



INFLUÊNCIA DO SUPORTE NA CONVERSÃO DO ETANOL EM PRODUTOS DE
INTERESSE PARA A INDÚSTRIA QUÍMICA EMPREGANDO CATALISADORES
À BASE DE COBRE

Ivone Sampaio Pereira Campisano

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

Cristiane Assumpção Henriques

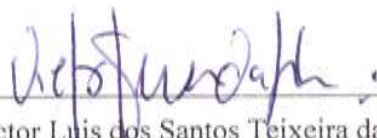
Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

INFLUÊNCIA DO SUPORTE NA CONVERSÃO DO ETANOL EM PRODUTOS DE
INTERESSE PARA A INDÚSTRIA QUÍMICA EMPREGANDO CATALISADORES
À BASE DE COBRE

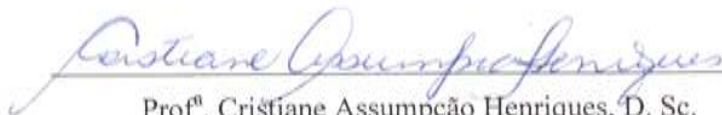
Ivone Sampaio Pereira Campisano

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

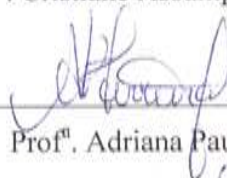
Examinada por:



Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.



Prof.ª Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc.



Prof.ª Adriana Paula Ferreira, D. Sc.



Prof.ª Graciela Teresita Baronetti, D. Sc.



Dr.ª Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2013

Campisano, Ivone Sampaio Pereira

Influência do suporte na conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria química empregando catalisadores à base de cobre / Ivone Sampaio Pereira Campisano – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013

XXI, 146 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 4-5, 13-16, 32, 59-62, 105-108, 125-127, 136-137.

1. Alcoolquímica. 2. XANES *in situ*. 3. Hidrotalcita. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Ao meu querido marido Riccardo
com todo meu amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar forças.

Ao meu orientador Victor pela análise crítica sempre presente e inestimável, pela amizade, orientação e confiança.

À Cristiane pela orientação, sugestões e discussões que colaboraram muito para a execução deste trabalho. Obrigada por ter me acolhido em seu laboratório.

À Dora que me acolheu no Nucatec ainda como aluna de iniciação científica durante minha graduação. Obrigada pela amizade, por acreditar no meu potencial e pelas discussões ao longo desses anos.

Ao Macarrão por proporcionar vários momentos de descontração e por sua valorosa contribuição na parte experimental.

À minha mãe pela paciência e amor.

Ao meu pai pelas longas conversas e amizade.

Aos meus avós, Antonio Wilberto Sampaio e Ivone Sampaio, em memória, pelo carinho, educação e caráter que contribuíram para a minha formação.

Ao meu amado marido, Riccardo, pela compreensão, apoio e amor. Não há como descrever o quanto você foi fundamental para que esta Tese se tornasse realidade. Amo você, meu eterno companheiro.

À toda equipe do Nucatec, técnicos, pesquisadores e colaboradores, juntamente com os alunos de mestrado, doutorado e iniciação científica.

Aos amigos Leandro Sousa, Leon Feitosa, Daniella Fernandes, Adriana Fernandes e Cristiane Barbieri pelas noites em claro no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron coletando dados de XAS e DRX e pelos momentos de descontração.

À amiga Mai-Britt Viola Larsen pelo carinho e preocupação durante minha estadia na Dinamarca.

Aos profissionais da Haldor Topsøe que me ensinaram muito mais que apenas os fundamentos da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, em especial ao Stig Helveg, Sven Ullmann, Anne Mette Heie Kjær e Niels Christian Schødt.

À Debora Vargas pelas ótimas discussões que engrandeceram muito este trabalho.

À Jéssica de Luca pela imensa ajuda na realização das análises de DRIFTS e amizade.

À Kelly Cristina pelo apoio incondicional, por sua amizade, alegria e paciência.

Aos meus amigos que de perto ou de bem longe, sempre se fizeram presentes e torceram por mim.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

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

INFLUÊNCIA DO SUPORTE NA CONVERSÃO DO ETANOL EM PRODUTOS DE INTERESSE PARA A INDÚSTRIA QUÍMICA EMPREGANDO CATALISADORES À BASE DE COBRE

Ivone Sampaio Pereira Campisano

Dezembro/2013

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

A mudança da matriz energética com a incorporação de fontes renováveis é de fundamental importância para o desenvolvimento sustentável. Diante do êxito alcançado pelo etanol combustível no Brasil que despertou o interesse pelo etanol químico, nota-se a redescoberta da álcoolquímica atualmente. Estudos anteriores mostraram que óxidos mistos provenientes de compostos do tipo hidrotalcita são efetivos na conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria química. O principal objetivo deste trabalho foi a avaliação do cobre como fase ativa e a influência da acidez do suporte. Além disso, o desempenho catalítico para diferentes espécies de cobre foi avaliado. Para tal, as características do catalisador Cu-Mg-Al foram determinadas quando empregadas diferentes atmosferas durante o tratamento térmico. Os resultados mostraram que o estado de oxidação do cobre não influencia o modo pelo qual a reação se processa e que a presença de cobre inibiu as reações de desidratação e acoplamento verificadas nos óxidos mistos, formando acetaldeído de forma altamente seletiva. O efeito da substituição do magnésio pelo zinco, resultando no catalisador Cu-Zn-Al, foi estudado e os resultados mostraram que a substituição do magnésio conduziu à um decréscimo da atividade, o que também foi observado para a amostra Cu/TiO₂, cujo suporte possui propriedades ácidas. O catalisador Cu-Mg-Al destacou-se pelo bom desempenho na desidrogenação do etanol que é favorecida pelas propriedades básicas do catalisador.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SUPPORT INFLUENCE ON BIO-ETHANOL CONVERSION IN PRODUCTS OF INTEREST FOR CHEMICAL INDUSTRY USING COPPER CATALYSTS

Ivone Sampaio Pereira Campisano

December/2013

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

The change in energy matrix with the incorporation of renewable sources is fundamental to sustainable development. Given the success achieved by ethanol fuel in Brazil that aroused the interest in ethanol chemical, there is the rediscovery of alcohol chemistry today. Previous studies have shown that mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds are effective in converting ethanol into products of chemical industry's interest. The main objective of this study was the evaluation of copper as active phase and its interaction with different supports. In addition, the catalytic performance for different copper species was evaluated. To this end, the precursor (Cu-Mg-Al) characteristics were determined when different atmospheres have been used during thermal treatment. The results showed that copper oxidation state does not affect the way in which the reaction takes place and that the presence of copper inhibited dehydration and coupling reactions verified on mixed oxides, forming acetaldehyde in a highly selective manner. Catalytic tests conducted with Cu-Zn-Al catalyst showed that the performance is similar to Cu-Mg-Al with respect to the products, that is, the main product formed was acetaldehyde. On the other hand, it was noted that ethanol conversion and product selectivity was influenced by the amount of oxygen employed on catalytic evaluation of Cu/TiO₂. As higher levels of oxygen were used, there was a greater ethanol conversion, and also the oligomerization of saturated hydrocarbons.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PRODUTOS QUÍMICOS OBTIDOS A PARTIR DO ETANOL.....	6
2.1 Recursos energéticos.....	7
2.1.1 Carvão mineral.....	7
2.1.2 Petróleo e gás natural.....	8
2.1.3 Biomassa.....	9
2.2 Disponibilidade dos recursos biosustentáveis.....	9
2.3 Adaptabilidade do bioetanol para a produção química: a alcoolquímica.....	10
2.4 Referências bibliográficas.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Materiais utilizados.....	17
3.2 Metodologia experimental.....	19
3.2.1 Preparação dos catalisadores.....	19
3.2.1.1 Compostos do tipo hidrotalcita	19
3.2.1.2 Catalisador do tipo Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	20
3.2.1.4 Cobre suportado em TiO ₂	21
3.2.2. Caracterização química, físico-química e textural.....	21
3.2.2.1 Análise Elementar.....	21
(i.) Fluorescência de raios X (FRX).....	21
(ii.) Espectroscopia de emissão atômica por plasma de argônio Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	21
3.2.2.2 Difratomia de raios X.....	22
(i.) Difratomia de raios X convencional.....	22
(ii.) Difratomia de raios X com fonte síncrotron.....	22
3.2.2.3 Análise textural.....	22
3.2.2.4 Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG).....	23
3.2.2.5 Espectroscopia de absorção perto da borda K do cobre (XANES)..	23
3.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura ambiental (MEVA).....	25
3.2.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).....	26

3.2.2.8. Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS).....	27
(i.) DRIFTS em condições similares aos testes catalíticos.....	28
(ii.) DRIFTS em condições similares ao XANES.....	29
3.2.2.9 Teste de avaliação do desempenho catalítico acompanhado por espectrometria de massas seguido por dessorção a temperatura programada (TPD).....	30
3.2.3 Testes de avaliação do desempenho catalítico.....	30
3.2.4 Referências bibliográficas.....	32
4. ÓXIDOS MISTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS SUBSTITUÍDAS POR COBRE: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	33
4.1 Hidrotalcitas.....	33
4.1.1. Caracterização físico-química.....	36
4.1.1.1 Difração de raios X.....	36
4.1.1.2 Morfologia de materiais do tipo hidrotalcita.....	39
4.1.2 Decomposição Térmica.....	41
4.1.2.1 Basicidade e acidez superficial dos óxidos mistos.....	42
4.2 Resultados e discussão.....	44
4.2.1 Precursores do tipo hidrotalcita.....	44
4.2.2 Decomposição das amostras HT e Cu-HT empregando corrente contendo 5 % (v/v) O ₂ em balanço de He.....	45
4.2.3 Decomposição das amostras HT e Cu-HT empregando uma corrente de He puro.....	51
4.3 Conclusões.....	59
4.4 Referências bibliográficas.....	59
5. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL EM CATALISADORES Cu-Mg-Al E DERIVADOS DE COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA.....	63
5.1 Introdução.....	63
5.2 Desidrogenação catalítica do etanol a acetaldeído.....	65
5.3 Processo de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído.....	67
5.4 Resultados e discussão.....	70

5.4.1 Composto do tipo hidrotalcita contendo cobre decomposto em corrente contendo apenas He (Cu-OM _{in}).....	70
5.4.1.1 Conversão de etanol sob atmosfera de inerte (corrente de He puro).....	70
5.4.1.2 Conversão de etanol sob corrente de 5 % (v/v) O ₂ /He.....	76
5.4.1.3 Avaliação do catalisador: reação na ausência de oxigênio seguida pela regeneração do catalisador e reação em corrente de 5 % (v/v) O ₂ /He e etanol.....	80
5.4.2. Composto do tipo hidrotalcita contendo cobre decomposto em corrente contendo 5 % (v/v) O ₂ em balanço de hélio (Cu-OM _{oxi}).....	88
5.4.2.1 Conversão de etanol em corrente de He.....	88
5.4.2.2 Conversão de etanol em corrente de 5 % (v/v) O ₂ /He.....	92
5.4.2.3 Avaliação do catalisador: reação na ausência de oxigênio seguida pela regeneração do catalisador em corrente contendo 5 % (v/v) O ₂ /He e reação em corrente de 5 % (v/v) O ₂ /He e etanol.....	96
5.5 Conclusões.....	103
5.6 Referências bibliográficas.....	105
6. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL EM CATALISADORES Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	109
6.1 Introdução.....	109
6.2 Resultados e discussão.....	112
6.3 Testes de avaliação do desempenho catalítico.....	117
6.4 Conclusões.....	124
6.5 Referências bibliográficas.....	125
7. ESTUDO DO CATALISADOR DE COBRE SUPORTADO EM TITÂNIA NAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DO ETANOL.....	128
7.1 Introdução.....	128
7.2 Resultados e discussões.....	130
7.3 Conclusões.....	135

7.4 Referências bibliográficas.....	136
8. CONCLUSÕES.....	138
9. SUGESTÕES.....1	141
Apêndice A.....	142
Apêndice B.....	143
Apêndice C.....	144
Apêndice D.....	145
Apêndice E.....	146
Apêndice F.....	146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Matriz da indústria alcoolquímica (CGEE, 2010).....	11
Figura 3.1: Representação esquemática das etapas envolvidas na aquisição dos espectros de XANES.....	25
Figura 3.2: Representação esquemática das etapas envolvidas na aquisição dos espectros de DRIFTS obtidos em condições similares aos testes catalíticos.....	28
Figura 3.3: Representação esquemática das etapas envolvidas na aquisição dos espectros de DRIFTS obtidos em condições similares aos dos espectros de XANES.....	29
Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita (adaptado de GOH <i>et al.</i> , 2008).....	34
Figura 4.2: Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI & VALIM, 1998).....	35
Figura 4.3: Difratoograma de raios X da hidrotalcita na forma carbonato (a) não calcinada e calcinada a (b) 600 °C, (c) 700 °C e (d) 800 °C.....	37
Figura 4.4: Difratoogramas de raios X de hidrotalcitas sintetizadas utilizando amônio como agente precipitante. Efeito da temperatura de calcinação de acordo com SHEN <i>et al.</i> (1998).....	37
Figura 4.5: Difratoogramas de raios X para amostras das hidrotalcitas Mg-Al com razão Al/(Al+Mg) igual a 0,33(H33) e do MgO em estudo de VILLANUEVA (2000).....	38
Figura 4.6: Área específica versus temperatura de calcinação para o MgAlO e MgO (SHEN <i>et al.</i> , 1998).....	39
Figura 4.7: Diâmetros e volume dos poros obtidos para as amostras MgAlO sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinação (SHEN <i>et al.</i> , 1998).....	39
Figura 4.8: Difratoogramas dos compostos hidrotalcita recém-sintetizados. (*)CuO - tenorita.....	45
Figura 4.9: Termograma relativo à decomposição da amostra HT em 5 % (v/v) O ₂ /He.....	45
Figura 4.10: Termograma referente à decomposição da amostra Cu-HT em 5 % (v/v) O ₂ /He.....	46

Figura 4.11: Perfis de formação de H ₂ O e CO ₂ observados por espectrometria de massas on-line durante a decomposição sob corrente de 5 % (v/v) O ₂ /He da amostra Cu-HT.....	47
Figura 4.12: Espectros de XANES para a Cu-HT na borda K do cobre durante o tratamento térmico em 5 % (v/v) O ₂ /He da amostra Cu-HT.....	48
Figura 4.13: Percentual das espécies de cobre durante o tratamento térmico da amostra Cu-HT em 5 % (v/v) O ₂ /He calculados dos espectros da Figura 4.12.....	48
Figura 4.14: DRX in situ da amostra Cu-HT durante o tratamento térmico em 5 % (v/v) O ₂ /He.....	49
Figura 4.15: Difractogramas dos óxidos mistos obtidos após tratamento térmico em 5 % (v/v) O ₂ /He das amostras HT (A) e Cu-HT (B). (▪) MgAl ₂ O ₄ , (δ) CuAl ₂ O ₄ , (+) MgCO ₃ - magnesita, (*) CuO - tenorita, (o) MgO - periclásio.....	50
Figura 4.16: Micrografias obtidas por HRTEM para a amostra Cu-OM _{oxi} . Imagem de uma partícula de cobre (A) e imagem em alta resolução que mostra um único cristal e sua elevada cristalinidade (B).....	51
Figura 4.17: Termograma relativo à análise da amostra HT em He.....	53
Figura 4.18: Termograma referente à análise da amostra Cu-HT em He.....	53
Figura 4.19: Sinais detectados por espectrometria de massas dos gases liberados durante a decomposição térmica da amostra Cu-HT em He puro.....	54
Figura 4.20: Evolução dos perfis de difração da amostra Cu-HT durante o tratamento térmico em He puro.....	55
Figura 4.21: Difractogramas das amostras OM _{in} (A) e Cu-OM _{in} (B) obtidas por decomposição das amostras HT e Cu-HT em He puro. (#) cobre metálico, (o) MgO – periclásio, (+) MgCO ₃ – Magnesita.....	56
Figura 4.22: Espectros de XANES para a Cu-HT na borda K do cobre durante o tratamento térmico em He puro.....	57
Figura 4.23: Percentual das espécies de cobre durante o tratamento térmico em He puro calculados dos espectros da Figura 4.22.....	57
Figura 4.24: Micrografias de MET. Imagem de uma partícula (A) e imagem em alta resolução que mostra um cristal de cuprita - Cu ₂ O (B).....	58
Figura 5.1: Mecanismo proposto por IDRISSE <i>et al.</i> (1993) para a síntese do acetaldeído em óxidos metálicos.....	65
Figura 5.2: Mecanismo proposto por SHINOHARA <i>et al.</i> (1997) para a síntese do acetaldeído em óxidos metálicos.....	66

Figura 5.3: Efeito da (A) razão molar O ₂ /etanol e do (B) tempo espacial no desempenho catalítico na reforma a vapor do etanol empregando como catalisador CuNiZnAl. H ₂ O/etanol=3, temperatura = 300° C, (A) velocidade espacial=107 mol h ⁻¹ Kg (cat) ⁻¹ , (B) O ₂ /etanol=0,4 (VELU <i>et al.</i> , 2002).....	68
Figura 5.4: Conversão do etanol A 300 °C em atmosfera inerte empregando a amostra Cu-OM _{in} em função do tempo.....	70
Figura 5.5: Possíveis reações de transformação do etanol empregando catalisadores com propriedades ácido-base.....	71
Figura 5.6: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He) sobre o catalisador Cu-OM _{in} com a câmara fechada a 300 °C após (a) 30 segundos, (b) 15 minutos e (c) 30 minutos.....	73
Figura 5.7: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He) sobre o catalisador Cu-OM _{in} com a câmara aberta a 300 °C após (a) 35 minutos, (b) 45 minutos e (c) 60 minutos.....	74
Figura 5.8: Teste de avaliação do desempenho catalítico do catalisador CuOM _{in} na reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He puro) a 300 °C acompanhado por espectrometria de massas. AcH – acetaldeído, ButOH – butanol, DEE – éter etílico e EtH – eteno.....	75
Figura 5.9: Perfil de dessorção a temperatura programada da amostra Cu-OM _{in} após a reação em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O ₂ /He). AcH – acetaldeído, ButOH – butanol, DEE – éter etílico e EtOH – etanol.....	75
Figura 5.10: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra Cu-OM _{in} em corrente de He a 300 °C com a câmara aberta após (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 35, (e) 50 e (f) 65 minutos.....	76
Figura 5.11: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa empregando a amostra Cu-OM _{in} em função do tempo.....	77
Figura 5.12: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de etanol a 300 oC em corrente de 5% O ₂ /He empregando o catalisador Cu-OM _{in} com a câmara fechada após (a) 30 s, (b) 15 min e (c) 30 min.....	78
Figura 5.13: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de 5% O ₂ /He empregando o catalisador Cu-OM _{in} com a câmara aberta após (a) 35 min, (b) 45 min e (c) 60 min.....	79
Figura 5.14: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra a 300 °C em corrente de He empregando o catalisador Cu-OM _{in} com a câmara aberta após (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 35 min, (e) 50min e (f) 65 min.....	80

Figura 5.15: Etapas do teste catalítico.....	81
Figura 5.16: Perfis de formação de H ₂ e acetaldeído obtidos durante o estudo de XANES <i>in situ</i> da banda K do cobre durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro empregando o catalisador Cu-OM _{in} . EtOH = etanol e AcH = acetaldeído.....	81
Figura 5.17: Fração das espécies de cobre obtida por XANES durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera de hélio.....	82
Figura 5.18: DRX <i>in situ</i> durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera de hélio empregando o catalisador Cu-OM _{in}	82
Figura 5.19: Perfis de formação de CO ₂ e CO e de consumo de O ₂ obtidos durante a etapa efetuada após a reação a 300 °C conduzida em atmosfera EtOH/He empregando a amostra Cu-OM _{in}	83
Figura 5.20: Fração das espécies de cobre obtidas por XANES durante a etapa efetuada após a reação a 300 °C conduzida em atmosfera EtOH/He empregando a amostra Cu-OM _{in}	83
Figura 5.21: DRX <i>in situ</i> durante a oxidação a 300 °C do catalisador Cu-OM _{in}	84
Figura 5.22: Representação esquemática do efeito de limitação à difusão de oxigênio durante a etapa de regeneração do catalisador Cu-OM _{in}	84
Figura 5.23: Perfis de formação de AcH, H ₂ , CO ₂ e EtH observados durante o teste de avaliação do desempenho catalítico a 300° C para o catalisador Cu-OM _{in} empregando 5 % (v/v) O ₂ /He como gás de arraste (3ª etapa) acompanhado por espectrometria de massas. AcH = acetaldeído e EtH = eteno.....	85
Figura 5.24: Fração das espécies de cobre obtidas por XANES durante o teste de desempenho do catalisador Cu-OM _{in} a 300 °C após regeneração empregando 5 % (v/v) O ₂ /He.....	86
Figura 5.25: DRX <i>in situ</i> durante o teste de desempenho catalítico do catalisador Cu-OM _{in} a 300 °C empregando 5 % (v/v) O ₂ /He como gás de arraste.....	86
Figura 5.26: Difrátogramas de raios X da amostra Cu-OM _{in} antes do teste catalítico (A), depois da 1ª etapa (B) e depois da 3ª etapa (C). (o) MgO – periclase, (#) Cu metálico, (φ)Cu ₂ O – cuprita.....	87
Figura 5.27: Espectros de DRIFTS empregando o catalisador Cu-OM _{in} obtidos após:	
(a) 30 s de contato entre o etanol e a superfície do catalisador com a câmara fechada durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro;	
(b) 7 minutos de reação com a câmara fechada durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He;	
(c) 35 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He;	

- (d) 60 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He;
- (e) 60 minutos da limpeza da superfície em He após o término da reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro;
- (f) 15 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste;
- (g) 5 minutos da limpeza em hélio após o término da reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste..... 88

Figura 5.28: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera inerte empregando a amostra Cu-OM_{oxi} em função do tempo..... 89

Figura 5.29: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera inerte (He) sobre o catalisador Cu-OM_{oxi} com a câmara fechada após 30 segundos (a), 15 minutos (b) e 30 minutos..... 90

Figura 5.30: Espectros de DRIFTS durante a reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He) a 300 °C sobre o catalisador Cu-OM_{oxi} obtidos com a câmara aberta após 35 (a), 45 (b) e 60 (c) minutos de reação..... 91

Figura 5.31: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra Cu-OM_{oxi} em corrente de hélio com a câmara aberta após (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 35, (e) 50 e (f) 65 minutos..... 91

Figura 5.32: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) empregando a amostra Cu-OM_{oxi} em função do tempo..... 92

Figura 5.33: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) sobre o catalisador Cu-OM_{oxi} com a câmara fechada após 30 segundos (a), 15 minutos (b) e 30 minutos..... 93

Figura 5.34: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) obtidos com a câmara aberta após 35 (a), 45 (b) e 60 (c) minutos de reação empregando o catalisador Cu-OM_{oxi}..... 93

Figura 5.35: Teste de avaliação do desempenho catalítico do catalisador Cu-OM_{oxi} na reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) acompanhado por espectrometria de massas. DEE – éter etílico, EtH – eteno, ButOH – butanol e AcH – acetaldeído..... 94

Figura 5.36: Perfil de dessorção a temperatura programada da amostra Cu-OM_{oxi} após a reação a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He). AcH – acetaldeído, ButOH – butanol, DEE – éter etílico e EtOH – etanol..... 95

Figura 5.37: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra Cu-OM_{oxi} em corrente de He com a câmara aberta após (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 35, (e) 50 e (f) 65 minutos..... 96

Figura 5.38: Perfis de formação dos produtos obtidos durante o estudo <i>in situ</i> da banda K do cobre durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro empregando o catalisador Cu-OM _{oxi} (1ª etapa). AcH = acetaldeído.....	97
Figura 5.39: Fração das espécies de cobre obtida por XANES durante o teste catalítico a 300 °C conduzido em atmosfera inerte da amostra Cu-OM _{oxi} (1ª etapa).....	97
Figura 5.40: DRX <i>in situ</i> durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera de He empregando o catalisador Cu-OM _{oxi} (1ª etapa).....	98
Figura 5.41: Perfil de oxidação a 300 °C após a reação conduzida em atmosfera inerte empregando a amostra Cu-OM _{oxi}	98
Figura 5.42: Fração das espécies de cobre durante a oxidação a 300 °C do catalisador Cu-OM _{oxi} (2ª etapa).....	99
Figura 5.43: DRX <i>in situ</i> durante a oxidação a 300 °C do catalisador Cu-OM _{oxi} (2ª etapa).....	99
Figura 5.44: Teste de avaliação do desempenho do catalisador Cu-OM _{oxi} a 300 °C após a regeneração 5 % (v/v) O ₂ /He como gás de arraste (3ª etapa). Acompanhamento por espectrometria de massas. AcH = acetaldeído.....	100
Figura 5.45: Fração das espécies de cobre obtidas por XANES durante o teste de desempenho a 300 °C do catalisador Cu-OM _{oxi} após a etapa de regeneração empregando 5 % (v/v) O ₂ /Figura 5.46: Difratomogramas de raios X obtidos <i>in situ</i> durante o teste de desempenho a 300 °C do catalisador Cu-OM _{oxi} após a etapa de regeneração empregando 5 % (v/v) O ₂ /He.....	101
Figura 5.46: Difratomogramas de raios X obtidos <i>in situ</i> durante o teste de desempenho a 300 °C do catalisador Cu-OM _{oxi} após a etapa de regeneração empregando 5 % (v/v) O ₂ /He.....	101
Figura 5.47: Difratomogramas de raios X da amostra Cu-OM _{oxi} antes do teste catalítico (A), depois da reação em atmosfera inerte (1ª etapa) (B) e após a reação em atmosfera oxidativa (3ª etapa) (C). (▪) MgAl ₂ O ₄ - espinélio, (δ) CuAl ₂ O ₄ , (*) CuO - tenorita, (+) MgCO ₃ - magnesita, (o) MgO - periclásio, (#) cobre metálico, (φ) Cu ₂ O - cuprita.....	102
Figura 5.48: Espectros de DRIFTS empregando o catalisador Cu-OM _{oxi} obtidos após: (a) 30 s de contato entre o etanol e a superfície do catalisador com a câmara fechada durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em corrente de He puro; (b) 35 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em corrente de He puro; (c) 65 minutos da limpeza da superfície em hélio após o término da reação de conversão do etanol a 300 °C em corrente de He puro; (d) 15 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação empregando 5 % (v/v) O ₂ /He como gás de arraste;	

(e) 60 minutos de reação com a câmara fechada durante a reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O ₂ /He como gás de arraste;	
(f) 35 minutos da limpeza da superfície em hélio após o término da reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O ₂ /He como gás de arraste.....	103
Figura 5.49: Rota proposta para a reação de conversão do etanol na superfície de catalisadores do tipo Cu-OM (Cu-OM _{in} e Cu-OM _{oxi}).....	104
Figura 6.1: Mecanismo da reação de Tishchenko (TÖRMÄKANGAS & KOSKINEN, 2001).....	111
Figura 6.2: Difratoformas de raios X de HT, Cu-HT e Zn-HT. (*) CuO.....	113
Figura 6.3: Difratoforma de raios X da amostra CuZnAl-p. (◇) Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ - malaquita, (▽) ZnO – zinicita.....	114
Figura 6.4: Micrografias da amostra precursora CuZnAl-p obtidas com diferentes magnificações.....	114
Figura 6.5: Difratoforma das amostras OM, Cu-OM e Zn-OM obtidas por tratamento térmico a 750 °C. (*) CuO - tenorita.....	115
Figura 6.6: Difratoforma da amostra CuZnAl-p após a calcinação a 300 °C. (◇) Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ - malaquita, (▽) ZnO - zinicita e (*) CuO - tenorita.....	116
Figura 6.7: Variação da conversão do etanol ao longo da reação para os catalisadores OM, Cu-OM e Zn-OM obtidos por tratamento térmico de compostos do tipo hidrotalcita a 750° C.....	117
Figura 6.8: Possíveis reações de transformação do etanol empregando catalisadores com propriedades ácido-base.....	118
Figura 6.9: Seletividade aos produtos formados para a amostra OM. ▨ eteno, ■ acetaldeído, ▨ butanol, ⊠ éter etílico.....	120
Figura 6.10: Seletividade aos produtos formados para a amostra Zn-OM. ▨ eteno, ■ acetaldeído e ▨ butanol.....	121
Figura 6.11: Seletividade aos produtos formados para a amostra Cu-OM. ■ acetaldeído.....	121
Figura 6.12: Variação da conversão do etanol ao longo da reação em atmosfera inerte (He) (a) e oxidativa (5 % (v/v) O ₂ /He) (b) para o catalisador CuZnAl.....	122
Figura 6.13: Seletividade aos produtos formados durante a reação conduzida em corrente de He/etanol para a amostra CuZnAl. ▨ eteno, ■ acetaldeído, ⊠ éter etílico.....	123

Figura 6.14: Seletividade aos produtos formados durante a reação conduzida em corrente de 5 % (v/v) O ₂ /He/Etanol para a amostra CuZnAl. ▨ eteno, ▩ acetaldeído, ≡ C ₄ , ≡ C ₆ ⁺	124
Figura 7.1: Difratoogramas de raios X do material precursor (A) e do catalisador Cu/TiO ₂ (B). (⊕) rutilo, (⊗) anatase, (Δ) CuCO ₃ , (*) CuO – tenorita.....	131
Figura 7.2: Isoterma de adsorção de N ₂ a -196 °C para o catalisador Cu/TiO ₂	132
Figura 7.3: Micrografias do catalisador Cu/TiO ₂ obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com magnificação igual a 150k (A) e 300k (B).....	133
Figura 7.4: Variação da conversão do etanol ao longo da reação catalisada por Cu/TiO ₂ em atmosferas inerte (He puro) e oxidativa (5 % (v/v) O ₂ /He).....	133
Figura 7.5: Seletividade aos produtos formados para a reação conduzida em inerte (He puro). ▨ eteno, ⊠ éter etílico ▩ acetaldeído, ▨ acetato de etila.....	134
Figura 7.6: Seletividade aos produtos formados para a reação conduzida em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O ₂ /He. ▨ eteno, ▩ acetaldeído, ▨ C ₄	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Sistemas cristalinos de algumas argilas aniônicas naturais e grupo espacial a que pertencem (CREPALDI & VALIM, 1998).....	35
Tabela 4.2: Valores de área específica, diâmetro médio e volume de poros para o MgAlO e MgO sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinação.....	40
Tabela 4.3: Propriedades texturais de materiais do tipo hidrotalcita sintetizados por MEDINA <i>et al.</i> (1997).....	40
Tabela 4.4: Composição química e características texturais dos compostos do tipo hidrotalcita.....	44
Tabela 4.5: Análise termogravimétrica das amostras precursoras em 5% O ₂ em He....	46
Tabela 4.6: Valores de área específica e volume de poros das amostras OM _{oxi} e Cu-OM _{oxi}	51
Tabela 4.7: Valores de área específica e volume de poros dos óxidos mistos obtidos por decomposição das amostras HT e Cu-HT em corrente de hélio puro.....	52
Tabela 4.8: Análise termogravimétrica das amostras precursoras em He.....	53
Tabela 5.1: Efeito da composição do catalisador e das condições reacionais no desempenho catalítico na reforma do etanol (VELU et al., 2002).....	69
Tabela 5.2: Resumo das bandas observadas por espectroscopia na região do infravermelho durante a adsorção de etanol.....	71
Tabela 6.1: Composição química das amostras sintetizadas.....	52
Tabela 6.2: Características texturais das amostras OM, Cu-OM, Zn-OM e CuZnAl obtidas por tratamento térmico.....	113
Tabela 7.1: Valores de área específica do suporte (TiO ₂) e do catalisador (Cu/TiO ₂).....	132

CAPÍTULO 1

Introdução

A ocorrência cada vez mais freqüente de catástrofes naturais decorrentes das mudanças climáticas ocasionadas pela intensa emissão de poluentes tem despertado o interesse da sociedade e das autoridades governamentais de diversos países para os assuntos referentes às questões ambientais e energéticas.

Como o consumo de energia, que está diretamente associado à qualidade de vida, está também, direta ou indiretamente, ligado ao nível de poluentes emitidos por um país (LIMA & VEZIROGLU, 2001) tem havido uma preocupação crescente no sentido de se promover uma diversificação da matriz energética que é, hoje em dia, em sua maior parte baseada em recursos fósseis (petróleo, gás natural e carvão) através de uma maior utilização de recursos renováveis. A mudança de matriz energética com a incorporação de fontes renováveis é um ponto fundamental para que se consiga atingir um padrão de desenvolvimento sustentável. O conceito de energia alternativa, intensamente investigado no século passado, hoje é sinônimo de energia renovável (TIDEI, 2002).

As energias renováveis têm o potencial para atender, pelo menos de forma parcial, a crescente demanda energética mundial. Há três aspectos importantes a ressaltar a respeito deste tipo de energia:

- A viabilidade econômica;
- A sustentabilidade de cada fonte;
- A disponibilidade dos recursos necessários à geração de energia, os quais variam de região para região.

No que diz respeito à biomassa, poucos países dispõem de condições de ampliar a agricultura energética com reduzido impacto na produção de alimentos, bem como em outros usos da terra, tais como lazer, moradia, vias de transporte e reservas de proteção ambiental. No Brasil, a imensa superfície do território nacional quase toda localizada em regiões tropicais e chuvosas, oferece excelentes condições para a produção e o uso energético da biomassa energética em larga escala. Biomassa é definida como todo o material orgânico renovável não fóssil com energia química intrínseca, incluindo matéria vegetal, quer seja cultivada em terra ou água, produtos animais e esterco, subprodutos de processamento de alimentos e da silvicultura e resíduos urbanos. Tais materiais podem ser obtidos através de plantações de cultivo destinadas exclusivamente à geração de bioenergia ou através do aproveitamento de resíduos de lavouras. O Brasil reúne condições para ser o principal receptor de recursos de investimentos provenientes do mercado de carbono, no segmento de produção e uso de bioenergia (SCHUCHARDT & RIBEIRO, 2001).

Surge, então, o conceito de biorefinarias que se baseiam na utilização de resíduos agroindustriais, principalmente materiais lignocelulósicos, como matéria-prima para a obtenção de diversos produtos, destacando-se os biocombustíveis. Neste contexto, o etanol merece destaque por sua escala atual de produção que é de aproximadamente de 24 bilhões de litros a nível mundial (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2010).

Os dois maiores produtores mundiais de etanol são Brasil e Estados Unidos. Enquanto que no Brasil o etanol é produzido a partir da matéria-prima sacarídea, o caldo da cana, em um processo que se caracteriza pelo seu baixo custo, nos Estados Unidos a produção é feita a partir do milho, sendo necessária a inclusão de uma etapa de hidrólise do material amiláceo, resultando em um custo de produção mais elevado do que o da produção brasileira.

Diante do êxito alcançado pelo etanol combustível no Brasil, começou a surgir um interesse pelo etanol químico e nota-se a redescoberta da álcoolquímica, implantada no país na década de 1920. Desta forma, o emprego da cana-de-açúcar, que anteriormente estava destinado apenas à produção de açúcar e álcool ressurgiu como uma alternativa eficiente às fontes não renováveis na busca por um desenvolvimento sustentável. Este conceito de desenvolvimento foi aprimorado a partir das discussões do Protocolo de Kyoto estabelecido em 1997 e que, dentre outras ações, estabelece a

substituição gradual da atual matriz energética, baseada em sua maior parte nos combustíveis fósseis, a fim de minimizar os impactos causados ao meio ambiente.

O acetaldeído é um produto intermediário importante na indústria química, principalmente na fabricação de compostos alifáticos. O desenvolvimento da indústria química, baseado no acetaldeído como matéria-prima em grande escala, começou com a necessidade da fabricação da acetona para a fabricação de explosivos durante a 1ª Guerra Mundial. Atualmente, o acetaldeído é produzido comercialmente pelos processos: alcoolquímico, que engloba a oxidação parcial e/ou a desidrogenação catalítica do etanol; oxidação parcial de hidrocarbonetos a elevadas temperaturas; oxidação parcial do acetileno em fase líquida e hidratação do eteno. Com exceção do processo alcoolquímico, a conversão, por passo, é de 72 % e os rendimentos são iguais a aproximadamente 95 % (WEISSERMEL & ARPE, 1997).

A desidrogenação do etanol emprega catalisadores de cobre ativados com zinco, cobalto ou cromo. O processo desenvolvido pela Carbide & Carbon Corporation emprega temperaturas na faixa de 270 – 300 °C, obtendo-se uma conversão entre 30 e 50 % com seletividade a acetaldeído na faixa de 90 – 95 %. Já o processo conduzido na presença de ar ou oxigênio (processo Veba) faz uso de catalisadores à base de metais caros, como a prata, e exige temperaturas na faixa de 450 – 550 °C e pressão igual a 3 atm. Neste processo, a conversão por passo atinge valores entre 30 – 50 % com rendimentos inferiores a 95 % (WEISSERMEL & ARPE, 1997). Ambas as rotas possuem tecnologia estabelecida, porém restrita a catalisadores descobertos há mais de cinquenta anos.

O acetaldeído é matéria-prima para a produção de muitos produtos por via alcoolquímica. Apesar da tecnologia de síntese de acetaldeído ser bem estabelecida, algumas melhorias podem ser feitas, como por exemplo, o desenvolvimento de novos catalisadores mais ativos, estáveis e seletivos do que os atualmente empregados. Assim, catalisadores à base de cobre surgem como uma alternativa barata, uma vez que este é um metal bastante abundante.

