCH_3 , CH_2) atribuídas à espécie etóxido da mesma forma que foi observado na nHap. A menor intensidade das bandas pode ser atribuída a coloração bem intensa desta amostra. Também são identificadas as bandas 3677 e 3570 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de ligações de estiramento de hidroxilas mássicas e de superfície da 10% Fe-Hap (OSMAN *et al.*, 2019; OPRE *et al.*, 2007).

Com o aumento da temperatura (50-350 °C), observou-se que as bandas referentes a espécies de etóxido diminuíram de intensidade, indicando dessorção de etóxido na superfície do catalisador até 350 °C.

Nesta figura podem ser assinaladas as bandas 3677, 3570, 2355, 2197, 2137, 2063, 1976, 1443, 1258 e 1134 cm^{-1} . As bandas 3677 e 3570 cm^{-1} atribuídas as hidroxilas de superfície seguem o mesmo comportamento da nHap, aumentando expressivamente de intensidade com o aumento da temperatura (50-350 °C). Da mesma forma que foi observado na nHap, identifica-se as bandas 2197, 2137, 2063, 1976 cm^{-1} que podem ser atribuídas a adsorção de CO em metais (Fe^{+3}), enquanto a banda 2355 cm^{-1} refere-se a presença de CO_2 linear na superfície do catalisador, conforme relatado em LI *et al.* (2020). A banda 1443 cm^{-1} ($\nu_s\text{OCO}$) é atribuída a espécie de acetato adsorvida no ferro.

Após o TPD de etanol, foi realizado uma avaliação da reação sobre superfície através da admissão de etanol na câmara do DRIFTS, na temperatura de 350 °C. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 34, e mostram comportamento similar ao observado para nHap. Observa-se um aumento de intensidade as bandas 2977, 2938, 2892, 1391 cm^{-1} atribuídas à espécie etóxido, indicando, portanto, que esta espécie pode ser considerada intermediário de reação. Estas bandas também foram observadas nas temperaturas 400 °C e 450 °C, porém com menor intensidade, indicando dessorção deste intermediário de reação. Também se observa a diminuição das bandas de CO adsorvido com o aumento da temperatura, enquanto que a intensidade das bandas 2355, 1976, 1443, 1134 cm^{-1} aumentou levemente. Estas bandas são atribuídas a adsorção de CO_2 , adsorção de CO e espécie acetato respectivamente.

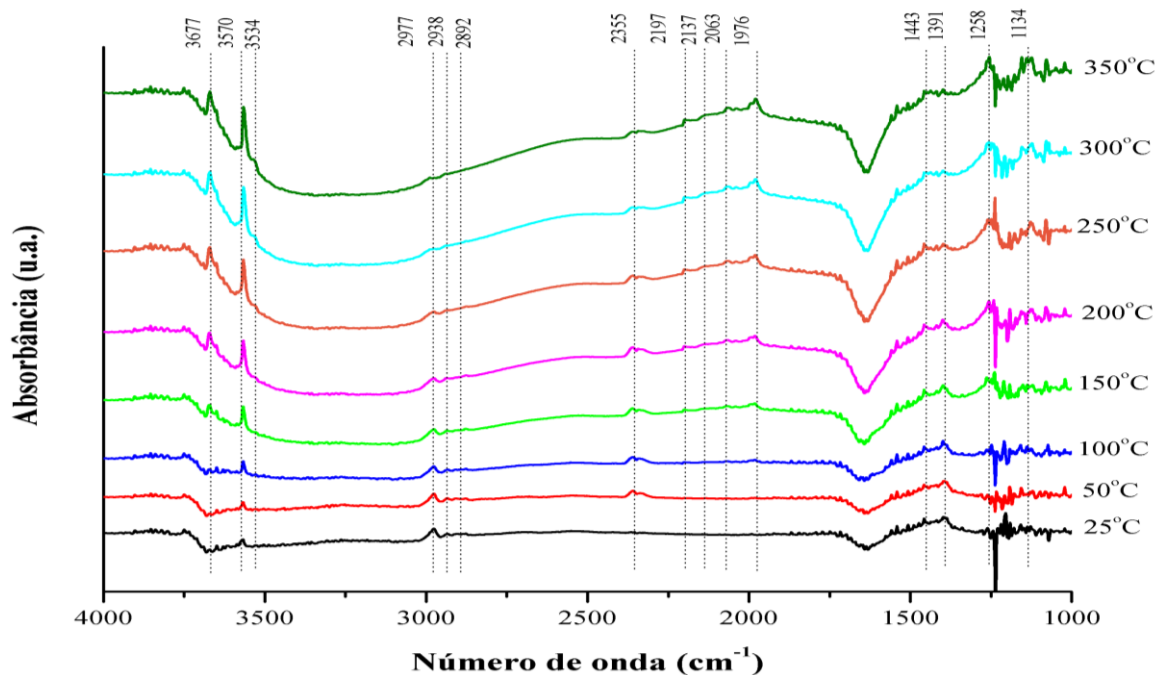


Figura 33 - DRIFTS de desorção de etanol na 10% Fe-Hap de 25 °C a 350 °C.

A análise dos produtos de reação via MS mostrou a formação de etileno, água, acetaldeído e hidrogênio, sugerindo que as espécies de etóxido e acetato também são importantes intermediários no processo catalítico ao utilizar 10% Fe-Hap. Comparando os resultados obtidos pelo DRIFTS, observa-se algumas diferenças entre a nHap e 10% Fe-Hap, sugerindo que a presença do ferro foi responsável por essas mudanças.

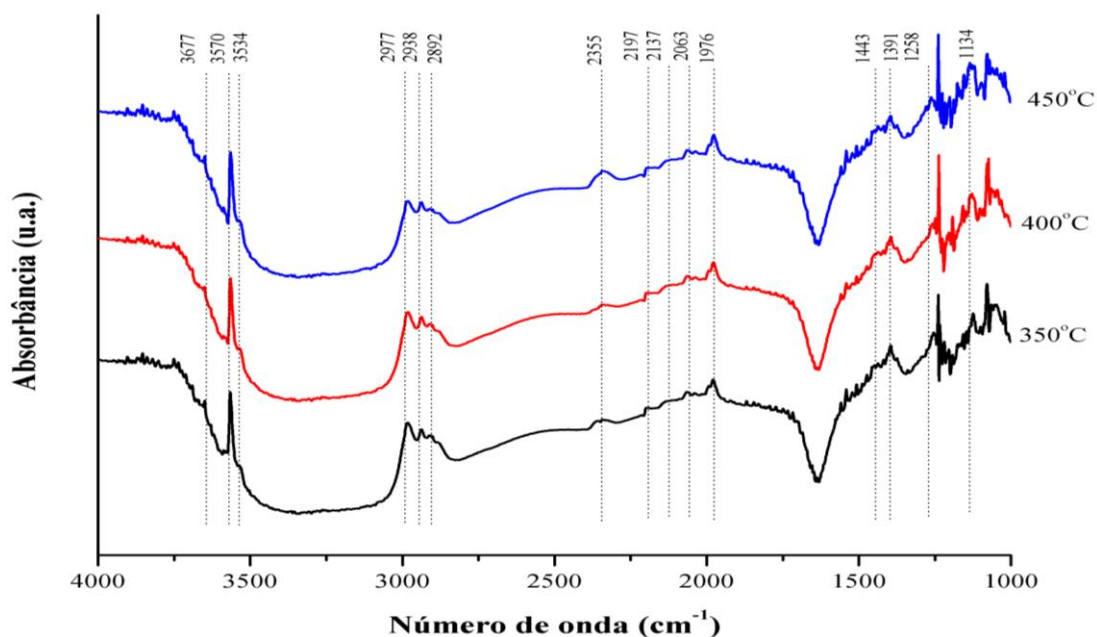


Figura 34 - DRIFTS da reação com etanol de 350 °C a 450 °C da 10% Fe-Hap.

Finalizando a etapa de caracterização das propriedades físico-químicas dos catalisadores estudados, pode-se elencar algumas conclusões desta etapa do trabalho apresentadas a seguir antes dos resultados dos testes catalíticos.

As técnicas de caracterização realizadas foram adequadas para identificar as propriedades dos catalisadores preparados pelo método da troca iônica, mostrando que a substituição dos íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} foi efetivada com valores nominal e real do teor metálico bem próximos. Os íons Fe^{+3} foram inseridos na estrutura da nHap sem formação de uma nova fase segregada de óxido de ferro, confirmando a troca iônica da síntese. A inserção desses íons ocorreu por substituição dos íons Ca^{+2} e/ou preenchimento das vacâncias. De acordo com o método de refinamento de Rietveld, a inserção dos íons Fe^{+3} ocorreu nos sítios cálcio do tipo I e II.

A substituição iônica aumentou a acidez total da hidroxiapatita, promovendo a formação de sítios ácidos fracos e moderados na faixa de 25-450 °C de temperatura. A análise de DRIFTS permitiu apontar as espécies etóxi e acetato como importantes intermediários de reação. Além disso, a região de hidroxilas está provavelmente associada a formação de hidroxilas de superfície via protonação de oxigênio de superfície da Hap por hidrogênios abstraídos da molécula de etanol, conforme mecanismos propostos para reações de desidratação.

Sugere-se que a substituição dos íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} proporciona a eliminação dos prótons das hidroxilas (OH) na Hap para contrabalançar o excesso de carga devido a incorporação dos íons Fe^{+3} . Com isso, a composição nominal pode ser expressa por $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_x^{+3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$, indicando ausência de HPO_4^{-2} , ou $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_x^{+3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (KACHANI *et al.*, 2010).

5.3. Avaliação de desempenho catalítico

A etapa final deste trabalho compreendeu na realização de testes de desempenho catalítico. Estes testes foram avaliados de forma a correlacionar a reatividade de superfície com as alterações nas propriedades físico-químicas provocadas pelo preenchimento de vacâncias e/ou substituição de íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} na matriz da hidroxiapatita não estequiométrica, tomada como material precursor.

5.3.1 Efeito da temperatura de reação

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para avaliação do efeito da temperatura na seletividade e conversão catalítica do etanol na faixa de temperatura de 350 °C-450 °C, usando velocidade espacial de 24.000 ml g⁻¹ h⁻¹ e pressão atmosférica. Para os cálculos de conversão e distribuição de produtos foi considerada a conversão inicial para 1 h de reação, quando o sistema estava em condições de estabilidade. A Figura 35 mostra os resultados obtidos para avaliação da conversão de etanol. Observa-se atividade catalítica em todos os catalisadores já na temperatura de 350 °C. Também, como esperado, observa-se aumento da conversão com o aumento da temperatura para todos os catalisadores avaliados.

A Figura 35 evidencia claramente o efeito da inserção de Fe⁺³ na estrutura da hidroxiapatita na atividade de todos os catalisadores. Maiores conversões de etanol para os catalisadores com 5% e 10% de ferro ocorreram em toda faixa de temperatura testada. Estes resultados estão de acordo com os dados de caracterização, especialmente os dados de dessorção de amônia, que mostraram o expressivo aumento de sítios ácidos com a inserção de Fe⁺³ na estrutura.

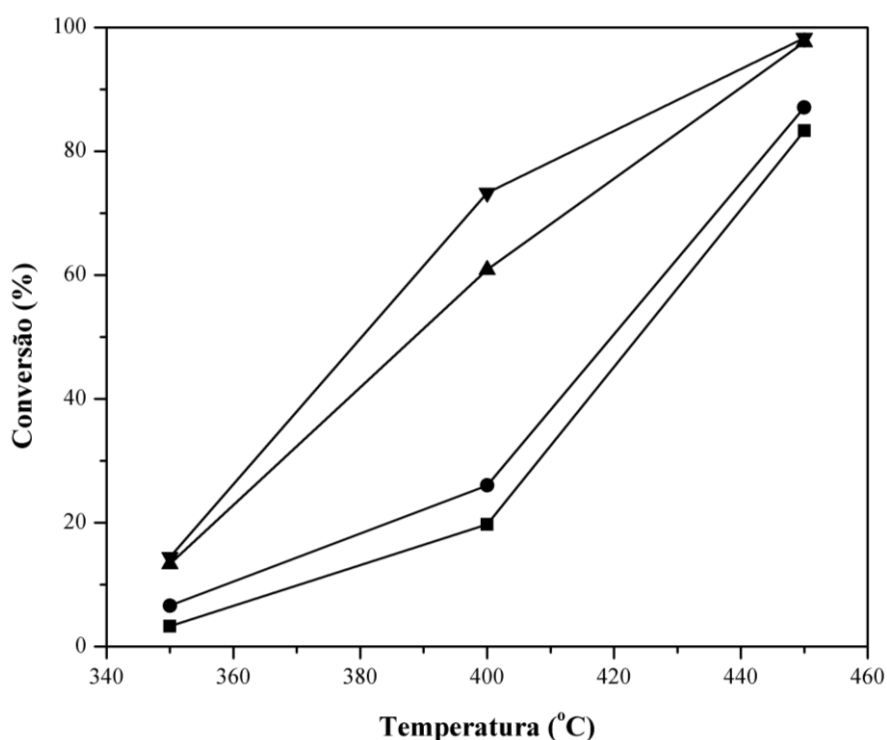
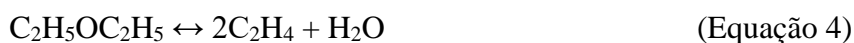


Figura 35 - Conversão de etanol em função da temperatura de reação: (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C-450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

As Figuras 36 a 40 mostram a distribuição molar dos principais produtos de reação, obtidos nos testes catalíticos nas diferentes temperaturas. Observa-se a formação de metano, etileno, etano, acetaldeído e éter etílico, como principais produtos de reação. Estes resultados devem ser analisados levando em consideração o clássico conjunto de reações, já bastante estudados por diferentes pesquisadores apresentados a seguir (LIMA *et al.*, 2012, CHEN *et al.*, 2007; MAS *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2009):

Desidratação:



Desidrogenação:



Reforma do etanol:



Decomposição do acetaldeído:



Reforma do metano:



Reação de deslocamento de gás-água:



Reação de Boudouard:



A Figura 36 apresenta o percentual molar de acetaldeído formado em função da temperatura para todos os catalisadores, mostrando maior produção na temperatura de 350 °C. Observa-se que com o aumento da temperatura, a produção de acetaldeído, proveniente da reação de desidrogenação (Equação 5), é reduzida devido a mudança de seletividade para produtos da reação de desidratação (Equações 2, 3 e 4).