Em virtude da crescente importância pela busca de novos materiais catalíticos para as reações de conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria química e pelo fato do Brasil possuir experiência na produção de etanol, os principais objetivos desta tese foram:

- a) Avaliar o desempenho de diferentes catalisadores à base de cobre nas reações de desidrogenação e oxidação parcial do etanol, estudando a influência da acidez do suporte sobre a atividade e seletividade catalítica, tendo sido investigados catalisadores com propriedades básicas/anfóteras e ácidas, tais como óxidos mistos de Cu-Mg-Al derivados de compostos tipo hidrotalcita, óxidos mistos de Cu-Zn-Al e cobre suportado em óxido de titânio;
- b) Estudar a influência da presença de oxigênio na atmosfera de decomposição do composto do tipo hidrotalcita, no qual o magnésio foi parcialmente substituído pelo cobre (Cu-Mg-Al), precursor do óxido misto de Cu-Mg-Al;
- c) Avaliar a atividade dos óxidos mistos de Cu-Mg-Al nas reações de desidrogenação e oxidação parcial do etanol, empregando experimentos de espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) como forma de auxiliar o entendimento dos processos de reação e adsorção que ocorrem nestes catalisadores e correlacionando estes resultados com a distribuição dos produtos formados, de forma a auxiliar na proposição de rotas reacionais;
- d) Avaliar a adição de zinco ao catalisador de cobre, comparando seu desempenho com o de outros óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita, parcialmente substituídos por cobre ou zinco;
- e) Avaliar o efeito do teor de oxigênio na seletividade aos produtos formados e na conversão do etanol para o catalisador de cobre suportado em óxido de titânio.

Referências bibliográficas:

LIMA, L. C., VEZIROGLU, T. N., “Long-term environmental and sócio-economic impacto f a hydrogen energy program in Brazil”, *International Journal of Hydrogen Energy* v.26, pp. 39-45, 2001.

TIDEI, C., “O futuro energético”, *Jornal da Unicamp*. Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp>. Acessado em: abril/2009.

SCHUCHARDT, U. & RIBEIRO, M. L., “A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como material-prima?”, *Química Nova* v. 24, n. 2, pp. 247-251, 2001.

WEISSERMEL, K., ARPE, H.-J., "Oxidation Products of Ethylene", *Industrial Organic Chemistry*, 3 ed., chapter 7, Weinheim, Wiley – VCH, pp. 163-168, 1997.

CAPÍTULO 2

Produtos químicos obtidos a partir do etanol

Com o fim da Segunda Guerra Mundial houve uma industrialização sem precedentes na história da humanidade e que foi baseada no consumo intensivo de matérias-primas e energia oriundas do petróleo de modo a proporcionar uma melhoria do padrão de qualidade de vida das populações. O uso intensivo dos recursos naturais gerou uma série de discussões acerca dos limites da natureza resultando na teoria do crescimento zero que ficou mundialmente conhecida a partir do Relatório do Clube de Roma em 1972 e que sugeria a necessidade de parar os processos de crescimento. Essa reflexão sobre os limites da natureza trouxe a busca por um comportamento consciente, no qual a idéia de um novo padrão de desenvolvimento tornou-se fundamental (MILIOLI, 1999). A perspectiva do desenvolvimento sustentável, ao propor o ideal da harmonização a partir da tríade economia-natureza-sociedade, favoreceu a ampliação das questões de segurança para a manutenção da vida de todas as espécies.

Com base neste ideário, Maurice Strong lançou o termo *ecodesenvolvimento* em 1972. Este conceito se baseava na premissa da utilização criteriosa dos recursos locais sem comprometer o seu esgotamento na natureza. No entanto foi o economista Ignacy Sachs (1986a, 1986b, 1993) quem desenvolveu conceitualmente essa idéia na década de 80, com a criação de estratégias ao ecodesenvolvimento. Parte da premissa deste modelo se baseia em três pilares: eficiência econômica, justiça social e prudência ecológica.

Existem muitas semelhanças entre o ecodesenvolvimento e o desenvolvimento sustentável. Ambos consideram o direito das gerações futuras como um princípio ético básico, ambos afirmam que o componente ambiental deve ser levado em consideração da mesma forma que o critério econômico no processo decisório. Entretanto a principal

diferença entre estes dois termos decorre da busca por um padrão de consumo, enquanto que o ecodesenvolvimento impõe limite à livre atuação de mercado, o desenvolvimento sustentável afirma que a solução da crise ambiental virá através da economização absoluta do mundo por processos de racionalização e utilização empresarial da natureza.

2.1 Recursos energéticos

Segundo DULLEY (2004) “... *A palavra recurso significa algo a que se possa recorrer para a obtenção de alguma coisa.*” Para esse autor, o homem recorre aos recursos naturais para satisfazer suas necessidades. Para ART (1998) recurso pode ser um componente do ambiente que é utilizado por um organismo, bem como toda e qualquer coisa obtida do ambiente vivo e não-vivo para preencher as necessidades e desejos humanos.

Os recursos naturais que podem potencialmente durar indefinidamente sem reduzir a oferta disponível, pois são substituídos por processos naturais, são denominados renováveis. Estes recursos existem em quantidades fixas em vários lugares na crosta terrestre e têm potencial para renovação apenas por processos geológicos, físicos e químicos que ocorrem em centenas de anos.

A utilização desses termos tem ocorrido mais frequentemente em referência a formas econômicas e racionais de utilização para que os recursos naturais renováveis não se esgotem por mau uso e, os não-renováveis, não deixem de existir rapidamente.

2.1.1 Carvão mineral

O carvão é um combustível fóssil sólido formado por transformações da matéria orgânica oriunda de vegetais depositada em bacias sedimentares num processo que leva milhões de anos para ocorrer. Tal processo, denominado carbonificação, ocorre por ação da temperatura em ambiente sem contato com ar, ao longo do tempo há a perda de oxigênio e hidrogênio, com o conseqüente enriquecimento em carbono. Os diversos estágios de carbonificação, do menor para o maior grau, ocorrem segundo: turfa → sapropelito → linhito → carvão sub-betuminoso → carvão betuminoso → antracito (BORBA, 2001). O estágio mínimo de carbonização para a utilização industrial é o do linhito.

Entre os recursos energéticos não-renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil. Entretanto, a pressão ambientalista contra o uso do carvão como fonte energética tem sido intensa, principalmente com o advento das teorias do aquecimento global, dentro da reivindicação do controle e da redução das emissões de poluentes para a atmosfera.

2.1.2 Petróleo e gás natural

Embora a extração de petróleo tenha sido iniciada em meados do século XIX, somente na década de 1950 a produção de petróleo se intensificou, atingindo atualmente uma escala de produção de cerca de 30 bilhões de barris/ano. Enquanto isso, grande parte do gás natural associado ao petróleo ainda é queimado na sua recuperação. Entretanto, a utilização do gás natural como combustível e insumo tem aumentado, visando, dentre outros aspectos, a redução das emissões de CO₂.

A cadeia petroquímica remonta à indústria de hidrocarbonetos básicos extraídos do subsolo terrestre, especialmente petróleo e gás natural. Numa primeira etapa de refino e processamento industrial derivam subprodutos que estão na origem da longa cadeia petroquímica. Destes subprodutos destacam-se a nafta e o etano, provenientes do petróleo e do gás natural, respectivamente. São também relevantes os insumos propano e butano, presentes no refino do petróleo, mas extraídos principalmente pelo processamento do gás natural. Na etapa subsequente, levada a cabo numa central de matérias-primas, são extraídos os petroquímicos básicos por craqueamento.

Na busca por uma perspectiva sustentável para a indústria do petróleo e gás natural, além de se fazerem necessárias as práticas de proteção ambiental e mitigação dos efeitos ao longo da cadeia de produção, processamento e consumo, é importante que se considerem as possibilidades de transição para fontes energéticas menos poluentes. No caso do Brasil algumas destas alternativas já estão identificadas e devem ser reforçadas, especialmente aquelas associadas ao uso das bioenergias, tal como o setor sucroenergético, cujo potencial brasileiro é globalmente reconhecido. O aproveitamento da biomassa traz como ponto principal a obtenção de cadeias com valores similares aos derivados do petróleo, porém com menor impacto ambiental, resultando em sistemas sustentáveis que levam em consideração a redução de gases do efeito estufa, dentre outros aspectos.

2.1.3 Biomassa

Biomassa é definida como todo material orgânico renovável não fóssil com energia química intrínseca, incluindo a matéria vegetal, quer seja cultivada na terra ou na água, produtos animais e esterco, subprodutos de processamento de alimentos e da silvicultura e resíduos urbanos. A matéria vegetal pode ser obtida através de plantações de cultivo destinadas exclusivamente à geração de bioenergia ou através do aproveitamento de resíduos de lavouras.

Existem basicamente duas formas de utilização da biomassa. A primeira consiste na queima direta para produzir energia térmica e elétrica, enquanto que, na segunda, o processamento da biomassa produz combustíveis através de processos químicos, como a gaseificação e pirólise, ou através de processos biotecnológicos, como a fermentação. Como exemplos podem-se citar o álcool, os óleos vegetais de mamona ou de colza e, ainda, o biodiesel (obtido pela esterificação do óleo vegetal) que, com exceção do primeiro, são utilizados como combustíveis em motores a diesel. Há muitas vantagens na transformação da biomassa em combustíveis principalmente nas reduzidas emissões de poluentes. Entretanto, deve ser observado que em comparação com os combustíveis fósseis, a biomassa contém mais oxigênio e, em consequência, apresenta um baixo poder calorífico.

2.2 Disponibilidade dos recursos biosustentáveis

Os elementos naturais bióticos e abióticos dos quais o homem dispõe para satisfazer suas necessidades econômicas e sociais constituem os recursos naturais. O uso sustentável de tais recursos é o ponto chave no alcance de um desenvolvimento duradouro e pautado em um maior uso dos recursos renováveis.

As projeções de crescimento da população mundial e da atividade econômica de alguns países, como China e Índia, contribuem para a busca por novas fontes de energia. No Brasil, especificamente, o aumento de 55 % da população urbana (em detrimento da população rural) nos últimos 60 anos exige a ampliação da oferta de insumos (MARCONATO, 2008). O Brasil já é um líder internacional na produção de energia a partir de biomassa, pois 45,8 % da matriz energética nacional provém do uso de recursos renováveis (EPE, 2012). Este pioneirismo na utilização de recursos renováveis pode favorecer a expansão da utilização da biomassa como um dos principais recursos

energéticos no país. O etanol da cana-de-açúcar representa um caso de sucesso tecnológico para o país. A indústria da cana-de-açúcar é um dos sistemas mais eficientes no aproveitamento de energia através de biomassa no mundo, pois a utiliza para a produção de etanol e para a geração de eletricidade pelo uso quase total do bagaço.

Brasil e Estados Unidos são líderes mundiais na produção de etanol. No Brasil, a produção de etanol está baseada na fermentação alcoólica da sacarose presente no caldo da cana-de-açúcar. Já nos Estados Unidos, o amido de milho é hidrolisado enzimaticamente a glicose, que é fermentada a etanol. O etanol produzido a partir desses processos é também conhecido como “etanol de primeira geração”. Por outro lado, os processos que utilizam matéria-prima lignocelulósica resultam no chamado “etanol de segunda geração”.

Em 2011, os Estados Unidos alcançaram uma produção de 52,6 bilhões de litros de etanol (RFA, 2012), enquanto no Brasil a produção foi de 22,9 bilhões (EPE, 2012). Apesar de a produção brasileira ser, atualmente, inferior à americana, é importante destacar que o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar apresenta um balanço energético sete vezes superior ao etanol de milho (PERRONE *et al.*, 2011).

2.3 Adaptabilidade do bioetanol para a produção química: a alcoolquímica

A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o álcool etílico como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos. A Figura 2.1 apresenta os produtos oriundos da alcoolquímica. A grande valorização dos produtos químicos produzidos a partir de recursos renováveis aliada ao baixo custo do etanol brasileiro vem fomentando o interesse de empresas em investirem em negócios sustentáveis. O polietileno verde que está sendo produzido pela Braskem e DowQuímica (ainda em fase de implantação) ilustra esta nova tendência do mercado (RODRIGUES, 2011).

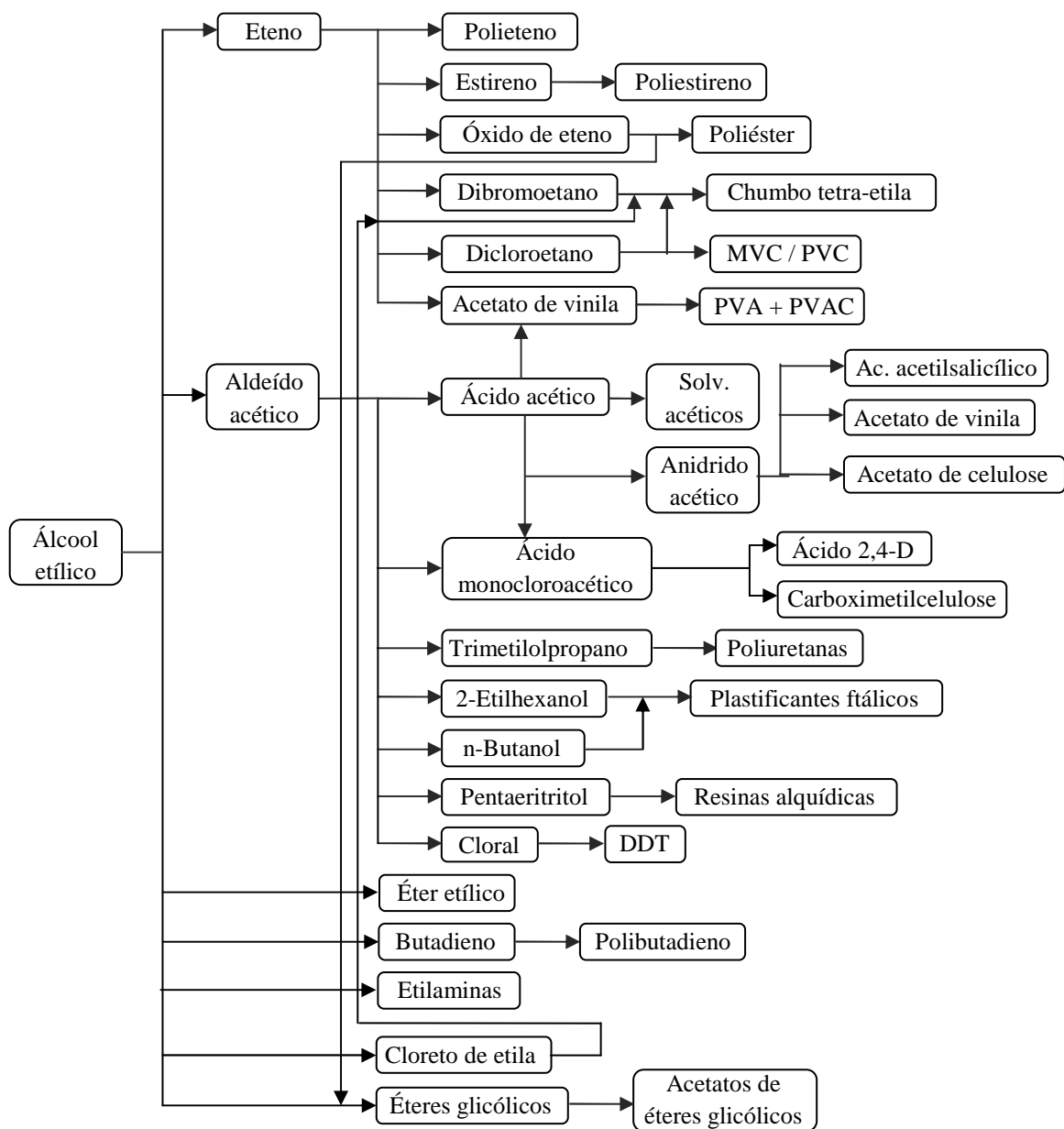


Figura 2.1: Matriz da indústria alcoolquímica (CGEE, 2010).

No Brasil, empresas como Elekeiroz, Usina Colombina e Rhodia destacaram-se nas primeiras décadas do século XX pela produção de cloreto de etila, ácido acético, anidrido acético, acetato de celulose e éter etílico obtidos a partir do etanol. A fábrica Piquete (Ministério da Guerra) iniciou a produção de éter etílico e cloreto de etila na década de 40. Nesta mesma década, a Vitor Sense passou a gerar ácido acético, acetato de butila e acetona. Nas décadas de 50 e 60 a fim de complementar a produção de eteno nas refinarias, a indústria alcoolquímica sofreu um incremento significativo. Este panorama foi completamente alterado no início dos anos 70, devido à maior disponibilidade do petróleo, o que ocasionou o abandono dos processos que utilizavam

o álcool etílico como insumo. Entretanto, os incentivos dados pelo governo brasileiro durante o Programa Nacional do Álcool, o Proálcool, fizeram com que as atividades da indústria alcoolquímica fossem retomadas e, até mesmo, ampliadas (CGEE, 2010).

As atividades de pesquisa e desenvolvimento na área de alcoolquímica tiveram seu auge durante o Proálcool, nos anos 1980. As principais linhas de P&D desenvolvidas no país durante este período foram:

1. Obtenção de eteno a partir do etanol

A obtenção de eteno a partir do etanol se dá em condições mais brandas do que as do craqueamento catalítico do petróleo sendo, portanto, uma alternativa interessante na integração dos processos já empregados pela indústria petroquímica no caso da substituição da matriz energética atual. De fato, um grande número de intermediários e produtos podem ser obtidos a partir do eteno, conforme apresentado na Figura 2.1.

Este tópico obteve o maior volume de informações geradas no período do Proálcool (BUENO, 1982; ARAÚJO, 1989; AQUINO, 1989). Algumas patentes também foram obtidas pelo setor produtivo, com destaque para a Petrobras (Petróleo Brasileiro, 1980, 1981).

2. Obtenção de acetaldeído a partir do etanol

O acetaldeído é outro importante intermediário na síntese de diversos compostos orgânicos, especialmente o ácido acético. A sua síntese também despertou interesse significativo da academia brasileira (VALENÇA, 1984; VOLF, 1988; FILHO, 1985; APPEL *et al.*, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 1985).

3. Obtenção de ácido acético a partir do etanol (em uma etapa):

Apesar de sua importância para a indústria química, este tema despertou menor interesse (SANTANA, 1988; MEDEIROS *et al.*, 1998).

4. Obtenção de butadieno:

A obtenção do 1,3-butadieno via etanol foi realizada pela COPERBO no período do Proálcool. Alguns trabalhos foram desenvolvidos nesta linha, especialmente teses de mestrado e doutorado (BUENO, 1987; SILVA, 1983).

5. Obtenção de acetato de etila a partir do etanol em uma etapa:

O acetato de etila é amplamente utilizado na produção industrial de tintas, adesivos e revestimentos. Apesar de ter despertado pouco interesse da academia durante o período do Proálcool (REIS, 1991; BUENO, 1991), trabalhos recentes mostram o renascimento do interesse no desenvolvimento de processos de obtenção de acetato de etila em uma etapa (GASPAR *et al.*, 2010, ZONETTI *et al.*, 2011).

A alcoolquímica possui um grande potencial, pois quando comparada à petroquímica apresenta diversas vantagens como, por exemplo, o menor porte das usinas, custos mais baixos de investimento, a possibilidade da usina ser instalada em áreas rurais a fim de aproveitar os excedentes de energia e minimizar os custos de transporte. No entanto, apesar do grande impacto que o preço do petróleo e do gás natural exercem nos preços dos produtos químicos em geral, a expansão da alcoolquímica será possível apenas através de políticas governamentais (subsídios), devido à superprodução e à elevada competitividade dos produtos obtidos pela rota petroquímica, com exceção de algumas especialidades.

2.4 Referências bibliográficas

APPEL, L. G., MEDEIROS, P. R. S., PEREIRA, S. E.C. Patente Obtenção de acetaldeído. 1999, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI900239-2, data de depósito: 14/11/1990, título: “Patente Obtenção de acetaldeído”. Instituição(ões) financiadora(s): INT.

AQUINO, A. D. de, 1989, *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina*. Tese M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

ARAÚJO, E. C. da C., BUENO, J. M. C. Desidratação do etanol: estimativa ou parâmetros cinéticos. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, São Paulo v. XII, n. 2, pp. 37-39, 1989.

ART, W. H. Dicionário de ecologia e ciências ambientais. São Paulo: UNESP/Melhoramentos, 1998.

BORBA, R.F., “Carvão mineral”, *Balanço Mineral Brasileiro*, 2001.

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. *Química verde no Brasil: 2010-2030 / Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*. – Brasília, DF: CGEE, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balanço Energético Nacional 2012: Ano base 2011 / Empresa de Pesquisa Energética*. – Rio de Janeiro: EPE, 2012.

BUENO, A., 1991, *Contribuição ao estudo da preparação do catalisador óxido ternário de cobre-zinco-alumínio na transformação do etanol a acetato de etila*. Tese M. Sc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

BUENO, J. M. C., 1982, *Contribuição do estudo da preparação e caracterização de aluminas para desidratação do etanol*. Tese M. Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.

BUENO, J. M. C., 1987, *Contribuição ao estudo da preparação e caracterização de catalisadores de Al-Zn para transformação de etanol em butadieno*. Tese D. Sc., USP, SP, Brasil.

DULLEY, R. D., “Noção de natureza, ambiente, meio ambiente, recursos ambientais e recursos naturais”, *Agricultura em São Paulo* v.51, n.2, pp. 15-26, 2004.

FILHO, R. M., 1985, *Oxidação catalítica de etanol à acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio*. Tese M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

GASPAR, A. B., BARBOSA, F. G., LETICHEVSKY, S., APPEL, L. G., “The one-pot ethyl acetate syntheses: The role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes” *Applied Catalysis A: General* v. 380, n. 1-2, pp. 113-117, 2010.

JORNAL VALOR ECONÔMICO. Caderno F – Especiais de 02 de dezembro de 2004, p. 3. In: Seminário O Brasil e a energia do século XXI.

MARCONATO, M. S., SANTINI G. A. Alternativas para a geração de energia renovável no Brasil: a opção pela biomassa. In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2008, Rio Branco-AC. Disponível em: ageconsearch.umn.edu/bitstream/112629/2/876.pdf. Acessado em: outubro/2012.

MEDEIROS, P. R. da, EON, J. G., APPEL, L. G. O sistema Sn-Mo e a obtenção do ácido acético a partir do etanol. In: XVI Simposio Ibero Americano de Catálise, 1998, Cartagena. Actas do XVI Simposio Ibero Americano de Catálise, 1998 v. 2, pp. 1291-1297.

MILIOLI, G. Abordagem ecossistêmica para a mineração: uma perspectiva comparativa para Brasil e Canadá. Florianópolis: Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999, Tese (Doutorado).

OLIVEIRA, P. G. P de, APPEL, L. G., MORAES, C., LIBERGOTT, E., EON, J. G. Processo de obtenção de Acetaldeído por Oxidação Seletiva de Etanol bem como Composições Catalíticas para o mesmo. 1985, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI8504666-3, título: “Processo de Obtenção de Acetaldeído por Oxidação Seletiva de Etanol bem como Composições Catalíticas para o mesmo”. Instituição(ões) financeira(s): INT.

PERRONE, C. C., APPEL, L. G., LELLIS, V. L. M., FERREIRA, F. M., SOUSA, A. M., FERREIRA-LEITÃO, V. S., “Ethanol: An evaluation of its scientific and technological development and network of players during the period of 1995 to 2009”, Waste Biomass Valor v.2, pp. 17-32, 2011.

PETROBRAS. United States Patent nº 423179. BARROCAS, Helcio V. V., SILVA, João M. B. de C., ASSIS, Ruy C. de. Process for preparing ethene. 09/08/1978. 04/11/1980. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/4232179.html>. Acessado em: outubro/2012.

PETROBRAS. United States Patents nº 4251677. COUTINHO, Paulo, H. D. A., CABRAL, Julio A. R. Process for obtaining gaseous streams rich in ethene. 08/06/1979. 02/17/1981. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/4251677.html>. Acessado em: outubro/2012.

REIS, R. C.; BUENO, J. M. C. Preparação de catalisadores óxidos mistos de Cu-Zn-Al, via complexação (processo citrato), para a transformação direta do etanol a acetato de etila. In: VI Seminário Brasileiro de Catálise, 1991, Salvador. Anais do VI Seminário Brasileiro de Catálise, 1991, pp.348-358.

Renewable Fuels Association (RFA), “Historic U.S. Fuel Ethanol Production”, Statistics. Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/pages/statistics>. Acessado em: outubro/2012

RODRIGUES, J. A., “Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis”, Química Nova v. 34, n. 7, pp. 1242-1254, 2011.

SACHS, I. Ecodesenvolvimento: crescer sem destruir. São Paulo: Vértice, 1986a.

SACHS, I. Espaços, tempos e estratégias de desenvolvimento. São Paulo, Vértice, 1986b.

SACS, I. Estratégias de transição para o século XXI: desenvolvimento e meio ambiente. São Paulo: Studio Nobel, 1993.

SANTANA, M. H. A., 1988, *Estudo da oxidação catalítica do etanol a ácido acético em fase vapor*. Tese D. Sc., Campinas, SP, Brasil.

SILVA, R. I., MARTINS, R. L., LAM, Y. L., Condensação catalítica do etanol sobre catalisadores de MgO e MgO-SiO₂. 2º seminário de catálise (1983) Seção Química, IME. Setor de Catálise, CENPES/Petrobras.

VALENÇA, G. P., 1984, *Transformação catalítica do etanol por catalisadores de cromo*. Tese M. Sc., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VOLF, C. F. B., 1988, *Estudo da influência da diluição dos reagentes com água na oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio*. Tese M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

ZONETTI, P. C., CELNIK, J., LETICHEVSKY, S., GASPAR, A. B., APPEL, L. G., “Chemicals from ethanol – The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 334, n. 1-2, pp. 29-34, 2011.

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

3.1 Materiais utilizados

Os materiais empregados durante a realização desta tese são listados a seguir:

3.1.1 Gases

- Hélio (LINDE GÁS, 99,995% de pureza);
- Mistura 5% (v/v) O₂/He (LINDE GASES LTDA, 99,995% de pureza);
- Nitrogênio (LINDE GASES LTDA, 99,999% de pureza);
- Ar sintético (LINDE GASES LTDA, 99,999% de pureza).

3.1.2 Reagentes

- NaOH (VETEC, 97% de pureza);
- Na₂CO₃ (VETEC, 99,5% de pureza);
- Al(NO₃)₃ . 9 H₂O (VETEC, 98% de pureza);
- Mg(NO₃)₂ . 6 H₂O (VETEC, 98% de pureza);
- Cu(NO₃)₂ . 3 H₂O (VETEC, 99% de pureza);
- Zn(NO₃)₂ . 6 H₂O (VETEC, 98% de pureza);
- TiO₂ (DEGUSSA, P-25, 99,8% de pureza);
- Etanol (MERCK, 99,9% de pureza).

3.1.3 Padrões cromatográficos

- Metano (LINDE GASES LTDA, 99,5% de pureza);
- Etano (LINDE GASES LTDA, 99,0% de pureza);
- Eteno (LINDE GASES LTDA, 99,0% de pureza);
- Etanol (MERCK, 99,9% de pureza);
- Acetaldeído (FLUKA, 99,5% de pureza);
- Propano (LINDE GASES LTDA, 99,5% de pureza);
- Propeno (LINDE GASES LTDA, 99,5% de pureza);
- n-Butano (LINDE GASES LTDA, 99,0% de pureza);
- n-Butanol (SIGMA-ALDRICH, 99,8% de pureza);
- Acetato de etila (SIGMA-ALDRICH, 99,8% de pureza);
- Éter etílico (VETEC, 99,5% de pureza);
- Benzeno (SIGMA-ALDRICH, 99,8% de pureza);
- Tolueno (SIGMA-ALDRICH, 99,8% de pureza);
- Xilenos (SIGMA-ALDRICH, 98,5% de pureza).

3.2 Metodologia Experimental

3.2.1 Preparação dos catalisadores

Para a realização deste trabalho foram sintetizados três catalisadores à base de cobre de forma a avaliar as diferentes interações deste metal com os diversos suportes e o seu desempenho nas reações de conversão do etanol.

3.2.1.1 Compostos do tipo hidrotalcita

O composto do tipo hidrotalcita parcialmente substituído por cobre foi sintetizado pelo método de coprecipitação a temperatura ambiente. Esta preparação foi realizada em condições de baixa saturação, de forma a possibilitar a formação de um material com elevada cristalinidade. A composição do gel de síntese foi estabelecida de modo a se obter uma concentração total de (Al + Mg + M) igual a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, onde (M=Zn ou Cu).

Duas soluções A e B foram utilizadas no preparo das amostras. A solução A foi preparada a partir da dissolução em água deionizada dos nitratos de magnésio, alumínio e de outro metal eventualmente presente no material em questão, de modo a se obter uma relação molar Al/(Al+Mg+M) igual a 0,25. Este valor foi escolhido com o objetivo de obter estruturas lamelares típicas de hidrotalcitas, uma vez que valores fora da faixa entre 0,20 e 0,34 podem conduzir à formação de outras fases (VACCARI, 1998). A solução B contendo Na_2CO_3 e NaOH dissolvidos em água destilada, foi preparada de modo a se obter uma concentração de carbonato igual a 1 mol L^{-1} e quantidade de NaOH suficiente para manter o pH de envelhecimento.

No procedimento empregado, a solução contendo os cátions metálicos foi gradativamente adicionada à solução básica a uma taxa de 60 mL min^{-1} , sob agitação vigorosa. Ao final da adição, o gel formado permaneceu sob agitação vigorosa por um período de 4 h. O gel foi, então, envelhecido a um pH constante e igual a 13 por 18 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, o gel foi filtrado e lavado com água destilada a quente ($80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$) até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. O sólido obtido foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e foi denominado M-HT, onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg na estrutura do composto do tipo hidrotalcita. Uma amostra contendo apenas Mg e Al denominada HT, com uma razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25 foi também preparada para servir como referência na caracterização físico-química das demais amostras sintetizadas.

No caso do estudo da influência da atmosfera de calcinação nas propriedades dos óxidos mistos resultantes e sua aplicação nas reações de conversão do etanol, o precursor Cu-HT foi calcinado em duas atmosferas diferentes: 5% (v/v) O₂/He ou He puro. A calcinação da amostra foi efetuada por aquecimento desde a temperatura ambiente até 750 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ e manutenção da temperatura final por 2 h. As amostras assim obtidas foram denominadas Cu-OM_{oxi}, para a amostra calcinada em presença de oxigênio, e Cu-OM_{in}, para aquela decomposta em atmosfera inerte.

Os óxidos mistos obtidos a partir dos precursores HT, Cu-HT e Zn-HT foram empregados nos testes preliminares de avaliação de desidrogenação do etanol. Para tal, estes materiais foram decompostos sob fluxo de ar (50 mL min⁻¹) desde a temperatura ambiente até 750 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ e manutenção da temperatura final por 2 h. As amostras foram denominadas M-OM (**OM, Zn-OM e Cu-OM**), onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg na estrutura do precursor.

3.2.1.2 Catalisador do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃

O precursor do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ (CuZnAl-p) foi preparado pelo método de coprecipitação. Uma solução contendo os nitratos de zinco, cobre e alumínio com concentração igual a 0,15 mol L⁻¹ e uma solução contendo 0,16 mol L⁻¹ de Na₂CO₃ foram adicionadas simultaneamente em um béquer contendo água destilada a 65 °C. A adição da base foi controlada de forma a manter um pH igual a 7 de modo a favorecer a formação de uma fase com estrutura do tipo hidrotalcita rica em hidróxido (BEHRENS *et al.*, 2010). De modo a obter-se uma relação molar Al/(Al + Zn + Cu) igual a 0,25, foi empregada uma razão molar Cu/Zn = 2,40. Ao final da adição, o gel formado permaneceu sob agitação vigorosa a 65 °C por 2 h. Em seguida, o gel foi filtrado e lavado com água destilada a quente (80 – 90 °C) até que a água de lavagem apresentasse condutividade menor que 0,5 μS cm⁻¹, sendo, posteriormente, seco em estufa a 80 °C por 12 h. A forma cataliticamente ativa (CuZnAl) foi obtida por decomposição térmica do material original em uma mufla empregando uma programação de temperatura que consistiu em elevar-se-a desde ambiente até 350 °C, sendo mantido nesta temperatura por 2 h e utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.1.3 Cobre suportado em TiO₂

A incorporação de cobre ao suporte foi realizada por precipitação. A titânia utilizada foi a P-25 da Degussa. O teor mássico escolhido neste trabalho foi próximo ao da Cu-HT, com valor igual a 20 % em massa. O precursor do catalisador Cu/TiO₂ (Cu/TiO₂-p) foi preparado por precipitação, tendo sido adicionados simultaneamente, em um béquer com água, uma suspensão contendo o Na₂CO₃ e outra contendo o nitrato de cobre e o TiO₂, de forma a manter o pH 7. O sólido foi filtrado, seco em estufa a 80 °C por 12 h e calcinado em mufla programável a 350 °C por um período de 2 h com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.2 Caracterização química, físico-química e textural

3.2.2.1 Análise elementar

Foram empregadas duas técnicas para a determinação dos teores metálicos: (i) espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para os compostos do tipo hidrotalcita e (ii) espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/TiO₂.

(i.) Fluorescência de raios X (FRX)

A análise elementar das amostras HT, Cu-HT e Zn-HT foi determinada através de análises por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando-se um equipamento Rigaku RIX 3100 e dotado de tubo gerador de raios X de Rh com voltagem de 4 kW. As amostras foram empastilhadas com uma força de 4000 kgf em uma prensa Carver Laboratory Press (modelo C). Um detector proporcional de fluxo foi usado na contagem dos pulsos.

(ii.) Espectroscopia de emissão atômica por plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES)

A quantidade de cobre e demais elementos presentes nas amostras Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/TiO₂ foi determinada por espectroscopia de emissão atômica. As amostras foram dissolvidas em ácido fluorídrico ou água régia, sendo então analisadas nos comprimentos de onda dos fótons emitidos específicos para cada elemento. Curvas de calibração na faixa de interesse foram previamente levantadas e as medidas foram realizadas na Haldor Topsøe em um equipamento Perkin Elmer Optima 7300 DV.

3.2.2.2 Difratometria de raios X

A análise por difratometria de raios X (DRX) foi empregada com o objetivo de identificar a estrutura das fases sólidas presentes, bem como acompanhar as transformações das fases durante o tratamento térmico e/ou reação. A identificação das diversas fases foi efetuada utilizando-se o software JADE 3.0 com banco de dados ICDD (ICDD, 1996).

(i.) Difratometria de raios X convencional

Foram feitas medidas de difração de raios X das amostras HT, Cu-HT, Zn-HT, Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/TiO₂ antes e após o tratamento térmico. O equipamento usado foi um difratômetro de raios X modelo Miniflex da marca Rigaku, utilizando-se radiação Cu K α , com 30 kV de voltagem e corrente igual a 15 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes, partindo-se 3°, com passos de 0,05° até 90°, sendo o tempo de contagem fixo em 1s/passo.

(ii.) Difratometria de raios X *in situ* com fonte de radiação Síncrotron

As análises por difratometria de raios X *in situ* foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na estação XPD. O comprimento de onda utilizado foi 1,51805 Å e feixe de raios X de 8,17 keV. A amostra Cu-HT na forma de pó foi colocada no forno Arara instalado no goniômetro Huber e as medidas foram executadas em modo de reflexão com geometria Bragg-Brentano. Os difratogramas foram obtidos por um detector Mythen 1K unidimensional (Dectris) instalado a 1 m do forno e coletados com passos de 0,050° e valores de 2θ entre 31 e 51°. Os padrões de difração de raios X das amostras Cu-HT, Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi} foram obtidos na faixa de 25°-80° com passo de 0,025° por um detector de cintilação Cyberstar.

3.2.2.3 Análise textural

A análise textural das amostras foi realizada empregando-se das medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C em uma aparelhagem volumétrica do tipo ASAP 2020 (Accelerated Surface and Porosity) da Micromeritics. Cada amostra foi

submetida a um pré-tratamento no próprio equipamento, que consistiu no aquecimento sob vácuo de cerca de 200 mg a 250 °C por uma noite. Após o tratamento, a amostra era pesada para a determinação de sua massa real e finalmente analisada. Para a determinação do volume de mesoporos dos compostos do tipo hidrotalcita foi usado o ramo da adsorção e para a determinação do valor da área específica foi empregada a equação B.E.T.

3.2.2.4 Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG)

As amostras Cu-HT e HT foram submetidas às análises termodiferencial e termogravimétrica, a fim de verificar a influência das condições do tratamento térmico na temperatura na qual ocorrem as perdas de massa, relativas às etapas de desidratação e desidroxilação/descarbonatação, e na perda de massa propriamente dita. Para tal, foi empregada uma termobalança Rigaku TG 8120 sob corrente de He ou 5% (v/v) O₂/He (60 mL min⁻¹), e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C.

3.2.2.5 Espectroscopia de absorção perto da borda K do cobre (XANES)

O espectro XANES (região de baixas energias cinéticas), que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, próximos ao nível de Fermi, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor, através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecidos). A descrição em termos de densidade de estados está baseada em cálculos de estrutura de bandas e se aplica a materiais que apresentam uma ordem à longa distância. Átomos de metais de transição apresentam uma energia de borda característica, tornando possível a determinação do estado de oxidação destes átomos.

Como a estrutura geométrica dos elementos presentes em compostos do tipo hidrotalcita é bem definida, a espectroscopia de absorção de raios X foi utilizada para investigar qualitativamente e quantitativamente os estados de oxidação do cobre durante a decomposição térmica e durante a reação de conversão do etanol na presença/ausência de oxigênio. Portanto, para a análise dos dados de XANES, foram utilizados padrões de cobre nos diferentes estados de oxidação, a saber: Cu⁰ (não oxidado), Cu⁺ (perda de um elétron) e Cu²⁺ (perda de dois elétrons). A análise da região de XANES permitiu

identificar o estado de valência dos íons selecionados como caracterizar a distribuição de cátions.

As medidas de absorção de raios X perto da borda K do cobre foram realizadas na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde os espectros foram adquiridos com passo de 0,3 eV em energia. O DXAS é uma linha de luz dispersiva equipada com um monocromador um cristal curvo de Si(111) que opera no modo de Bragg. Este seleciona uma radiação na faixa de raios X de 4 keV a 14 keV através da deflexão magnética de um feixe de elétrons numa trajetória circular e a focaliza na posição da amostra. A detecção foi feita por um detector de estado sólido (CCD) com resolução de 1242 x 1152 pixels, onde houve a conversão dos raios X em luz visível para a análise espectral.

A amostra foi preparada como pastilha auto-suportada contendo 100 mg da amostra e colocada em um reator de quartzo tubular (diâmetro = 20 mm e comprimento do percurso dos raios X = 440 mm), cujas extremidades foram fechadas por flanges de alumínio com janelas kapton. A amostra foi submetida a um tratamento térmico *in situ* em He ou 5% (v/v) O₂/He com vazão de 50 mL min⁻¹ e taxa de 10 °C min⁻¹ a 750 °C durante 2 h. Em seguida, ambas as amostras, Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}, sob ação da mesma corrente na qual foram tratadas, tiveram a sua temperatura reduzida para 300 °C sendo iniciado o teste de avaliação por envio da corrente etanol/He (50 mL min⁻¹), passando-se o He puro por um saturador contendo etanol e mantido a temperatura ambiente.

Como se sabe dos testes em laboratório que o catalisador desativa devido à formação do coque, estudou-se a remoção do coque formado na superfície do catalisador, foi efetuada por oxidação do carbono, tendo sido admitida uma mistura de 5% O₂/He na mesma temperatura da reação. Em seguida, o catalisador foi avaliado na presença de uma corrente de 5% (v/v) O₂/He/etanol, bem como o reuso do catalisador foram observados. A cada 30 segundos um espectro foi coletado durante todas as etapas. Uma representação esquemática da sequência de reações é apresentada na Figura 3.1.

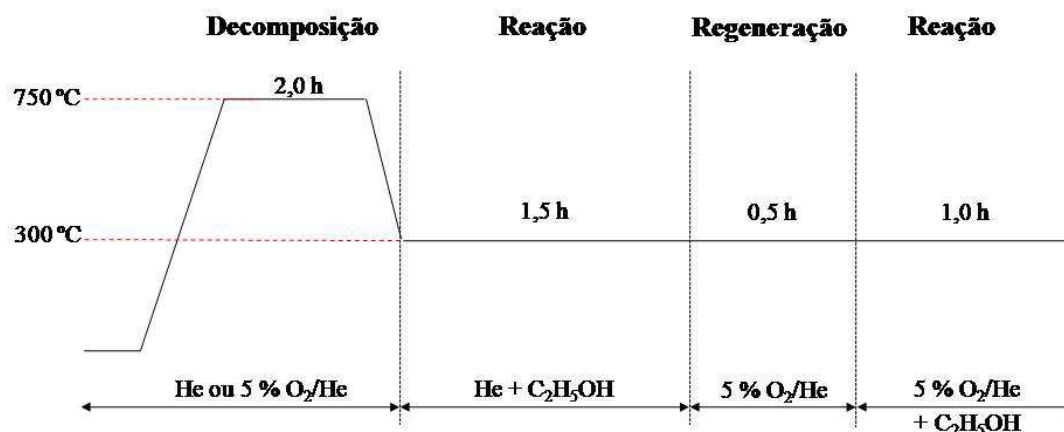


Figura 3.1: Representação esquemática das etapas envolvidas na aquisição dos espectros de XANES.

Espectros XANES dos materiais de referência (Cu, Cu₂O e CuO) foram coletados a temperatura ambiente. A quantificação das espécies de cobre foi determinada por combinação linear usando-se a ferramenta Athena do pacote do programa Iffeffit versão 1.0052.

O efluente gasoso proveniente do reator foi acompanhado através de um espectrômetro de massas quadrupolar da marca Omnistar (Balzers Instruments modelo QMS-200) acoplado a um computador para aquisição de dados. Nos perfis de cada espécie dessorvida foram feitas correções levando-se em conta a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto nos perfis dos demais.

3.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura ambiental (MEVA)

A microscopia eletrônica de varredura ambiental permite que uma pequena quantidade de gás seja introduzida na câmara onde se colocam as amostras, permitindo a operação do equipamento a pressões de até 133 Pa (na maioria dos modelos de MEVA). Este fato resulta em novas possibilidades, em relação à microscopia eletrônica de varredura convencional: (i) visualização de amostras não condutoras sem que haja a necessidade de recobrimento com filmes de Au, (ii) visualização de amostras hidratadas, com ceras e óleos, incluído materiais biológicos não fixados, (iii) manutenção das características da amostra analisada para testes ou manipulações futuras.

Durante o funcionamento do microscópio em modo ambiental, a câmara do microscópio é estabilizada numa pressão pré-estabilizada pelo operador através de uma bomba de vácuo ou um sistema de controle com grande exatidão. O feixe de elétrons

primários, após a passagem pela coluna com as lentes, passa através do vapor de água com uma relativa facilidade e sem grande perda de elétrons. Os elétrons secundários são libertados da superfície da amostra, tal como num MEV convencional, mas, neste caso, encontram moléculas do vapor de água assim que deixam a superfície da amostra ocorrendo a produção de mais elétrons secundários que, por sua vez, ganham energia cinética, numa cascata contínua. Assim, o vapor de água funciona como amplificador em cascata do sinal original do elétron secundário da amostra. O sinal amplificado é absorvido pelo detector que está carregado positivamente. Desta forma, consegue-se coletar um bom sinal da amostra, sendo a intensidade desse sinal convertida numa parcela mais brilhante ou mais escura na visualização da amostra para um dado ponto (x,y) à medida que o feixe de elétrons a percorre.

A morfologia dos cristais recém-sintetizados da amostra Cu/ZnO/Al₂O₃ foi investigada por microscopia eletrônica de varredura ambiental (MEVA). Os experimentos foram realizados em um microscópio Philips XL30 ESEM-FEG. A observação foi realizada em baixo vácuo (10⁻⁷ Pa) sem nenhum tipo de recobrimento, utilizando o modo de elétrons secundários para a captura de imagens. A tensão utilizada foi de 10 kV e as ampliações variaram de 10 a 25 vezes.

3.2.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

O microscópio eletrônico de transmissão é um poderoso instrumento de análise de materiais que permite investigar e entender a relação estrutura/propriedades dos mais diversos tipos de materiais em nível atômico (WILLIAMS & CARTER, 2009). O microscópio eletrônico como o próprio nome diz, é um microscópio que utiliza elétrons em substituição aos fótons de luz visível para a formação de imagens. A principal vantagem de utilizar elétrons no lugar da luz visível está ligada ao poder de resolução do microscópio.

O conceito de resolução em um microscópio pode ser compreendido como a capacidade de se observar dois pontos separados por uma dada distância. Desta maneira, quanto menor a distância que se consegue distinguir entre dois pontos, maior será o poder de resolução do microscópio. Para um determinado microscópio, a menor distância que pode ser observada entre dois pontos, δ , pode ser expressa matematicamente com a seguinte relação:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{K} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada no microscópio e K é uma constante relacionada com o índice de refração do meio e a geometria das lentes do microscópio, chamada de abertura numérica (WILLIAMS & CARTER, 2009). A partir da equação (3.1) pode-se notar que quanto menor for o comprimento de onda da radiação utilizada, menor serão as distâncias que o microscópio distinguirá e maior será o seu poder de resolução. No entanto, para se diminuir os comprimentos de onda, outras partículas também poderiam ser utilizadas, tais como nêutrons, prótons, etc. Porém, os elétrons são preferencialmente utilizados devido à sua maior mobilidade. De fato, são mais facilmente gerados, acelerados e defletidos. Assim, a técnica de microscopia eletrônica de alta resolução, do inglês “High-Resolution Transmission Electron Microscopy” (HRTEM), é realizada com acelerações suficientes para que a resolução obtida seja menor que a distância que separa os átomos.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Cu-OM_{in}, Cu-OM_{oxi} e Cu/TiO₂ foi realizada a fim de observar as partículas de cobre, determinando o espaçamento basal das diferentes espécies presentes. A preparação das amostras consistiu, numa primeira etapa, em triturá-las em um almofariz. O pó foi então suspenso em álcool etílico e disperso em ultrasom. Em seguida, a suspensão foi depositada em uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono. Este tipo de grade permite a visualização das partículas de cobre em zonas não sobrepostas pela película de carbono. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão, Philips CM-200 FEG operado a 200 kV e equipado com lentes UltraTwin, o que resultou em uma resolução de aproximadamente 0,12 nm. O processamento das imagens foi realizado com o auxílio do programa Digital Micrograph versão 2.5.

3.2.2.8 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS)

As amostras Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi} foram analisadas por espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com o objetivo de determinar as espécies adsorvidas formadas durante a reação, tornando possível a proposição de um mecanismo reacional. Para tal, foram simuladas as condições empregadas na avaliação

do desempenho catalítico (i), além daquelas utilizadas durante os experimentos de XANES (ii).

As análises de DRIFTS foram realizadas através de um equipamento Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, com detector MCT-A resfriado com nitrogênio líquido, equipado com uma câmara de reflectância difusa para tratamento a alta temperatura e janela de ZnSe. O espectro da amostra tratada foi usado como *background*.

(i.) DRIFTS em condições similares aos testes catalíticos

As amostras decompostas *ex situ*, Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}, foram submetidas a um tratamento *in situ* com uma vazão de 30 mL min⁻¹ de He puro ou 5 % (v/v) O₂/He, respectivamente, a 500 °C por 1 h. Ainda sob ação dessa mesma corrente, a temperatura foi reduzida para 300 °C e o espectro de referência (*background*) foi obtido. A corrente de alimentação foi obtida a partir da passagem da corrente de He puro ou 5 % O₂/He por um saturador contendo etanol e mantido a temperatura ambiente. Com a câmara aberta, espectros foram adquiridos após 30 s, 15 e 30 min da passagem da corrente contendo etanol pela câmara de DRIFTS. Após estas leituras, a câmara foi fechada e os espectros obtidos após 35, 45 e 60 min. Em seguida, interrompeu-se a admissão da corrente de He pelo saturador, a câmara foi aberta e procedeu-se à limpeza da superfície da amostra por passagem de corrente de He (30 mL min⁻¹), os espectros obtidos após 5, 15, 30, 35, 50 e 60 min. Esquemáticamente:

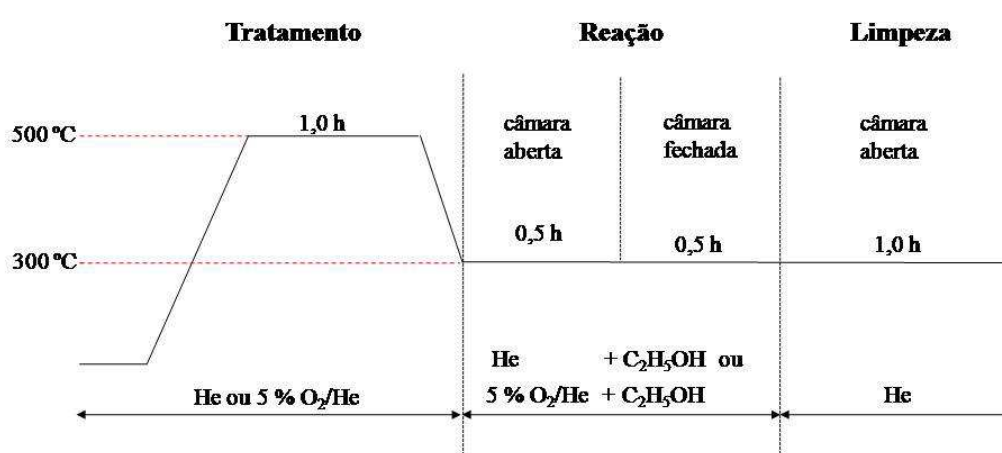


Figura 3.2: Representação esquemática das etapas envolvidas na aquisição dos espectros de DRIFTS obtidos em condições similares aos testes catalíticos.

(ii.) DRIFTS em condições similares ao XANES

As amostras decompostas *ex situ*, Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}, foram submetidas a um tratamento *in situ* de He puro ou 5 % (v/v) O₂/He com vazões de 30 mL min⁻¹, respectivamente, a 500 °C por 1 h. Ainda sob ação dessa mesma corrente, a temperatura foi reduzida para 300° C e seu espectro foi obtido. A corrente de alimentação foi obtida por passagem de uma corrente de He puro (30 mL min⁻¹) por um saturador contendo etanol e mantido a temperatura ambiente. Com a câmara aberta, espectros foram adquiridos após 30 s, 15 e 30 min do envio da corrente He/EtOH à câmara. Após estas leituras, a câmara foi fechada e os espectros obtidos após 35, 45 e 60 min. Em seguida, interrompeu-se a admissão da corrente gasosa pelo saturador, a câmara aberta e realizada em corrente de He e a limpeza da superfície do catalisador foi realizada sendo adquiridos espectros após 15, 30, 35, 50 e 60 min de abertura da câmara.

A amostra foi regenerada e, para tal, foi empregada uma mistura contendo 5 % (v/v) O₂/He com vazão de 30 mL min⁻¹ por 30 min. Em seguida, a reação de conversão do etanol na presença de oxigênio foi realizada. A corrente de alimentação foi obtida a partir da passagem da mistura 5 % O₂/He, com vazão de 30 mL min⁻¹, pelo saturador contendo etanol e mantido a temperatura ambiente. Após 5 min de envio da corrente contendo etanol, a câmara foi fechada. Os espectros foram obtidos depois de 30 s, 15 e 30 min de contato do etanol com o catalisador. Após esta última leitura, a câmara foi aberta e os espectros foram adquiridos após 35, 45 e 60 min. O procedimento foi sucedido pela limpeza da superfície da amostra em He, sendo os espectros obtidos após 5, 15, 30, 35, 50 e 60 min da interrupção da admissão de etanol.

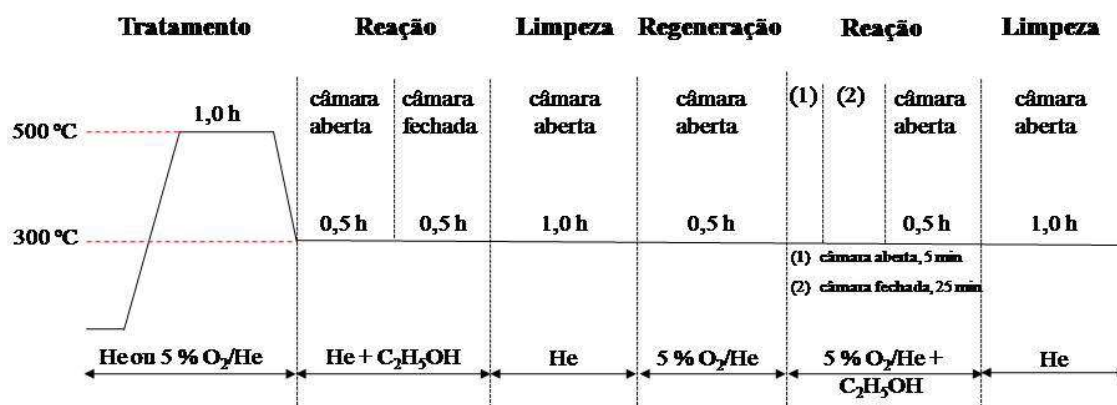


Figura 3.3: Representação esquemática das etapas envolvidas na aquisição dos espectros de DRIFTS obtidos em condições similares aos dos espectros de XANES.

3.2.2.9 Teste de avaliação do desempenho catalítico acompanhado por espectrometria de massas seguido por dessorção a temperatura programada (TPD)

Esta análise teve por finalidade avaliar quais os produtos formados durante a reação, bem como avaliar a força da adsorção destas espécies com a superfície do catalisador. A unidade para a realização das análises consiste, basicamente, de um microreator de vidro aquecido por um forno cuja temperatura é controlada por um controlador programador de temperatura (Therma modelo TH 2031P). Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar da marca PRISMA (Balzers Instruments) acoplado a um computador para aquisição de dados. Nos perfis de cada espécie dessorvida foram feitas as correções levando-se em conta a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto nos perfis dos demais. Na etapa de reação com a temperatura programada, o vapor de etanol foi carregado a partir da passagem de uma corrente de He (60 mL min⁻¹) ou 5 % (v/v) O₂/He por um saturador mantido a temperatura ambiente.

Para a realização dos experimentos, a amostra Cu-HT (0,1 g) foi submetida a um tratamento térmico *in situ*, dando origem às amostras Cu-OM_{in} e/ou Cu-OM_{oxi}, conforme descrito no item 3.2.1.1. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 300 °C e a corrente de alimentação ao reator foi obtida por passagem de uma corrente de He ou 5 % (v/v) O₂/He (60 mL min⁻¹) por um saturador contendo etanol e mantido a temperatura ambiente. Após 1 h de reação, o gás empregado foi desviado do saturador e promoveu-se a limpeza da superfície da amostra na mesma temperatura de reação (300 °C). Em seguida, iniciou-se a dessorção a temperatura programada, partindo-se de 300 °C até 750 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ empregando-se uma corrente de He (60 mL min⁻¹).

3.2.3 Testes de avaliação do desempenho catalítico

As reações de transformação de etanol em produtos de interesse para a indústria química foram conduzidas à pressão atmosférica, em um microrreator de leito fixo, construído em quartzo, que era colocado no interior de um forno aquecido por meio de resistências elétricas e cuja temperatura era controlada por um controlador/programador de temperatura (Therma modelo TH 2031P). A corrente de alimentação foi obtida pela partir da passagem de uma corrente de He puro ou 5% (v/v) O₂/He por um saturador contendo etanol e mantido a 28 °C por um banho de refrigeração. Para evitar a

condensação de reagentes ou produtos nas linhas entre o saturador e o reator e o cromatógrafo a gás, estas eram mantidas a 80 °C empregando-se fitas de aquecimento.

As condições empregadas nos testes de avaliação do desempenho catalítico foram baseadas na literatura (DI COSIMO et al., 2000). Os experimentos foram realizados à temperatura de 300 °C, pressão parcial de etanol de 0,091 atm e relação molar gás de arraste/EtOH igual a 10. Nos testes preliminares empregando as amostras OM, Cu-OM e Zn-OM, a razão W/F igual a 1,32 g s cm⁻³ foi obtida empregando-se uma vazão total de gás de arraste de 50 mL min⁻¹ e uma massa de 100 mg do catalisador. Nos demais testes, tais parâmetros foram alterados e a razão W/F foi alterada para 0,16 g s cm⁻³, sendo empregada uma massa de 25 mg do catalisador e vazão do gás de arraste foi igual a 100 mL min⁻¹.

Nas análises cromatográficas em linha foi utilizado um cromatógrafo a gás Varian modelo 3900. O detector empregado foi do tipo ionização de chama (FID, do inglês "Flame Ionization Detector"). Utilizou-se uma coluna capilar Poraplot Q-HT (25 m x 0,32 mm x 10 µm). O gerenciamento da análise cromatográfica foi realizado pelo programa Varian Star Workstation versão 6.0.

A conversão foi calculada a partir das equação 3.2:

$$X (\%) = \frac{(y_{\text{EtOH}})_0 - (y_{\text{EtOH}})_t}{(y_{\text{EtOH}})_0} \times 100 \quad (3.2)$$

A distribuição de cada produto (S_i) foi calculada a partir da equação 3.3:

$$S_i (\%) = \frac{y_i}{\sum y_i} \times 100 \quad (3.3)$$

onde: (y_{EtOH})₀ = fração molar de etanol na carga;

(y_{EtOH})_t = fração molar de etanol na corrente de efluentes num tempo de reação t;

y_i = fração molar do produto i na corrente de efluentes (i ≠ EtOH).

A fração molar de cada um dos compostos identificados foi calculada a partir das áreas corrigidas dos cromatogramas.

3.2.4 Referências bibliográficas

BEHRENS, M., KASATKIN, I., KÜHL, S., WEINBERG, G., “Phase-pure Cu,Zn,Al Hydrotalcite-like Materials as Precursors for Copper rich Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts”, *Chemistry of Materials* v.22, pp. 386-397, 2010.

DI COSIMO, J. I., APESTEGUIA, C. R., GINES, M. J. L., IGLESIA, E., “Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensations of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts”, *Journal of Catalysis* v.190, pp. 261-275, 2000.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). 1996. *Powder Diffraction File*. Pennsylvania, U.S.A. (www.icdd.com), CD-ROM.

VACCARI, A., “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays” v. 41, pp. 53-71, 1998.

WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B., “The Transmission Electron Microscope”, *Transmission Electron Microscopy – A textbook for Materials Science*, 1 ed., chapter 1, New York, USA, Springer Science + Business Media LLC, 2009.

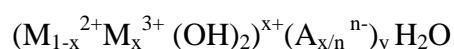
CAPÍTULO 4

Óxidos mistos derivados de hidrotalcitas substituídas por cobre: influência das condições do tratamento térmico

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados de caracterização dos óxidos mistos obtidos a partir de materiais do tipo hidrotalcita de magnésio e alumínio, parcialmente substituída por cobre, obtidos pela decomposição térmica em duas condições distintas, uma em atmosfera inerte e outra em atmosfera contendo oxigênio. A utilização de atmosferas diferentes foi realizada para investigar a influência da natureza da atmosfera sobre as propriedades químicas, físicas e texturais dos materiais que foram empregados como catalisadores na reação de desidrogenação e oxidação do etanol.

4.1 Hidrotalcitas

A hidrotalcita é uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Materiais derivados deste tipo de estrutura são comumente denominados de compostos do tipo hidrotalcita, HTLC (do inglês: hydrotalcite-like compounds). A fórmula geral que descreve a composição química desses compostos é:



onde A = ânion de compensação, x = razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, y = quantidade de água interlamelar e M = cátion metálico. A fórmula mostra as quantidades atômicas que definem a estrutura, indicando que é possível sintetizar compostos com diferentes

estequiometrias. Nas hidrotalcitas naturais, o valor de x é geralmente igual a 0,25, e o ânion carbonato é o mais comum. É possível sintetizar hidrotalcitas com mais de dois cátions metálicos e diversos ânions (CAVANI *et al.*, 1991).

Os compostos do tipo hidrotalcita possuem camadas com estrutura do tipo brucita ($Mg(OH)_2$), na qual os íons Mg^{2+} estão octaedricamente rodeados por seis hidroxilas. Quando alguns íons Mg^{2+} são substituídos por cátions com carga maior, mas raio iônico similar, as camadas tipo brucita tornam-se positivamente carregadas e a neutralidade elétrica é mantida por ânions de compensação localizados no espaço interlamelar que também contém moléculas de água. A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas é apresentada na Figura 4.1.

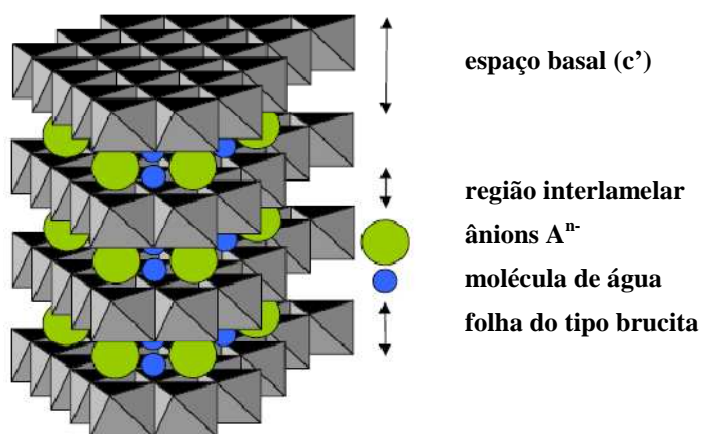


Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura do composto do tipo hidrotalcita (adaptado de GOH *et al.*, 2008).

A seqüência de empilhamento das lamelas faz com que os compostos do tipo hidrotalcita sejam classificados em dois tipos de sistemas cristalinos: um sistema romboédrico, com o parâmetro c da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal c' , pertencente ao grupo espacial $R3m$, e um sistema hexagonal com c igual a duas vezes c' , pertencendo ao grupo espacial $P6_3mmc$. Por analogia com o CdI_2 utiliza-se a notação 3R e 2H, respectivamente para estes dois tipos de estrutura (CREPALDI & VALIM, 1998). Uma terceira seqüência de empilhamento, pertencente ao sistema hexagonal, foi descrita na literatura (MALKI *et al.*, 1993) e designada como 1H, relacionando-se de forma direta com uma variedade de HTLC altamente hidratada contendo sulfato. A Figura 4.2 ilustra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H. Na Tabela 4.1 estão listadas algumas argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral de acordo com cada tipo de simetria encontrada.

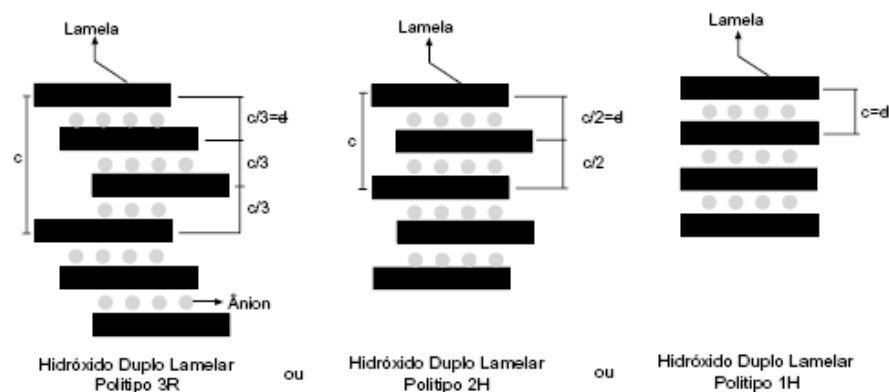


Figura 4.2: Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI & VALIM, 1998).

Tabela 4.1: Sistemas cristalinos de algumas argilas aniônicas naturais e grupo espacial a que pertencem (CREPALDI & VALIM, 1998).

Composição			Nome do mineral	
M ^{II}	M ^{III}	A ^{m-}	Romboédrico 3R, R3m	Hexagonal (2H), P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

Outro fator importante na composição da hidrotalcita é a razão molar x que determina a densidade de carga na lamela do HTLC, sendo equivalente à quantidade de íons M^{2+} substituídas por M^{3+} . Esta razão influencia as características físico-químicas e reacionais do material. Há muitos indícios de que fases puras sejam formadas apenas no intervalo $0,20 < x < 0,34$ (VACCARI, 1998). Para valores de x inferiores a 0,33, o alumínio octaédrico não tem vizinhos, já para valores superiores a x , o aumento do número de vizinhos leva à formação de $Al(OH)_3$. De forma análoga, valores baixos de x conduzem a uma elevada densidade do Mg contido nas folhas do tipo brucita, agindo como núcleos para a formação de $Mg(OH)_2$.

A região interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares é ocupada essencialmente por moléculas de água e ânions, tanto orgânicos como inorgânicos. Diversos íons foram estudados como ânions de compensação, sendo os mais comumente utilizados os haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), os oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^-) e os ânions complexos ($Fe(CN)_6^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$). Estudos de difração de raios X em monocristal e em pó, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS) mostraram que a região interlamelar apresenta uma natureza desordenada (VAYSSE, 2002), o que pode ser confirmado pelas características físicas dos HTLCs tais como as propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas. Estas propriedades levam alguns autores a considerar a região interlamelar como um estado quase líquido.

4.1.1 Caracterização físico-química

4.1.1.1 Difração de raios X

Empregando a técnica de difração de raios X, ANDRADE (1997) analisou a estrutura cristalina de hidrotalcitas Mg-Al- CO_3 com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ igual a 0,27, empregando amostras não calcinadas e calcinadas a 600, 700 e 800 °C conforme apresentado na Figura 4.3. Observa-se que o difratograma da amostra não calcinada é característico de uma fase hidrotalcita, onde a estrutura lamelar é evidenciada pelas intensidades das reflexões para valores de 2θ menores que 30° que são mais intensas e simétricas quando comparadas às reflexões acima deste valor. No difratograma da amostra calcinada a 600 °C o autor observou o desaparecimento dos picos a baixos valores de 2θ , inicialmente presentes na forma não calcinada. Isto foi atribuído à evolução de dióxido de carbono e água que ocorre a elevadas temperaturas, o que ocasiona a destruição da estrutura do sólido e conseqüente perda da estrutura lamelar. O colapso da estrutura se torna evidente através do surgimento das reflexões referentes ao óxido de magnésio. O aumento da temperatura de calcinação faz com que o óxido misto de magnésio e alumínio se transforme em espinélio ($MgAl_2O_4$) e óxido de magnésio (MgO).

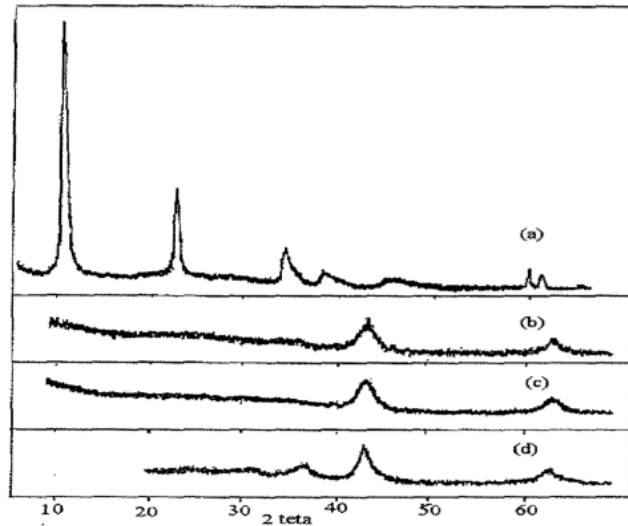


Figura 4.3: Difratoograma de raios X da hidrotalcita na forma carbonato (a) não calcinada e calcinada a (b) 600 °C, (c) 700 °C e (d) 800 °C.

SHEN *et al.* (1998) prepararam hidrotalcitas Mg-Al empregando solução de hidróxido e carbonato de amônio ao invés dos hidróxidos e carbonatos alcalinos comumente utilizados. Os materiais sintetizados foram tratados termicamente em ar a 400, 600 e 800 °C por 6 horas. Os difratogramas resultantes são apresentados na Figura 4.4, onde se observa que a amostra calcinada a 400 °C apresentou somente a fase MgO, indicando que os íons Al^{3+} estão altamente dispersos na estrutura. Os tratamentos a 600 e 800 °C resultaram em linhas de difração mais intensas para o MgO, o que pode ser atribuído ao aumento do tamanho das partículas e/ou aumento da cristalinidade. Além disso, a fase espinélica, $MgAl_2O_4$, apareceu na amostra tratada a 600 °C e se intensificou a 800 °C.

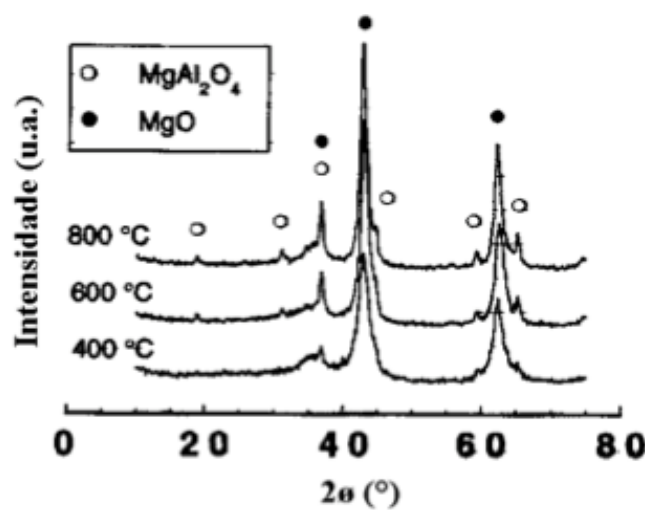


Figura 4.4: Difratoogramas de raios X de hidrotalcitas sintetizadas utilizando amônio como agente precipitante. Efeito da temperatura de calcinação de acordo com SHEN *et al.* (1998).

VILLANUEVA (2000) estudou hidrotalcitas Mg-Al com razões Al/(Al+Mg) 0,25 e 0,33. As amostras foram calcinadas a 500, 650, 800 e 1000 °C. A autora atribuiu o desaparecimento dos picos em 2θ menores do que 30° ao colapso da estrutura inicial em decorrência da calcinação. Segundo a mesma, os tratamentos a 500 e 800 °C levaram à formação de óxidos mistos com estrutura típica do óxido de magnésio. O aumento da temperatura levou à formação de uma fase espinélica completamente formada a 1000 °C, conforme apresentado na Figura 4.5.

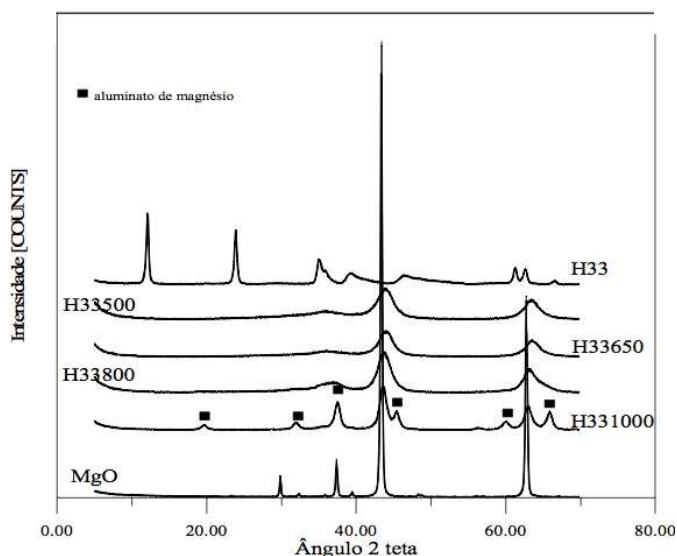


Figura 4.5: Difratogramas de raios X para amostras das hidrotalcitas Mg-Al com razão Al/(Al+Mg) igual a 0,33(H33) e do MgO em estudo de VILLANUEVA (2000).

KANEZAKI (1998 a, b e c) empregou a técnica de difração de raios X *in situ* na caracterização de hidrotalcitas Mg-Al-CO₃ com razão Mg/Al=2 e acompanhou a decomposição até 1000 °C. O autor observou que a estrutura predominante à temperatura ambiente (Fase I) se deve a estrutura em camadas dos compostos do tipo hidrotalcita, transformando-se em outra fase (Fase II) em temperaturas superiores a 180 °C e esta última seria convertida em uma nova fase acima de 380 °C. Por outro lado, YANG et al. (2002) observaram quatro regiões onde ocorrem mudanças de fase. Na primeira, entre 70 e 190 °C, duas fases coexistem (Fase I e Fase II que diferem apenas pelo seu espaçamento basal) e a estrutura permanece intacta. Acima de 190 °C, a Fase I começa a se transformar na Fase II devido ao desaparecimento dos grupos OH⁻ ligados aos cátions Al³⁺. Os autores também observaram a degradação da estrutura do HTLC em temperaturas superiores a 280 °C. Os grupos OH⁻ ligados ao Mg²⁺ são completamente perdidos a 405 °C. Finalmente, a formação de uma solução sólida metaestável ocorre entre 405-580 °C e está associada à decomposição dos íons CO₃²⁻.

4.1.1.2 Morfologia de materiais do tipo hidrotalcita

A temperatura de calcinação tem influência no valor de área específica BET conforme mostra a Figura 4.6, para o óxido misto de magnésio e alumínio e para óxido de magnésio, resultantes da calcinação a 400, 600 e 800 °C. Com o aumento da temperatura de calcinação o valor da área específica do MgAlO oriundo da hidrotalcita, diminui de 194 para 115 m²/g e para o óxido de magnésio de 254 para 38 m²/g. Aparentemente os óxidos binários são mais estáveis termicamente (SHEN *et al.*, 1998).

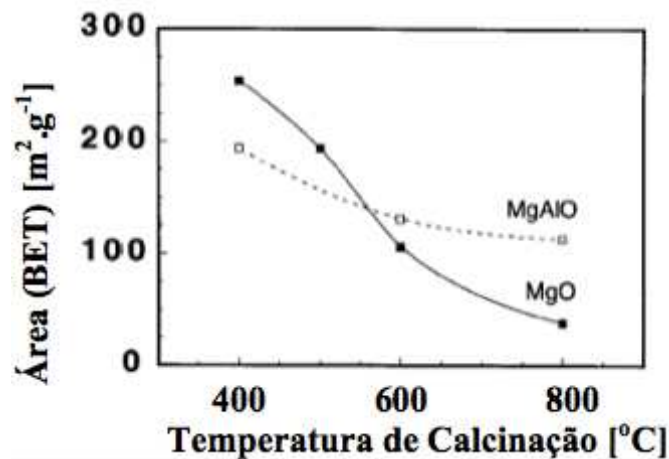


Figura 4.6: Área específica versus temperatura de calcinação para o MgAlO e MgO (SHEN *et al.*, 1998)

A Figura 4.7 mostra a distribuição de tamanho de poros dos óxidos mistos MgAlO, obtidos por calcinação dos HTLCs de magnésio e alumínio em três temperaturas distintas. A distribuição de poros foi obtida pelas curvas de dessorção de N₂ empregando o método BJH. Nota-se que a maioria dos poros está ao redor de 18 nm para estes óxidos. Porém, verifica-se uma diminuição do volume de poros com o aumento da temperatura de calcinação, resultando em um aumento do diâmetro médio dos poros como mostra a Tabela 4.2 (SHEN *et al.*, 1998).