A Figura 36 mostra que a presença de ferro (5% e 10%) na estrutura da hidroxiapatita alterou a quantidade produzida de acetaldeído. Este resultado é coerente com o aumento do número de sítios ácidos promovidos pela inserção de íons Fe^{+3} . A maior acidez promove a reação de desidratação com menor formação de acetaldeído e,

consequentemente menor produção de metano via decomposição de acetaldeído. A comparação na temperatura de 350 °C, onde os valores de conversão são mais próximos, permite uma melhor comparação da seletividade. Nesta temperatura, observa-se claramente maior produção de acetaldeído para nHap e 1% Fe-Hap.

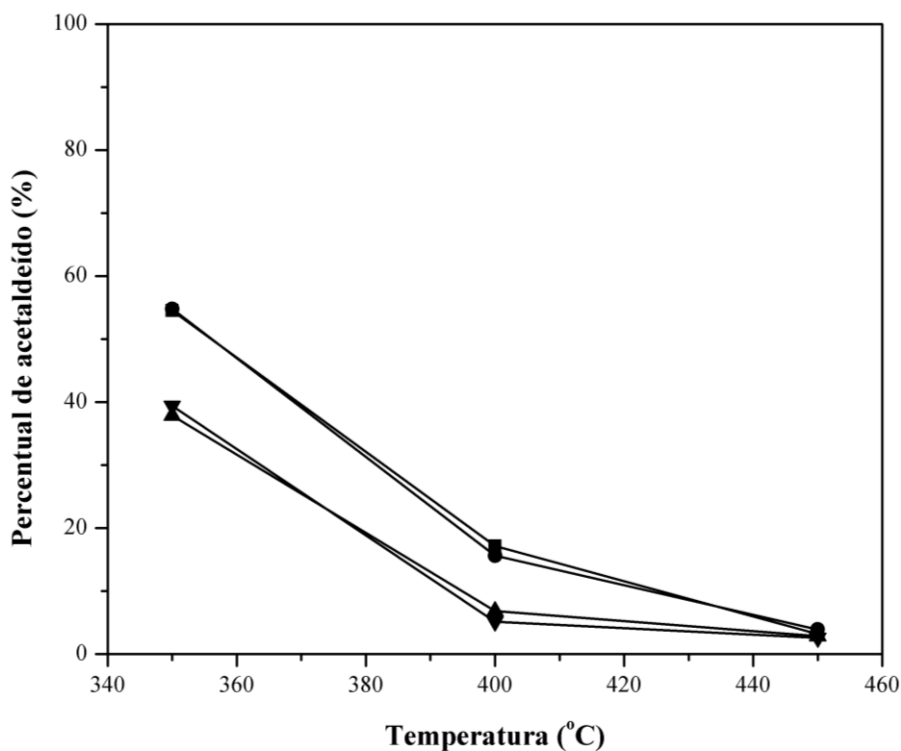


Figura 36 - Percentual molar de acetaldeído em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C-450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

A análise da Figura 37, que registra o percentual molar de metano em função da temperatura, mostra sua maior produção na temperatura de 350 °C. Este resultado indica que já nesta faixa de temperatura deve estar ocorrendo a decomposição do acetaldeído, conforme apresentado na Equação (7).

As Figuras 36 e 37, analisadas de forma conjunta, mostram que a presença de ferro na estrutura da hidroxiapatita alterou a quantidade produzida de acetaldeído e metano, indicando que o aumento do teor de ferro leva à diminuição da formação destes produtos. Este resultado é coerente com o aumento do número de sítios ácidos promovidos pela inserção de íons Fe⁺³. A análise da seletividade usando valores de isoconversão exige comparação de dados na faixa de 400 °C para nHap e 1% Fe-Hap, e

350 °C para os catalisadores 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap. Esta comparação deve considerar que, independentemente do número de sítios ácidos/básicos, a reação de desidratação (reação endotérmica) é favorecida termodinamicamente a 400 °C, assim como o consumo de CH₄ pela reação de reforma. Desta forma, considera-se a análise de seletividade, mostrando a influência do teor de ferro na formação de sítios ácidos a partir da análise das Figuras 36 e 37.

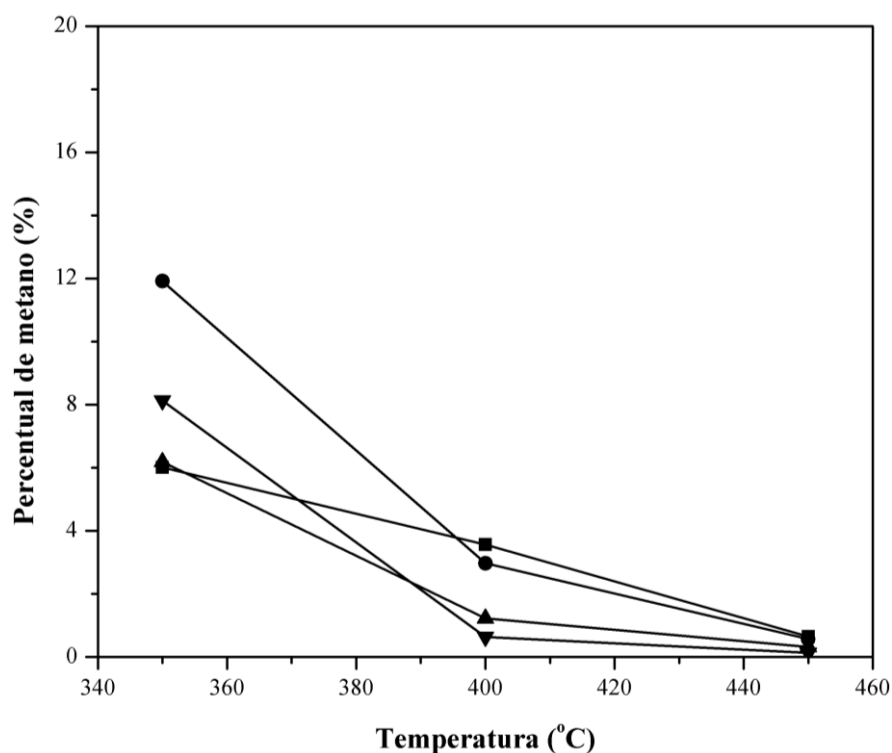


Figura 37 - Percentual molar de metano em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C- 450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

As Figuras 38 e 39 mostram os percentuais molares de formação de etileno e éter etílico em função da temperatura de reação, sendo produtos provenientes da reação desidratação do etanol (Equação 2, 3 e 4). Os resultados estão de acordo com as propriedades físico-químicas dos diferentes catalisadores e mostram maior produção de etileno com o aumento de teor de ferro incorporado à hidroxiapatita. Da mesma forma, observa-se maior produção de éter etílico em temperaturas mais baixas. A formação de éter etílico em temperaturas mais baixas é um resultado coerente com os resultados reportados na literatura (ZHANG e YU, 2013; SUN e WANG, 2014; CHRISTIANSEN *et al.*, 2013).

A maior produção de etileno em todos catalisadores avaliados é também justificada pelo caráter predominantemente ácido da hidroxiapatita não estequiométrica e de todos os catalisadores com ferro incorporado. Observa-se claramente o efeito da temperatura sobre a seletividade a etileno nas temperaturas de 400 °C e 450 °C.

Os mecanismos de formação do etileno, apresentados na revisão bibliográfica, mostram que a sua formação pode ocorrer via reação de desidratação do etanol e desidratação do éter etílico, conforme as Equações 2 e 4. Estas duas rotas são catalisadas por sítios ácidos. Resultados de DRIFTS mostraram formação de espécies etóxi e acetato, enquanto os resultados de TPD-NH₃ mostraram a formação de sítios ácidos na faixa de 25-450 °C, via incorporação de íons Fe⁺³ na estrutura da hidroxiapatita.

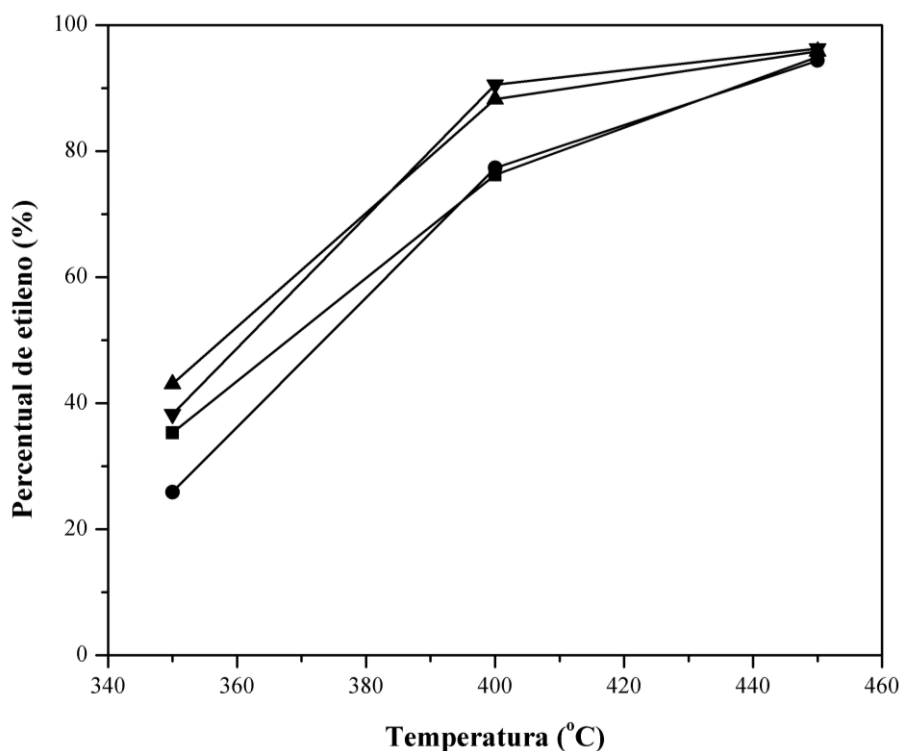


Figura 38 - Percentual molar de etileno em função da temperatura de reação. (■) nHap.; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C- 450°C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

A Figura 40 mostra a variação do percentual molar de etano em função da temperatura. Observa-se que sua formação ocorre preferencialmente na temperatura de 350 °C. Este estudo sugere que o etano é proveniente da redução do etileno com hidrogênio produzido na reação de desidrogenação do acetaldeído.

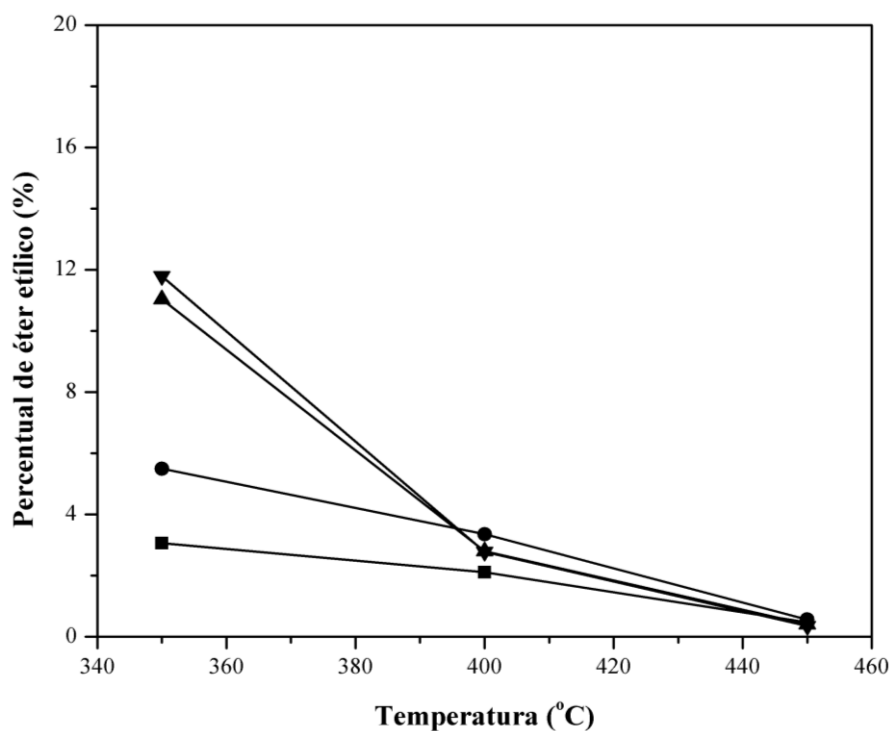


Figura 39 - Percentual molar de éter etílico em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C-450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

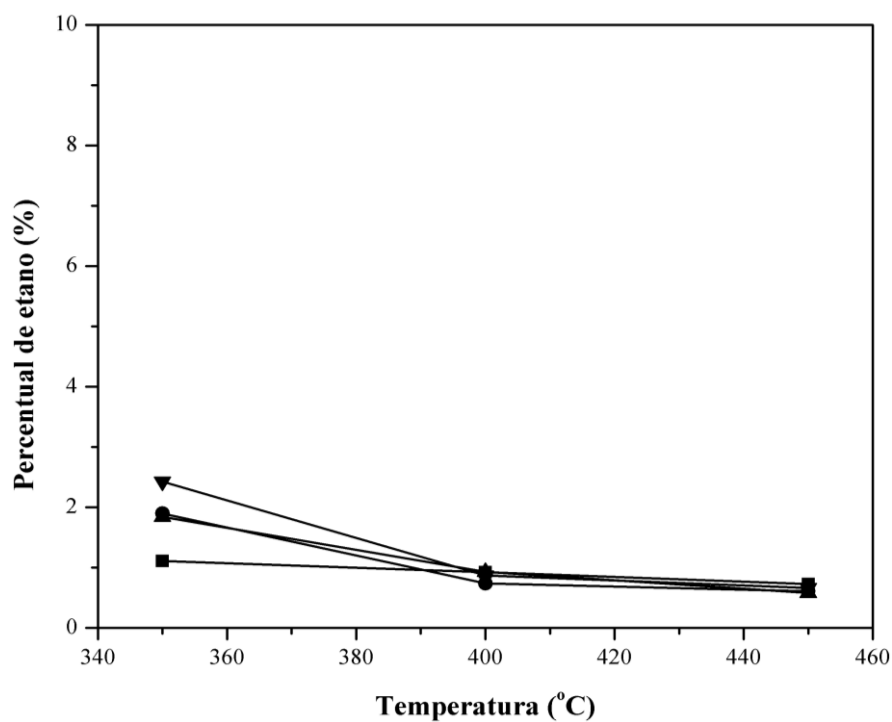


Figura 40 - Percentual molar de etano em função da temperatura de reação. (■) nHap; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: T: 350 °C- 450 °C; P = 1 atm; GHSV: 24.000 m g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

As Figuras 41 a 44 apresentam a distribuição de produtos para cada catalisador separadamente. Estas figuras mostram claramente a maior produção de acetaldeído e metano para os catalisadores nHap e 1% Fe-Hap e maior produção de etileno nos catalisadores 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap.