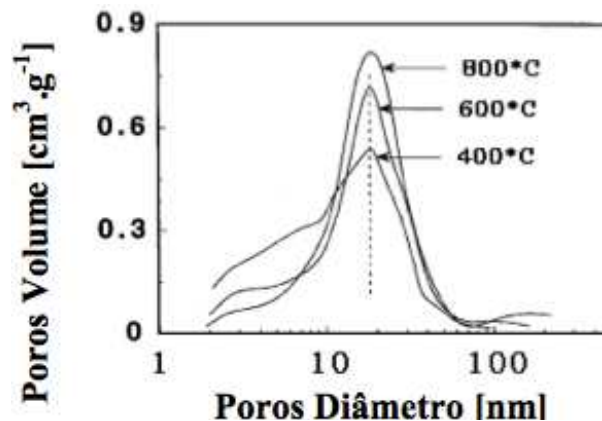


Figura 4.7: Diâmetros e volume dos poros obtidos para as amostras MgAlO sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinação (SHEN *et al.*, 1998).

Tabela 4.2: Valores de área específica, diâmetro médio e volume de poros para o MgAlO e MgO sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinação (SHEN *et al.*, 1998).

Temperatura de calcinação (° C)	MgAlO			MgO	
	Área BET (m ² /g)	Diâmetro médio (nm)	Volume (cm ³ /g)	Diâmetro Médio (nm)	Volume (cm ³ /g)
400	195	9,2	0,43	9,6	0,42
600	132	13	0,41	18	0,35
800	114	17	0,45	17	0,16

MEDINA *et al.* (1997) sintetizaram materiais do tipo hidrotalcita com diferentes cátions e ânions de compensação e realizaram análise de adsorção de nitrogênio em amostras não-calcinadas e calcinadas. Na Tabela 4.3 observa-se que os valores de área específica encontram-se na faixa de 15 a 30 m²/g para as amostras não-calcinadas e na de 200 a 240 m²/g para as amostras calcinadas. Esse incremento no valor de área específica ocorre de forma simultânea à diminuição dos valores do raio médio dos poros de 19 para 5 nm. Destaca-se também que a área específica e estabilidade ao tratamento térmico no intervalo de temperatura de 350 a 700 °C aumentam com a quantidade de Mg na amostra. Quando calcinadas, as amostras apresentaram raio médio de poros de 5 nm.

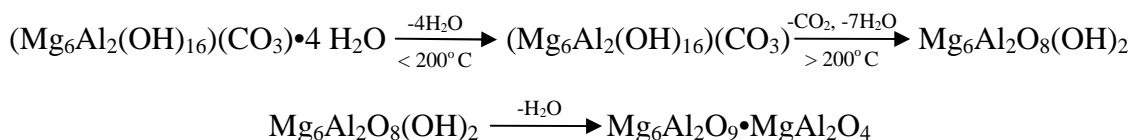
Tabela 4.3: Propriedades texturais de materiais do tipo hidrotalcita sintetizados por MEDINA *et al.* (1997).

Amostra	T calc (° C)	Volume de poros (cm ³ /g)	Raio médio (nm)	Área BET (m ² /g)
Ni _{2,82} Al ₁ (OH) _{7,64} (CO ₃) _{0,09} (NO ₃) _{0,82} 2,46 H ₂ O	-	0,075	19,51	15
	350	0,236	4,89	193
	500	0,243	5,69	171
	700		6,32	154
Mg _{0,42} Ni _{1,43} Al ₁ (OH) _{5,7} (CO ₃) _{0,19} (NO ₃) _{0,62} 2,5 H ₂ O	-	0,109	17,19	25
	350	0,299	5,69	210
	500	0,354	6,66	212
	700	0,356	7,04	202
Mg _{1,56} Ni _{1,52} (OH) _{8,16} (CO ₃) _{0,5} 2,51 H ₂ O	-	0,109	16,59	31
	350	0,340	5,10	220
	500	0,365	5,25	240

4.1.2 Decomposição Térmica

Diversos catalisadores comerciais derivam de materiais do tipo hidrotalcita, como, por exemplo, os utilizados na oxidação parcial ou reforma de hidrocarbonetos, na síntese do metanol ou álcoois mais pesados e na síntese de Fischer-Tropsch. Outras aplicações incluem a reação de deslocamento gás-água, a produção de H₂, a oxidação parcial do metano, a redução do enxofre na gasolina, a remoção do NO_x e a utilização como aditivo em catalisadores de craqueamento (CENTI & PERATHONER, 2008).

A decomposição térmica de materiais do tipo hidrotalcita dá origem a uma mistura de óxidos e hidróxidos metálicos e é normalmente caracterizada por duas transições endotérmicas: a primeira, entre 100 e 300 °C, corresponde à perda de água interlamelar e, a segunda, que ocorre em temperaturas mais elevadas (entre 300 e 500 °C) deve-se à perda dos grupos hidroxila das folhas do tipo brucita e à decomposição dos ânions de compensação. Um aquecimento posterior origina perdas de água adicionais e conduz à formação de um óxido duplo e/ou espinélios. A seguir é apresentado um esquema desta decomposição para a hidrotalcita proposto por VACCARI (1998) e REICHLE (1986).



Essas transições dependem qualitativa e quantitativamente de diversos fatores como, por exemplo, a natureza e a quantidade relativa dos cátions, tipo dos ânions, cristalinidade e atmosfera do aquecimento (VACCARI, 1998). HIBINO *et al.* (1995) mostraram que a razão entre os cátions M²⁺/M³⁺ influencia a sequência na qual se dá a decomposição térmica dos compostos do tipo hidrotalcita. Para razões iguais ou superiores a 3, foi observado que a ordem é análoga à apresentada anteriormente. Entretanto, para razões inferiores a 3, para um HTLC sintético tratado a 500 °C por 2 h, a amostra conservou cerca de 20 a 30 % do carbonato, que se decompôs em duas faixas distintas: uma a 600 °C e outra a aproximadamente 900 °C.

A formação de uma nova fase sob a forma de espinélios MgAl₂O₄, com persistência de algumas espécies de carbonato ocluídas na estrutura, foi observada por TICHIT *et al.* (1995) quando o tratamento térmico atingiu os 800 °C, enquanto WANG *et al.* (2001) verificaram o surgimento desta nova fase após a calcinação a 700 °C. A

formação de espinélios a temperaturas mais baixas (entre 500 e 600 °C) foi reportada por VALCHEVA-TRAYKOVA *et al.* (1993), tendo sido associada à ação do vapor d'água e do CO₂ liberados.

A decomposição térmica de compostos do tipo hidrotalcita conduz à formação de óxidos que apresenta como propriedade o chamado efeito memória que é favorecido pelo contato com a atmosfera. A reversibilidade dos processos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação. Segundo REY e colaboradores (1992), a regeneração da hidrotalcita original se dá somente pelo contato com água líquida para amostras tratadas em temperaturas inferiores a 500 °C. Entretanto, POLATO (2005) observou a reconstrução da estrutura da amostra calcinada a 750 °C após a sua exposição à atmosfera por alguns meses.

4.1.2.1 Basicidade e acidez superficial dos óxidos mistos

Quando um átomo perde elétrons para formar um íon, observa-se uma redução significativa em seu raio porque a nuvem eletrônica de um cátion contém menos elétrons do que a existente no átomo original e, deste modo, a carga nuclear positiva do núcleo exercerá uma atração mais intensa sobre os elétrons restantes, atraindo-os para mais perto de si. O átomo de Mg apresenta raio atômico igual a 1,57 Å. A perda de dois elétrons em sua camada de valência leva à formação do íon Mg²⁺, cujo raio é igual a 0,65 Å. Já o átomo de Al, ao perder três elétrons, apresenta uma redução no raio atômico de 1,25 Å para 0,50 Å. Verifica-se, nesses dois casos, que o aumento do número de elétrons perdidos leva a uma redução do raio dos íons envolvidos. Desta forma, observa-se que a força de atração entre a nuvem eletrônica e o núcleo é maior no íon Al³⁺ do que no Mg²⁺. Associando estes conceitos às definições de ácidos de Lewis, nota-se que o íon Al³⁺ é um ácido mais forte do que o Mg²⁺, pois um íon menor incorpora um par de elétrons mais facilmente do que um íon de raio maior.

Segundo QUAGLIANO E VILLARINO (1973) a eletronegatividade de um elemento mede a tendência em atrair um par de elétrons compartilhado com um átomo diferente. O Mg apresenta eletronegatividade igual a 1,2, enquanto a do Al é 1,5 e a do O, 3,5. Em óxidos mistos, a diferença de eletronegatividade destes elementos interfere no caráter básico do material, pois quanto maior a diferença de eletronegatividade destes elementos maior será a sua basicidade.

Ainda de acordo com QUAGLIANO E VILLARINO (1973), o íon H^+ tem características singulares porque não possui nuvem eletrônica, sendo, portanto, extremamente pequeno (10^{-5} Å) e, conseqüentemente apresenta tendência elevada em aceitar um par de elétrons. Se esse íon reagir com o átomo de oxigênio, uma ligação covalente será formada, resultando em um íon OH^- , ou seja, quanto maior o número de pares de elétrons disponíveis na camada de valência de um íon, maior será a tendência em doá-los. Segundo a teoria de Lewis, são consideradas bases todos os íons capazes de doar pares de elétrons e a classificação dessa basicidade estaria associada à maior ou menor capacidade de doar esses pares de elétrons. Portanto, em relação aos íons O^{2-} e OH^- , observa-se que o primeiro é uma base mais forte que o segundo.

A acidez ou basicidade de um catalisador é um fator importante e que influencia a atividade e seletividade em uma determinada reação. Para determinar o tipo, a força e a quantidade de sítios básicos podem ser utilizados diversos métodos que podem ser classificados em titulométricos, espectroscópicos (empregando moléculas-sonda) e reações modelo. Muitas dessas técnicas requerem o uso de equipamentos sofisticados e diversas técnicas de preparação da amostra.

Segundo ZHANG *et al.* (1998), a basicidade de catalisadores sólidos é frequentemente determinada utilizando o CO_2 como molécula-sonda com o objetivo de medir a força e quantificar os sítios básicos presentes no material por meio do acompanhamento da adsorção e dessorção a temperatura programada. A análise dos resultados ocorre de acordo com a temperatura de decomposição das espécies “carbonato” formado pela adsorção de CO_2 , possibilitando a determinação da força e quantidade de sítios.

As propriedades ácido-base de superfície dependem da condição química e das condições de tratamento empregadas para decompor o precursor. Adsorções microcalorimétricas de NH_3 e CO_2 mostraram que a acidez dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas diminui nas amostras calcinadas quando comparadas à $\gamma-Al_2O_3$ (comercial) na seguinte ordem: $\gamma-Al_2O_3 > 400^\circ C > 600^\circ C \approx 800^\circ C$, enquanto a basicidade, quando comparada ao óxido de magnésio obtido por calcinação do $Mg(OH)_2$ durante 6 h a $400^\circ C$, diminui na seguinte ordem: $MgO > 600^\circ C > 800^\circ C > 400^\circ C$ (SHEN *et al.*, 1998). De forma geral, sabe-se que no MgO puro são encontrados sítios básicos fortes associados aos ânions O^{2-} , enquanto os óxidos mistos $MgAlO$

apresentam sítios básicos fracos (grupos OH⁻), médios (pares iônicos Mg²⁺-O²⁻) e fortes (O²⁻) (DI COSIMO *et al.*, 1998, DI COSIMO *et al.*, 2000).

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Precursores do tipo hidrotalcita

A Tabela 4.4 mostra a composição química e as características texturais dos compostos do tipo hidrotalcita recém-sintetizados. A composição das amostras foi similar à do gel de síntese, indicando que o cobre foi incorporado à amostra. A substituição parcial do magnésio pelo cobre na estrutura da HT não ocasionou nenhuma mudança significativa nos valores de área específica, contudo, o volume mesoporoso aumentou.

Tabela 4.4: Composição química e características texturais dos compostos do tipo hidrotalcita.

Amostra	Teor de Cu (%) m/m	Razão molar M ³⁺ /(M ²⁺ + M ³⁺)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)
HT	-	0,24	71	0.378
Cu-HT	16,3	0,24	76	0.413

A Figura 4.8 mostra os difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcita recém-sintetizados, onde pode ser notada a presença das difrações características da fase hidrotalcita na forma carbonato com estrutura lamelar. Por outro lado, a amostra Cu-HT apresenta, além dos picos referentes à fase hidrotalcita, reflexões em 2θ iguais a 35,4°, 38,9°, 48,7°, 66,4° e 68,9° correspondentes à fase CuO-tenorita (ICDD, 1996). A segregação desta fase indica que nem todo o Cu substituiu o Mg na estrutura lamelar.

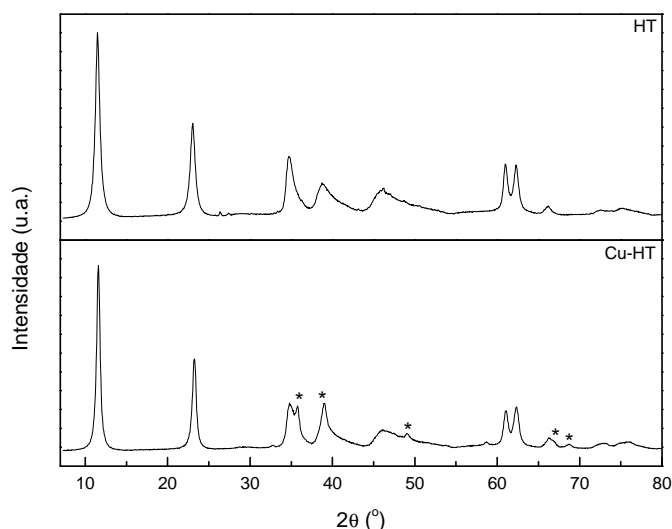


Figura 4.8: Difratogramas dos compostos hidrotalcita recém-sintetizados. (*)CuO - tenorita.

4.2.1 Decomposição das amostras HT e Cu-HT empregando uma corrente contendo 5 % (v/v) O₂ em balanço de He.

A decomposição térmica das amostras HT e Cu-HT foi estudada por análise termogravimétrica e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente, sendo sumarizados na Tabela 4.5. Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados na literatura (CAVANI *et al.*, 1991), apresentando duas perdas de massa endotérmicas bem definidas. De acordo com CAVANI *et al.* (1991), a primeira perda de massa pode ser associada à remoção de água interlamelar e, a segunda, à desidroxilação e descarbonatação do composto do tipo-hidrotalcita. Observa-se, na tabela 4.1 que a incorporação de Cu ao sistema não conduziu a alterações na quantidade de perda de H₂O e/ou CO₂, havendo somente um ligeiro deslocamento das temperaturas dos máximos de perda.

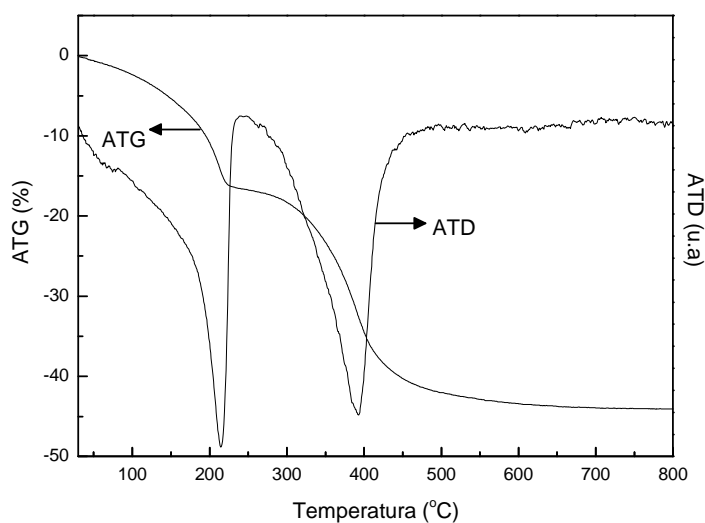


Figura 4.9: Termograma relativo à decomposição da amostra HT em 5 % (v/v) O₂/He.

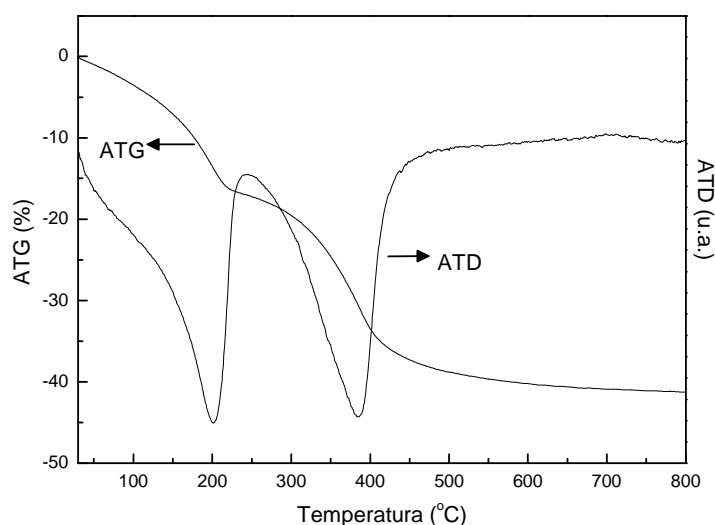


Figura 4.10: Termograma referente à decomposição da amostra Cu-HT em 5 % O₂ (v/v) /He.

Tabela 4.5: Análise termogravimétrica das amostras precursoras em 5% O₂ em He.

Amostra	1ª perda de massa		2ª perda de massa (%)		Perda total (%)
	(%)	T(°C)	(%)	T(°C)	
HT	16,4	212	27,7	390	44,1
Cu-HT	16,4	199	24,7	385	41,1

A análise por espectrometria de massas dos gases provenientes da decomposição térmica das amostras HT e Cu-HT mostrou a evolução de CO₂ e H₂O nas mesmas regiões de temperatura que as observadas por análise termogravimétrica. Como ilustrado na Figura 4.11 para a amostra Cu-HT, os ânions CO₃²⁻ foram decompostos em CO₂ ($m/z = 44$) na faixa de temperatura entre 267 e 553 °C. Já a eliminação dos grupos hidroxila presentes no material precursor ocorreu sob a forma de H₂O ($m/z=18$) a partir de 200° C.

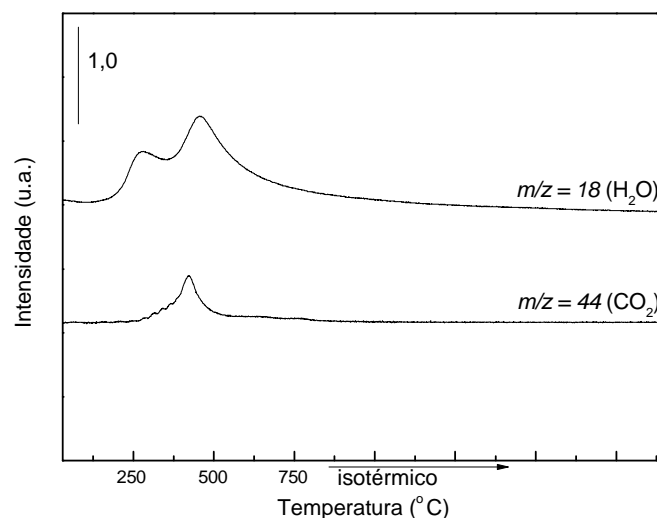


Figura 4.11: Perfis de formação de H_2O e CO_2 observados por espectrometria de massas on-line durante a decomposição sob corrente de 5 % (v/v) O_2/He puro da amostra Cu-HT.

Os espectros de absorção de raios X *in situ* na borda K do cobre obtidos durante o tratamento térmico sob corrente de 5 % (v/v) O_2/He são apresentados na Figura 4.12. Estes espectros são similares ao da amostra de referência de CuO, indicando que o cobre permanece durante o aquecimento, com estado de oxidação +2 na amostra Cu-HT, conforme pode ser verificado nas Figuras 4.13 e 4.14. Este resultado era esperado devido à atmosfera oxidativa empregada nesta decomposição. Além disso, os difratogramas da Figura 4.14 mostram que o aumento da temperatura de decomposição conduziu ao desaparecimento da fase hidrotalcita na forma carbonato ($2\theta = 34,8^\circ$), tornando mais pronunciado o pico relativo à fase periclase (MgO) localizado em $2\theta = 42,9^\circ$.

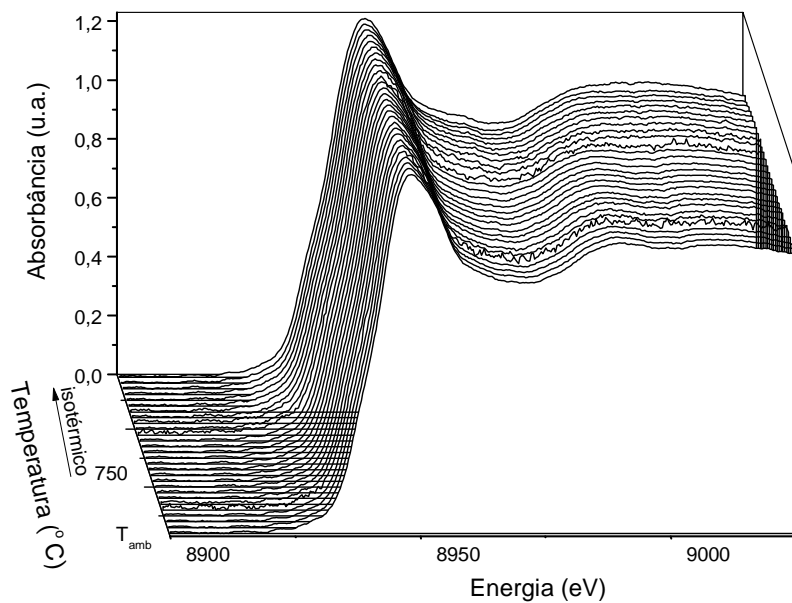


Figura 4.12: Espectros de XANES para a Cu-HT na borda K do cobre durante o tratamento térmico em 5 % (v/v) O₂/He da amostra Cu-HT.

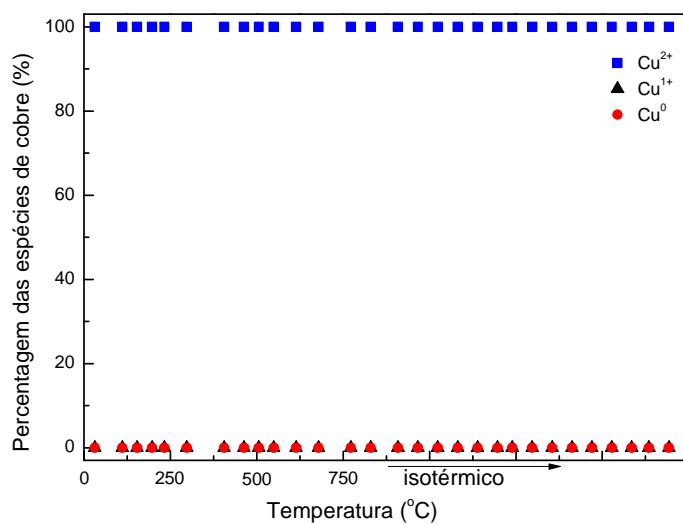


Figura 4.13: Percentual das espécies de cobre durante o tratamento térmico da amostra Cu-HT em 5 % (v/v) O₂/He calculados dos espectros da Figura 4.12.

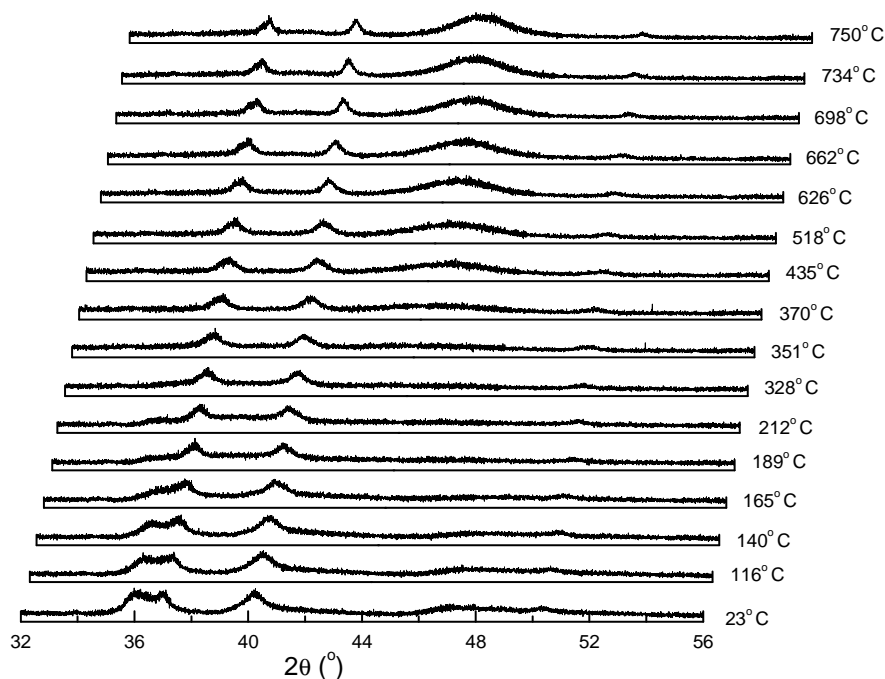


Figura 4.14: DRX in situ da amostra Cu-HT durante o tratamento térmico em 5% O₂/He.

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas de raios X das amostras OM_{oxi} e Cu-OM_{oxi} obtidas após a decomposição a 750 °C em corrente contendo 5% O₂ em balanço de He. Os resultados obtidos revelam que em ambos os casos a estrutura da hidrotalcita colapsou, dando origem a um óxido misto com uma estrutura do tipo periclásio (MgO). Além disso, houve a segregação de outra fase, a magnesita (MgCO₃), proveniente da decomposição incompleta da amostra em pequena extensão. De acordo com LÓPEZ et al. (1997), a decomposição de um composto do tipo hidrotalcita a temperaturas na faixa de 540 a 900 °C resulta na formação das fases periclásio (MgO) e espinélio (MgAl₂O₄). A amostra contendo cobre apresentou além da fase tenorita (CuO), reflexões de óxidos do tipo espinélio, MgAl₂O₄ e CuAl₂O₄, e periclásio (MgO).

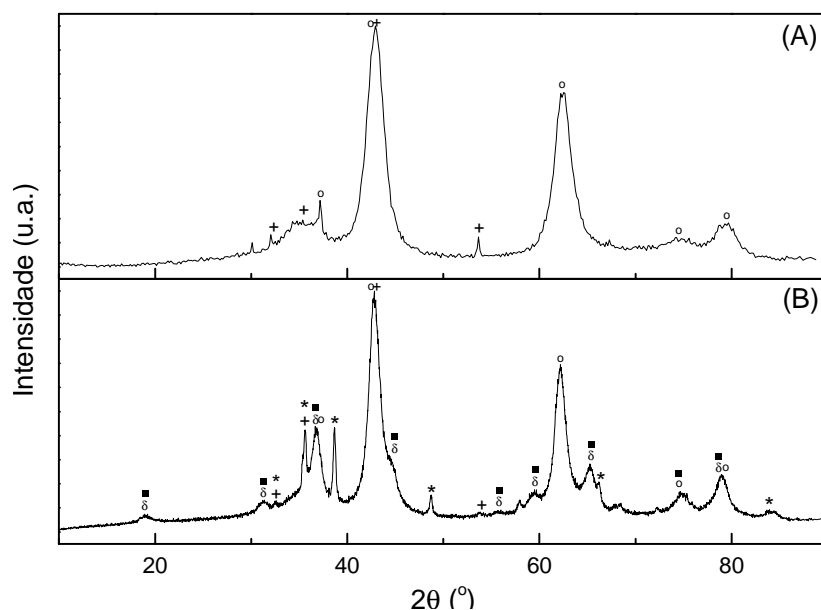


Figura 4.15: Difratogramas dos óxidos mistos obtidos após tratamento térmico em 5 % (v/v) O₂/He das amostras HT (A) e Cu-HT (B). (•) MgAl₂O₄, (δ) CuAl₂O₄, (+) MgCO₃ - magnesita, (*) CuO - tenorita, (o) MgO - periclásio.

A Figura 4.16 apresenta as micrografias obtidas por HRTEM para a amostra Cu-OM_{oxi} obtidas a diferentes ampliações em uma mesma área de estudo. Os espaçamentos entre as franjas observadas na imagem ampliada (Figura 4.16 B) possuem dimensões similares às do plano (020) da fase tenorita (CuO). Desta forma, nota-se que há a formação de partículas cristalinas de CuO após o tratamento térmico a 750 °C em 5 % (v/v) O₂/He. A análise de HRTEM mostrou que a amostra Cu-OM_{oxi} possui partículas grandes e com tamanho similar à partícula apresentada na Figura 4.16, indicando que o tratamento térmico conduziu à sinterização do óxido de cobre (II), o que foi possivelmente ocasionado pela elevada temperatura empregada durante a calcinação.

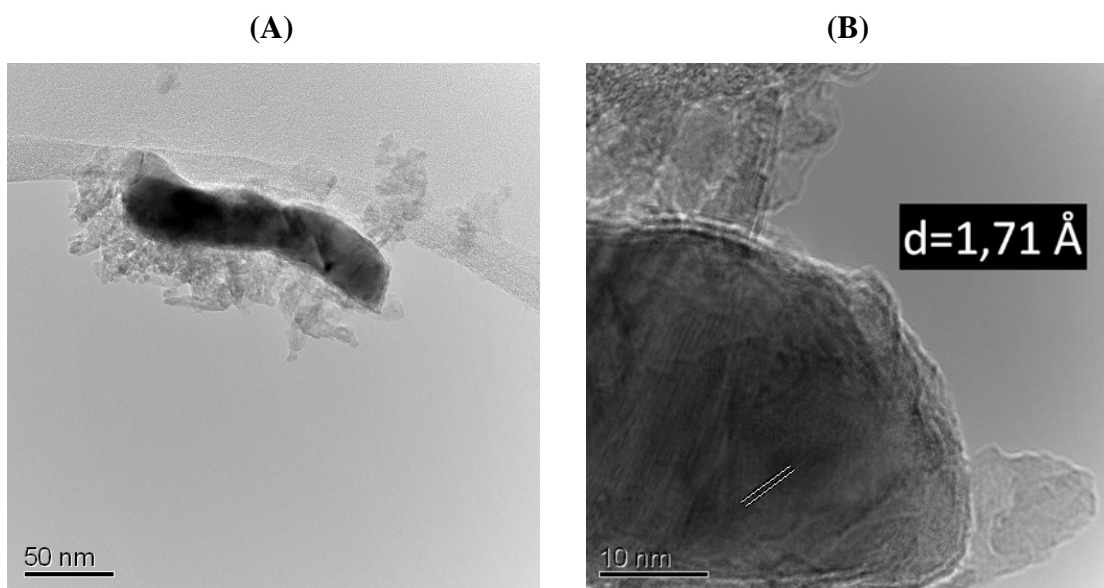


Figura 4.16: Micrografias obtidas por HRTEM para a amostra Cu-OM_{oxi}. Imagem de uma partícula de cobre (A) e imagem em alta resolução que mostra um único cristal e sua elevada cristalinidade (B).

As análises de adsorção/dessorção de N₂ das amostras OM_{oxi} e Cu-OM_{oxi} mostraram que as isotermas destes materiais são do tipo IV, permitindo concluir que a decomposição a 750 °C da HT e Cu-HT leva à formação de óxidos mistos mesoporosos. O colapso da estrutura lamelar após o tratamento térmico conduziu a um aumento dos valores de área específica e volume mesoporoso, conforme observado na Tabela 4.6. O aumento do volume mesoporoso parece estar associado à evolução de CO₂, já que no fim do processo de descarbonatação os picos referentes à fase hidrotalcita (de estrutura lamelar) desaparecem, indicando que durante a liberação de CO₂ e H₂O é acompanhada pela formação de um novo sistema poroso.

Tabela 4.6: Valores de área específica e volume de poros das amostras OM_{oxi} e Cu-OM_{oxi}.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)
OM _{oxi}	213 (71)*	0,747 (0,378)*
Cu-OM _{oxi}	114 (76)*	0,495 (0,413)*

(*) valores de S_{BET} e V_{meso} das amostras precursoras.

4.2.2 Decomposição das amostras HT e Cu-HT empregando uma corrente de He puro.

Os valores de área específica dos óxidos mistos obtidos por decomposição térmica da amostra HT em corrente contendo 5 % (v/v) O₂/He são maiores do que os da amostra tratada em hélio puro, como é possível verificar ao se compararem as Tabelas

4.6 e 4.7. Com efeito, há um decréscimo tanto nos valores de área específica quanto no de volume de poros para a amostra OM_{in}. Por outro lado, as propriedades texturais da amostra Cu-OM não se alteram de forma apreciável em função da atmosfera de decomposição.

Tabela 4.7: Valores de área específica e volume de poros dos óxidos mistos obtidos por decomposição das amostras HT e Cu-HT em corrente de hélio puro.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)
OM _{in}	144	0,447
Cu-OM _{in}	102	0,492

Análises termogravimétricas das amostras HT e Cu-HT foram realizadas a fim de investigar se as perdas de água e dióxido de carbono (desidroxilação/descarbonatação) ocorreriam na mesma faixa de temperatura e independentemente da natureza da corrente gasosa, sendo os resultados obtidos apresentados nas Figuras 4.17 e 4.18, e sumarizados na Tabela 4.8. Conforme apresentado na Figura 4.17, a mudança da atmosfera de decomposição de 5 % (v/v) O₂/He para He puro para a amostra HT não conduziu a um deslocamento do primeiro pico endotérmico (perda de água). Esta observação está de acordo com MIYATA & KUMURA (1973) que propuseram que independentemente da atmosfera de calcinação, as hidrotalcitas perdem uma fração da sua água interlamelar em temperaturas próximas a 200 °C, o que é acompanhado por uma diminuição do espaço basal. Nesta temperatura, ambas as amostras, HT e Cu-HT, perdem cerca de 16 % (m/m) de água. A presença de cobre conduziu a um deslocamento da temperatura na qual ocorre a segunda perda de massa (de 388 para 348 °C). Esta perda de massa, de cerca de 30% (m/m) e que ocorre entre 200 e 450 °C, pode estar associada à desidroxilação (formação de água) e descarboxilação (formação de dióxido de carbono) simultaneamente, levando à liberação dos íons de cobre da estrutura e produzindo partículas de óxidos metálicos.

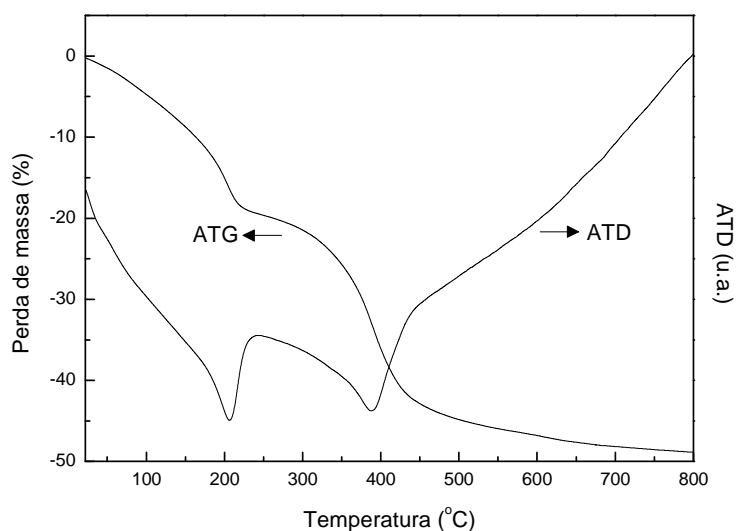


Figura 4.17: Termograma relativo à análise da amostra HT em He.

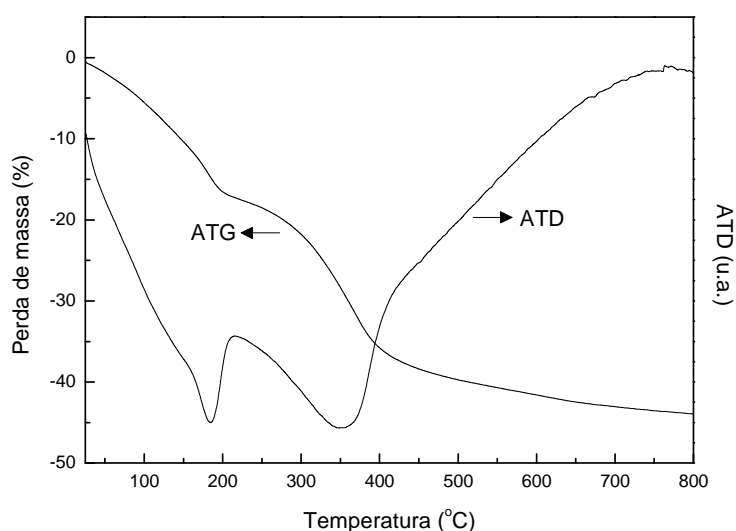


Figura 4.18: Termograma referente à análise da amostra Cu-HT em He.

Tabela 4.8: Análise termogravimétrica das amostras precursoras em He.

Amostra	1ª perda de massa		2ª perda de massa (%)		Perda total (%)
	(%)	T(°C)	(%)	T(°C)	
HT	16,4	206	33,0	388	48,9
Cu-HT	16,0	185	28,1	348	44,0

A amostra Cu-HT foi aquecida em corrente contendo apenas He puro desde a temperatura ambiente até 750 °C e os gases efluentes foram analisados por espectrometria de massas. Tal como no caso em que esta amostra foi aquecida em corrente contendo 5% O₂/He (Figura 4.11) observou-se, por espectrometria de massas a formação de H₂O e CO₂. A comparação dos perfis de formação de H₂O apresentados na

Figura 4.11 (Decomposição de Cu-HT em atmosfera de 5 % (v/v) O₂/He) e Figura 4.19 (Decomposição de Cu-HT em atmosfera de He puro) permite concluir que a quantidade de H₂O liberada foi maior no primeiro caso, indicando que a formação de água a partir da reação das hidroxilas interlamelares com o oxigênio da corrente de alimentação ocorre mais facilmente do que a combinação entre espécies hidroxilas formando água. Assim, pode-se inferir que nem todas as hidroxilas presentes reagem durante o tratamento térmico em He, sugerindo a presença de íons hidroxila nos óxidos mistos obtidos em He puro.

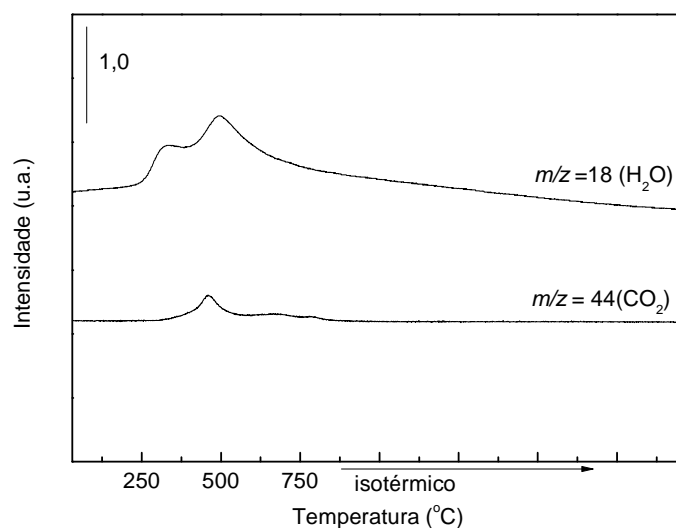


Figura 4.19: Sinais detectados por espectrometria de massas dos gases liberados durante a decomposição térmica da amostra Cu-HT em He puro.

A Figura 4.20 apresenta a evolução das fases cristalográficas da amostra Cu-HT obtidas durante a decomposição térmica *in situ* em corrente de He puro. Conforme apresentado anteriormente na Figura 4.8, o cobre presente na amostra recém-sintetizada está sob a forma oxidada (CuO - tenorita). Quando a temperatura de decomposição alcança 355 °C há o surgimento de um pico de difração localizado em $2\theta = 43,3^\circ$, relacionada ao cobre metálico. O aumento da temperatura de decomposição faz com que este pico ficasse mais intenso e houvesse o surgimento de um segundo pico de difração localizado $2\theta = 50,4^\circ$ que também está relacionado ao cobre metálico.

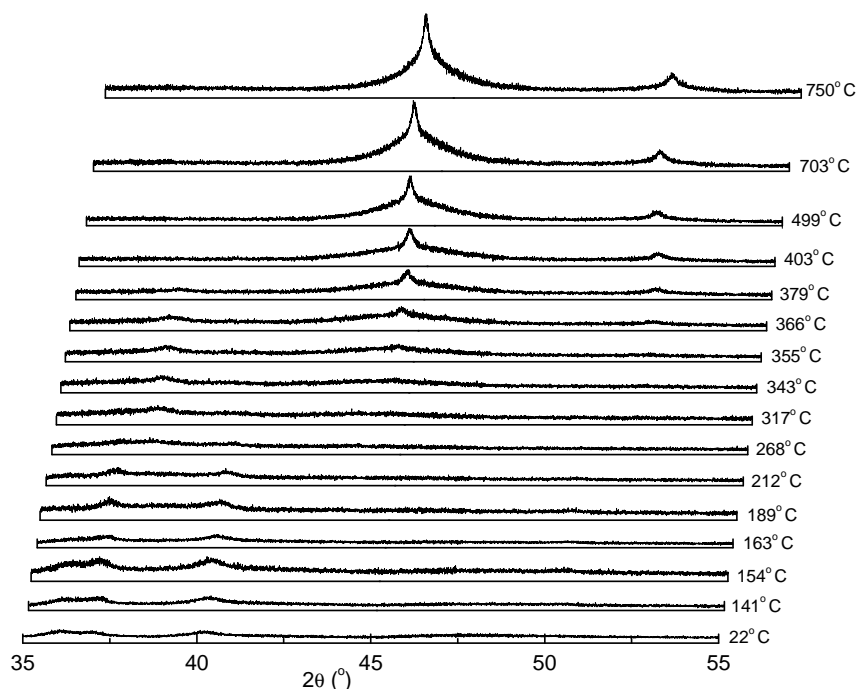


Figura 4.20: Evolução dos perfis de difração da amostra Cu-HT durante o tratamento térmico em He puro.

O difratograma da Figura 4.21 (A) mostra que, para a amostra HT, a formação das fases periclásio e magnesita independe da atmosfera na qual a decomposição é conduzida, já que este se assemelha ao obtido após a decomposição em 5% O₂/He (Figura 4.15 (A)). Por outro lado, a Figura 4.21 (B) mostra que no caso da hidrotalcita parcialmente substituída por cobre (Cu-HT) o mesmo não ocorre, já que os picos de difração correspondentes ao cobre metálico não foram detectados quando a amostra foi tratada sob corrente de 5 % (v/v) O₂/He. De acordo com LÓPEZ *et al.* (1997), seria esperado que a decomposição térmica da amostra HT na faixa de temperatura entre 540 e 900 °C resultasse na formação das fases MgO (periclase) e MgAl₂O₄ (espinélio). Com efeito, a Figura 4.21(B) mostra que a decomposição térmica em He puro conduziu à formação não apenas do óxido misto, como também de cobre metálico de acordo com o observado na evolução dos perfis de difração *in situ* da amostra Cu-HT (Figura 4.20).

Seria de se esperar que a decomposição da amostra Cu-HT em He puro resultasse na formação de CuO, MgO e MgAl₂O₄. O aparecimento de cobre metálico durante a decomposição em atmosfera inerte da amostra Cu-HT pode ser explicado levando em conta outros relatos da literatura. Com efeito, foi relatado por BEUTEL *et al.* (1996) que partículas de CuO quando aquecidas a 500 °C em corrente de He puro podem liberar oxigênio, sendo convertidas a Cu₂O. Estes autores não observaram cobre metálico em seu estudo, já que a temperatura máxima utilizada por eles empregada foi

de 500 °C. Os resultados apresentados neste capítulo sugerem que durante o aquecimento da amostra contendo Cu₂O em temperaturas superiores a 500 °C, outro átomo de oxigênio é liberado levando à formação de cobre metálico.

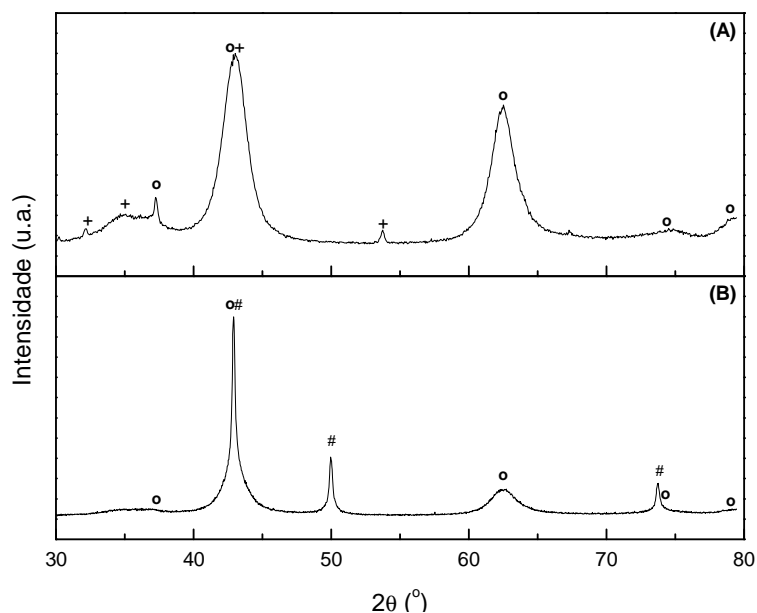


Figura 4.21: Difratogramas das amostras OM_{in} (A) e Cu-OM_{in} (B) obtidas por decomposição das amostras HT e Cu-HT em He puro. (#) cobre metálico, (o) MgO – periclásio, (+) MgCO₃ – Magnesita.

A fim de observar a transformação CuO → Cu, espectros de XANES foram obtidos durante a decomposição térmica em corrente de He puro e os resultados estão apresentados na Figura 4.22. Inicialmente, os espectros são similares ao da amostra de referência CuO. Entretanto, quando a temperatura de decomposição atinge 370 °C há o aparecimento de uma pré-borda característica de espécies Cu₂O. Com o objetivo de quantificar as espécies presentes na amostra, a combinação linear dos espectros obtidos durante as medidas *in situ* foi realizada empregando Cu⁰, Cu⁺¹ (Cu₂O) e Cu⁺² (CuO) como compostos de referência e os resultados podem ser vistos na Figura 4.23. Destes resultados pode-se inferir que a natureza das espécies de cobre formadas durante a decomposição depende fortemente da atmosfera empregada. Assim, quando uma mistura de 5 % (v/v) O₂/He foi utilizada na decomposição da Cu-HT, não se observou qualquer mudança no estado de oxidação do cobre, enquanto que no tratamento em corrente de He puro observou-se a formação de espécies Cu⁺ que foram subsequentemente reduzidas a cobre metálico em temperaturas superiores a 600 °C. Vale ressaltar que um equilíbrio entre as espécies Cu⁺ e Cu⁰, com valores de aproximadamente 50 % de cada uma destas espécies, foi obtido durante o período isotérmico a 750 °C, indicando que uma temperatura maior de decomposição talvez

fosse necessária para a completa transformação do Cu_2O em Cu metálico, resultando em uma maior sinterização do catalisador.

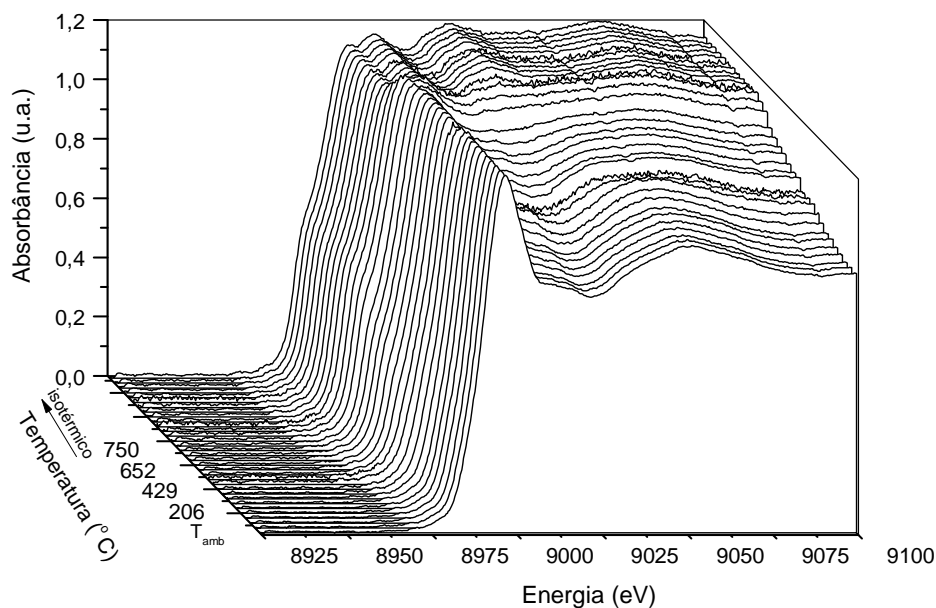


Figura 4.22: Espectros de XANES para a Cu-HT na borda K do cobre durante o tratamento térmico em He puro.

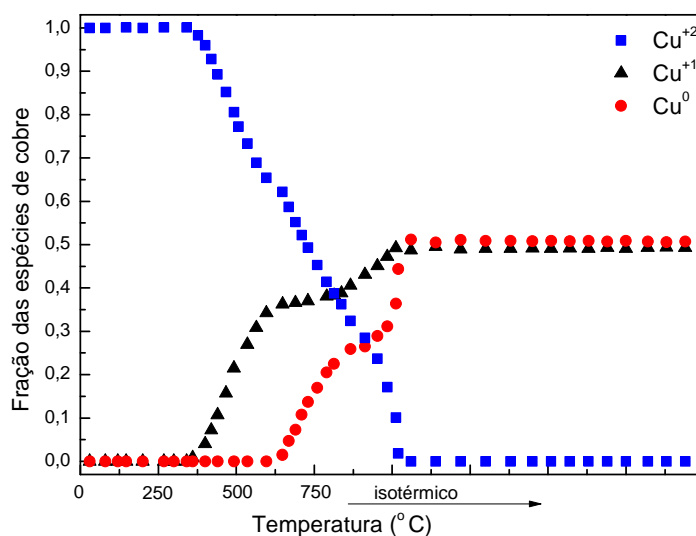


Figura 4.23: Percentual das espécies de cobre durante o tratamento térmico em He puro calculados dos espectros da Figura 4.22.

O fato das espécies Cu^+ não terem sido observadas durante os experimentos de DRX *in situ* pode ser explicado levando em conta que o Cu_2O formado pode ser amorfo e, portanto, não detectável por DRX. Outro fato que deve ser considerado é que, dependendo da técnica utilizada, a transformação $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ parece ocorrer em diferentes temperaturas. Enquanto que no DRX *in situ* o cobre metálico é detectado em temperaturas tão baixas como 355 °C, no XANES *in situ* estas espécies são apenas detectados por volta de 600 °C. Esta diferença pode estar associada ao aparecimento de

problemas difusionais devido à geometria particular dos fornos empregados em cada experimento: enquanto no XANES *in situ* a corrente de He permeia a amostra, no DRX esta mesma corrente tem contato, em sua maior parte, apenas com a superfície da amostra.

A caracterização das partículas de cobre metálico formadas durante aquecimento em atmosfera inerte foi efetuada em detalhes por HRTEM. A Figura 4.24 mostra duas imagens com magnificações diferentes de uma mesma partícula. A maioria das partículas são formados por cristais únicos. Nestas micrografias foi observado um espaçamento correspondente ao espaçamento entre os planos atômicos (111) de um cristal cúbico de Cu_2O (cuprita) (2,46 Å). Apesar dos resultados de XANES terem revelado que ocorreu a formação de Cu metálico, a sua presença não foi detectada por HRTEM. Isto pode estar relacionado ao fato de que após a decomposição em atmosfera inerte as amostras foram expostas à atmosfera para podrem ser analisadas por HRTEM, o que pode ter conduzido à transformação $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$.

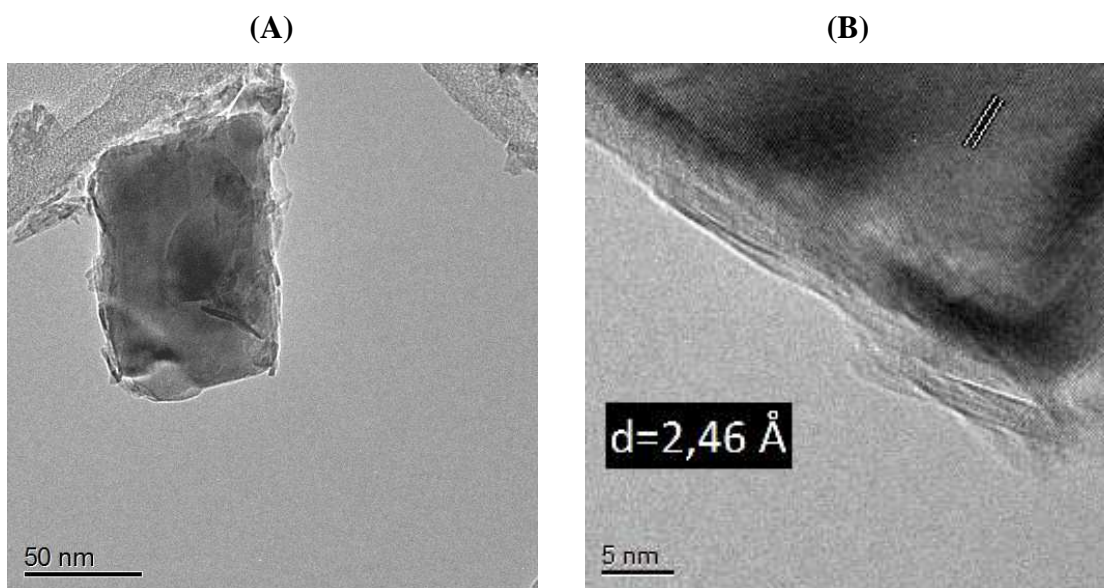


Figura 4.24: Micrografias de MET. Imagem de uma partícula (A) e imagem em alta resolução que mostra um cristal de cuprita - Cu_2O (B).

Apesar das diferentes temperaturas, na qual ocorrem mudanças no estado de oxidação das partículas metálicas, observadas por DRX e XANES *in situ*, os dados reportados mostram claramente a natureza das espécies de cobre presentes no final do tratamento térmico da amostra Cu-HT. Fato este que pode ter um enorme impacto nas propriedades catalíticas deste material, o que será discutido no capítulo 5. Com efeito,

SATO *et al.* (2012) demonstraram recentemente que o par $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ dá origem a sítios altamente seletivos para a desidrogenação de etanol.

4.3 Conclusões

A decomposição térmica da amostra Cu-HT em atmosferas distintas, 5 % (v/v) O_2/He ou He puro, conduziu à formação de cobre com diferentes estados de oxidação. Para a amostra tratada na ausência de oxigênio observou-se a auto-redução do Cu^{2+} em duas etapas ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$), o que resultou na formação das espécies Cu^{1+} e Cu^0 no óxido misto final. Já o tratamento em 5 % (v/v) O_2/He conduziu apenas à formação de um óxido misto contendo CuO. Apesar da alta temperatura empregada na decomposição térmica ter sido uma das causas para a formação de diferentes espécies de cobre, esta também contribuiu para a formação de partículas grandes por sinterização do material.

4.4 Referências bibliográficas

ANDRADE, R. C. S., 1997, *Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argila aniônica tipo hidrotalcita*. Tese M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

BEUTEL, T., SÁRKANY, J., LEI, G.-D., YAN, J. Y., SACHTLER, W. M. H., “Redox Chemistry of Cu/ZSM-5”, *Journal of Physical Chemistry* v.100, n. 2, pp. 845-851, 1996.

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. “Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications”, *Catalysis Today* v.11, n.2, pp. 173-301, 1991.

CENTI, G., PERATHONER, S., “Catalysis by layered materials: A review”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 107, n. 1 & 2, pp. 3-15, 2008.

CREPALDI, E. L., VALIM, J. B., “Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações”, *Química Nova* v.21, n.3, pp.300-311, 1998.

DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M., “Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides”, *Journal of Catalysis* v.178, pp. 499-510, 1998.

DI COSIMO, J. I., APESTEGUIA, C. R., GINES, M. J. L., IGLESIA, E., “Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensations of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts”, *Journal of Catalysis* v.190, pp. 261-275, 2000.

GOH, K.-H., LIM, T.-T., DONG, Z., “Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review”, *Water Research* v. 42, pp. 1343-1368, 2008.

HIBINO, T., YASUMASA, Y., KOSUGE, K., TSUNASHIMA, A., “Decarbonation Behaviour of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite Compounds during Heat Treatment”, *Clays and Clay Minerals* v. 43, n. 4, pp. 427-432, 1995.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). 1996. *Powder Diffraction File*. Pennsylvania, U.S.A. (www.icdd.com), CD-ROM.

INUI, K., KURABAYASHI, T., SATO, S., “Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure”, *Journal of Catalysis*, v. 212, pp. 207-215, 2002.

KANEZAKI, E., “Effect of atomic ratio Mg/Al in layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction”, *Materials Research Bulletin* v. 33, n. 5, pp. 773-778, 1998.

KANEZAKI, E., “Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG”, *Solid State Ionics* v. 106, n. 3-4, pp. 279-284, 1998.

KANEZAKI, E., “Thermally induced metastable solid phase of Mg/Al layered double hydroxides by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction”, *Journal of Material Science Letters* v.17, n. 5, pp. 371-374, 1998.

LÓPEZ, T., BOSCH, P., ASOMOZA, M., GÓMEZ, R., RAMOS, E., “DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties”, *Materials Letters* v.31, n. 3-6, pp. 311-316, 1997.

MARCH, J., *Advanced organic chemistry: reactions, mechanism and structure*. 4 ed. New York, John Wiley & Sons, 1992.

MALKI, K. E., ROY, A. de, BESSE, J. P., “Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu-Cr-SO₄] and [Zn-Al-SO₄]”, *Nanostructured Materials* v. 2, n. 2, pp. 169-173, 1993.

MEDINA, F., DUTARTE, R., TICHIT, D., COQ, B., DUNG, N. T., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. E., “Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 119, n. 1-3, pp. 201-212, 1997.

MIYATA, S., KUMURA, T., “Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physic-chemical properties”, *Chemistry Letters* v.2, n. 8, pp. 843-848, 1973.

POLATO, C. M. S., 2005, *Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita na Remoção Catalítica de SO_x*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

QUAGLIANO, J. V. VILLARINO, L. M., *Química*. 3 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.

REICHLE, W. T., “Synthesis of anionic clay minerals”, *Solid States Ionics* v. 22, pp. 135-141, 1986.

REY, F., FORNES, V., “Thermal Decomposition of Hydrotalcites”, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* v. 88, n. 15, pp. 2233-2238, 1992.

SATO, A. G., VOLANTI, D. P., FREITAS, I. C., LONGO, E., BUENO, J. M. C., “Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts”, *Catalysis Communications* v.26, pp.122-126, 2012.

SHEN, J., TU, M., HU, C., “Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures”, *Journal of Solid State Chemistry* v.137, pp. 295-301, 1998.

TICHIT, D., LHOUTY, M. H., GUIDA, A., CHICHE, B. H., FIGUERAS, F., AUROUX, A., BARTALINI, D., GARRONE, E., “Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites”, *Journal of Catalysis* v.151, pp.50-59, 1995.

VACCARI, A., “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays” v. 41, pp. 53-71, 1998.

VAYSSE, C., DEMOURGUES, L.G., DEMOURGUES, A., DELMAS, C., “Thermal Behavior of Oxometalate (Mo, W) – Intercalated Layered Double Hydroxides: Study of the Grafting Phenomenon”, *Journal of Solid State Chemistry* v. 167, n. 1, pp.59-72, 2002.

VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L., DAVIDOVA, N., WEISS, A. H., “Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material”, *Journal of Material Science* v.28, n.8, pp. 2157-2162, 1993.

VILLANUEVA, S. B., 2000, *Reações de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas*. Tese M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

WANG, J., KALINICHEV, A. G., KIRKPATRICK, R. J., HOU, X., “Molecular Modeling of the Structure and Energetics of Hydrotalcite Hydration”, *Chemistry of Materials* v.13, pp. 145-150, 2001.

YANG, W., KIM, Y., LIU, P. K. T., SAHIMI, M., TSOTSIS, T., “A study by in situ techniques of thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide”, *Chemical Engineering Science* v. 57, pp. 2945-2953, 2002.

ZHANG, G., HATTORI, H., TANABE, K., “Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide”, *Applied Catalysis* v.36, pp. 189-197, 1988.

CAPÍTULO 5

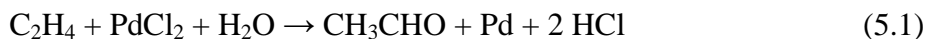
Reações de oxidação e desidrogenação do etanol em catalisadores de Cu-Mg-Al e derivados de compostos do tipo hidrotalcita

Como mostrado no capítulo anterior, a atmosfera utilizada no tratamento térmico de compostos do tipo Mg,Al-hidrotalcita parcialmente substituídos por cobre exerce uma influência significativa sobre o estado de oxidação deste metal no sólido calcinado. Desta forma, as duas amostras obtidas por decomposição térmica da Cu-HT (Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}) foram avaliadas na conversão do etanol em presença de atmosfera inerte (He puro) ou oxidante (5 % (v/v) O₂/He), sendo acompanhadas as mudanças em suas características físico-químicas durante a reação. A fim de compreender melhor os processos de reação que ocorrem nestes catalisadores e correlacioná-los com a distribuição dos produtos formados, experimentos de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformado de Fourier (DRIFTS) foram realizados de forma a auxiliar na proposição de rotas reacionais.

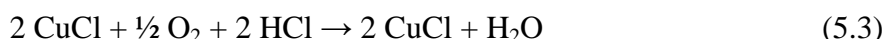
5.1 Introdução

O acetaldeído é um produto intermediário importante na indústria química, principalmente na fabricação de alifáticos. Este aldeído também pode atuar como substrato para reações de condensação aldólica. O acetaldeído foi obtido pela primeira vez em 1774 pela oxidação do etanol, empregando dióxido de manganês como catalisador. Em 1835, L. V. Liebig sintetizou o mesmo produto via oxidação do etanol, utilizando dicromato de potássio, já Kutscherow empregou acetileno e sais de mercúrio

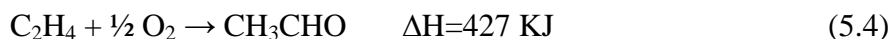
na síntese do acetaldeído em 1881 (HAYES, 1963). Em 1894, F. C. Phillips observou que o acetaldeído podia ser obtido também através da reação entre o etileno e uma solução de cloreto de paládio (5.1).



Entretanto, o processo de oxidação de etileno em fase líquida foi desenvolvido apenas em 1957-1959 por Wacker e Hoechst Farbwerke. Nesta metodologia, a reação é conduzida a 125-130 °C e 1,13 MPa utilizando cocatalisadores de cloreto de paládio e cloreto cúprico. Estudos do mecanismo reacional sugerem que, inicialmente, um complexo é formado, seguido pela troca intramolecular de hidrogênio e paládio, conduzindo à formação de acetaldeído e paládio metálico. O paládio metálico é reoxidado a PdCl₂ pelo CuCl₂ (5.2) e o cloreto cuproso resultante é, então, reoxidado pelo oxigênio (5.3).



Assim, o eteno é oxidado continuamente através de uma série de reações de oxidação e redução. A reação geral é:



Embora a oxidação de eteno seja a rota mais comumente empregada na obtenção de acetaldeído, este também pode ser obtido pela hidratação do acetileno. Neste processo, acetileno de elevada pureza é passado por um reator contendo mercúrio dissolvido em 18-25 % de ácido sulfúrico a 70-90 °C (HAYES, 1963).



O gás de síntese, obtido a partir de diversas fontes (carvão, óleo e resíduos agrícolas) também pode ser utilizado para a obtenção de acetaldeído em uma única etapa, conforme relatado por BHASIN *et al* (1978). Este processo compreende em passar gás de síntese por um catalisador 5 % Rh/SiO₂ a 300 °C e 2 MPa, sendo os principais produtos o ácido acético (20 %) e o etanol (16 %).

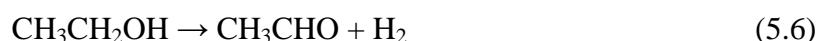
As duas rotas principais de obtenção do acetaldeído a partir do etanol são a desidrogenação e a oxidação parcial, sempre utilizando catalisadores sob condições específicas de reação. O mecanismo de oxidação parcial do etanol a acetaldeído

depende largamente da natureza do catalisador mas, no entanto, sabe-se que se trata de uma reação redox e, portanto, os catalisadores devem possuir sítios de oxi-redução.

Os processos anteriormente descritos apresentam rendimento máximo a acetaldeído e conversão por passo, de 95 e 72%, respectivamente, fazendo uso de catalisadores caros, corrosivos ou perigosos, em temperaturas superiores a 290 °C (MCKETTA *et al.*, 1976).

5.2 Desidrogenação catalítica do etanol a acetaldeído

Os catalisadores de desidrogenação de álcoois são basicamente de dois tipos: metais e óxidos de metais. A formação de acetaldeído por desidrogenação de etanol depende de como estão distribuídas as partículas do metal na superfície do óxido. Segundo a literatura, em processos não oxidativos os óxidos básicos promovem a desidrogenação do etanol com a geração de acetaldeído, enquanto que óxidos ácidos promovem a desidratação formando eteno, conforme as equações (5.6) e (5.7), respectivamente:



Dois mecanismos são propostos para a desidrogenação do etanol sobre óxidos. O primeiro envolve a formação de um etóxido e um próton (H_β) pela interação do oxigênio do etanol com um átomo do metal, M, da superfície e pelo hidrogênio com átomos de oxigênio superficiais. O hidrogênio α do etóxido (H_α) é deslocado pelo H_β e são formados acetaldeído e hidrogênio molecular (IDRISS *et al.*, 1993).

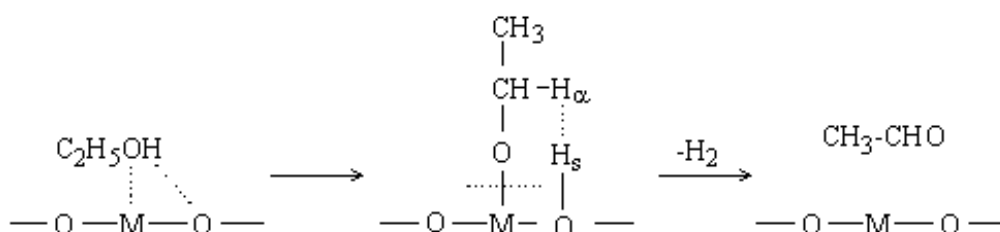


Figura 5.1: Mecanismo proposto por IDRISS *et al.* (1993) para a síntese do acetaldeído em óxidos metálicos.

O segundo mecanismo proposto na literatura para estes materiais ocorre quando as partículas do metal M são grandes o suficiente para que o álcool se adsorva na sua superfície pelos átomos de hidrogênio α e E. Posteriormente, as ligações entre os

átomos de hidrogênio e o álcool são rompidas e acetaldeído e hidrogênio molecular são formados (SHINOHARA *et al.*, 1997).

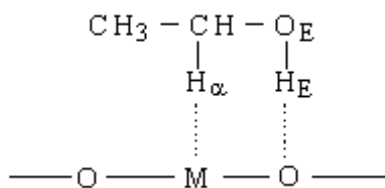


Figura 5.2: Mecanismo proposto por SHINOHARA *et al.* (1997) para a síntese do acetaldeído em óxidos metálicos.

Os catalisadores mais utilizados na desidrogenação do etanol são metais suportados em óxidos básicos, neutros ou levemente ácidos. Dentre estes, catalisadores à base de cobre e cromo suportados são os mais empregados. A reação é realizada em fase vapor, na faixa de 250 a 400 °C e a baixa pressão. A temperatura é um parâmetro essencial na obtenção do acetaldeído e, em geral, aumentando-se a temperatura, diminui-se a seletividade a acetaldeído, já que há a formação de outros compostos contendo carbono, principalmente eteno, CO e CO₂, além do hidrogênio.

Catalisadores cobre-cromita, CuO·CuCr₂O₄, preparados por decomposição do oxalato amoniacal de cobre e cromo em ar ou argônio foram avaliados na desidrogenação do etanol com excelentes resultados (PRASAD, 2005). Os testes foram conduzidos à pressão atmosférica e 300 °C com carga contendo 95 % de etanol. A amostra decomposta em argônio foi a que apresentou o melhor desempenho, com elevada seletividade a acetaldeído, já que segundo os autores, a elevada temperatura produzida por processos altamente exotérmicos de decomposição dos precursores em ar conduz à sinterização do material e, portanto, o seu fraco desempenho.

INUI *et al.* (2002) estudaram a desidrogenação de etanol sobre catalisadores Cu-Zn-Zr-Al-O a diferentes pressões, entre 0,1 e 1,0 MPa. Os autores observaram a formação pronunciada de acetato de etila, principalmente a elevadas pressões. A seletividade dos subprodutos, tal como o acetaldeído, diminuiu com o aumento da pressão do sistema.

Catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (LDH) contendo cobre e alumínio, com razão molar igual a 3, foram avaliados à pressão atmosférica na faixa de temperatura entre 150 e 400 °C (SEGAL *et al.*, 2003). A desidrogenação foi a reação dominante nas condições empregadas e produziu apenas vestígios de produtos secundários (CO, CO₂). Os autores observaram que, durante a reação de desidrogenação

do etanol, o material sofreu alterações significativas. Isto porque a formação de H₂ foi acompanhada da redução do Cu²⁺ no LDH em temperaturas superiores a 230 °C, fazendo com que uma fase altamente dispersa de cobre metálico fosse formada. Segundo os autores, esta fase continha as espécies ativas para esta reação.

SATO *et al.* (2012) avaliaram catalisadores de cobre suportados em SiO₂ e ZrO₂ na conversão do etanol. Os testes foram realizados a 1 atm, na faixa de 200 a 275 °C. Nestes, a presença dos sítios Cu⁺ tanto no catalisador de CuO/SiO₂ quanto no Cu₂O/SiO₂ favoreceu a desidrogenação do etanol. Entretanto, como o CuO/SiO₂ também apresentou sítios Cu⁰, houve a formação de acetato de etila com baixa seletividade. Os autores observaram que a transformação direta do etanol em acetato de etila ocorreu em amostras contendo a combinação do par Cu⁰/Cu⁺, o que foi observado para o catalisador suportado em zircônia.

5.3 Processo de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído

A reação de desidrogenação é altamente endotérmica e, por esta razão, pode ser realizada em presença de certa pressão parcial de oxigênio ou ar, que reage exotermicamente com o hidrogênio gerado na reação, provendo a energia térmica necessária. MARCINKOWSKY *et al.* (1980) estudaram diferentes teores de oxigênio empregando catalisadores com proporções Cu:Cr variáveis e observaram que quantidades apreciáveis de ácido acético também são geradas.

A oxidação parcial do etanol tem sido assunto de numerosos estudos desde os experimentos realizados por Humphry Davy em 1817 (MICHELS & KEYES, 1942). Desde 1920, os catalisadores de cobre e, principalmente a prata, já se destacavam por apresentarem elevadas atividade e seletividade a acetaldeído.

Uma das técnicas comerciais para a produção do acetaldeído é a oxidação parcial catalítica do etanol usando catalisador de óxido de prata, a 480 °C, que resulta numa conversão de 74-82 % e seletividade a acetaldeído não maior que 80 % (FAITH *et al.*, 1957). A maior desvantagem deste método é o elevado custo devido ao preço do catalisador e à elevada temperatura de reação. Este processo tem sido substituído pelo processo Wacker de oxidação de etileno que é mais direto e eficiente do que a rota de oxidação parcial do álcool.

Outros materiais têm sido estudados na co-produção de H₂ e acetaldeído pela reforma oxidativa a vapor como no trabalho realizado por VELU *et al.* (2002). Nesse trabalho uma série de óxidos mistos contendo cobre, zinco e alumínio foram estudados. Os autores analisaram a influência dessa razão molar O₂/etanol e observaram que a conversão aumentava com o aumento da razão e alcançava aproximadamente 100 % quando este valor era igual a 0,6. Todavia, a seletividade a CH₃CHO decrescia.

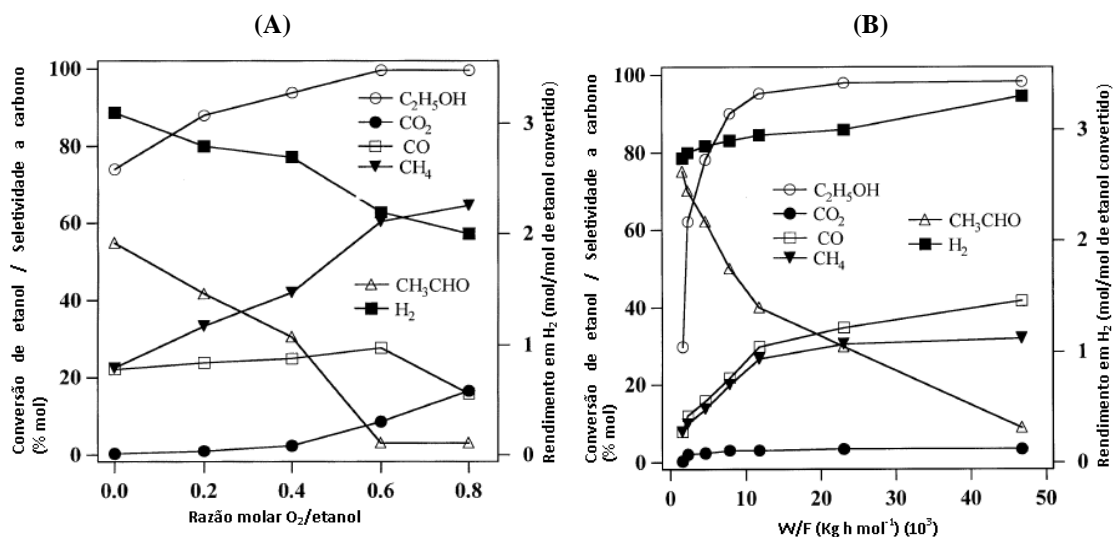


Figura 5.3: Efeito da (A) razão molar O₂/etanol e do (B) tempo espacial no desempenho catalítico na reforma a vapor do etanol empregando como catalisador CuNiZnAl. H₂O/etanol=3, temperatura = 300° C, (A) velocidade espacial=107 mol h⁻¹ Kg (cat)⁻¹, (B) O₂/etanol=0,4 (VELU *et al.*, 2002).