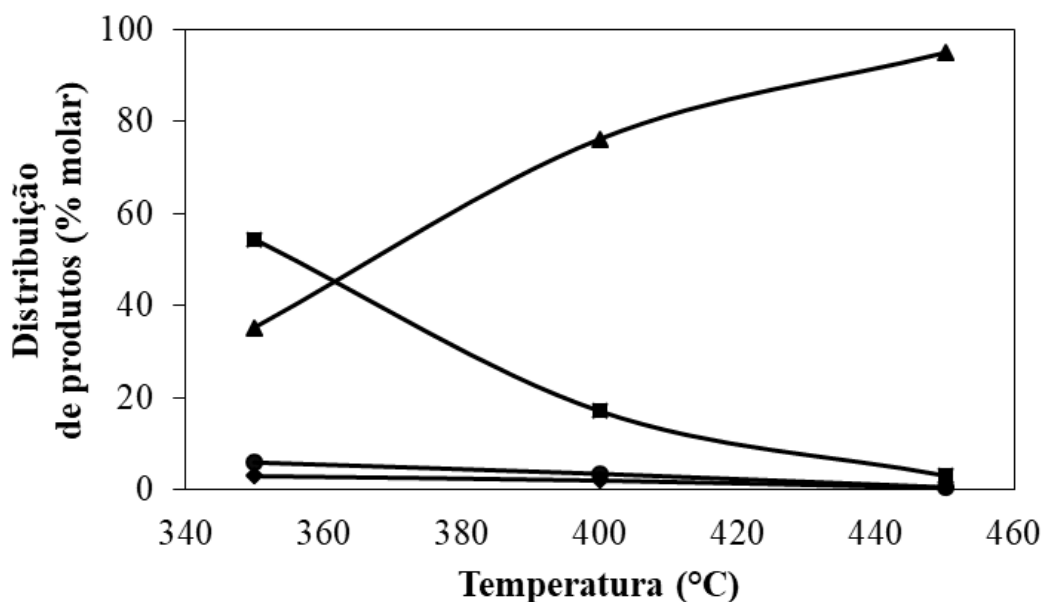


Figura 41 - Distribuição de produtos da nHap em função da temperatura (•) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.

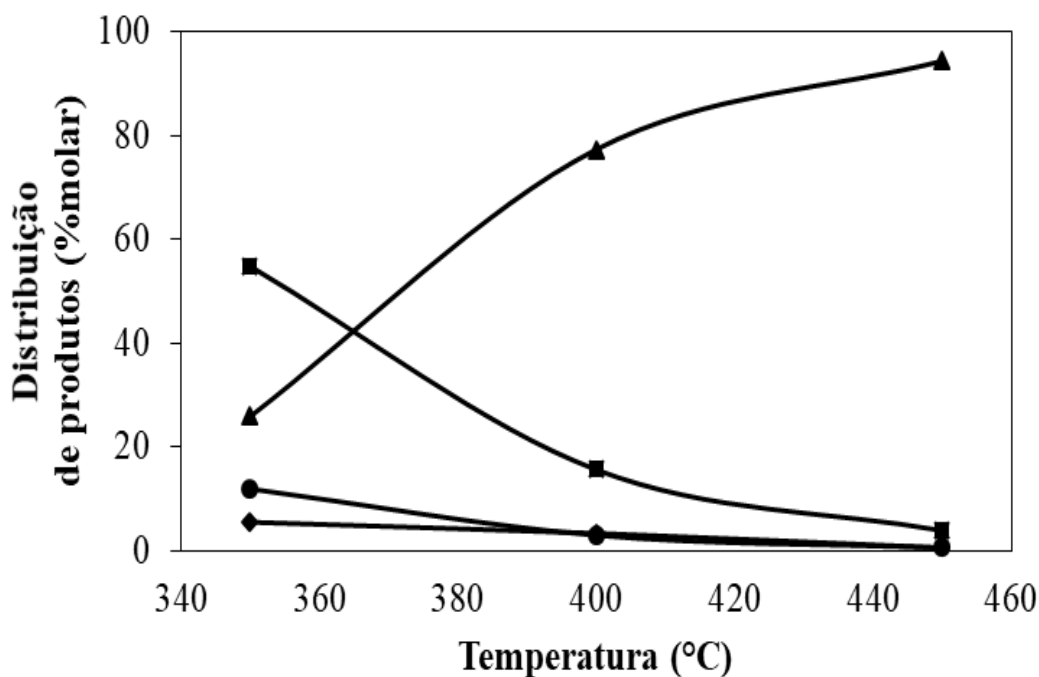


Figura 42 - Distribuição de produtos da 1% Fe-Hap em função da temperatura (•) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.

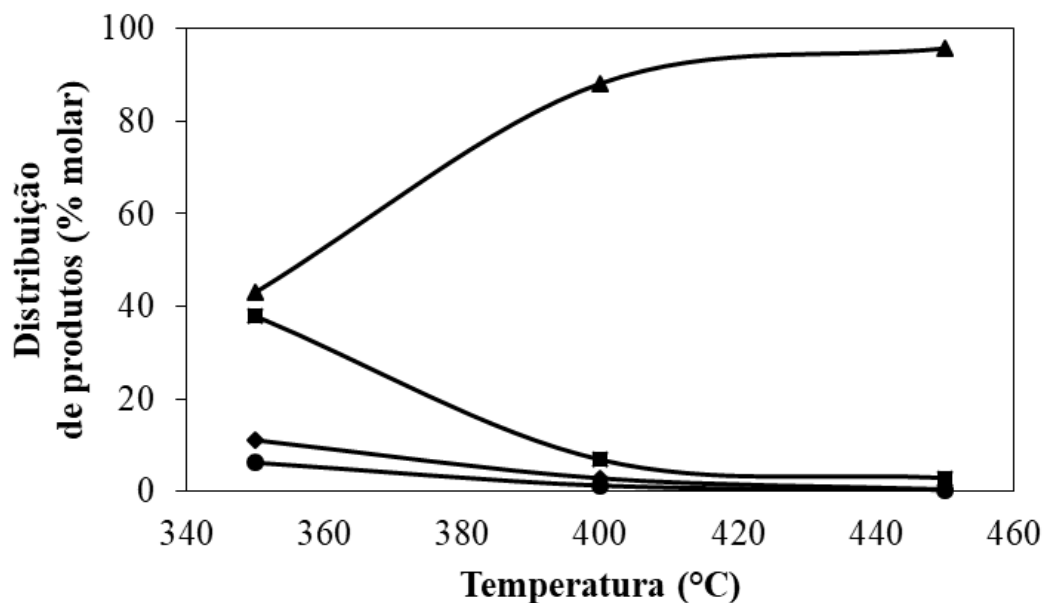


Figura 43 - Distribuição de produtos da 5% Fe-Hap em função da temperatura (●) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.

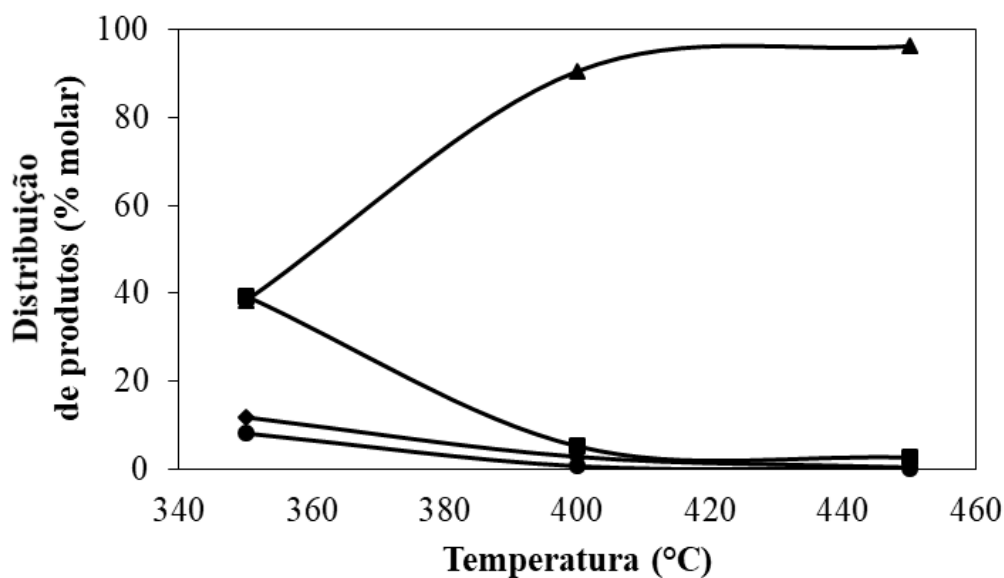


Figura 44 - Distribuição de produtos da 10% Fe-Hap em função da temperatura (●) Metano; (■) Acetaldeído; (▲) Etileno; (◆) Éter etílico.

A Figura 45 apresenta a distribuição de produtos a 400 °C para todos os catalisadores. Esta figura sumariza claramente o comportamento discutido sobre a maior formação de acetaldeído para os catalisadores nHap e 1% Fe-Hap e maior formação de etileno para os catalisadores 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap, com a formação de metano acompanhando o comportamento de formação de acetaldeído.

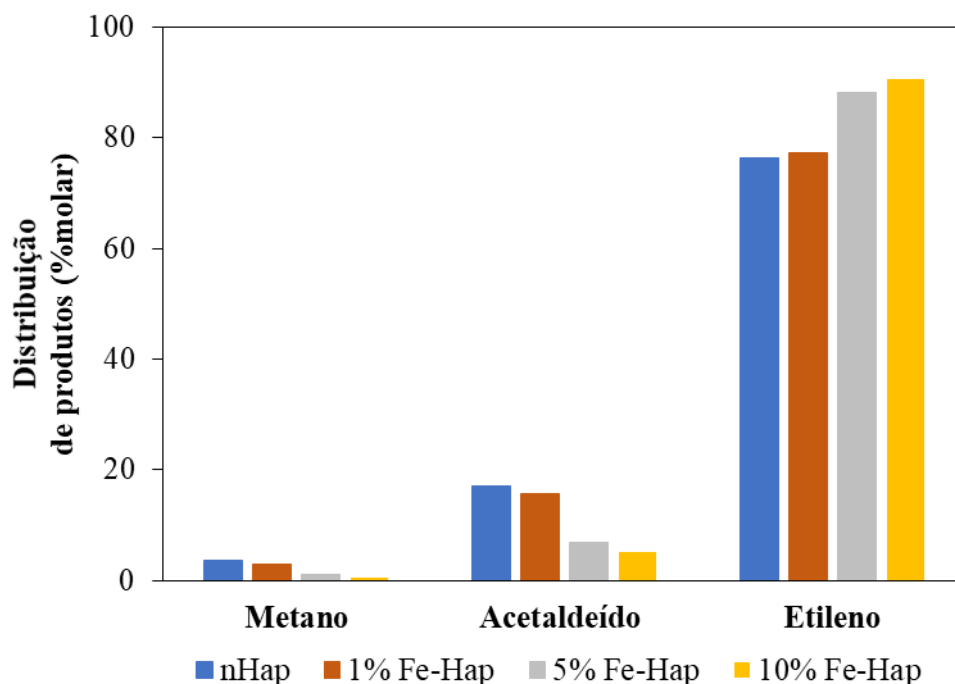


Figura 45 - Histograma da distribuição dos produtos majoritários a 400 °C para todos os catalisadores.

5.3.2. Teste de estabilidade

A estabilidade dos catalisadores, propriedade relevante para aplicação destes materiais em processos industriais, foi avaliada para todos os catalisadores. A Figura 46 mostra os resultados obtidos do teste de estabilidade à 350 °C, durante 24 horas. Observa-se que nesta temperatura todos os catalisadores conservaram a atividade inicial com conversões em torno de 12 e 14% para os catalisadores 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap. No entanto, testes posteriores mostraram uma perda de atividade para os catalisadores 5% Fe-Hap e 10% Fe-Hap nas temperaturas de 400 °C e 450 °C (não mostrado).