A Figura 5.3 (B) apresenta o efeito do tempo espacial sobre o desempenho catalítico e pode-se notar que a conversão de etanol aumenta monotonicamente até 0,01 Kg h mol⁻¹, e depois não ocorre mais aumento na atividade, que permanece praticamente constante. A seletividade a CH₃CHO é maior para baixos valores de tempo de contato e diminui com o aumento da seletividade a CO, CO₂ e CH₄.

O efeito da substituição de cobre ou níquel por cobalto também foi investigado pelos autores. Como pode ser visto através dos dados apresentados na Tabela 5.1, a conversão de etanol cai abruptamente e a seletividade a CH₃CHO é muito elevada quando o níquel é completamente substituído por cobalto. É importante notar que a completa substituição do cobre pelo cobalto (CoNiZnAl) reduz a seletividade a CH₄ e acetaldeído e aumenta a seletividade a CO₂, o que também foi observado pelos mesmos autores em um estudo posterior (VELU *et al.*, 2005). Neste, os autores relacionam a presença de níquel à ruptura da ligação C-C do etanol que favorece a obtenção de CO, CO₂ e CH₄.

Tabela 5.1: Efeito da composição do catalisador e das condições reacionais no desempenho catalítico na reforma do etanol (VELU et al., 2002).

Catalisador	Conversão de EtOH (%)	$\frac{Cu + Zn}{Ni + Al}$	Seletividade aos produtos contendo carbono (%)				Balanço de carbono (%)
			CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ CHO	
CuNiZnAl	94,9	0,45	7,8	23,5	48,1	20,5	98
CuNiZnAl ^a	93,4	0,45	2,6	22,5	42,1	32,8	98
CuNiZnAl ^b	82,3	0,45	1,5	20,4	26,1	42,0	96
CuNiAl	99,2	0,45	1,8	22,8	60	15,4	96
CuNiZn	88,0	0,45	3,4	21,8	40,3	34,4	104
CuCoZnAl	65,5	0,45	1,8	6,4	2,8	89,0	99
CuNiCoAl ^c	99,1	0,45	2,8	22,6	70,2	4,3	95
NiZnAl ^d	87,3	0,15	12,1	22,4	38,3	27,2	99
CoNiZnAl ^e	90,8	0,45	25,9	20,6	35,6	17,9	93
CoNiZnAl ^b	82,7	0,45	3,7	24,9	40,9	30,4	87

Condições reacionais: Catalisador previamente reduzido a 300° C, temperatura de reação = 300° C, H₂O/etanol = 3, velocidade espacial (WHSV) = 107 molsh⁻¹Kg(cat)⁻¹, O₂/etanol = 0,4, dados coletados após 3 h de reação.

^a Catalisador reduzido a 450° C por 3 h.

^b Reforma a vapor na ausência de oxigênio.

^c Catalisador preparado pela substituição de Zn por Co.

^d Catalisador reduzido a 500° C.

^e Catalisador preparado pela substituição de Cu por Co.

POULOPOULOS *et al.* (2002) estudaram a influência do teor de oxigênio na oxidação parcial do etanol empregando três catalisadores diferentes: um catalisador comercial de três vias (Pt-Rh-Ce), 1 % CuO/ γ -Al₂O₃ e 10 % CuO/ γ -Al₂O₃, na faixa de 100 a 500 °C à pressão atmosférica. Os autores verificaram que tanto na ausência quanto para baixos teores de oxigênio quantidades consideráveis de acetaldeído foram formadas, mesmo a elevadas temperaturas. Por outro lado, o rendimento em acetaldeído decresceu rapidamente em excesso de oxigênio. Os autores observaram que independentemente da presença de oxigênio, os catalisadores de cobre converteram quase todo o etanol em acetaldeído, o que foi verificado principalmente para o catalisador 10 % CuO/ γ -Al₂O₃ a baixas temperaturas (< 300 °C).

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Composto do tipo hidrotalcita contendo cobre decomposto em corrente contendo apenas He (Cu-OM_{in})

5.4.1.1 Conversão de etanol sob atmosfera de inerte (corrente de He puro)

A Figura 5.4 apresenta o resultado do desempenho catalítico da amostra Cu-OM_{in} quando a reação foi conduzida a 300° C. A seletividade dos produtos à base de carbono (Apêndice A) apresentou uma alta seletividade a acetaldeído (99%), tendo sido observada a presença de pequenas quantidades de eteno, éter etílico e butanol. A formação destes subprodutos pode ser explicada com base na Figura 5.5. Segundo MCCABE e MITCHELL (1984), a reação de desidrogenação do etanol ocorre facilmente em catalisadores que contêm sítios básicos fortes, tais como O²⁻, O₂⁻ ou HOO⁻ e leva à formação de acetaldeído. Este teste sugeriu que este catalisador era promissor para a reação de desidrogenação, uma vez que a seletividade a acetaldeído permaneceu elevada e praticamente constante ao longo do tempo em que o catalisador foi avaliado (cerca de 18 h). Apesar da elevada seletividade, o catalisador sofreu desativação, o que ocorreu, provavelmente, devido à formação de coque, impedindo o acesso do reagente aos sítios ativos. De fato, após o teste catalítico o catalisador apresentou uma coloração preta, o que é um indicativo da formação de coque.

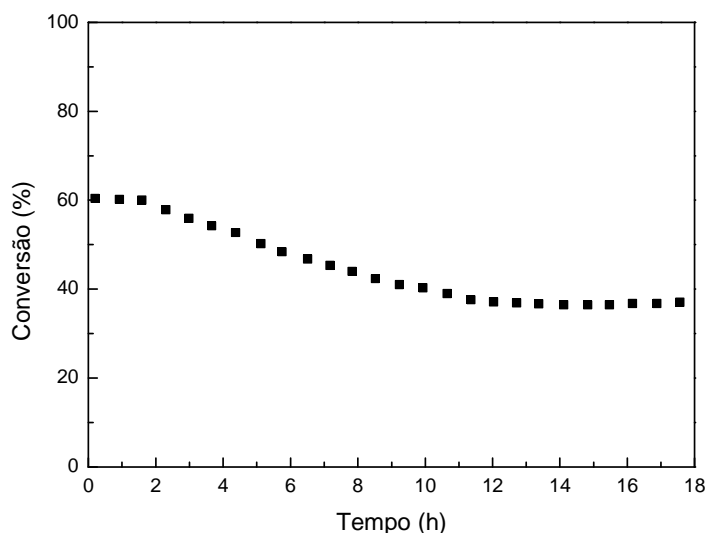


Figura 5.4: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera inerte empregando a amostra Cu-OM_{in} em função do tempo.

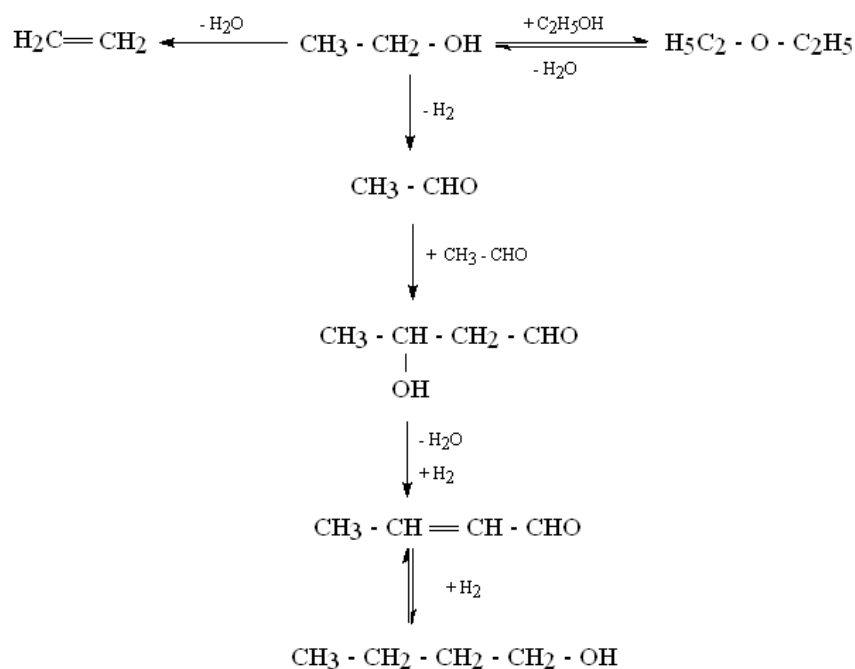


Figura 5.5: Possíveis reações de transformação do etanol empregando catalisadores com propriedades ácido-base

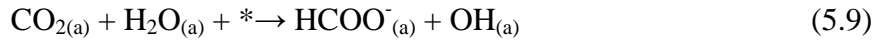
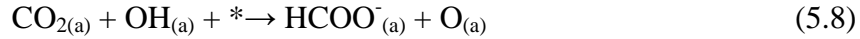
A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi empregada com o objetivo de avaliar as formas de adsorção do etanol na superfície do catalisador e, desta forma, especular sobre as possíveis espécies formadas durante a reação. A Tabela 5.2 apresenta um resumo das bandas observadas por esta técnica em diversos trabalhos da literatura durante a reação de conversão do etanol.

Tabela 5.2: Resumo das bandas observadas por espectroscopia na região do infravermelho durante a adsorção de etanol.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Espécie química	Referência
3030	v(CH)	eteno	YU <i>et al.</i> (2003)
3023	v(CH)	crotonaldeído	RACHMADY & VANNICE (2002), DANDEKAR <i>et al.</i> (1999)
3014	v(CH)	CH _{4(g)}	WALTER <i>et al.</i> (1994), BHUMKAR & LOBBAN (1992)
3010	v _s (CH)	eteno	CHENG & YE (2009)
2970	v _{as} (CH ₃)	etanol	SHENG <i>et al.</i> (2002)
2930	v _{as} (CH ₂)	etanol	SHENG <i>et al.</i> (2002)
2870	v _s (CH ₂)	etanol	SHENG <i>et al.</i> (2002)
2745	v(CHO)	acetaldeído	FULLER & SMYRL. (1990)

2695	$\delta(\text{CHO}) +$ ressonância de Fermi	acetaldeído	KIM <i>et al.</i> (2005)
1760	$\delta(\text{CHO})$	acetaldeído	GUARIDO <i>et al.</i> (2009)
1690	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	acetila/ acetaldeído	SILVA <i>et al.</i> (2011)
1580-1600	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	formiato	ERDOHELYI <i>et al.</i> (1986), SOLYMOSI <i>et al.</i> (1985), DEMOULIN <i>et al.</i> (2005)
1460	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	acetato	MEUNIER <i>et al.</i> (2000), HE <i>et al.</i> (2004), ZHANG <i>et al.</i> (2007)
1410	$\nu(\text{OCO})$	carbonato	FARIAS <i>et al.</i> (2007)
1340	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	acetato	YU & CHUANG (2007)
1304	$\delta(\text{CH})$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	WALTER <i>et al.</i> (1994), BHUMKAR & LOBBAN (1992)
1243	$\nu(\text{C-C})$	acetona	CORONADO <i>et al.</i> (2003)
1100	$\nu(\text{CO})$ mono	etóxi	CHENG & YE (2009), LLORCA <i>et al.</i> (2004)
1060	$\nu(\text{C-O})$	etóxi	YEE <i>et al.</i> (1999)
1030	$\nu(\text{CO})$ bi	etóxi	SHENG <i>et al.</i> (2002)

Conforme pode ser observado na Figura 5.6 - a, o etanol se adsorve molecularmente sobre o catalisador Cu-OM_{in}, já que as bandas localizadas em 2968, 2933 e 2860 cm⁻¹ são atribuídas a este tipo de adsorção. Com o aumento do tempo reacional (Figuras 5.6 – b e 5.6 – c), há uma diminuição na intensidade destas bandas, o que indica o consumo de etanol. A banda em 1760 cm⁻¹, que corresponde a vibração $\delta(\text{CHO})$ da configuração $\eta^1(\text{O})$ do acetaldeído, foi apenas observada durante o primeiro contato da amostra com o etanol (espectro a da Figura 5.6). Estas espécies dão lugar as espécies formiato (1590 cm⁻¹), cuja formação pode estar relacionada às reações 5.8 – 5.10, e acetato (1440 e 1350 cm⁻¹). Já a formação de CO₂ está ligada às bandas em cerca de 2250 - 2400 cm⁻¹ observadas nos espectros b e c da Figura 5.6. Comportamento similar ao acetaldeído também foi observado para as espécies etóxi (1100 e 1060 cm⁻¹). Observa-se a formação de uma pequena banda em 3014 cm⁻¹ após 15 minutos de reação que se refere à espécie CH₄. Estes resultados indicam que a formação do acetaldeído se dá através da adsorção do etanol como etóxi havendo, em seguida, a formação das espécies formiato e acetato.



onde o símbolo * denota um sítio descoberto.

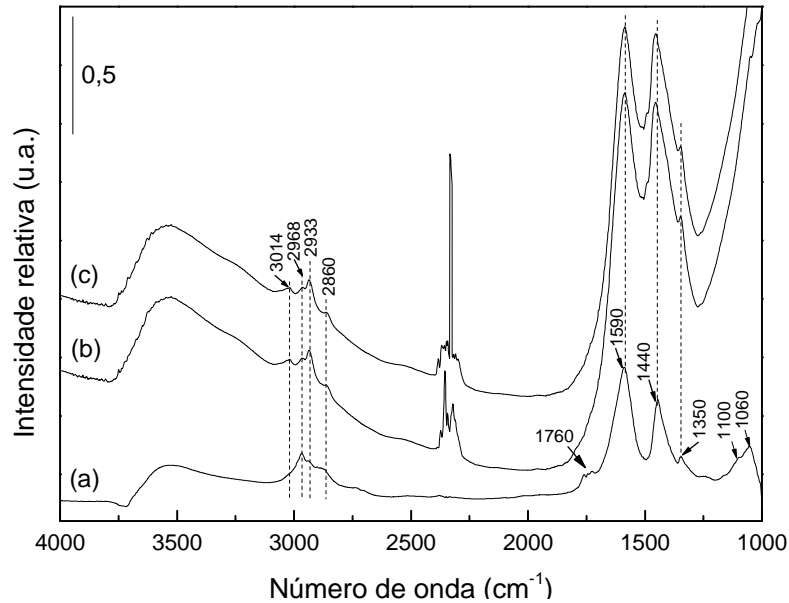


Figura 5.6: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He) sobre o catalisador Cu-OM_{in} com a câmara fechada a 300 °C após (a) 30 segundos, (b) 15 minutos e (c) 30 minutos.

Os espectros obtidos com a câmara aberta (Figura 5.7) mostram que as mesmas espécies foram observadas quando os experimentos foram conduzidos com câmara fechada. A única diferença entre os experimentos reportados nas Figuras 5.6 e 5.7 está relacionada à intensidade das bandas. Nota-se, também, que o ombro em 1760 cm⁻¹, referente ao acetaldeído, se tornou mais intenso e presente em até 1 h de reação. As bandas em 3014 e 1100 cm⁻¹ (CH₄ e etanol) se tornaram mais tênues. O dublete em 2360 e 2338 cm⁻¹, relativo à formação de CO₂, ficou mais bem definido. Desta forma, pode-se afirmar que durante a reação de conversão do etanol sobre o catalisador Cu-OM_{in} há a formação de CO₂. O aparecimento das espécies CH₄ e CO₂ pode ser elucidado a partir das reações propostas por SHENG *et al.* (2004). Segundo estes autores, o acetaldeído pode sofrer oxidação nas superfícies óxidas, formando acetatos (Equação 5.11). Já em superfícies metálicas, o acetaldeído pode dessorver ou decompor-se em CO e CH₄ (Equação 5.12).

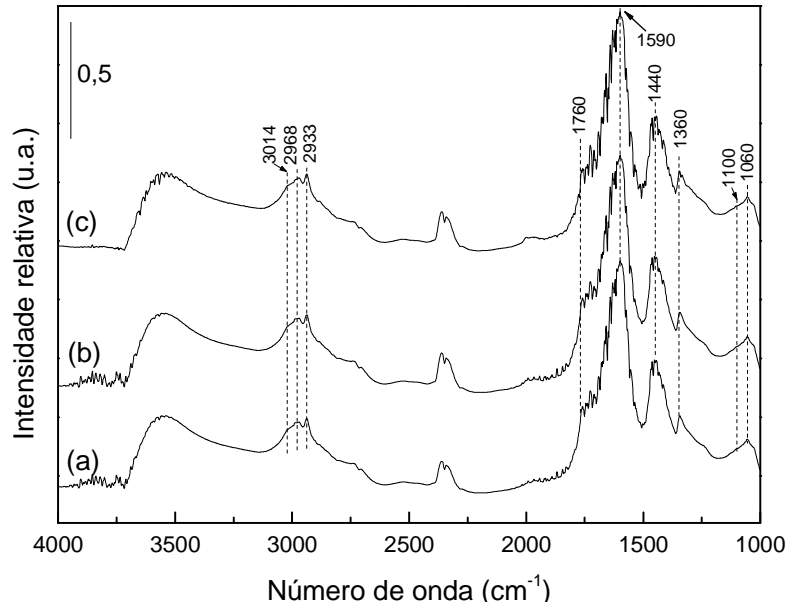
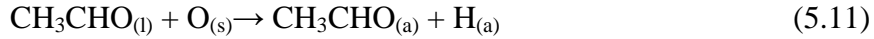


Figura 5.7: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He) sobre o catalisador Cu-OM_m com a câmara aberta a 300 °C após (a) 35 minutos, (b) 45 minutos e (c) 60 minutos.

Os resultados de DRIFTS estão de acordo com os obtidos no teste catalítico acompanhado por espectrometria de massas e apresentados na Figura 5.8. De modo geral, pôde-se observar basicamente a formação de acetaldeído e eteno, além de pequenas frações de butanol, éter etílico, CO₂ e H₂, caracterizando as reações de decomposição, desidrogenação e desidratação do etanol. De fato, DI COSIMO e colaboradores (1998) mostraram que quando o óxido misto, obtido pela decomposição de um HTLC com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,24 (semelhante à utilizada neste trabalho, 0,25), foi empregado na reação de conversão do etanol houve a formação de éter etílico (~8 %), n-butanol (~42 %), eteno (~3 %) e acetaldeído (46 %). Segundo os autores, o éter etílico é formado através das reações de acoplamento / desidratação, o eteno por desidratação, o acetaldeído por desidrogenação e o n-butanol pela reação de acoplamento do acetaldeído (Figura 5.5). O padrão de seletividade observado por DI COSIMO *et al.* (1998) foi completamente diferente do obtido no presente trabalho, onde o acetaldeído representou 99 % dos produtos formados e o 1 % restante deveu-se ao éter etílico, n-butanol e eteno. Este resultado indica que a presença de espécies de cobre inibe as reações de desidratação e acoplamento que normalmente ocorrem no óxido misto contendo apenas magnésio e alumínio.

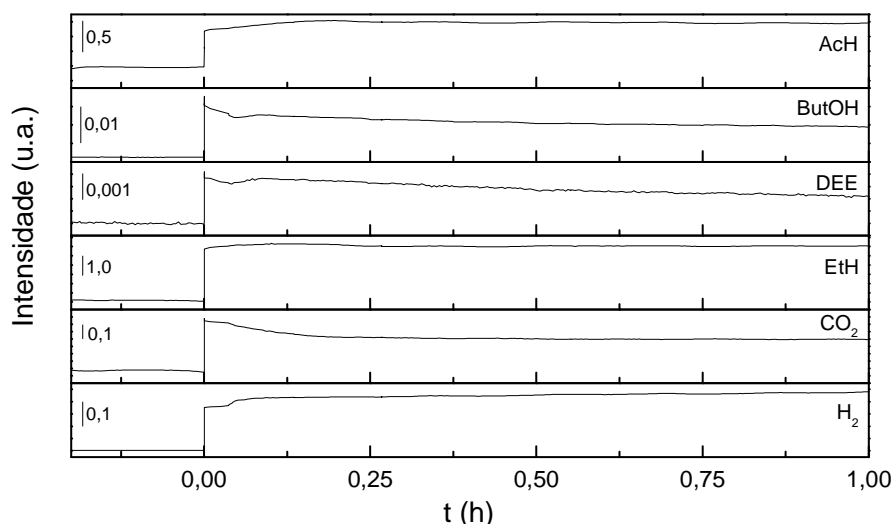


Figura 5.8: Teste de avaliação do desempenho catalítico do catalisador CuOM_{in} na reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He puro) a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ acompanhado por espectrometria de massas. AcH – acetaldeído, ButOH – butanol, DEE – éter etílico e EtH – eteno.

A fim de determinar os compostos adsorvidos na superfície do catalisador, ao final da reação a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, a alimentação de etanol foi interrompida e o catalisador tratado sob corrente de He por 1 h. Após esta etapa de limpeza, a temperatura foi aumentada a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 300 até $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, com monitoramento contínuo dos gases efluentes do reator no espectrômetro de massas. Na Figura 5.9 nota-se o surgimento de acetaldeído e subprodutos, tais como butanol, éter etílico e CO_2 , também observados durante a reação (Figura 5.8). Estes também podem ter sido desorvidos da superfície do catalisador, bem como o CO e a H_2O .

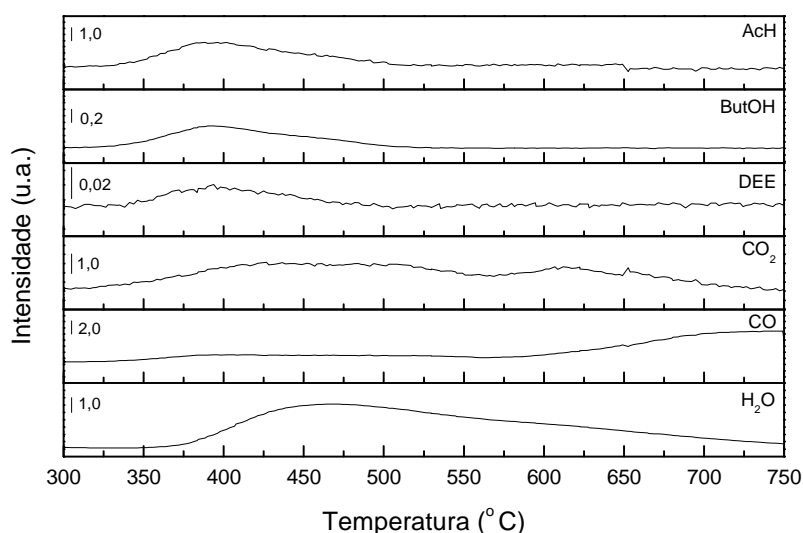


Figura 5.9: Perfil de dessorção a temperatura programada da amostra Cu-OM_{in} após a reação em atmosfera oxidativa ($5\text{ }(\text{v/v})\text{ O}_2/\text{He}$). AcH – acetaldeído, ButOH – butanol, DEE – éter etílico e EtOH – etanol.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9 complementam aqueles obtidos por DRIFTS. Com efeito, os resultados obtidos por DRIFTS mostraram que durante os primeiros 35 minutos houve a formação de uma banda em 1760 cm^{-1} , relativa à espécie acetaldeído, indicando que a mesma pode ter sido desorvida ou formada durante a limpeza, já que as bandas em 2968 e 2933 cm^{-1} revelaram a presença de etanol na superfície do catalisador. Na Figura 5.10 podem-se, ainda, observar a redução na intensidade das bandas em 3014 , 1100 , 1060 e 1030 cm^{-1} , relativas às espécies CH_4 e etóxi, sugerindo que estas espécies foram possivelmente precursoras de depósitos carbonáceos (coque), uma vez que os testes de avaliação do desempenho catalítico mostraram a desativação do catalisador. Outras espécies como o formiato e o acetato permaneceram fortemente adsorvidas, uma vez que não apresentaram qualquer modificação na intensidade de suas bandas (1590 , 1440 e 1360 cm^{-1}).

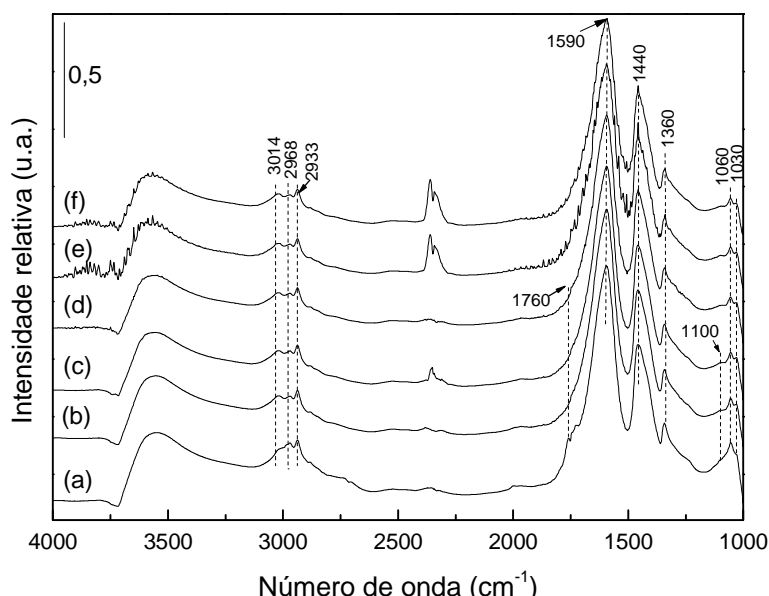


Figura 5.10: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra Cu-OM_{in} em corrente de He a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a câmara aberta após (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 35, (e) 50 e (f) 65 minutos.

5.4.1.2 Conversão de etanol sob corrente de 5 % (v/v) O_2/He

Quando a reação de desidrogenação do etanol foi conduzida em atmosfera oxidante houve uma redução do valor de conversão inicial para cerca de um quarto do valor observado em atmosfera inerte (Figura 5.11). Entretanto, a conversão permaneceu praticamente constante durante todo o período de reação (18 h), ao contrário do que foi observado quando a reação foi conduzida em atmosfera inerte. O perfil de seletividade dos produtos formados permaneceu o mesmo, isto é, a seletividade a acetaldeído foi de

99 % (Apêndice B). Os subprodutos observados foram os mesmos da reação sob corrente de hélio.

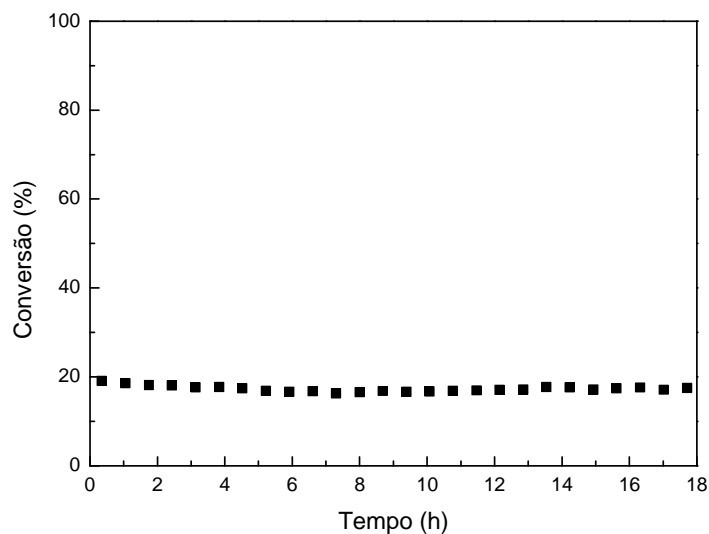


Figura 5.11: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa empregando a amostra Cu-OM_{in} em função do tempo.

A Figura 5.12 mostra os espectros de DRIFTS obtidos em condições similares à da reação excetuando-se, apenas, o fato de os espectros terem sido coletados com a câmara fechada. A câmara fechada foi empregada com o objetivo de observar as bandas de maior intensidade formadas durante a reação as quais, talvez, não pudessem ser tão bem detectadas com a câmara aberta, condição que mais se assemelharia à empregada em um teste catalítico. Nota-se que, inicialmente, o etanol se adsorve molecularmente na superfície do catalisador, apresentando bandas em 2968, 2933 e 2860 cm^{-1} , bem como sob as formas etóxi (1100 e 1060 cm^{-1}) e acetato (1440 e 1350 cm^{-1}). Além destas espécies, foi também observada a banda correspondente à formação de formiato (1590 cm^{-1}) que se tornou mais intensa nos espectros coletados após 15 e 30 minutos de contato da amostra com o etanol a 300 °C. Já as outras bandas tiveram sua intensidade reduzida (2933, 1440, 1350 e 1060 cm^{-1}) ou desapareceram (em 2968, 2860, 1100 cm^{-1}) e, em seu lugar, apareceu uma banda em 3030 cm^{-1} , relativa à espécie eteno. A presença deste também foi observada quando a reação foi conduzida em microreator. Na região entre 2280 e 2400 cm^{-1} , característica da presença de CO_2 , foram observadas bandas após 15 e 30 minutos de reação.

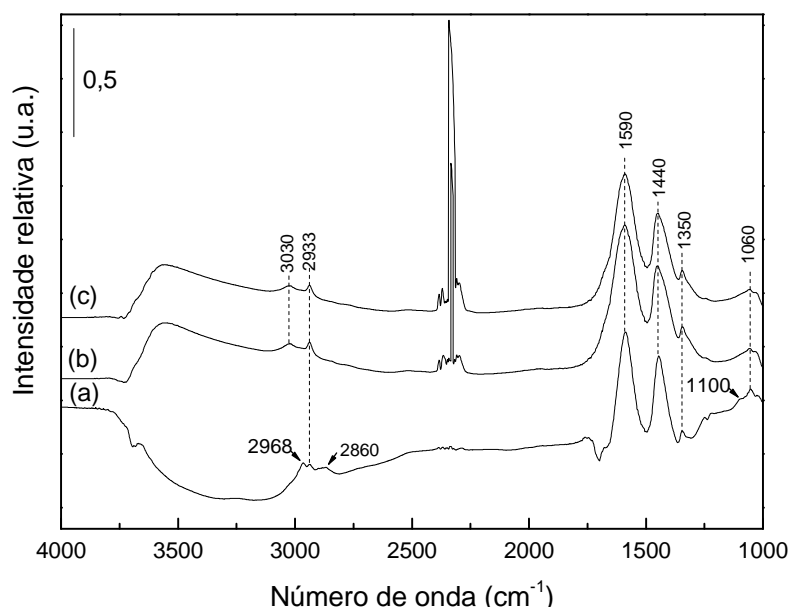


Figura 5.12: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de 5% O₂/He empregando o catalisador Cu-OM_{in} com a câmara fechada após (a) 30 s, (b) 15 min e (c) 30 min.

De modo geral, a presença de O₂ durante a reação de desidrogenação do etanol em câmara aberta (Figuras 5.13 e 5.12), resultou na formação de eteno superficial (3030 cm⁻¹), presente como traço durante a reação. No que diz respeito à adsorção de etanol na superfície da amostra, esta se dá por adsorção molecular o que é evidenciado pela formação da banda em 2933 cm⁻¹, sendo também acompanhada pelo aparecimento das espécies formiato (1590 cm⁻¹), acetato (1440 e 1350 cm⁻¹), etóxi (1060 cm⁻¹), CH₄ (1310 cm⁻¹), provenientes da decomposição do acetaldeído sobre superfícies metálicas, e CO₂. Este, com um dublete localizado em 2360 e 2340 cm⁻¹, teve sua intensidade reduzida com o progresso da reação, indicando que poderia estar ocorrendo a transformação progressiva do cobre +1 em cobre metálico, já que estas podem favorecer a decomposição de acetaldeído em CH₄ ao invés de CO₂, como observado por SHENG *et al.* (2004).

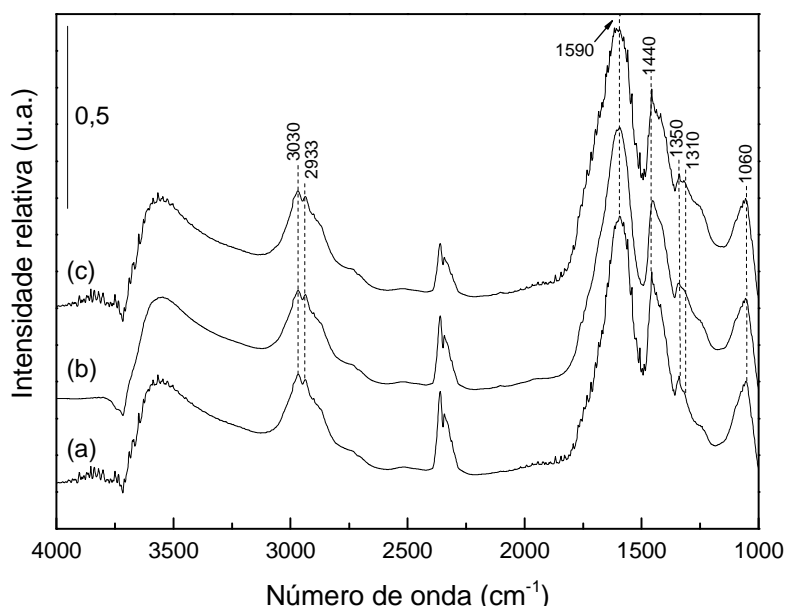
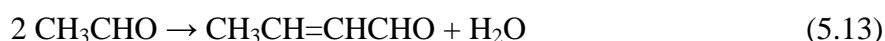


Figura 5.13: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de 5% O₂/He empregando o catalisador Cu-OM_{in} com a câmara aberta após (a) 35 min, (b) 45 min e (c) 60 min.

Na Figura 5.14 são apresentados os espectros DRIFTS de dessorção coletados em diferentes tempos durante a limpeza da superfície. Na literatura, a banda por volta de 1700 cm⁻¹ é atribuída à formação de acetaldeído através da desidrogenação oxidativa de espécies etóxi após aquecimento das amostras (YEE *et al.*, 1999 e 2000). YEE e seus colaboradores propuseram que a espécie acetaldeído se decompõe em CH₄ (1304 cm⁻¹) e CO ou produz carbonatos, os quais são oxidados a CO₂, como observado nos espectros (d), (e) e (f) (2360 e 2340 cm⁻¹). Nos espectros da Figura 5.14 verifica-se que a banda em 3023 cm⁻¹, atribuída à espécie crotonaldeído, teve sua intensidade reduzida com o passar do tempo. Possivelmente, uma fração de espécies acetaldeído (1690 cm⁻¹) pode ter reagido por condensação aldólica e formado o crotonaldeído (Equação 5.13). Diante da abundância de hidrogênio formado durante a desidrogenação do etanol, presume-se que o crotonaldeído formado foi hidrogenado dando origem à formação de butanol (Equação 5.14). A intensidade das bandas associadas às espécies acetato e formiato permaneceu inalterada.



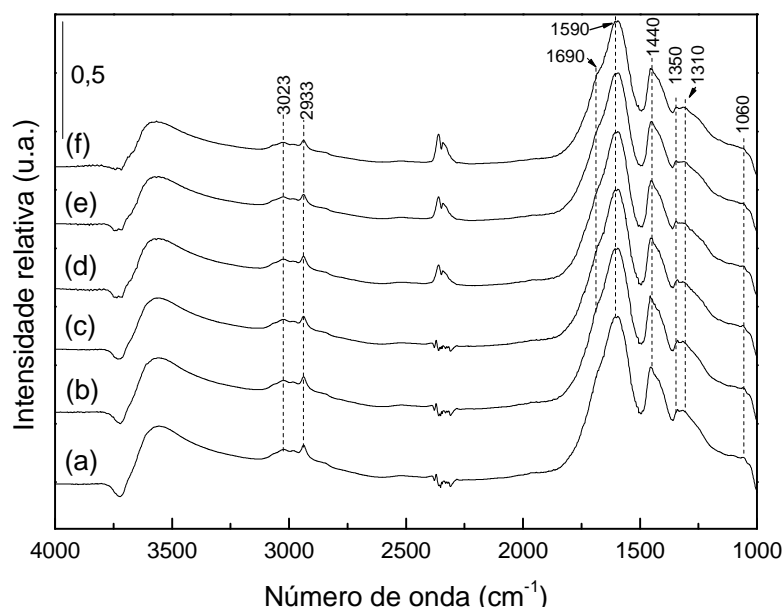


Figura 5.14: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra a 300 °C em corrente de He empregando o catalisador Cu-OM_{in} com a câmara aberta após (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 35 min, (e) 50min e (f) 65 min.

5.4.1.3 Avaliação do catalisador: reação na ausência de oxigênio seguida pela regeneração do catalisador e reação em corrente de 5 % (v/v) O₂/He e etanol.

A amostra Cu-OM_{in} foi caracterizada *in situ* empregando-se uma corrente de He puro como gás de arraste durante a desidrogenação do etanol e os produtos formados na sua superfície identificados, sendo, em seguida, submetida a um ciclo de regeneração a fim de eliminar o coque provavelmente formado e que causou uma ligeira desativação do catalisador (Figura 5.4). Assim sendo, para a remoção do carbono (Equações 5.15 e 5.16), foi empregada uma corrente contendo 5 % (v/v) O₂/He a 300 °C por 30 min. Após a etapa de regeneração, o vapor de etanol foi novamente admitido em condição oxidante, isto é, em presença de mesma mistura contendo oxigênio em balanço de hélio. Estas etapas tiveram como objetivo estudar as transformações que ocorrem no catalisador e as espécies formadas em cada etapa. A sequência de experimentos efetuados é mostrada esquematicamente na Figura 5.15.



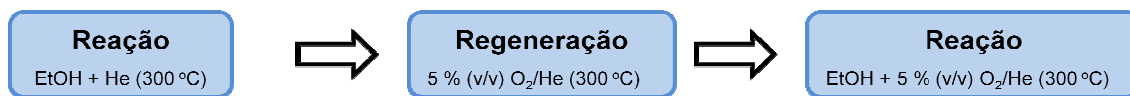


Figura 5.15: Etapas do teste catalítico

Durante a aquisição dos espectros de absorção de raios X perto da borda K do cobre os gases efluentes da câmara de análise foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas de modo a se acompanhar as espécies formadas durante a reação. Assim, os sinais dos fragmentos principais dos compostos foram corrigidos descontando-se a contribuição de fragmentos secundários de outros compostos com o mesmo sinal a fim de representar cada componente de forma correta. A Figura 5.16 apresenta os perfis de H₂ e acetaldeído formados durante a reação. Observa-se, basicamente, a formação de acetaldeído e hidrogênio, o que caracteriza a ocorrência da reação de desidrogenação do etanol. As medidas de XANES (Figura 5.17) mostraram que a formação de hidrogênio durante a reação ocasionou uma modificação no estado de oxidação das espécies de cobre, favorecendo a redução do Cu¹⁺ a Cu⁰. Depreende-se deste resultado que o cobre metálico favoreceu a desidrogenação do etanol a acetaldeído de forma seletiva.

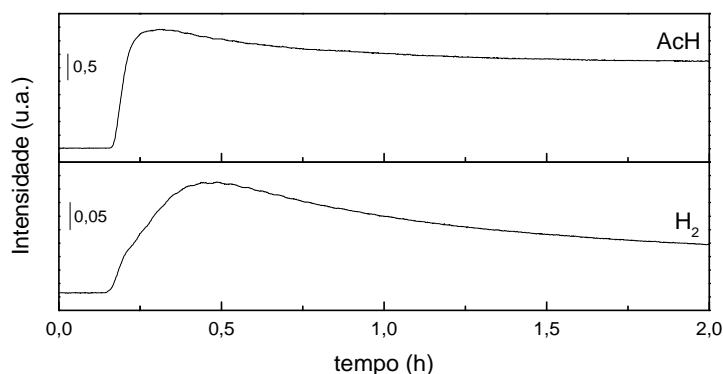


Figura 5.16: Perfis de formação de H₂ e acetaldeído obtidos durante o estudo de XANES *in situ* da banda K do cobre durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro empregando o catalisador Cu-OM_{in}. EtOH = etanol e AcH = acetaldeído.

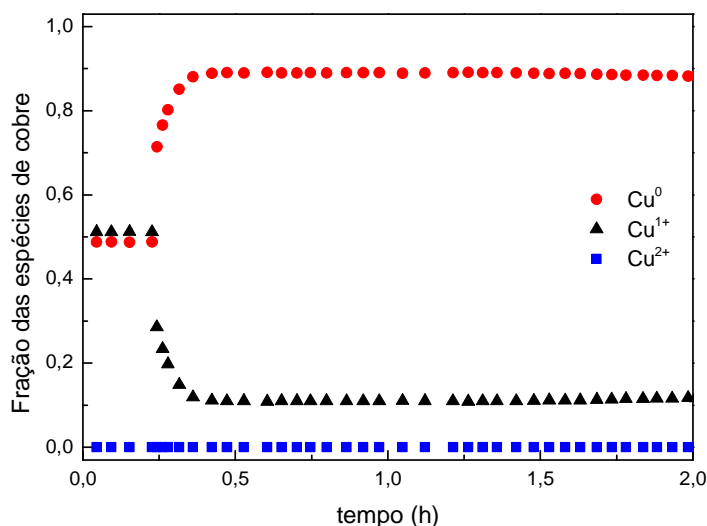


Figura 5.17: Fração das espécies de cobre obtida por XANES durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera de hélio.

Tal mudança não foi observada pela técnica de difração de raios X, porque, a princípio, as partículas de cuprita (Cu_2O) não foram observadas por esta técnica após o tratamento térmico em atmosfera contendo apenas hélio. Para o intervalo observado durante a reação, entre 35 e 55°, notaram-se as reflexões relativas ao cobre metálico localizadas em 44,6° e 51,7°. A Figura 5.18 mostra ainda que não ocorreram mudanças significativas nas intensidades destas reflexões.

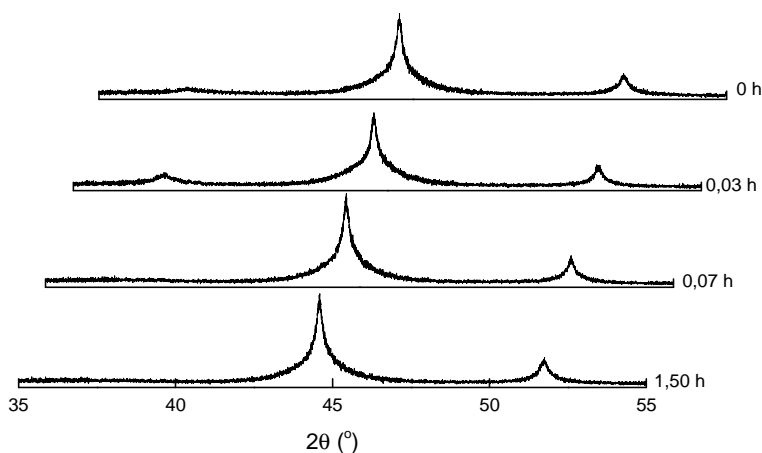


Figura 5.18: DRX *in situ* durante a reação de conversão do etanol em atmosfera de hélio a 300 °C empregando o catalisador Cu-OM_{in} .

O perfil dos produtos formados durante a oxidação da amostra Cu-OM_{in} efetuada após a reação está apresentado na figura a seguir (Figura 5.19). Dos perfis de CO e CO_2 formados nota-se que ao final dos 30 minutos não ocorreu mais formação de CO_2 , indicando que a amostra foi completamente regenerada. Por outro lado, durante a regeneração houve mudança nos espectros de XANES e dos difratogramas obtidos

(Figuras 5.20 e 5.21). Os resultados de XANES mostram que o Cu metálico foi, em sua maior parte, convertido à forma óxido, quer seja como Cu_2O ou CuO , restando ao final do tratamento oxidativo cerca de 20 % do cobre na forma metálica. Isto foi também verificado por DRX, onde as reflexões do cobre metálico ($44,6^\circ$ e $51,7^\circ$) deram lugar à fase periclase (MgO) em 2θ iguais a $37,8^\circ$ e $44,3^\circ$ (Figura 5.21), de forma análoga ao óxido misto obtido após o tratamento térmico em 5 % (v/v) O_2/He . Contudo, como a etapa seguinte resultaria na formação de hidrogênio *in situ* como produto de reação, optou-se por não incluir uma etapa de tratamento térmico antes da reação.

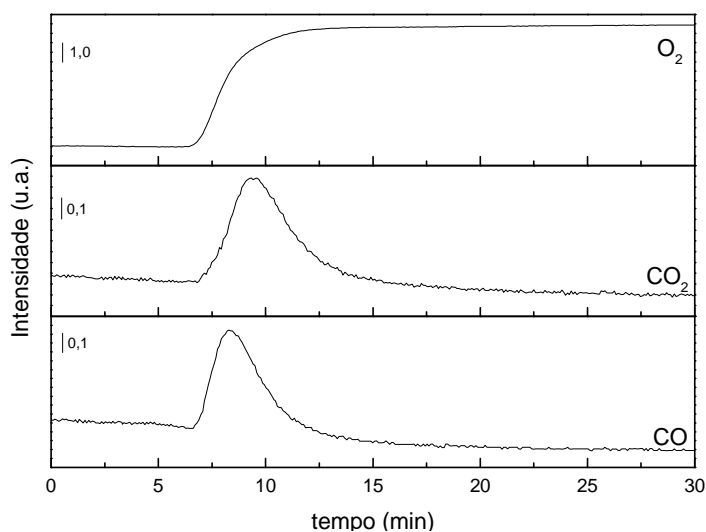


Figura 5.19: Perfis de formação de CO_2 e CO e de consumo de O_2 obtidos durante a etapa efetuada após a reação a 300°C conduzida em atmosfera EtOH/He empregando a amostra Cu-OM_{in} .

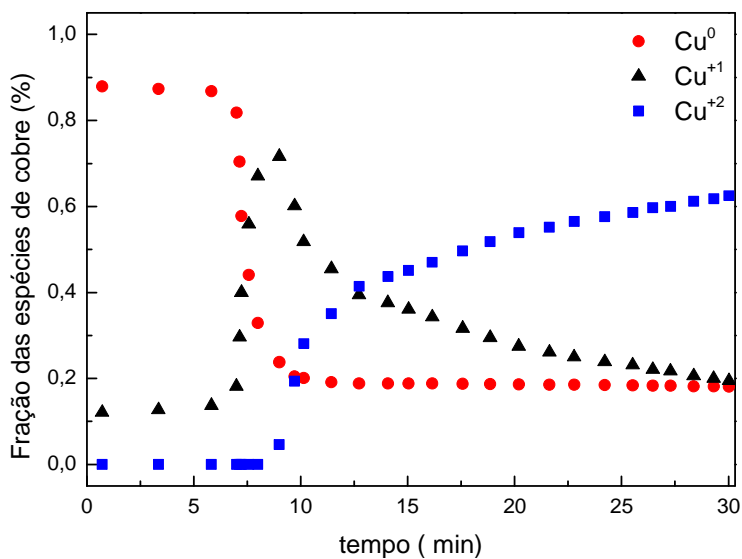


Figura 5.20: Fração das espécies de cobre obtidas por XANES durante a etapa efetuada após a reação a 300°C conduzida em atmosfera EtOH/He empregando a amostra Cu-OM_{in} .

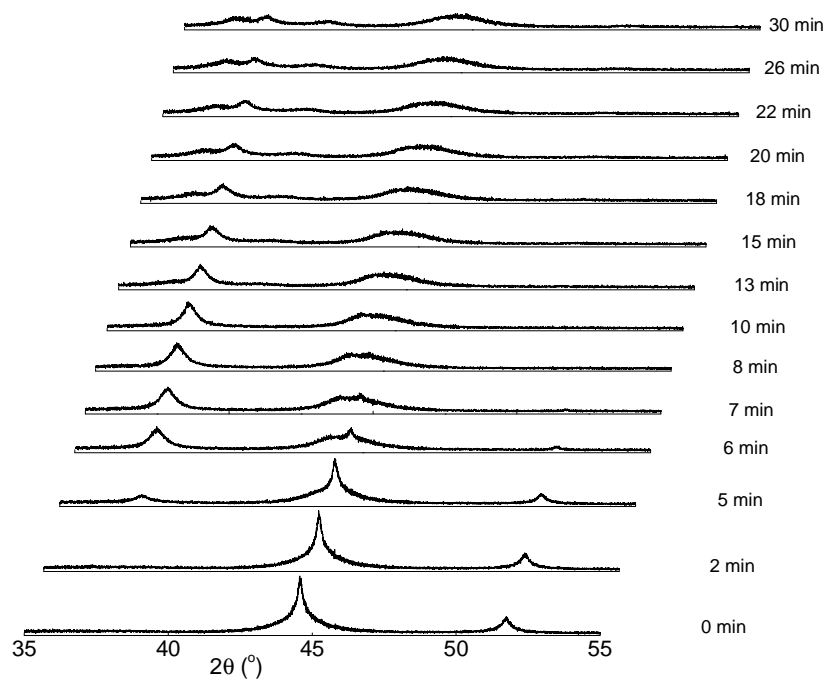


Figura 5.21: DRX *in situ* durante a oxidação a 300 °C do catalisador Cu-OM_{in}.

Um fato que chama a atenção no perfil apresentado na Figura 5.20 é que nem todo o cobre foi oxidado durante a etapa de regeneração do catalisador Cu-OM_{in}. O elevado tamanho das partículas de cobre obtidas por tratamento térmico a 750 °C (Figuras 4.24 – A e 4.24 – B) do precursor Cu-HT (em atmosfera inerte – He puro) conduziu, provavelmente, à oxidação de uma camada mais superficial durante a oxidação do catalisador, formando Cu₂O que em seguida, foi parcialmente oxidada formando CuO. Estas camadas de óxidos (CuO e Cu₂O) seriam capazes de proteger o cobre metálico, formando uma espécie de camada de passivação onde a resistência à difusão de oxigênio seria maior e impossibilitaria a total oxidação da partícula de cobre metálico. A hipótese proposta é representada esquematicamente na Figura 5.22.

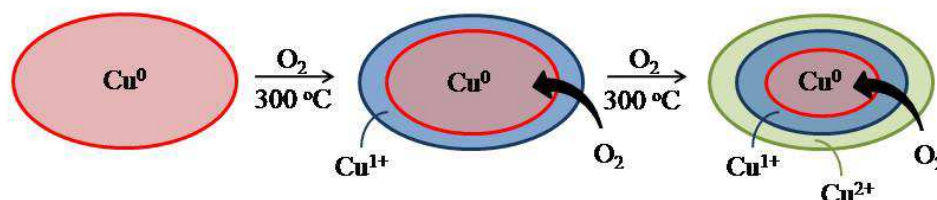


Figura 5.22: Representação esquemática do efeito de limitação à difusão de oxigênio durante a etapa de regeneração do catalisador Cu-OM_{in}.

Os perfis de formação de acetaldeído, H₂, eteno e CO₂ observados durante o teste de desempenho catalítico do catalisador Cu-OM_{in} em corrente de 5 % (v/v) O₂/He após a regeneração são apresentados na Figura 5.23. A presença de oxigênio na

alimentação favoreceu a ocorrência de outras reações tais como a desidratação (formação de eteno) e oxidação total do etanol. Além disso, nota-se que a quantidade de acetaldeído formada não foi proporcional à de hidrogênio, indicando que parte do H_2 formado reage na redução do CuO .

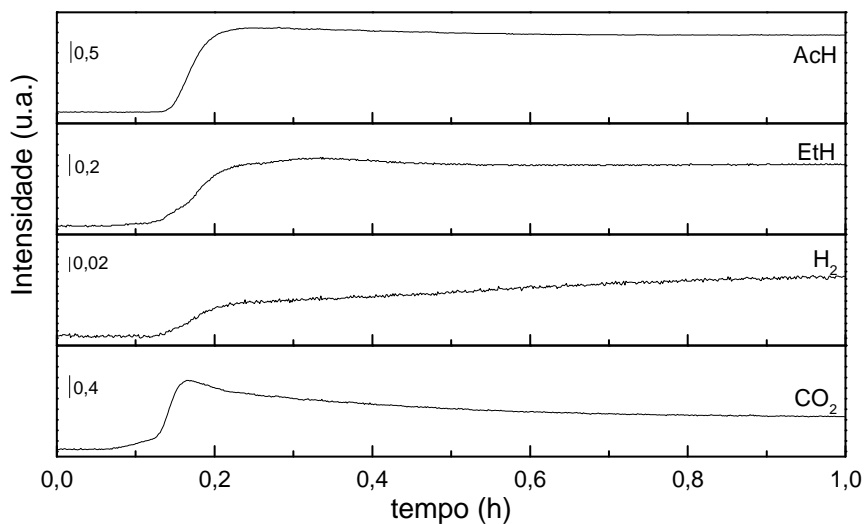


Figura 5.23: Perfis de formação de AcH, H_2 , CO_2 e EtH observados durante o teste de avaliação do desempenho catalítico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ para o catalisador $Cu-OM_{in}$ empregando 5 % (v/v) O_2/He como gás de arraste (3ª etapa) acompanhado por espectrometria de massas. AcH = acetaldeído e EtH = eteno.

A Figura 5.24 apresenta a evolução da fração das espécies de cobre obtidas por processamento dos espectros de XANES por comparação com os espectros de amostras padrão. É possível notar a redução parcial das espécies Cu^{2+} ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$), resultante da sua redução pelo H_2 durante a reação. Entretanto, este não foi gerado em quantidade suficiente para reduzir todo o cobre disponível. Logo, a oxidação parcial do etanol pode ser atribuída à presença de sítios óxidos, já que, durante a primeira etapa, o cobre metálico foi a espécie de ocorrência mais abundante, sendo ainda observada em pequena extensão durante a reação conduzida em presença de oxigênio, fazendo com que desidrogenação também ocorra nestas condições.

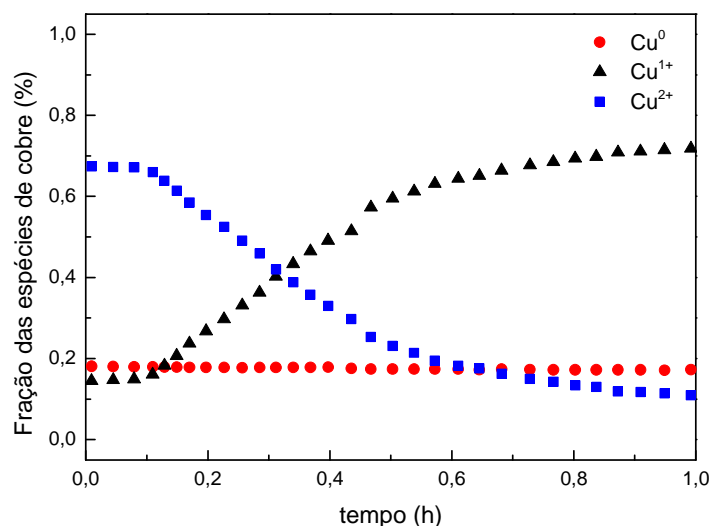


Figura 5.24: Fração das espécies de cobre obtidas por XANES durante o teste de desempenho do catalisador Cu-OM_{in} a 300 °C após regeneração empregando 5 % (v/v) O₂/He.

Os resultados de difração de raios X obtidos *in situ* durante a reação conduzida em atmosfera contendo oxigênio (Figura 5.25) mostram que não houve mudanças significativas nos picos de difração durante a análise. O pico em $2\theta = 37,8^\circ$ tornou-se mais intenso, indicando que a fase cristalina referente ao óxido misto tornou-se melhor definida durante a reação. Durante a segunda metade da reação, foram observados picos em $2\theta = 44,6^\circ$, mostrando que uma pequena parcela do cobre +2 foi reduzido a cobre metálico.

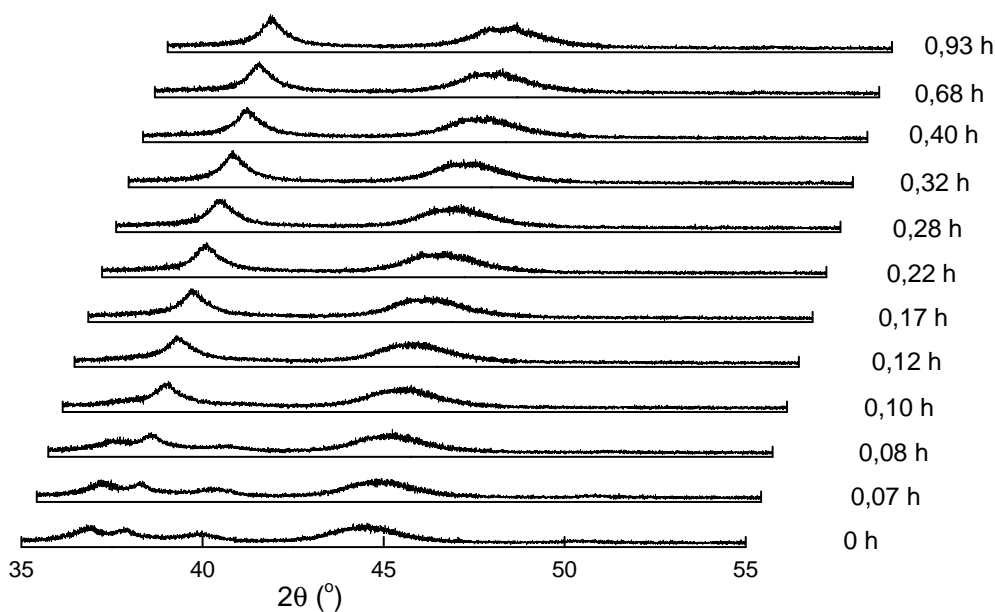


Figura 5.25: DRX *in situ* durante o teste de desempenho catalítico do catalisador Cu-OM_{in} a 300 °C empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste.

A Figura 5.26 compara os difratogramas obtidos após cada etapa de reação ao inicial, isto é, aquele obtido após a calcinação sob corrente de inerte (He puro). Como observado na Figura 5.18, não houve alterações significativas durante a reação conduzida em atmosfera inerte. Nota-se apenas que houve um ligeiro aumento na intensidade das linhas de difração correspondentes ao cobre metálico, indicando que houve um incremento nas espécies metálicas, o que também foi observado pela análise de XANES *in situ* (Figura 5.17). Muito embora nenhuma grande alteração nos difratogramas tenha sido observada durante a reação em 5 % (v/v) O₂/He, uma vez que o detector varria apenas um intervalo de $2\theta \approx 20^\circ$ ($35^\circ < 2\theta < 55^\circ$), o DRX final mostra que, além das fases periclase e cobre metálico, foi observada pela primeira vez neste estudo a fase cuprita (Cu₂O), apesar de indícios de sua formação terem sido observados por XANES na maioria das vezes. Isto porque esta se trata de uma fase de transição entre as espécies de cobre metálico e a fase óxido com número de oxidação igual a +2 (CuO).

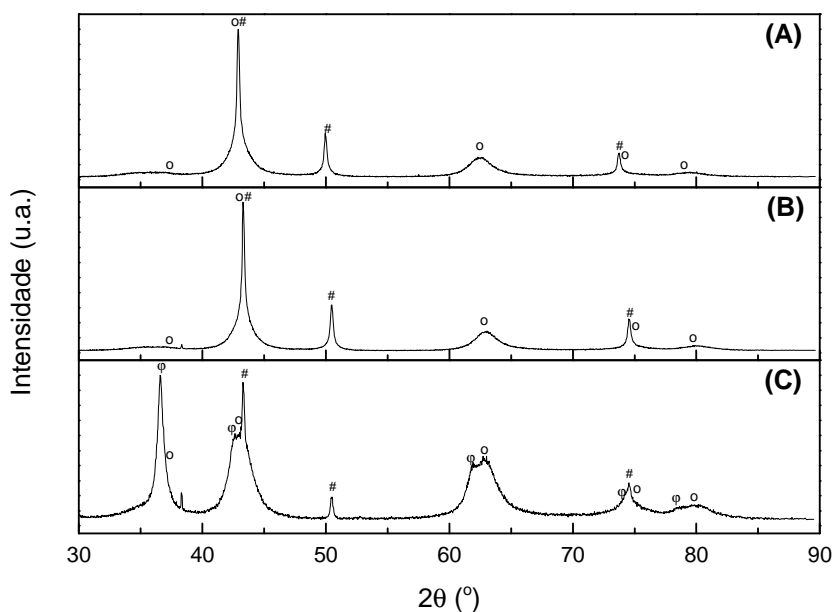


Figura 5.26: Difratogramas de raios X da amostra Cu-OM_{in} antes do teste catalítico (A), depois da 1ª etapa (B) e depois da 3ª etapa (C). (o) MgO – periclase, (#) Cu metálico, (φ) Cu₂O – cuprita.

A Figura 5.27 mostra os espectros de DRIFTS coletados nas diferentes etapas da avaliação da sequência de etapas representadas na Figura 5.15 para o catalisador Cu-OM_{in}. Analogamente ao apresentado anteriormente, a adsorção do etanol se dá, em um primeiro momento, molecularmente (bandas em 2968, 2935 e 2877 cm⁻¹) e com formação de espécies formiato (1590 cm⁻¹), acetato (1440 e 1340 cm⁻¹) e etóxi (1100 e

1060 cm^{-1}), sendo, em seguida formadas as espécies acetaldeído (1760 cm^{-1}), CO_2 (2360 e 2340 cm^{-1}) e crotonaldeído (3024 cm^{-1}). Este último é proveniente da condensação aldólica do acetaldeído. De forma geral, foi possível observar que a adsorção do etanol ocorre de forma similar em ambas as etapas de reação (espectros (b) e (f)), indicando que não há alteração no mecanismo reacional.

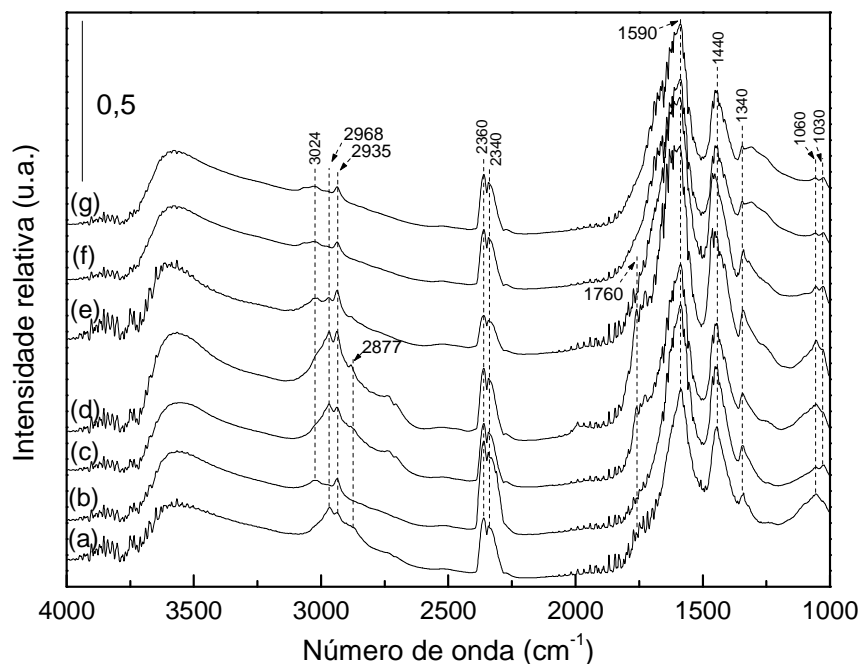


Figura 5.27: Espectros de DRIFTS empregando o catalisador Cu-OM_{in} obtidos após:

- (a) 30 s de contato entre o etanol e a superfície do catalisador com a câmara fechada durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro;
- (b) 7 minutos de reação com a câmara fechada durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He;
- (c) 35 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He;
- (d) 60 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He;
- (e) 60 minutos da limpeza da superfície em He após o término da reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro;
- (f) 15 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O_2/He como gás de arraste;
- (g) 5 minutos da limpeza em hélio após o término da reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O_2/He como gás de arraste.

5.4.2 Composto do tipo hidrotalcita contendo cobre decomposto em corrente contendo 5 % (v/v) O_2 em balanço de He ($\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$)

5.4.2.1 Conversão de etanol em corrente de He

O perfil de conversão do etanol empregando a amostra $\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$ como catalisador e temperatura de reação de 300 °C é apresentado na Figura 5.28. Nota-se que apesar das amostras Cu-OM_{in} e $\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$ apresentarem espécies de cobre em diferentes

estados de oxidação, ambas sofreram desativação de modo similar (Figura 5.4 e 5.28). Verificou-se, ainda, que acetaldeído era produzido, com aproximadamente 99 % de seletividade (Apêndice C), durante todo o período da reação (18 h). Butanol, éter etílico e eteno foram formados como subprodutos em pequenas quantidades.

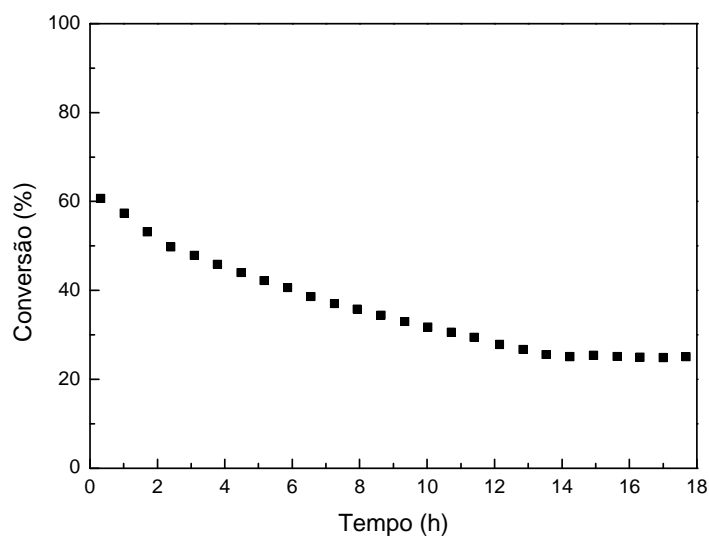


Figura 5.28: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera inerte empregando a amostra Cu-OM_{oxi} em função do tempo.

A Figura 5.29 mostra os espectros de DRIFTS adquiridos durante a reação com a câmara fechada empregando-se um procedimento semelhante ao utilizado para a amostra Cu-OM_{in}. Nota-se que em um primeiro momento o CO₂ não é formado, mas com o passar do tempo de reação espécies CO₃²⁻ (1410 cm⁻¹) são formadas na superfície do catalisador, sendo desorvidas após 30 minutos de reação e formando uma banda na região entre 2400 e 2270 cm⁻¹ que é característica do CO₂. No espectro coletado após 30 segundos de contato do etanol com o catalisador notam-se as bandas relativas à adsorção do etanol na superfície (2968 e 2868 cm⁻¹) e já neste momento verifica-se a formação do acetaldeído (1760 cm⁻¹) e dos intermediários da reação (HCOO⁻ - 1590 cm⁻¹, CH₃COO⁻ - 1440 e 1360 cm⁻¹, CH₃CH₂O⁻ - 1100 e 1060 cm⁻¹). A banda em 1628 cm⁻¹ do espectro (b) parece estar deslocada, uma vez que o espectro é similar aos demais, sendo esta banda, portanto, referente à espécie HCOO⁻ (1590 cm⁻¹).

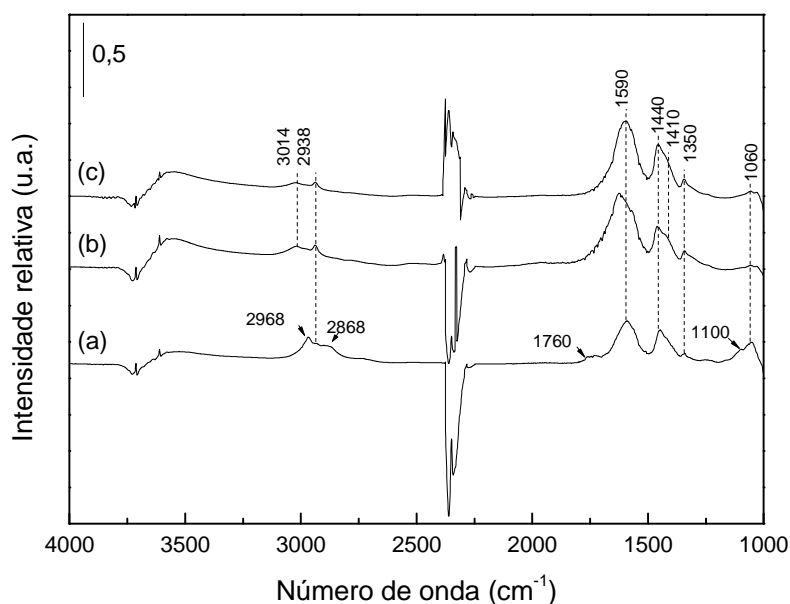


Figura 5.29: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera inerte (He) sobre o catalisador Cu-OM_{oxi} com a câmara fechada após 30 segundos (a), 15 minutos (b) e 30 minutos.

Na Figura 5.30 são apresentados os espectros de DRIFTS obtidos quando os experimentos foram efetuados nas mesmas condições, mas agora com a câmara aberta. Observam-se as bandas relacionadas à adsorção do etanol e formação de intermediários (HCOO⁻, CH₃COO⁻ e CH₃CH₂CO⁻). Nota-se também a presença de um pequeno ombro em 2740 cm⁻¹ que, assim como a banda em 1760 cm⁻¹, está associado ao acetaldeído adsorvido na superfície do catalisador. As bandas de carbonato observadas no experimento anterior também foram detectadas em 1410 cm⁻¹. Entretanto, neste caso não foi possível observar a formação de CO₂ na superfície do material, indicando que neste caso o carbonato não foi oxidado a CO₂ (YEE *et al.*, 1999 e 2000).

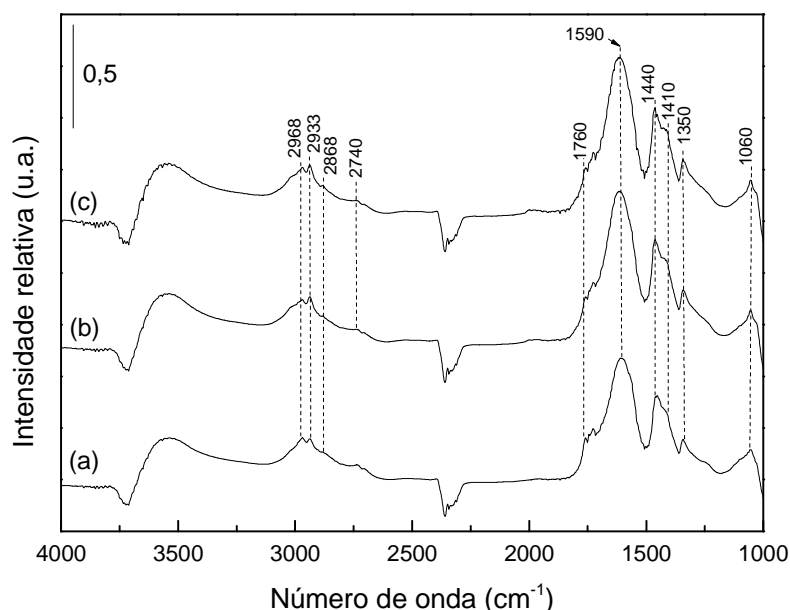


Figura 5.30: Espectros de DRIFTS durante a reação de conversão do etanol em atmosfera inerte (He) a 300 °C sobre o catalisador Cu-OM_{oxi} obtidos com a câmara aberta após 35 (a), 45 (b) e 60 (c) minutos de reação.

Em termos das espécies que permaneceram adsorvidas durante a etapa de limpeza da amostra Cu-OM_{oxi} em corrente de hélio (Figura 5.31), não foram notadas diferenças com relação às bandas identificadas nos espectros da Figura 5.30. Apesar de ser possível observar que a intensidade das bandas tenha se tornado levemente inferior, nota-se que, mesmo após 1 h de limpeza, as espécies formadas durante a reação não foram dessorvidas, indicando que há uma forte interação entre as mesmas e a superfície do catalisador.

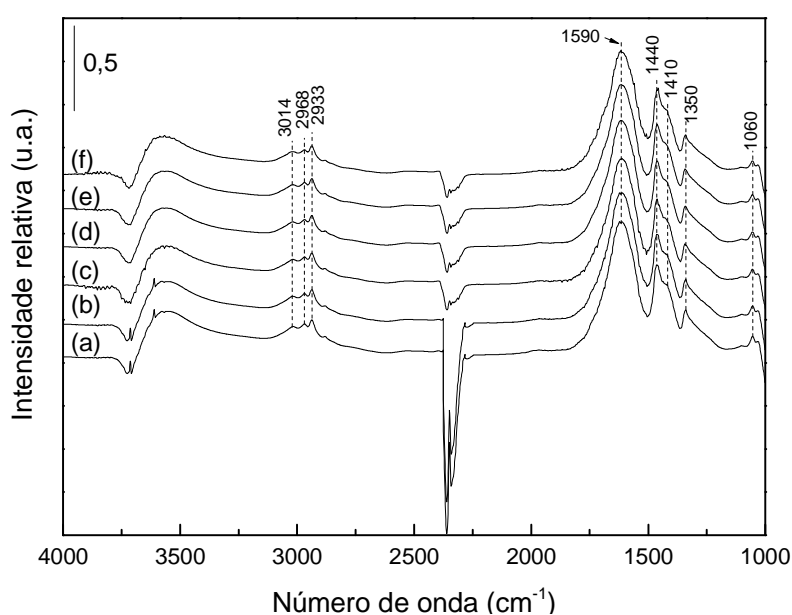


Figura 5.31: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra Cu-OM_{oxi} em corrente de hélio com a câmara aberta após (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 35, (e) 50 e (f) 65 minutos.

5.4.2.2 Conversão de etanol em corrente de 5 % (v/v) O₂/He

A Figura 5.32 mostra o perfil de conversão do etanol em função do tempo para a reação catalisada pela amostra Cu-OM_{oxi} a 300 °C e em presença de atmosfera oxidativa. Nota-se que, durante as 18 h de reação, a conversão do etanol e a seletividade a acetaldeído (99 %) (Apêndice D) permaneceram praticamente constantes. Muito embora, a conversão tenha alcançado níveis cerca de 30 % menores do que a conversão mínima atingida para a reação conduzida em atmosfera inerte, a seletividade a acetaldeído apresentou valores similares aos anteriormente vistos (~99 %). Os perfis de conversão de etanol em função do tempo em atmosfera oxidativa empregando-se os catalisadores Cu-OM_{in} ou Cu-OM_{oxi} (Figuras 5.11 e 5.28) indicam que, assim como observado para o teste de avaliação do desempenho catalítico conduzido em atmosfera inerte (Figuras 5.4 e 5.32), o estado de oxidação das espécies de cobre não influenciou nos valores de conversão.