Neste sentido, novos testes foram realizados em uma unidade equipada com espectrômetro de massa (MS) do tipo quadrupolo (Balzers 422) para avaliar a influência da adição de água na corrente de alimentação na inibição do fenômeno de desativação. Resultados apresentados na Figura 47 mostram o comportamento de desativação do catalisador 10% Fe-Hap, durante um teste de 6 horas à 400 °C, usando diferentes proporções molares de água e etanol (etanol puro, 1:1 e 3:1).

O sinal de etanol ($m/e = 31$) foi acompanhado, observando que a presença de água na proporção 3:1 reduziu a desativação do catalisador 10% Fe-Hap. Nestas condições, o sinal de etanol permaneceu constante e estável durante todo o período do teste catalítico.

Este resultado já observado em diferentes catalisadores adequados à reação de desidratação do etanol pode estar relacionado com a inibição das reações de reforma do etanol (Equação 6) e de Boudouart (Equação 10), reduzindo a deposição de carbono na superfície da hidroxiapatita. Porém, tal comportamento pode ser devido à regeneração das hidroxilas de superfície (ácido de Brønsted) do catalisador.

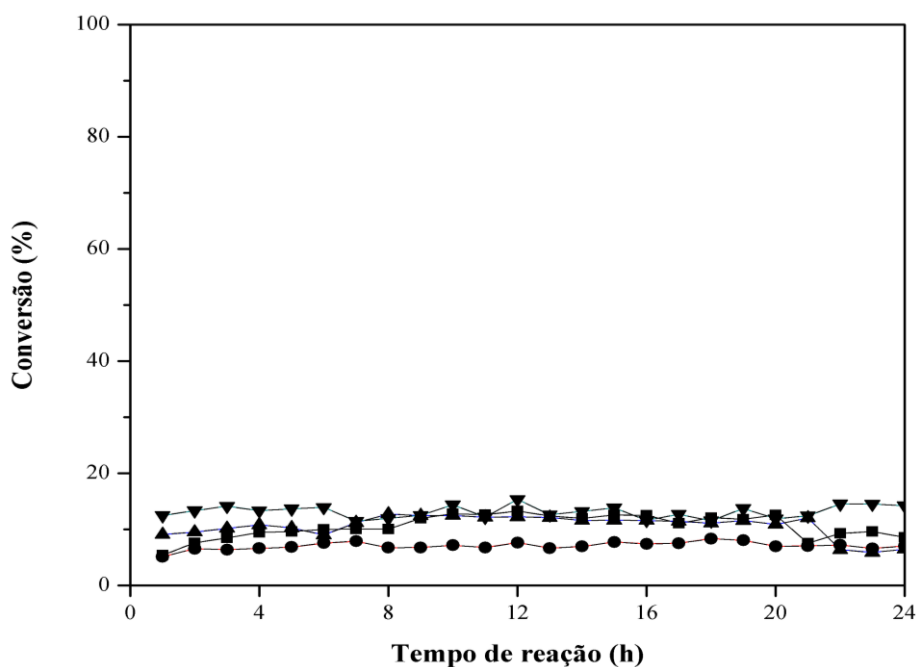


Figura 46 - Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) Hap calc.; (●) 1% Fe-Hap; (▲) 5% Fe-Hap; (▼) 10% Fe-Hap. Condições reacionais: P = 1 atm; T = 350°C; GHSV = 24,000 ml g⁻¹ h⁻¹ (5% Et/He).

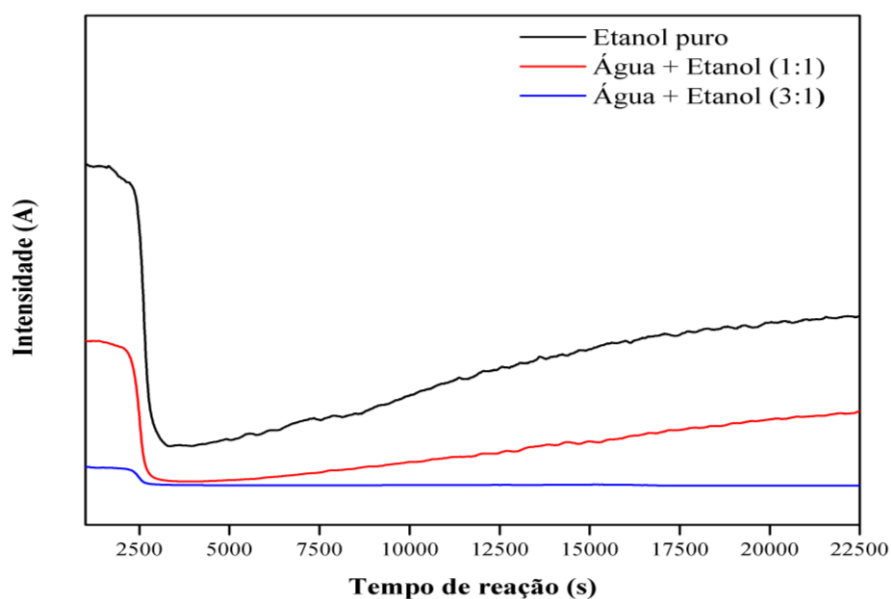


Figura 47 - Perfil de TPSR de conversão de etanol em função do tempo.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo do efeito da substituição de ferro na estrutura da hidroxiapatita sobre a conversão catalítica de etanol a produtos de maior valor agregado. O objetivo foi elucidar algumas lacunas sobre modificações realizadas nas propriedades da Hap que interferem no seu desempenho em reações de desidratação e desidrogenação do etanol. Durante o estudo desenvolvido, todos os resultados de caracterização e de avaliação catalítica foram avaliados de forma conjunta e integrada, possibilitando um entendimento mais completo sobre o efeito da substituição de ferro na estrutura da hidroxiapatita e o comportamento de catalisadores Fe-Hap na conversão de etanol.

Os catalisadores Fe-Hap foram sintetizados efetivamente pelo método da troca iônica, incorporando os íons Fe^{+3} por meio de substituição iônica e/ou preenchimento de vacâncias na estrutura da hidroxiapatita. Os resultados de caracterização das propriedades físico-químicas dos catalisadores foram importantes para comprovar a incorporação dos íons Fe^{+3} na estrutura da hidroxiapatita, sem formação de uma nova fase segregada de óxido de ferro. A utilização do método de Rietveld permitiu uma análise mais refinada da substituição dos íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} , permitindo o cálculo dos parâmetros de rede e do fator de ocupação.

Mudanças na propriedade ácida da Hap devido a inserção de íons Fe^{+3} foram essenciais para modificação na reatividade de superfície dos catalisadores. Essa influência foi observada no TPSR, DRIFTS e testes catalíticos, no qual os catalisadores com maiores teores de ferro foram mais ativos e seletivos a etileno e éter etílico, comprovando assim o favorecimento da reação de desidratação do etanol. A partir da análise de DRIFTS, pode-se compreender os mecanismos reacionais de desidratação e desidrogenação do etanol, observando importantes intermediários de reação (espécies etóxi e acetato) e hidroxilas de superfície responsáveis pela produção de etileno, éter etílico e acetaldeído, produtos majoritários da reação.

A partir da interpretação dos dados obtidos e de relatos na literatura, a composição nominal dos catalisadores estudados pode ser expressa por $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_x^{+3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$, ou $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_x^{+3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mostrando que a substituição dos íons Ca^{+2} por íons Fe^{+3} promove excesso de carga que é compensado por modificações na composição da Hap.

Desta forma, a interpretação integrada dos dados de caracterização e dos testes catalíticos permitiram um entendimento mais aprofundado do efeito do ferro na estrutura

da Hap, nas propriedades físico-químicas e na atuação de hidroxiapatita modificadas na reação de conversão do etanol.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a identificação da natureza dos sítios ácidos dos catalisadores estudados por DRIFTS de piridina adsorvida, bem como a identificação da natureza e quantificação dos sítios básicos através da técnica de termodesorção de CO₂, pois os sítios básicos também desempenham um papel importante na reação de conversão do etanol. Um entendimento mais aprofundado do papel dos sítios ácidos e básicos elucidará as prováveis rotas reacionais da reação. Além disso, sugere-se uma investigação mais explanada das espécies químicas presentes na Hap através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), e a localização e estado de oxidação do ferro a partir da técnica de espectroscopia de Mössbauer, sendo reforçado pelo método de refinamento de Rietveld. Sugere-se também uma avaliação de uma possível redutibilidade em catalisadores com maiores teores de íons Fe⁺³ por meio da técnica de redução a temperatura programada (TPR). Outros métodos de síntese também podem ser explorados para compreender modificações nas propriedades físico-químicas e na reatividade de superfície, como foi observado no presente estudo ao ser comparado o método de precipitação direta com o método de troca iônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio>>

ANP, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>> Acesso em: 01/04/2019.

BECERRA, J.; QUIROGA, E.; TELLO, E.; FIGUEREDO, M.; COBO, M. **Kinetic modeling of polymer-grade ethylene production by diluted ethanol dehydration over H-ZSM-5 for industrial design.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 6, n. September, p. 6165–6174, 2018.

BESTE, A.; OVERBURY, S. H. **Pathways for Ethanol Dehydrogenation and Dehydration Catalyzed by Ceria (111) and (100) Surfaces.** *The Journal of Physical Chemistry*. v. 2, p. 2447-2455, 2015.

CAMARGO, C. L. M.; RESENDE, N. S.; OLIVEIRA, A. G.; SALIM, V. M. M.; TAVARES, F. W. **Investigation of Adsorption-Enhanced Reaction Process of Mercury Removal from Simulated Natural Gas by Mathematical Modeling.** *Fuel*, v. 129, p. 129–137, 2014.

CAMARGO, C. L. M. **Estudo em Múltiplas Escalas da Sorção de Mercúrio Elementar Gasoso em Adsorventes com Base em Hidroxiapatita.** 2017. 140p. Tese de Doutorado – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

CAMARGO, C. L. M.; RESENDE, N. S.; PEREZ, C. A. C.; ABREU, C. R. A.; SALIM, V. M. M.; TAVARES, F. W. **Fluid Phase Equilibria Molecular dynamics simulation and experimental validation by X-ray data of hydroxyapatite crystalline structures.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 470, p. 60–67, 2018.

CAMPISI, S.; GALLONI, M. G.; BOSSOLA, F.; GERVASINI A. **Comparative performance of copper and iron functionalized hydroxyapatite catalysts in NH₃ - SCR.** *Catalysis Communications*, v. 123, n. February, p. 79–85, 2019.

CARLINI, C.; MARCHIONNA, M.; NOVIELLO, M.; GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G.; BASILE, F.; VACCARI, A. **Guerbet condensation of methanol with n -propanol to isobutyl alcohol over heterogeneous bifunctional catalysts based on Mg – Al mixed oxides partially substituted by different metal components.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 232, p. 13–20, 2005.

CARVALHO, D. L.; AVILLES, R. R.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G. **Mg and Al Mixed Oxides and the Synthesis of n -Butanol from Ethanol.** *Applied Catalysis A: General*, v. 415–416, p. 96–100, 2012.

CIMINO, S.; LISI, L.; ROMANUCCI, S. **Catalysts for conversion of ethanol to butanol : Effect of acid-base and redox properties.** *Catalysis Today*, v. 304, n. August 2017, p. 58–63, 2018.

CHAGAS, L. H.; MATHEUS, C. R. V.; ZONETTI, P. C., APPEL, L. G. **Butadiene from ethanol employing doped t -ZrO 2.** *Molecular Catalysis*, v. 458, n. August 2017, p. 272–279, 2018.

CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. **Catalytic Dehydration of Bioethanol to Ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts in Microchannel Reactors.** *Catalysis Today*, v. 125, p. 111–119, 2007.

CHRISTIANSEN, M. A.; MPOURMPAKIS, G.; VLACHOS, D. G. **Density Functional Theory-Computed Mechanisms of Ethylene and Diethyl Ether Formation from Ethanol on γ-Al₂O₃ (100).** *ASC Catalysis*. v. 3, p. 1965-1975, 2013.

COSIMO, J. I. DI; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. **Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides.** *Journal of Catalysis*, v. 510, p. 499–510, 1998.

COSIMO, J. I. DI; APESTEGUÍA, C. R.; GINÉS, M. J. L.; IGLESIA, E. **Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_yAlO_x catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 275, p. 261–275, 2000.

COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; *et.al.*, **“Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações”.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4, n.3, pp. 29-38, 2009.

CRUZ, C. C. R. **Síntese e modificações químicas e topológicas de fosfato de cálcio nanoestruturados.** 2016. 92 p. Dissertação (Mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia de Nanotecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

DEWILDE, J. F. *et al.* **Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ-Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition.** *ACS Catalysis*. v.3, p. 798-807, 2013.

DUARTE, C. G.; GAUDREAU, K.; GIBSON, R. B.; MALHEIROS, T. F. **Sustainability assessment of sugarcane-ethanol production in Brazil : A case study of a sugarcane mill in São Paulo state.** *Ecological Indicators*, v. 30, p. 119–129, 2013.

ELLIOT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates.** *Studies in inorganic chemistry*, v. 18, 1994.

FANG, W.; ZHANG, Q.; CHEN, J.; DENG, W.; WANG, Y. **Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols.** *Chemcomm*, v. 46, p. 1547–1549, 2010.

FARIA, R. M. B.; CÉSAR, D. V.; SALIM, V. M. M. **Surface reactivity of zinc-modified hydroxyapatite.** *Catalysis Today*, v. 135, p. 168–173, 2008.

FIHRI, A.; LEN C.; VARMA R. S.; SOLHY A. **Hydroxyapatite : A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 347, p. 48–76, 2017.

GABRIËLS, D.; HERNÁNDEZ, W. Y.; SELS, B.; VOORT, P. V. D.; VERBERCKMOES, A. **Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization.** *Catalysis Science & Technology*, p. 3876–3902, 2015.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. **Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries.** *J. Braz. Chem. Soc.* v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.

GAO, Z., HE, M. Y.; DAI, Y. Y. **Zeolite Catalysis and Separation Technology.** *China Petrochemical*, 1999.

GARBARINO, G.; RIANI, P.; GARCÍA, M. V.; FINOCCHIO, E.; ESCRIBANO, V. S.; BUSCA, G. **A Study of Ethanol Dehydrogenation to Acetaldehyde over Copper/Zinc Aluminate Catalysts.** *Catalysis Today*, 2019.

GÓMEZ-MORALES, J.; IAFISCO, M.; DELGADO-LÓPEZ, J. M. **Progression the preparation of nanocrystal line apatites and surface characterization: Overview of fundamental and applied aspect.** *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 59, pp. 1–46, 2013.

HANSPAL, S.; YOUNG, Z.; SHOU, H.; DAVIS, R. **Multiproduct Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis of the Ethanol Coupling Reaction over Hydroxyapatite and Magnesia.** *ACS Catalysis*, v. 5, p. 1737-1746, 2015.

HANSPAL, S.; YOUNG, Z. D.; PRILLAMAN, J. T.; DAVIS, R. J. **Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 352, p. 182–190, 2017.

HANUKOVICH, S.; DANG, A.; CHRISTOPHER, P. **Influence of Metal Oxide Support Acid Sites on Cu-Catalyzed Nonoxidative Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde.** *ACS Catalysis*, v. 9, p. 3537–3550, 2019.

HAO, T. **Dehydration of Dilute Aqueous Solution of Ethanol into Ethylene over ZSM-5 Zeolite Catalysts.** *Petrochem. Technol.*, p. 92–93, 1985.

HILL, I. M.; HANSPAL, S.; YOUNG, Z. D.; DAVIS, R. J. **DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 119, p. 9186-9197, 2015.

HO, C. R.; SHYLES, S.; BELL, A. T. **Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite.** *ACS Catalysis*, p. 939-948, 2016.

JIANG, M.; TERRA, J.; ROSSI, A. M.; MORALES, M. A.; SAI TOVITCH, E. M. B.; ELLIS, D. E. **Fe⁺²/Fe⁺³ Substitution in Hydroxyapatite: Theory and Experiment.** *Physical Review B*, v. 66, 224107, 2002.

M. KHACHANI, M. KACIMI, A. ENSUQUE, J.-Y. PIQUEMAL, C. CONNAN, F. BOZON-VERDURAZ, M. ZIYAD. *Applied Catalysis*, A 388 (2010) 113–123.

KNOZINGER, H.; BUHL, H.; RESS, E. **The Dehydration of Alcohols over Alumina VII. The Dependence of Reaction Direction on the Substrate Structure.** *Journal of Catalysis*. v. 128, p. 121–128, 1968.

KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. **Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols.** *ACS Catalysis*, p. 1588-1600, 2013.

LE VAN MAO, R.; DAO, L. H.; **Ethylene Light Olefins from Ethanol.** *United States Patent*, 1987.

LE VAN MAO, R.; NGUYEN, T. M.; MCLAUGHLIN, G. P. **The Bioethanol-to-Ethylene (B.E.T.E.) Process.** *Applied Catalysis*, v. 48, p. 265–277, 1989.

LI, Y.; ZHANG, Z.; JIA, P.; DONG, D.; WANG, Y.; SONG, H.; XIANG, J.; LIU, Q.; HU, X. **Ethanol Steam Reforming over Cobalt Catalysts: Effect of a Range of Additives on the Catalytic Behaviors.** *Journal of the Energy Institute*, v. 93, n. 1, p. 165–184, 2020.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS V.; NORONHA, F. B. **Ethanol decomposition and Steam Reforming of Ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ Catalyst: Reaction Mechanism and Deactivation.** *Appl. Catal. A*, p. 95-113, 2009

LIMA, A. M.; ASSIS, A. J.; HORI, C. E.; REIS, M. H. E.; MACHADO, A. E. H. **Thermodynamic Analysis of Ethanol Dehydration to Ethylene through Equilibrium Constant Method Using Classic Thermodynamics and Quantum Chemistry.** *Int. Review of Chem. Eng.*, v.4, n. 5, 2012.

LU, Z.; GAO, D.; YIN, H.; WANG, A.; LIU, S. **Methanol dehydrogenation to methyl formate catalyzed by SiO₂, hydroxyapatite, and MgO-supported copper catalysts and reaction kinetics.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.

MAS, V.; KIPREOS, S. A.; AMADEO, N.; LABORDE, M. **Thermodynamic Analysis of Ethanol/Water System with the Stoichiometric Method.** *Int. J. Hydrogen Energy*, p. 21-28, 2006.

MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. **The Influence of the Nature of the Metal on the Performance of Cerium Oxide Supported Catalysts in the Partial Oxidation of Ethanol.** *Journal of Power Sources*, v. 152, p. 50–59, 2005.

MELO, M. C. R. **Políticas públicas brasileiras de biocombustíveis: estudo comparativo entre os programas de incentivos à produção, com ênfase em etanol e biodiesel.** 2018. 83 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MITSUDOME, T.; MIKAMI, Y.; FUNAI, H.; MIZUGAKI, T.; JITSUKAWA, K.; KANEDA, K. **Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable**

Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst. *Angew Chem.* p. 138–141, 2008.

MOHAMED, K. R.; BEHEREI, H. H.; EL BASSYOUNI, G. T. **Fabrication and mechanical evaluation of hydroxyapatite/oxide nano-composite materials.** *Materials Science and Engineering C*, v. 33, pp. 4126–4132, 2013.

MOHSENZADEH, A.; ZAMANI, A.; TAHERZADEH, M. J. **Bioethylene Production from Ethanol : A Review and Techno-economical Evaluation.** *ChemBioEng.* n. 2, p. 75–91, 2017.

NDOU, A. S.; PLINT, N.; COVILLE, N. J. **Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p. 337-345, 2003.

NDOU, A. S.; COVILLE, N. J. **Self-condensation of propanol over solid-base catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 275, p. 103–110, 2004.

NOLLER, H.; THOMKE, K. **Transition States of Catalytic Dehydration and Dehydrogenation of Alcohols.** *Journal of Molecular Catalysis.* v. 6, p. 375-392, 1979.

OB-EYE, J.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. **Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metal Supported on Carbon Catalysts.** *Catalysts.* January, 2019.

OGO, S.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K. **Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 402, p. 188–195, 2011.

OGO, S.; ONDA, A.; IWASA, Y.; HARA, K.; FUKUOKA, A.; YANAGISAWA, K. **1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr / P ratios.** *Journal of Catalysis*, v. 296, p. 24–30, 2012.

ONU, 2019. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/07/1680101>> Acesso em: 06/02/2020.

OPRE, Z.; GRUNWALDT, J. D.; MACIEJEWSKI, M.; FERRI, D.; MALLAT, T.; BAIKER, A. **Promoted Ru – Hydroxyapatite: Designed Structure for the Fast and Highly Selective Oxidation of Alcohols with Oxygen.** *Journal of Catalysis*, v. 230, p. 406–419, 2005.

OPRE, Z.; FERRI, D.; MALLAT, F. K.; BAIKER, A. **Insight into the Nature of Active Redox Sites in Ru-Containing Hydroxyapatite by DRIFT Spectroscopy.** *Journal of Catalysis*, v. 251, p. 48–58, 2007.

OSMAN, M. B.; KRAFFT, J.; THOMAS, C.; YOSHIOKA, T.; KUBO, J.; COSTENTIN, G. **Importance of the Nature of the Active Acid / Base Pairs of Hydroxyapatite Involved in the Catalytic Transformation of Ethanol to n -Butanol Revealed by Operando DRIFTS.** *ChemCatChem*, v.11, p. 1765–1778, 2019.

PACHECO, H. P.; SOUZA, E. F.; LANDI, S. M.; DAVID, M. V.; PRILLAMAN, J. T.; DAVIS, R. J.; TONIOLO, F. S. **Ru Promoted MgO and Al - Modified MgO for Ethanol Upgrading.** *Topics in Catalysis*, p. 15–21, 2019.

PADAYACHEE, D.; DASIREDDY, V. D. B. C.; SINGH, S.; FRIEDRICH, H. B.; BHARUTH-RAM, K.; GOVENDER, A. **An Investigation of Iron Modified Hydroxyapatites Used in The Activation of n-Octane.** *Molecular Catalysis*, v. 438, p. 256–266, 2017.

PAN, L. R.; LI, H. X. **Research and Production of New Catalyst for Ethanol Dehydration to Produce Ethylene** *Petrochem. Technol.*, 1985.

PAN, L. R.; LI, H. X. NKC-03. **A Catalyst for Ethanol Dehydration to Ethylene.** *Petrochem. Technol.*, 1987

PEREIRA, V. G. F. **Conversão de etanol a produtos de maior valor agregado sobre óxidos de nióbio de zircônio modificados.** 2018. 83p. Dissertação (Mestrado) - UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

POSADA, J; PATEL, A.; ROES, A.; BLOK, K.; FAAIJ, A.; PATEL, M. **Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries : Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products.** *Bioresource Technology*, v. 135, p. 490–499, 2013.

REIS, P. C. **Estudo da remoção e fixação de mercúrio usando hidroxiapatita modificadas como adsorventes específicos.** 2008. 138p. Tese de Doutorado - UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2017. Disponível em:<
<https://afdc.energy.gov/data/>>

RESENDE, N. S.; NELE, M.; SALIM, V. M. M. **Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite.** *Thermochimica Acta*, v. 451, p. 16–21, 2006.

RESENDE, N. S.; CAMARGO, C. L. M.; REIS, P. C.; PEREZ, C. A. C.; SALIM, V. M. M. **Mechanisms of Mercury Removal from Aqueous Solution by High-Fixation Hydroxyapatite Sorbents.** *J. Environ. Sci. Technol.* 16, p. 7221-7228, 2019.

REVISTA CIRCULAR TÉCNICA EMBRAPA, 2011.

RIITTONEN, T.; TOUKONIITTY, E.; MADNANI, D. K.; LEINO, A.; KORDAS, K.; SZABO, M.; SAPI, A.; ARVE, K.; WARNA, J.; MIKKOLA, J. **One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide-The effect of the active metal on the selectivity.** *Catalysis*, n. 13, p. 68–84, 2012.

RIITTONEN, T.; ETA, V.; HYVÄRINEN, S.; JÖNSSON, L.J.; MIKKOLA, J.P. **Advances in chemical engineering – chemical engineering for renewable conversion.** v. 42, 1ª ed., cap. 1. Burlington: Academic Press, Elsevier, 2013.

RIITTONEN, T.; ERANEN, K.; MAKI-ARVELA, P.; SHCHUKAREV, A.; RAUTIO, A.; KORDAS, K.; KUMAR, N.; SALMI, T.; MIKKOLA, J. **Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina.** *Renewable Energy*, v. 74, p. 369–378, 2015.

ROBLES-ÁGUILA, M. J.; REYES-AVENDAÑO, J. A.; MENDOZA, M. E. **Structural Analysis of Metal-Doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Calcium Hydroxyapatite Synthetized by a Sol-Gel Microwave-Assisted Method.** *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 12705–12709, 2017.

ROSALES-CALDERON, O.; ARANTES, V. **Biotechnology for Biofuels A review on commercial - scale high - value products that can be produced alongside cellulosic ethanol.** *BioMed Central*, 2019.

ROSSETTI, I; COMPAGNONI, M.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; DI MICHELE, A.; MILLLOT, Y.; DZWIGAJ, S. **Environmental Ethylene production via catalytic dehydration of diluted bioethanol : A step towards an integrated biorefinery.** *Applied Catalysis B* : v. 210, p. 407–420, 2017.

SILVESTER, L.; LAMONIER, J.; VANNIER, R.; LAMONIER, C.; CAPRON, M.; MAMEDE, A.; POURPOINT, F.; GERVASINI, A.; DUMEIGNIL, F. **Structural, Textural and Acid-Base Properties of Carbonates-Containing Hydroxyapatites.** *Journal of Material Chemistry*, p. 11073-11090, 2014

SILVESTER, L.; LAMONIER, J.; FAYE, J.; CAPRON, M.; VANNIER, R.; LAMONIER, C.; DUBOIS, J.; COUTURIER, J.; CALAIS, C.; DUMEIGNIL, F. **Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents.** *Catalysis Science & Technology*, p. 12–14, 2015.

SILVESTER, L.; LAMONIER, J.; LAMONIER, C.; CAPRON, M.; VANNIER, R.; MAMEDE, A.; DUMEIGNIL, F. **Guerbet reaction over strontium-substituted hydroxyapatite catalysts prepared at various (Ca + Sr)/ P ratios.** *ChemCatChem*, p. 2250–2261, 2017.

SHETSIRI, S.; THIVASASITH, A.; SAENLUANG, K.; WANNAPAKDEE, W.; SALAKHUM, S.; WETCHASAT, P.; NOKBIN, S.; LIMTRAFUL, J.; WATTANAKIT, C. **Sustainable production of ethylene from bioethanol over hierarchical ZSM-5 nanosheets.** *Sustainable Energy & Fuels*, v. 00, p. 1–12, 2018.

SHINOHARA, Y.; NAKAJIMA, T.; SUZUKI, S.; MISHIMA, S.; ISHIKAWA, H. **A Computational Chemical Investigation of the Dehydration and Dehydrogenation of Ethanol on Oxide Catalysts.** *Journal of Chemical Software*. v. 4, n. 3, p. 89, 1997.

SOUSA, Z. S. B.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C. A.; TEXEIRA, V. S. **Ethanol Conversion into Olefins and Aromatics over HZSM-5 Zeolite: Influence of Reaction Conditions and Surface Reaction Studies.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 266–274, 2016.

SUN, J.; WANG, Y. **Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals.** *ACS Catalysis*, v.4, p. 1078-1090, 2014.

TAYRABEKOVA, S.; MAKI-MARVELA, P.; PEURLA, M.; PATURI, P.; ERANEN, K.; ERGAZIEVA, G. E.; AHO, A.; MURZIN, D. Y., DOSSUMOV, K. **Catalytic Dehydrogenation of Ethanol into Acetaldehyde and Isobutanol Using Mono- and Multicomponent Copper Catalysts.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 21, p. 194–209, 2018.

TSUCHIDA, T.; SAKUMA, S.; TAKEGUCHI, T.; UEDA, W. **Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 8634–8642, 2006.

TSUCHIDA, T.; KUBO, J.; YOSHIOKA, T.; SAKUMA, S.; TAKEGUCHI, T.; UEDA, W. **Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst.** *Journal of Catalysis*, v. 259, p. 183–189, 2008.

UEDA, W.; KUWABARA, T.; OHSHIDA, T.; MORIKAWA, Y. **A Low-pressure Guerbet reaction over magnesium oxide catalyst.** *J. Chem. Soc.*, n. 1558, p. 1558–1559, 1990.

UEDA, W.; OHSHIDA T.; KUWABARA, T.; MORIWAKA, Y. **Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols.** *Catalysis Letters*, v. 12, p. 97–104, 1992.

WANG, D. Y.; LI, J. L.; FAN, M. G. **Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieve and its Application to the Dehydration of Ethanol.** *Chin. J. Catal.*, 1992.

WANG, Q.; SHI, L.; LU, A. **Highly Selective Copper Catalyst Supported on Mesoporous Carbon for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde.** *ChemCatChem*, p. 2846–2852, 2015.

WILSON, R. M.; ELLIOTT, J. C.; DOWKER, S. E. P. **Formate Incorporation in the Structure of Ca-Deficient Apatite : Rietveld Structure Refinement.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, p. 132–140, 2003.

WILSON, R. M.; ELLIOTT, J. C.; DOWKER, S. E. P. **Rietveld Refinement of the Crystallographic Structure of Human Dental Enamel Apatites.** *American Mineralogist*, v. 84, p. 1406-1414, 1999.

WU, X.; FANG, G.; TONG, Y.; JIANG, D.; LIANG, Z.; LENG, W.; LIU, L.; TU, P.; WANG, H.; NI, J.; LI, X. **Catalytic upgrading of ethanol to n-butanol : progress in catalyst development.** *ChemSusChem*, v. 310014, p. 71–85, 2018.

XIAO, X.; YANG L.; ZHOU D.; ZHOU, J.; TIAN, Y.; SONG, C.; LIU, C. **Magnetic γ -Fe₂O₃/Fe-doped hydroxyapatite nanostructures as high-efficiency cadmium adsorbents.** *Colloids and Surfaces A*, v. 555, n. May, p. 548–557, 2018.

XU, J. **Development of High Selectivity Catalysts for Preparing Ethylene from Ethanol Dehydration.** *Chem. React. Eng. Technol.*, p. 64–67, 2011.

YANG, C.; MENG Z. **Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkali cation zeolites.** *Journal of Catalysis*, v. 142, p. 37-44, 1993.

YOUNG, Z. D.; DAVIS, R. J. **Hydrogen transfer reactions relevant to Guerbet coupling of alcohols over hydroxyapatite and magnesium oxide catalysts.** *Catalysis Science & Technology*, v. 8, p. 1722–1729, 2018.

YU, Y. X.; LIU, B. W. **Research and Production of NC1301 Type Catalyst for Ethanol Dehydration to Produce Ethylene.** *J. Chem. Ind. Eng.*, 1995.

ZACCHERIA, F.; SCOTTI, N.; RAVASIO, N. **The Role of Copper in the Upgrading of Bioalcohols.** *ChemCatChem*, p. 1526–1535, 2018.

ZHANG, M.; YU, Y. **Dehydration of ethanol to ethylene.** *I&E Research*, p. 9505-9514, 2013.

ZHOU, T.; SHI, X. X.; WU, L. N.; CUI, Q.; WANG, H. Y.; HU, Y.; HUANG, H. **Catalytic Properties of SAPO-11/HZSM-5 for Ethanol Dehydration to Ethylene.** *J. Chem. Eng. Chin.*, 2011.

Apêndice A – Constante de Antoine e temperatura do banho termostático.

Para a estimação da concentração de etanol na corrente, usou-se a equação de Antoine para calcular a temperatura do banho termostático.

$$\ln (p_v) = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{Equação A.1})$$

Onde p_v é a pressão de vapor do etanol em mmHg, T é a temperatura do sistema em K, e A, B e C são as constantes de Antoine de valores: 18,9119, 3803,98 K⁻¹ e -41,68 K, respectivamente. O percentual molar de etanol é dado por:

$$\% \text{ etanol} = \frac{p_v}{p_{atm}} * 100 \quad (\text{Equação A.2})$$

Onde p_{atm} é a pressão atmosférica em mmHg (760mmHg).

Diante disso, para obter uma corrente de 5% de etanol em pressão atmosférica, a temperatura do banho termostático deve ser 290,7 K (17,7°C).

Apêndice B – Quantificação da distribuição dos produtos e da conversão do etanol.

A área integrada obtida pelo cromatograma para determinado composto é diretamente proporcional ao seu número de moles. Diante disso, para um composto i , tem-se:

$$n_i \sim A_{c,i} = \frac{A_i}{\alpha_i} \quad (\text{Equação B.1})$$

Onde n_i é o número de mols do composto i , A_i a área obtida para i , α_i é o fator de resposta do composto i , e $A_{c,i}$ é a área corrigida para o composto i .

O cálculo da conversão de etanol é dada por:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_o - n_f}{n_o} * 100 \quad (\text{Equação B.2})$$

Onde n_o é o número de mols inicial de etanol (carga de reação) e n_f o número de mols final de etanol (saída do reator). Após simplificação, a Equação B.2 fica:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_o - A_f}{A_o} * 100 \quad (\text{Equação B.3})$$

A é a área obtida pelo detector de ionização de chama (FID) do cromatógrafo.

Para a determinação da distribuição dos produtos, o percentual molar de cada composto i foi determinado a partir da área obtida no cromatograma pelo FID em relação a todos os compostos j identificados na corrente de produtos, desconsiderando o etanol.

$$\%_i = \frac{\frac{A_i}{\alpha_i}}{\sum \frac{A_j}{\alpha_j}} * 100 \quad (\text{Equação B.4})$$

Apêndice C – Cromatograma dos padrões dos produtos

Produto	Tempo de retenção (min)
Metano	5,2
Etileno	9,2
Etano	11,5
Propileno	22,4
Propano	23,6
Butano	31,5
Isobutano	32,4
1-Buteno	32,7
Butadieno	33,3
Acetaldeído	29,6
Etanol	33,9
Éter etílico	39,5

Apêndice D – Avaliação preliminar da reatividade de diferentes materiais à base de hidroxiapatita

Um estudo preliminar de avaliação do desempenho catalítico de diferentes hidroxiapatitas, com e sem substituição iônica na matriz, foi realizado a partir da correlação entre as propriedades ácidas e reatividade de superfície. Neste sentido, foram escolhidas as amostras nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap, sintetizadas por CRUZ (2016). A correlação entre natureza das substituições metálicas e os dados obtidos na determinação das propriedades ácidas e reatividade de superfície foi usada para definir o íon substituinte a ser estudado na dissertação.

D.1. Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

Como ressaltado, anteriormente, a hidroxiapatita apresenta diferentes sítios que se diferenciam pela sua natureza (Lewis ou Brønsted), localização na estrutura e força ácida. A Figura 48 apresenta os perfis de termodessorção de amônia para das três amostras estudadas.

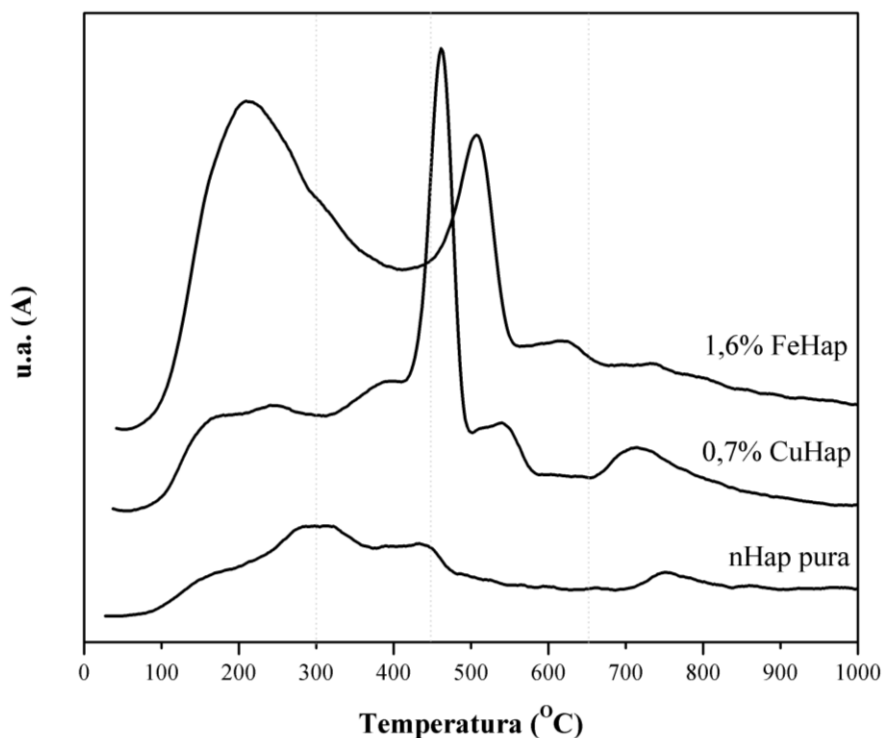


Figura 48 - Perfil de TPD-NH₃ para todas as amostras.

Estes resultados mostram que a nHap pura, uma hidroxiapatita não-estequiométrica, apresenta diversidade de sítios com dessorção de amônia em uma ampla faixa de temperatura. Uma primeira grande faixa de dessorção entre 100-500 °C, com três picos em diferentes temperaturas, e outra faixa de dessorção em torno de 700 °C.

Os resultados são semelhantes aos obtidos em RESENDE *et al.* (2006) onde foi identificado que em uma Hap estequiométrica os sítios ácidos fracos dessorvem em temperaturas abaixo de 300 °C, sítio moderadamente ácidos entre 300 °C e 450 °C, sítios ácidos fortes entre 450 °C e 650 °C e sítios ácidos muito fortes acima de 650 °C.

É importante destacar a expressiva alteração do perfil de termodessorção da amostra 0,7% CuHap, com um pico com alta intensidade referente a sítios ácidos fortes (450 °C- 650 °C). Importantes alterações também são observadas no perfil de termodessorção da amostra 1,6% FeHap, observando-se aumento da intensidade na região dos sítios ácidos fracos (abaixo de 300 °C) e na região de sítios ácidos fortes (450 °C- 650 °C).

A acidez total das amostras foi calculada a partir da amônia adsorvida e estão na Tabela 12.

Tabela 12 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH₃ das amostras.

Amostra	Acidez total (μmol/g)
nHap pura	106,7
0,7% CuHap	194,1
1,6% FeHap	331,4

O valor de acidez total torna evidente o efeito das substituições nas propriedades ácidas destes materiais. É importante destacar que as expressivas alterações são decorrentes de substituições catiônicas na faixa de 1%, mostrando a alta sensibilidade da Hap em relação as substituições iônicas.

Estes resultados estão de acordo com os relatados por OGO *et al.* (2012) e SILVESTER *et al.* (2017) que também observaram que a presença de íons metálicos na estrutura da Hap modificou a distribuição, força e natureza dos sítios ácidos.

D.2. Teste de reatividade usando reação modelo de decomposição catalítica de etanol com temperatura programada (TPSR de etanol)

Os testes de TPSR foram realizados para avaliação preliminar do efeito das substituições na reatividade de superfície das amostras estudadas, procurando identificar correlações entre reatividade e o perfil diferenciado de acidez provocado pelas substituições.

Os resultados obtidos das análises de TPSR (Figuras 49-51), usando a reação de decomposição do etanol, foram realizadas em três patamares de temperatura: 400 °C, 450 °C e 500 °C. Pode-se observar que nHap pura, 0,7% CuHap e 1,6% FeHap produzem essencialmente etileno, água, acetaldeído e hidrogênio a partir de 400 °C, não sendo observada pelo MS a produção de CO e CO₂ oriundo de reações de reforma a vapor e combustão total

Pelo perfil de TPSR da nHap pura (Figura 49), observou-se que o sinal de H₂ aumentou levemente a 400 °C e 450 °C, e depois diminuiu conforme a temperatura aumentou de 450 °C para 500 °C. O sinal de acetaldeído apresentou comportamento semelhante ao sinal de hidrogênio a partir de 450 °C. Os sinais de etileno e água aumentaram a partir de 400 °C, indicando que a reação de desidratação foi favorecida em função da temperatura.

Comparativamente ao perfil de TPSR de nHap pura, o perfil de 0,7% CuHap (Figura 50) mostra sinais semelhantes para etileno e água, porém sinal mais intenso para hidrogênio em função do aumento de temperatura. O sinal de acetaldeído da amostra 0,7% CuHap é modificado a partir de 450 °C, apresentando sinal praticamente constante com o aumento de temperatura. No perfil da 1,6% FeHap (Figura 51), observa-se formação de etileno e água a partir de 400 °C. O aumento dos sinais de etileno e água são observados com o aumento da temperatura. O aumento do sinal de hidrogênio de 400 °C até 500 °C foi substancial em comparação as amostras anteriores. Além disso, o sinal de acetaldeído apresentou poucas alterações com o aumento da temperatura. Desta forma, observou-se que as reações de desidratação e desidrogenação parecem ocorrer concomitantemente em função do aumento de temperatura.

A identificação da temperatura inicial de conversão do etanol mostra que as amostras 0,6% CuHap e 1,7% FeHap foram mais ativas, apresentando temperaturas iniciais de conversão de 360 °C e 280 °C, respectivamente, enquanto que na nHap pura foi 380 °C. A maior atividade catalítica das amostras com íons substituídos é igualmente

observada pela diminuição mais acentuada do sinal de etanol em função do aumento da temperatura. Além disso, observou-se que a alteração da temperatura influenciou na reatividade, pois o aumento da temperatura favoreceu a reação de desidratação (reação endotérmica) em detrimento da reação de desidrogenação, tornando a reação mais seletiva a etileno e água.

Os resultados de TPSR da nHap pura ($\text{Ca/P} = 1,51$) são condizentes com os relatados na literatura, pois hidroxiapatitas não estequiométricas ($\text{Ca/P} < 1,67$) apresentam caráter ácido dominante, favorecendo a reação de desidratação (CRUZ *et al.*, 2016; TSUCHIDA *et al.*, 2006 e 2008; SILVESTER *et al.*, 2014).

Observou-se que a presença de íons cobre e ferro na estrutura da hidroxiapatita favoreceu a reação de desidrogenação, sugerindo que o íon metálico foi responsável pela alteração da reatividade da Hap, aumentando a formação de hidrogênio. De acordo com trabalhos da literatura, a presença de metais de transição em catalisadores pode favorecer a desidrogenação do etanol, pois facilita a adsorção de hidrogênio da ligação $\text{C}\alpha\text{-H}$ ou interage com o oxigênio do grupo hidroxila do etanol para formação do grupo etóxi, sendo assim seletivo a acetaldeído (SHINOHARA *et al.*, 1997). Além disso, contribui para o tipo de acidez necessária para a reação de desidrogenação do etanol (ácido de Lewis) (WU *et al.*, 2018; HANUKOVICH *et al.*, 2019; ZACCHERIA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2015).

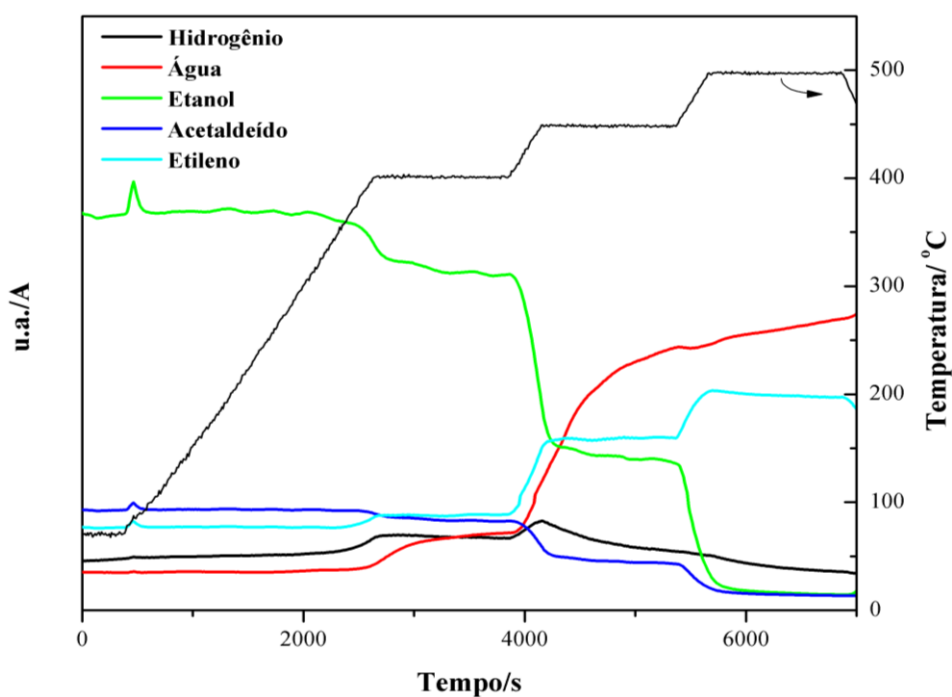


Figura 49 - Perfil de TPSR do etanol pela amostra nHap pura.

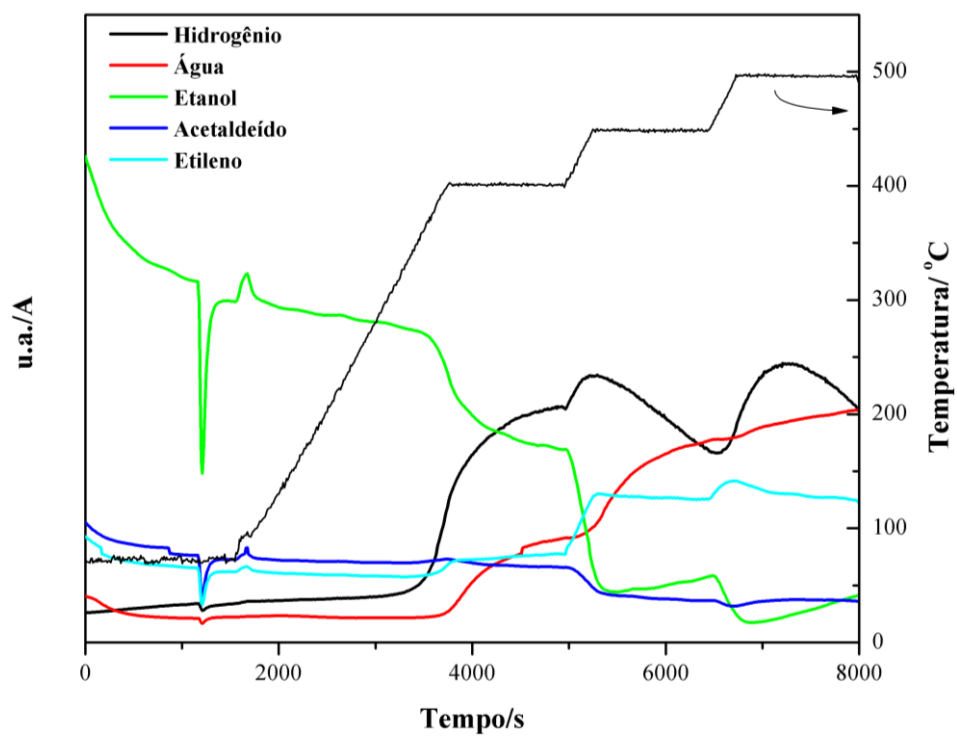


Figura 50 - Perfil de TPSR do etanol pela amostra 0,7% CuHap.

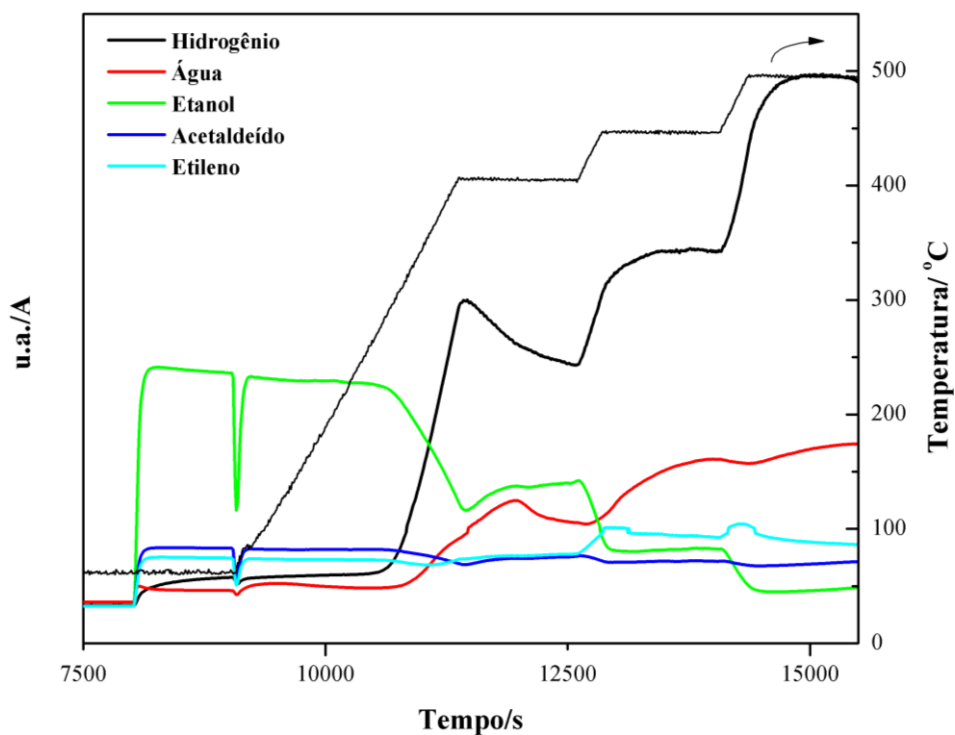


Figura 51 - Perfil de TPSR de etanol pela amostra 1,6% FeHap.

Apêndice E – Distribuição de poros dos catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap.

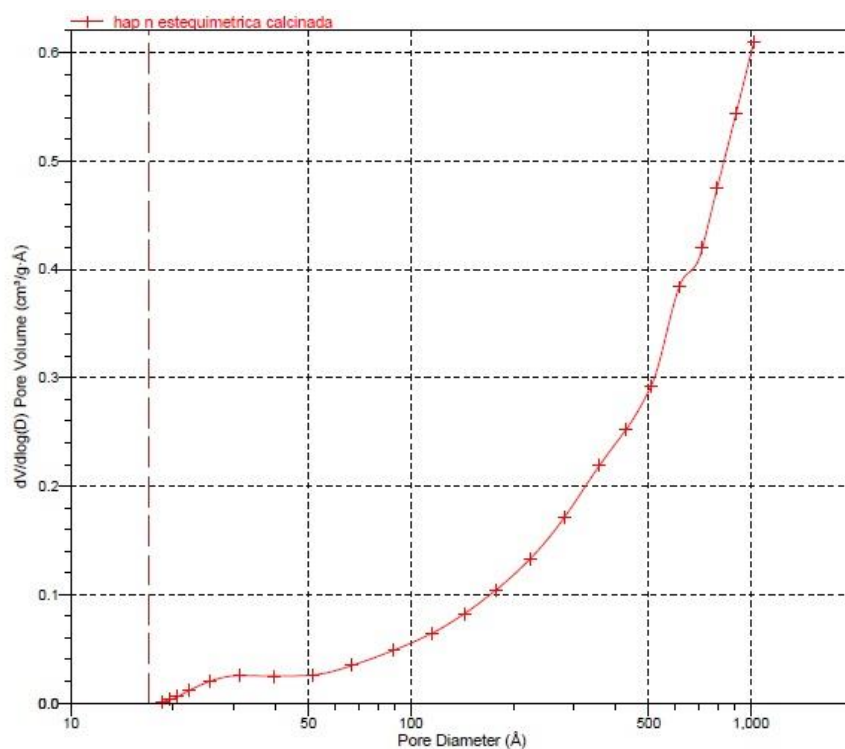


Figura 52 - Distribuição de poros da nHap

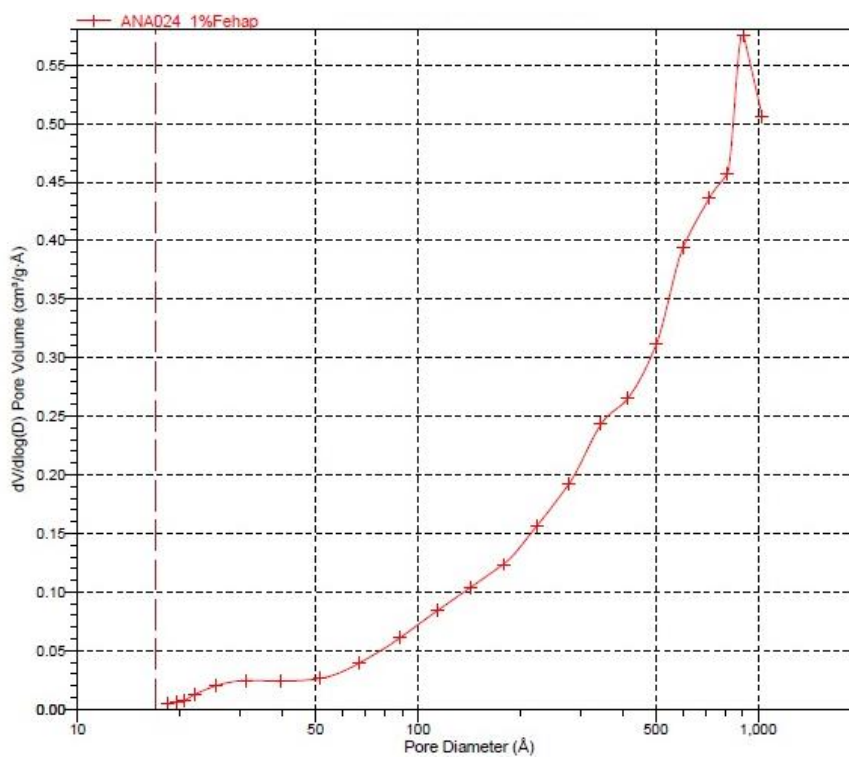


Figura 53 - Distribuição de poros da 1% Fe-Hap

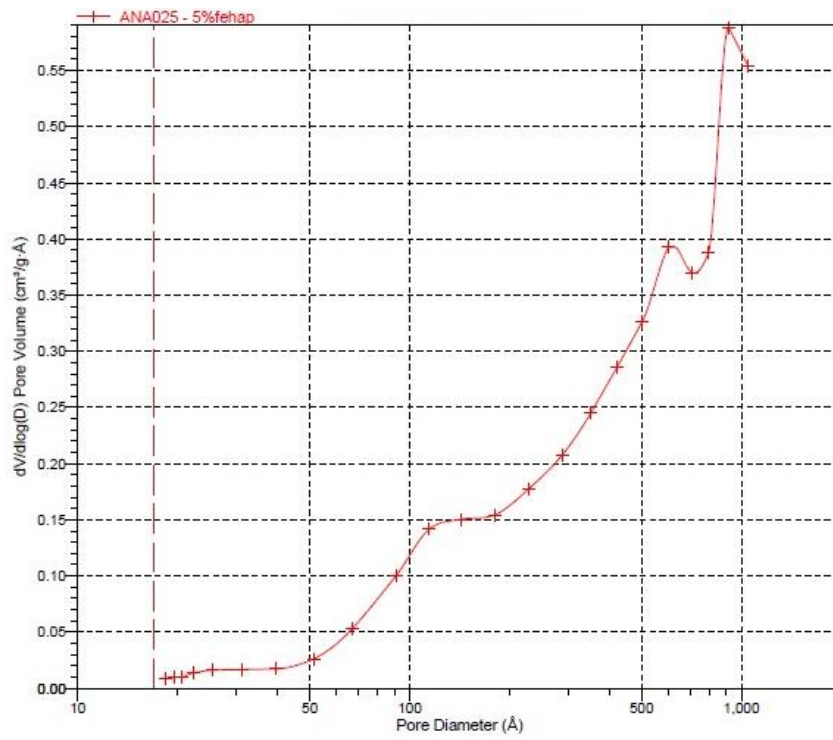


Figura 54 - Distribuição de poros da 5% Fe-Hap

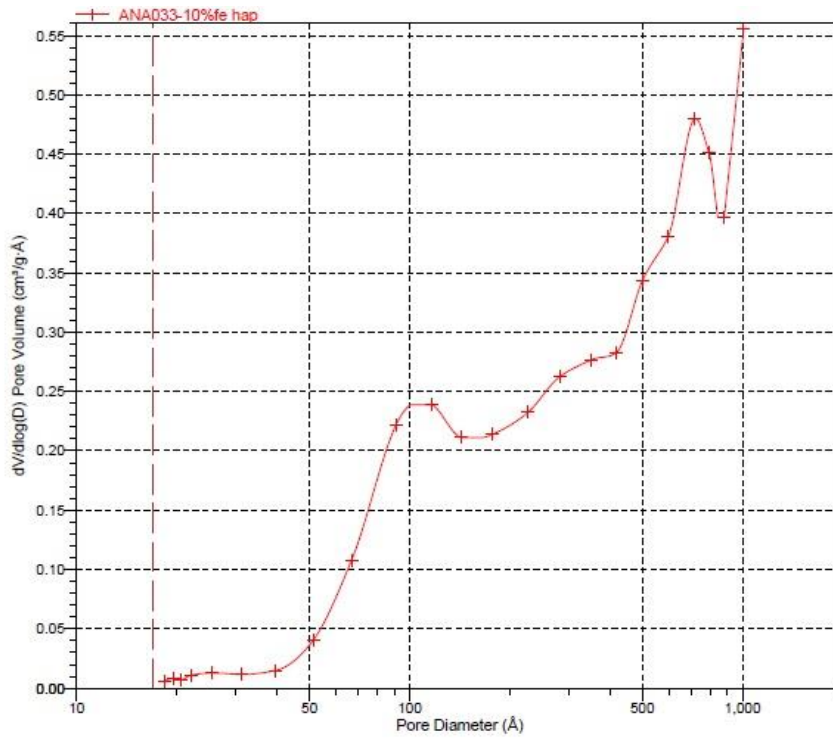


Figura 55 - Distribuição de poros da 10% Fe-Hap

Apêndice F – Perfis de TPSR de etanol dos catalisadores nHap, 1% Fe-Hap, 5% Fe-Hap, 10% Fe-Hap.

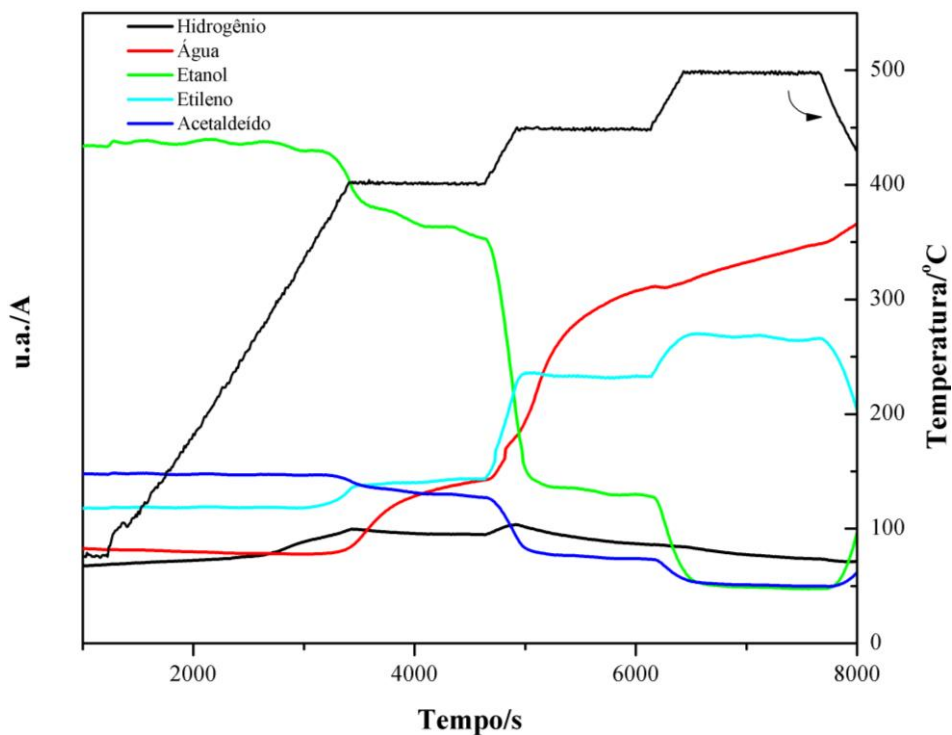


Figura 56 - Perfil de TPSR de etanol da nHap

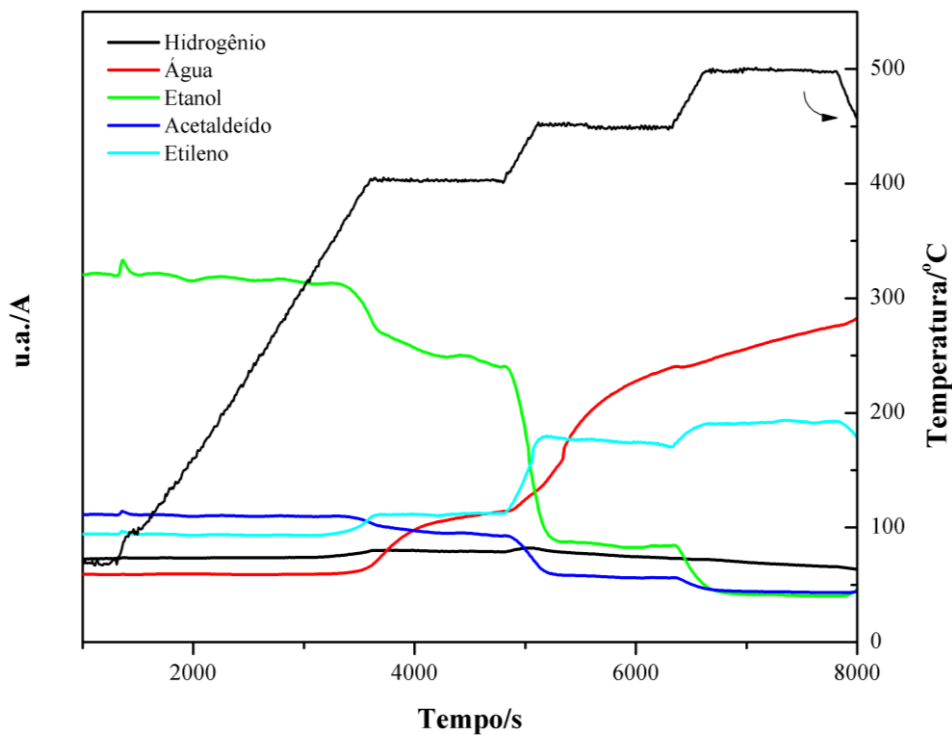


Figura 57 - Perfil de TPSR de etanol do catalisador 1%Fe-Hap

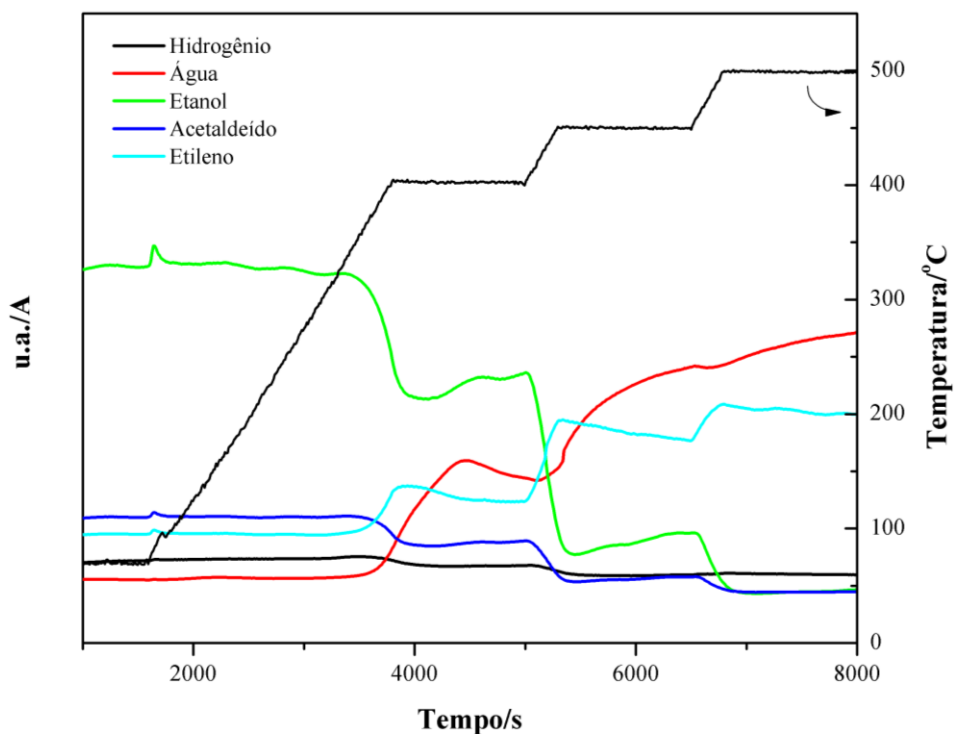


Figura 58 - Perfil de TPSR de etanol do catalisador 5% Fe-Hap

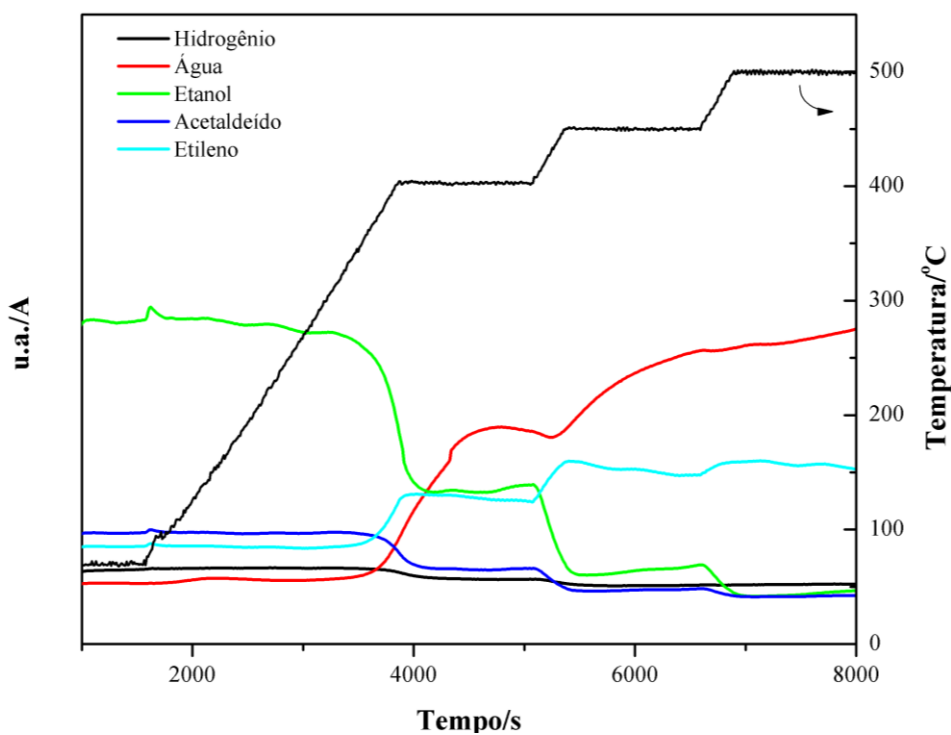


Figura 59 - Perfil de TPSR de etanol do catalisador 10% Fe-Hap