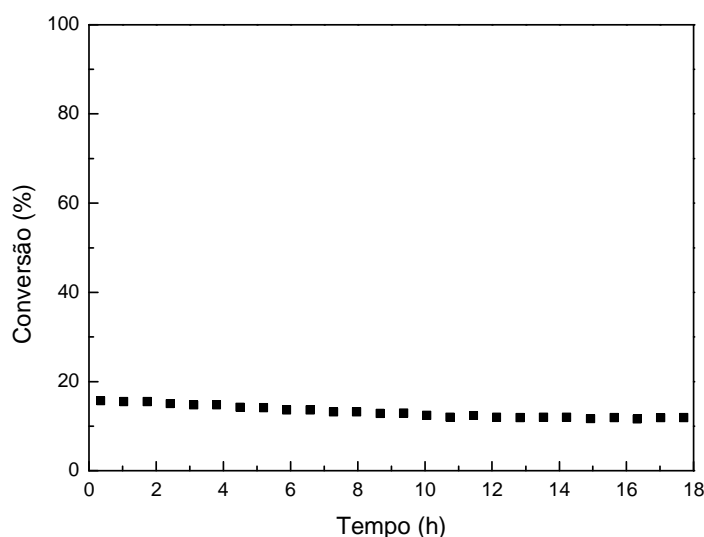


Figura 5.32: Conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) empregando a amostra Cu-OM_{oxi} em função do tempo.

Os espectros de DRIFTS adquiridos com a câmara fechada mostraram que a adsorção do etanol (bandas em 2970, 2933, 2860 e 1060 cm⁻¹) e a pronta formação do acetaldeído (1760 cm⁻¹) deram lugar à condensação aldólica do acetaldeído formando (H₃CHCHCHO – 3023 cm⁻¹). Assim como na Figura 5.33 (b) e (c), os espectros obtidos com a câmara aberta (Figura 5.34) apresentaram um dublete em 2360 e 2340 cm⁻¹, característico da formação de CO₂ na superfície do catalisador. Na Figura 5.34, além das espécies formiato, acetato, etóxi, carbonato, etanol e acetaldeído adsorvidas na superfície do catalisador, uma banda em 1242 cm⁻¹, que pode ser atribuída à acetona, foi

também observada. Neste caso, a acetona foi possivelmente formada a partir da descarbonilação do acetaldeído (Equação 5.17).

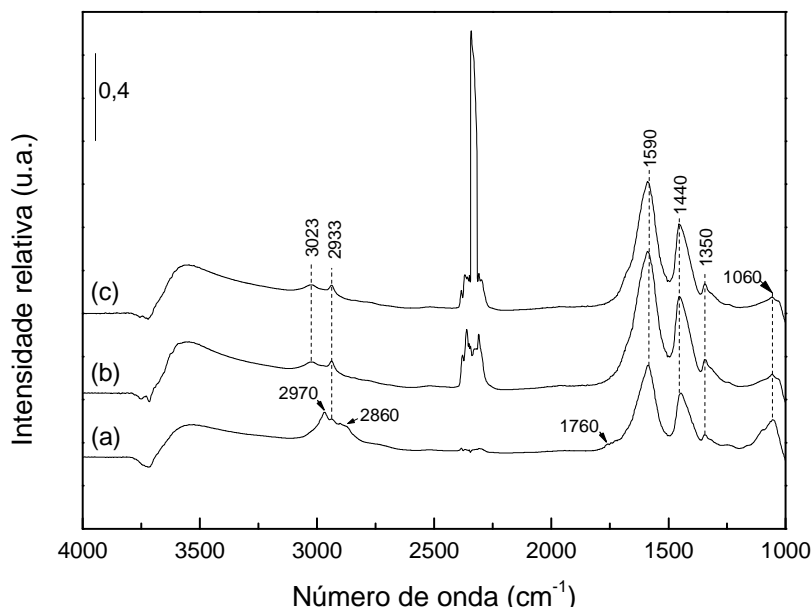
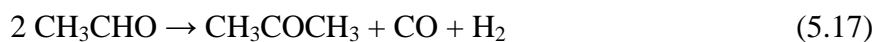


Figura 5.33: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) sobre o catalisador Cu-OM_{oxi} com a câmara fechada após 30 segundos (a), 15 minutos (b) e 30 minutos.

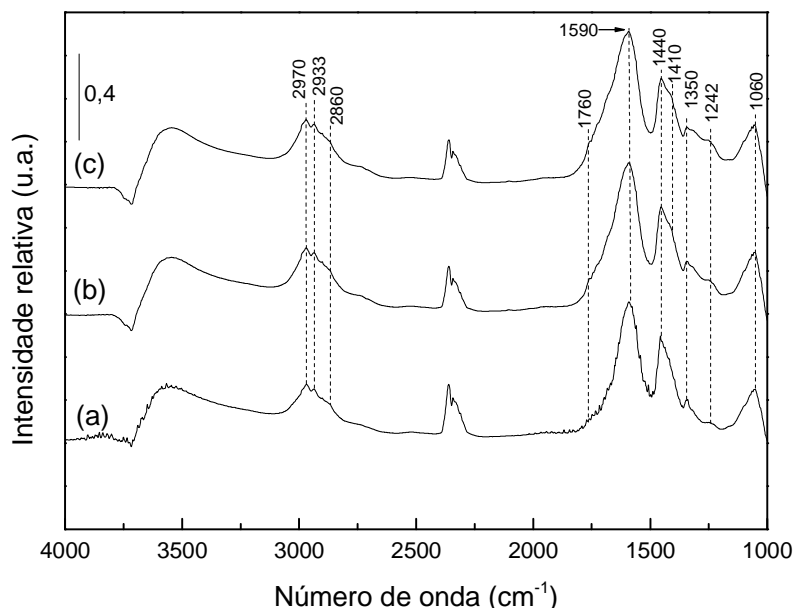


Figura 5.34: Espectros de DRIFTS obtidos durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) obtidos com a câmara aberta após 35 (a), 45 (b) e 60 (c) minutos de reação empregando o catalisador Cu-OM_{oxi}.

Os perfis dos produtos formados durante o teste de avaliação do desempenho catalítico acompanhado por espectrometria de massas estão apresentados na

Figura 5.35. Na obtenção destes dados, a contribuição dos fragmentos secundários de outros compostos foi descontada do fragmento principal de cada um dos compostos. Em atmosfera contendo oxigênio houve a formação de CO₂ e acetaldeído em grandes proporções que possivelmente são resultantes da oxidação total, bem como da desidrogenação e oxidação parcial (Equação 5.18) do etanol, haja visto que a quantidade de H₂ formado não foi proporcional à de acetaldeído. Tais resultados permitem a concluir que todas as outras reações observadas, tais como a desidratação, quer seja intermolecular ou não, e a decomposição do etanol, formando éter etílico, eteno e butanol, respectivamente, são reações secundárias. Vale ressaltar que muitos dos intermediários formados durante estas reações foram observados nos espectros discutidos anteriormente. Entretanto, alguns dos produtos detectados por DRIFTS e por espectrometria de massas, tais como H₂O, CO₂ e H₂, não foram observados nos testes catalíticos, pois o detector (FID) utilizado na cromatografia gasosa não é capaz de detectá-los.

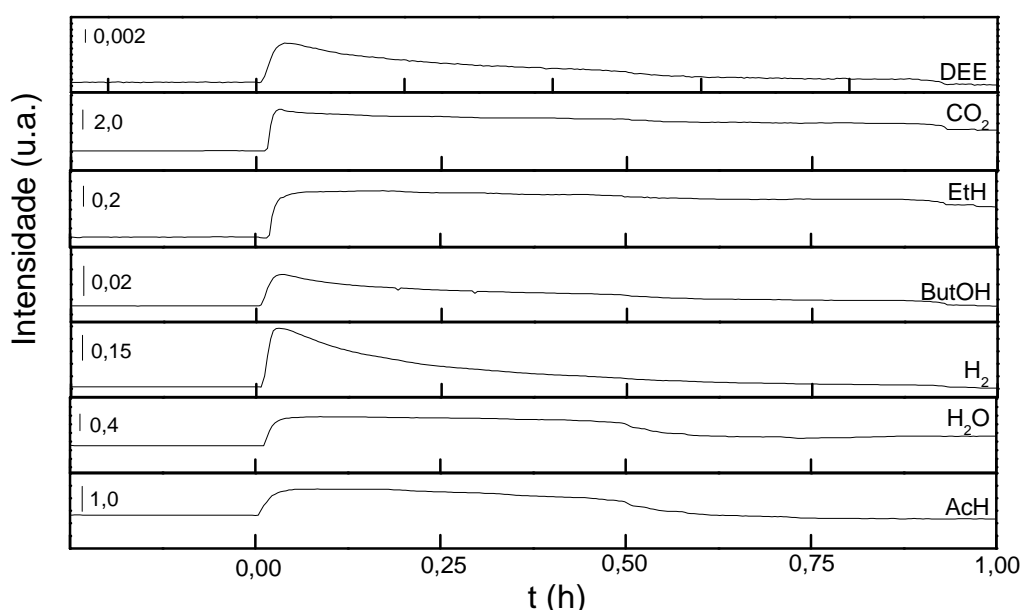
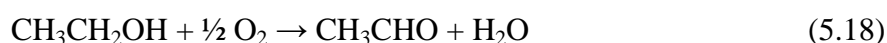


Figura 5.35: Teste de avaliação do desempenho catalítico do catalisador Cu-OM_{oxi} na reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) acompanhado por espectrometria de massas. DEE – éter etílico, EtH – eteno, ButOH – butanol e AcH – acetaldeído.

A limpeza da superfície após a reação após o teste de avaliação do desempenho catalítico da amostra Cu-OM_{oxi}, partindo-se da temperatura na qual o teste catalítico ocorreu (300 °C) até 750 °C, a fim de determinar por espectrometria de massas que compostos se encontravam adsorvidos na superfície do catalisador. A 430 °C nota-se a

formação de butanol e acetaldeído, apesar de nem todo o acetaldeído ter sido proveniente do etanol que reagiu nesta etapa. Outros produtos observados durante o teste catalítico também foram desorvidos durante o TPD, tais como o éter etílico, o CO₂ e a H₂O, oriundos das reações de desidratação intermolecular e oxidação total do etanol. Entretanto, é importante notar que os produtos observados por espectrometria de massas foram formados em pequenas quantidades, já que representavam menos de 1 % do total de produtos formados.

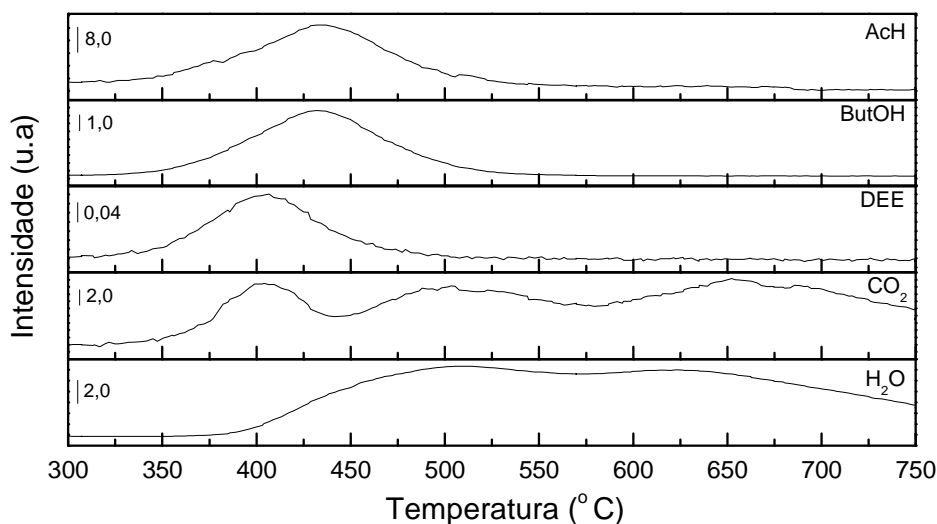


Figura 5.36: Perfil de dessorção a temperatura programada da amostra Cu-OM_{oxi} após a reação em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He). AcH – acetaldeído, ButOH – butanol, DEE – éter etílico e EtOH – etanol.

Os resultados obtidos por DRIFTS durante a limpeza da superfície a 300 °C foram concordantes com os de TPD, uma vez que foram observadas as bandas relativas à adsorção do etanol (2933 e 1060 cm⁻¹), bem como às espécies acetato (1440 e 1350 cm⁻¹), formiato (1590 cm⁻¹), acetaldeído (1690 cm⁻¹) e eteno (3030 cm⁻¹). Comparando os espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza com os da reação propriamente dita, pode-se observar que a intensidade de todas as bandas foi mantida, indicando que as espécies estão fortemente adsorvidas na superfície do catalisador.

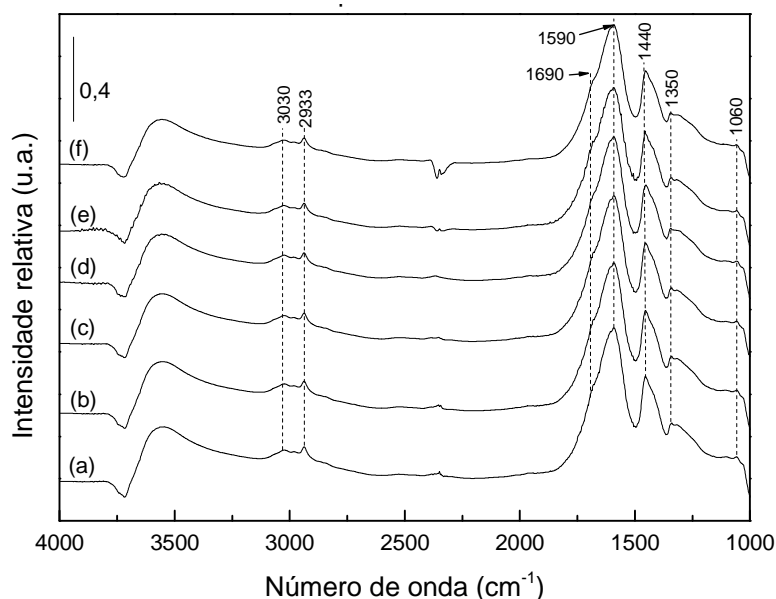


Figura 5.37: Espectros de DRIFTS obtidos durante a limpeza da superfície da amostra Cu-OM_{oxi} em corrente de He com a câmara aberta após (a) 5, (b) 15, (c) 30, (d) 35, (e) 50 e (f) 65 minutos.

5.4.2.3 Avaliação do catalisador: reação na ausência de oxigênio seguida pela regeneração do catalisador em corrente contendo 5 % (v/v) O₂/He e reação em corrente de 5 % (v/v) O₂/He e etanol.

A amostra Cu-OM_{oxi} foi avaliada por um conjunto de técnicas que identificaram tanto os reagentes e os produtos formados, bem como caracterizaram o estado de oxidação do cobre durante a reação. O perfil de formação de produtos obtido simultaneamente à coleta dos dados de XANES mostra a formação de acetaldeído, CO₂, H₂O e H₂ (Figura 5.38). Acetaldeído e CO₂ também foram identificados entre os produtos da reação no teste catalítico em presença de atmosfera inerte (He puro) e também nos espectros de DRIFTS obtidos em experimentos realizados empregando condições semelhantes. A Figura 5.39 mostra que mesmo empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste também houve a redução parcial das espécies de cobre (Cu²⁺ → Cu¹⁺ → Cu⁰), o que provavelmente ocorreu por ação do hidrogênio formado na desidrogenação do etanol. De fato, se for considerado que parte do H₂ reagiu durante a redução das partículas de cobre, então pode-se explicar a observação de que houve a detecção de uma quantidade de H₂ inferior à estequiométrica.

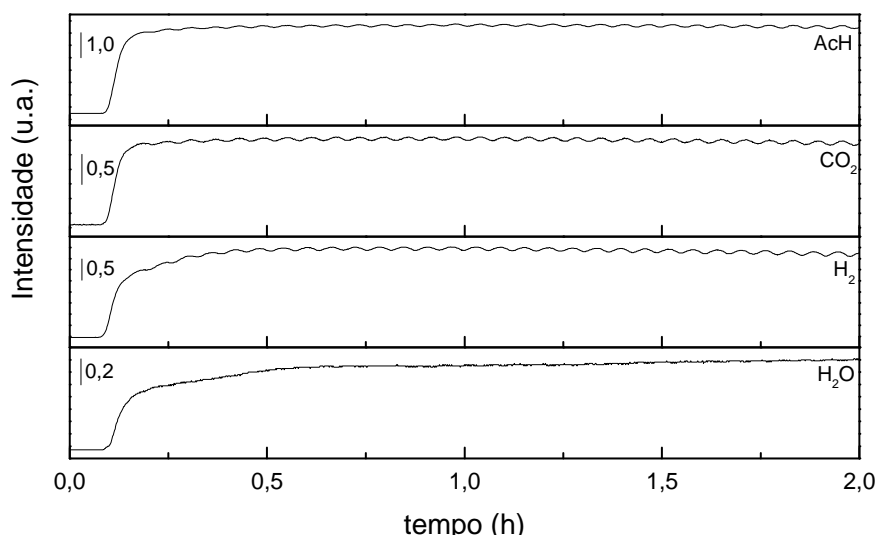


Figura 5.38: Perfis de formação dos produtos obtidos durante o estudo *in situ* da banda K do cobre durante a reação de etanol a 300 °C em corrente de He puro empregando o catalisador Cu-OM_{oxi} (1ª etapa). AcH = acetaldeído

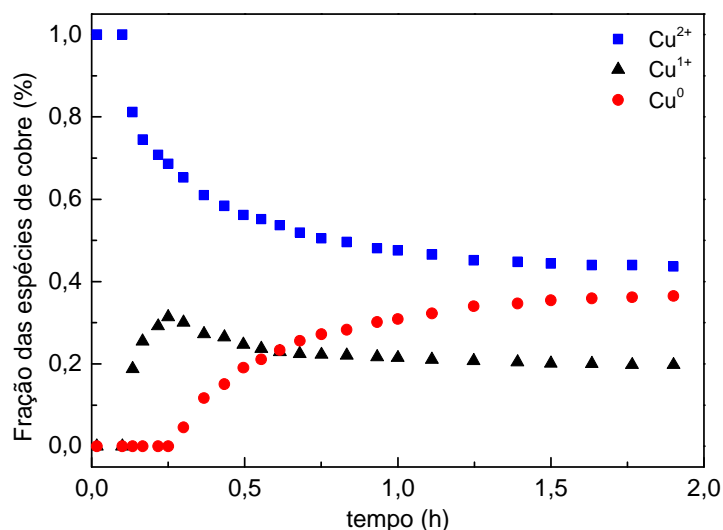


Figura 5.39: Fração das espécies de cobre obtida por XANES durante o teste catalítico a 300 °C conduzido em atmosfera inerte da amostra Cu-OM_{oxi} (1ª etapa).

A Figura 5.40 apresenta os difratogramas obtidos durante a reação de conversão do etanol em atmosfera de He puro para o catalisador Cu-OM_{oxi}. Nesta figura nota-se o desaparecimento das reflexões relativas às fases tenorita ($2\theta = 36,9^\circ$ e $40,8^\circ$) e magnesita ($2\theta = 37,0^\circ$ e $41,1^\circ$). Em seguida, há a formação de picos bastante intensos em 2θ iguais a $44,6^\circ$ e a $51,7^\circ$, referente a uma fase bem cristalina de cobre metálico. Os dados obtidos por XANES também mostram que após 0,12 h esta transformação teve início e, que de acordo com o DRX *in situ*, terminou em 0,23 h. A partir deste ponto, os difratogramas não foram representados na Figura 5.40, pois apresentaram sempre o mesmo perfil.

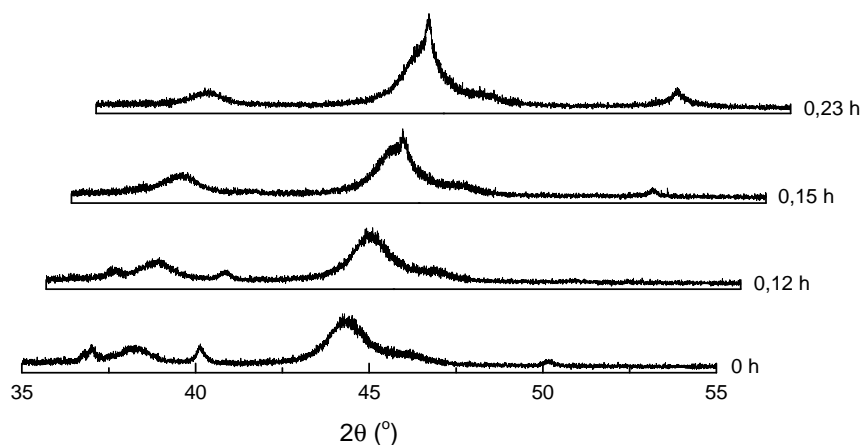


Figura 5.40: DRX *in situ* durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em atmosfera de He empregando o catalisador Cu-OM_{oxi} (1ª etapa).

A etapa de regeneração (oxidação), 2ª etapa, também foi realizada para o catalisador Cu-OM_{oxi}, uma vez que o teste catalítico conduzido em atmosfera inerte apresentou um perfil típico de desativação (Figura 5.28), que para este tipo de material, contendo cobre, pode ser atribuído à deposição de coque sobre a superfície do material. Assim, a admissão de uma corrente contendo oxigênio na mesma temperatura do teste catalítico previamente realizado, conduziu à formação de CO e CO₂, conforme apresentado na Figura 5.41. Os perfis de formação de CO e CO₂ mostram que ambos são formados simultaneamente.

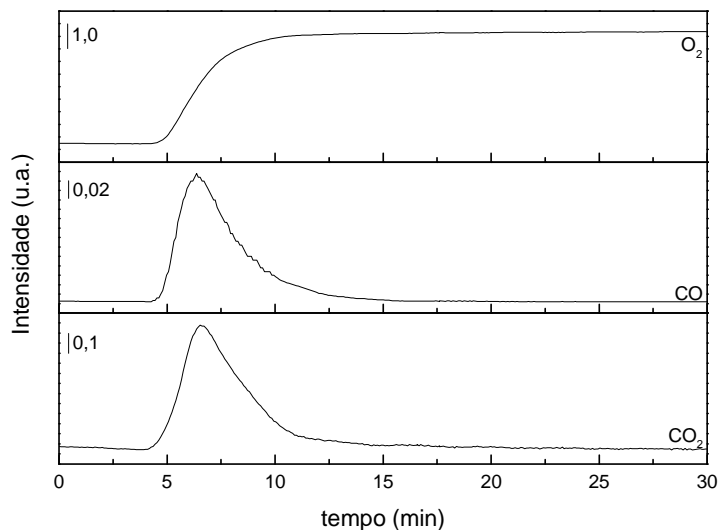


Figura 5.41: Perfil de oxidação a 300 °C após a reação conduzida em atmosfera inerte empregando a amostra Cu-OM_{oxi}.

A Figura 5.42 mostra o resultado da combinação linear entre os espectros das amostras-padrão e daqueles coletados durante a regeneração do catalisador. Da mesma forma que para a amostra Cu-OM_{in}, o tempo no qual a amostra foi exposta à corrente de 5% O₂/He foi suficiente para remover os depósitos de carbono formados durante a

reação de conversão do etanol em presença de atmosfera inerte (Figura 5.19). Como observado para a amostra Cu-OM_{in}, também para a amostra Cu-OM_{oxi} a etapa “regeneração” foi acompanhada de mudanças no estado de oxidação do cobre, associadas à transformação do cobre metálico em Cu₂O e CuO. Os difratogramas de raios X obtidos *in situ*, apresentados na Figura 5.43, corroboram o que foi discutido previamente, pois a partir de 6 min nota-se o desaparecimento dos picos referentes ao cobre metálico e o reaparecimento das linhas de difração do óxido de cobre (CuO – $2\theta = 36,9^\circ$ e $40,8^\circ$) e magnesita (MgCO₃ – $2\theta = 37,0^\circ$ e $41,1^\circ$).

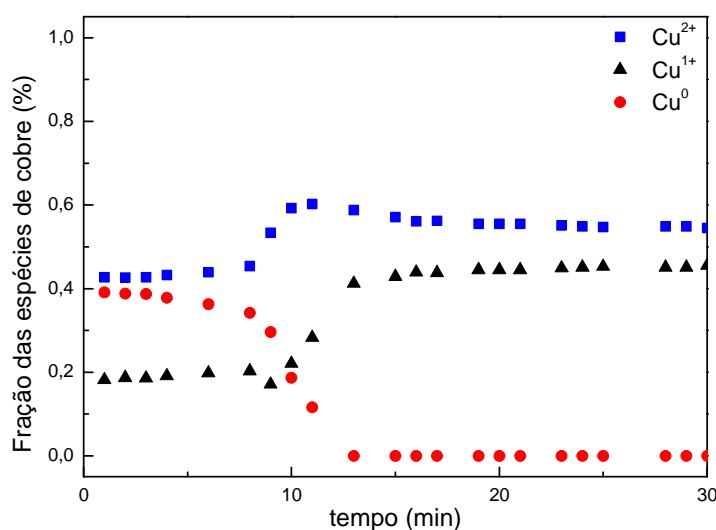


Figura 5.42: Fração das espécies de cobre durante a oxidação a 300 °C do catalisador Cu-OM_{oxi} (2ª etapa).

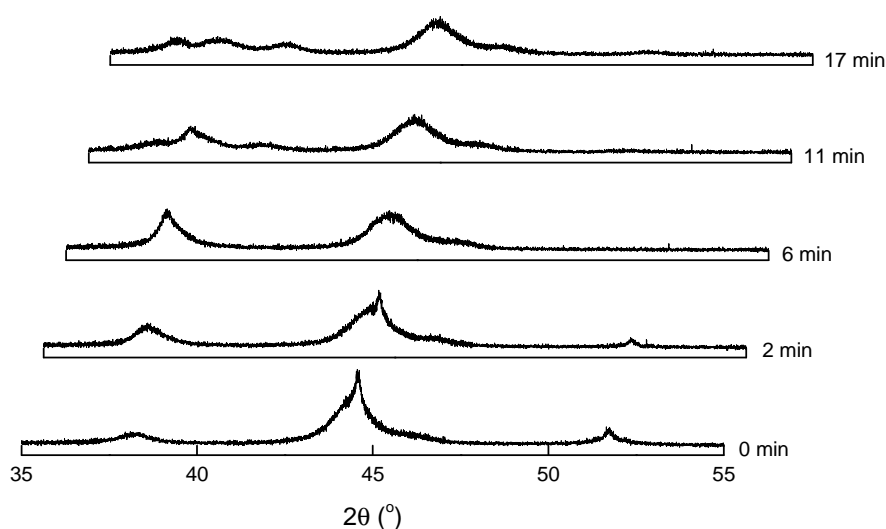


Figura 5.43: DRX *in situ* durante a oxidação a 300 °C do catalisador Cu-OM_{oxi} (2ª etapa).

Em seguida, a amostra presente no reator foi avaliada na reação de conversão do etanol em presença de atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He), 3ª etapa, tendo sido

observados por espectrometria de massas acetaldeído, CO₂ e H₂O, como mostrado na Figura 5.44. De acordo com estes resultados pode-se inferir que o hidrogênio está sendo formado, porém não é detectado por reagir com o oxigênio, formando água, já que não foi observada a redução do cobre (Figura 5.45).

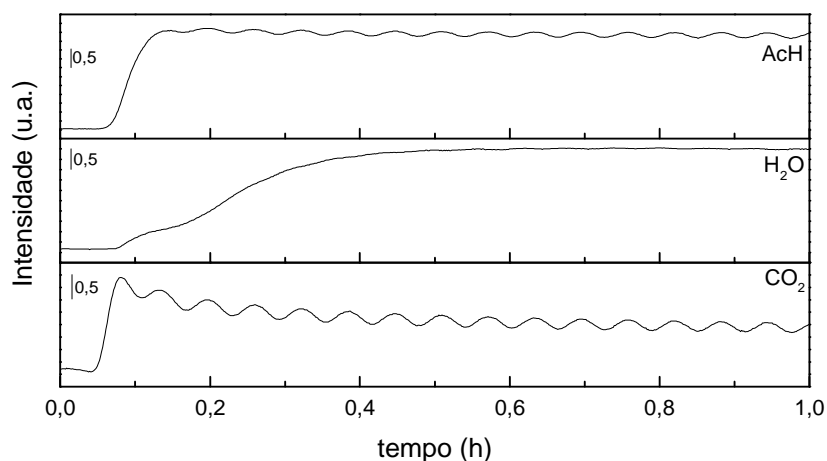


Figura 5.44: Teste de avaliação do desempenho do catalisador Cu-OM_{oxi} a 300 °C após a regeneração 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste (3ª etapa). Acompanhamento por espectrometria de massas. AcH = acetaldeído.

Os resultados de XANES da Figura 5.45 mostram que o equilíbrio entre as espécies formadas na etapa de regeneração foi praticamente mantido, haja visto a ausência de um ambiente redutor, já que nesta etapa o H₂ formado provavelmente reagiu com o O₂, resultando no leve favorecimento à formação da espécie de cobre mais estável, Cu²⁺. Apesar da fase cuprita (Cu₂O) nem sempre ter sido observada por difração de raios X, mesmo em condições onde era observada por outra técnica como o XANES, nesta etapa ela foi identificada. Assim, os difratogramas obtidos pela análise *in situ* (Figura 5.46) mostram que em cerca de um quarto de hora houve o desaparecimento dos picos referentes às fases tenorita (CuO – 2θ = 36,9° e 40,8°) e magnesita (MgCO₃ – 2θ = 37,0° e 41,1°), sendo revelada a presença da fase cuprita, o que conduziu ao alargamento do pico em 42,9°, já que esta possui linhas de difração, no intervalo estudado (entre 35° e 55°) em 2θ igual a 36,4° e 42,3°.

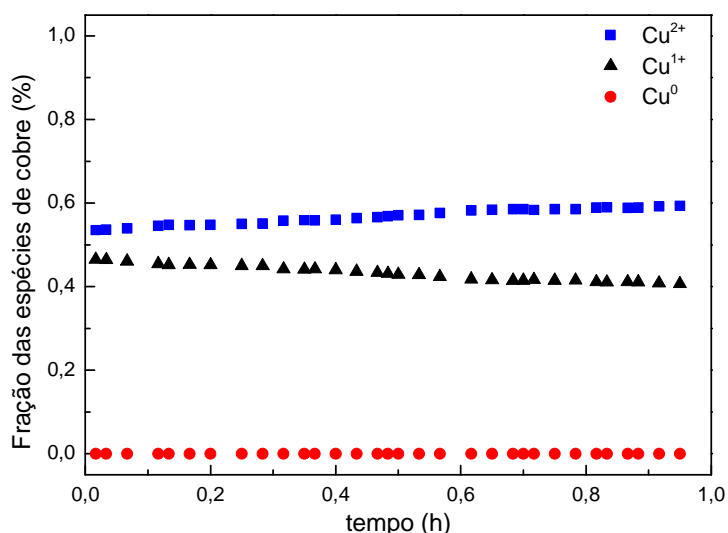


Figura 5.45: Fração das espécies de cobre obtidas por XANES durante o teste de desempenho a 300 °C do catalisador Cu-OM_{oxi} após a etapa de regeneração empregando 5 % (v/v) O₂/

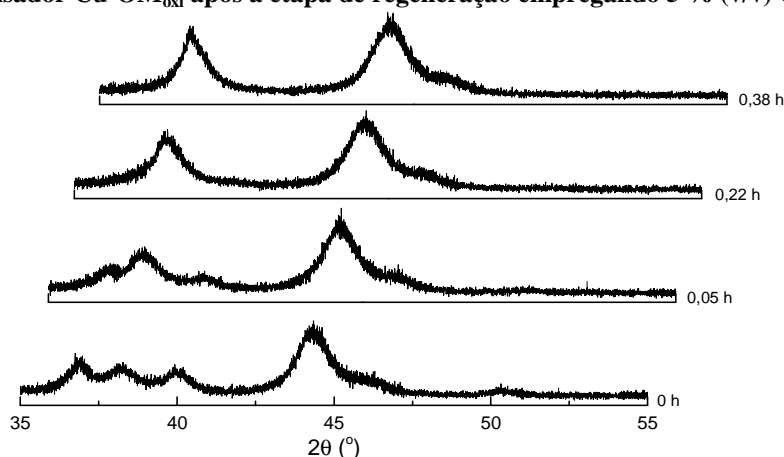


Figura 5.46: Difratogramas de raios X obtidos *in situ* durante o teste de desempenho a 300 °C do catalisador Cu-OM_{oxi} após a etapa de regeneração empregando 5 % (v/v) O₂/He.

A Figura 5.47 compara os difratogramas de raios X obtidos após as etapas de reação em corrente EtOH/He, regeneração e reação em corrente de EtOH/5 % (v/v) O₂/He para a amostra Cu-OM_{oxi}. No que se refere às fases contendo cobre, nota-se que o CuO presente na amostra original, isto é, após decomposição em 5% O₂/He (Figura 5.47 (A)), foi transformado em cobre metálico ao final da 1ª etapa que compreendeu as reações de desidrogenação e oxidação do etanol. Já ao final da 3ª etapa, o cobre metálico formado por redução do CuO com o hidrogênio formado na própria reação de desidrogenação desapareceu, dando origem à fase cuprita, o que sugere a oxidação do cobre previamente formado, como observado por XANES e pelas análises por DRX *in situ*. A fase espinélio (CuAl₂O₄) foi observada em todos os difratogramas. Nota-se, também, a ausência da fase magnesita nos difratogramas

coletados após as etapas de reação (Figuras 5.47 (B) e (C)), devido, provavelmente, à decomposição da mesma ($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$).

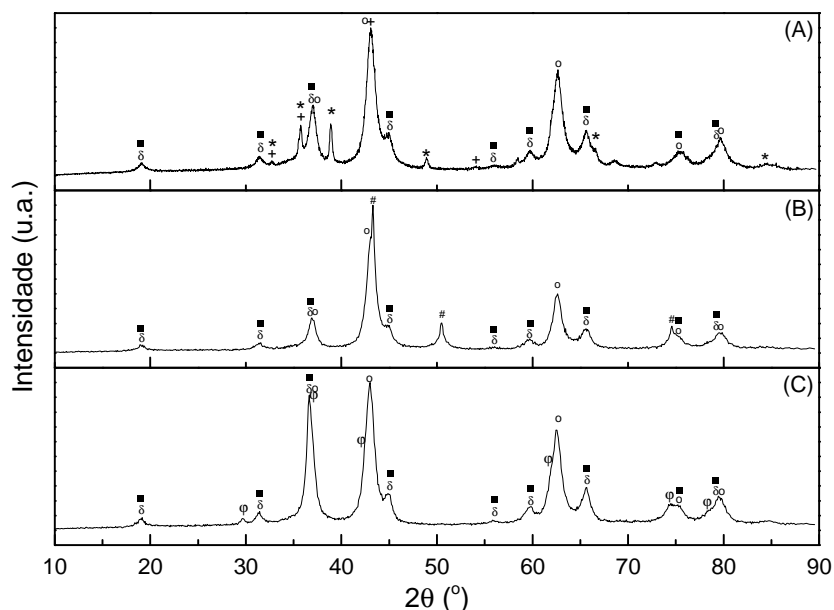


Figura 5.47: Difratogramas de raios X da amostra $\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$ antes do teste catalítico (A), depois da reação em atmosfera inerte (1ª etapa) (B) e após a reação em atmosfera oxidativa (3ª etapa) (C). (•) MgAl_2O_4 - espinélio, (δ) CuAl_2O_4 , (*) CuO - tenorita, (+) MgCO_3 - magnesita, (o) MgO - periclásio, (#) cobre metálico, (φ) Cu_2O – cuprita.

Os espectros de DRIFTS obtidos nas diferentes etapas de reação/regeneração/reação do catalisador $\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$ estão apresentados na Figura 5.48. As bandas em 2968 , 2933 e 2860 cm^{-1} são atribuídas à adsorção do etanol na superfície do material, tendo sido observadas em todos os espectros com exceção da banda em 2860 cm^{-1} . Já no primeiro contato da amostra com o etanol (espectro (a)) são observadas as espécies formiato (1590 cm^{-1}), acetato (1440 e 1350 cm^{-1}) e etóxi (1100 , 1060 e 1030 cm^{-1}). Estes resultados sugerem que o etanol é adsorvido, formando espécies etóxi que, em seguida, formam as espécies formiato e acetato. O acetaldeído é por vezes evidenciado em mais de uma banda (2740 , 2695 e 1760 cm^{-1}) e sua abundância ocasiona a formação do crotonaldeído (3023 cm^{-1}) por condensação aldólica. A partir dos 35 min da reação conduzida em corrente de EtOH/He nota-se a formação de carbonato superficial (banda em 1410 cm^{-1}), o que pode estar associado à decomposição do acetato. Durante a reação conduzida em $\text{EtOH/5 \% (v/v)O}_2/\text{He}$ verificou-se uma redução na intensidade das bandas (espectros (d) e (e)), indicando uma menor formação dos intermediários de reação. Esta observação está de acordo com os resultados dos testes catalíticos, já que a reação conduzida em atmosfera contendo oxigênio

(Figura 5.32) apresentou valores de conversão inferiores do que os obtidos quando a reação foi conduzida em atmosfera inerte (Figura 5.28). Um fato bastante curioso é o surgimento de uma banda localizada em 3071 cm^{-1} . Segundo TEODORESCU *et al.* (2013), esta banda é atribuída às ligações de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato do espaço interlamelar. Assim, de acordo com os espectros apresentados, uma pequena parte do material pode ter retornado à forma original (como hidrotalcita) durante o final da reação conduzida em EtOH/5 % (v/v)O₂/He devido ao efeito memória que estes materiais apresentam.

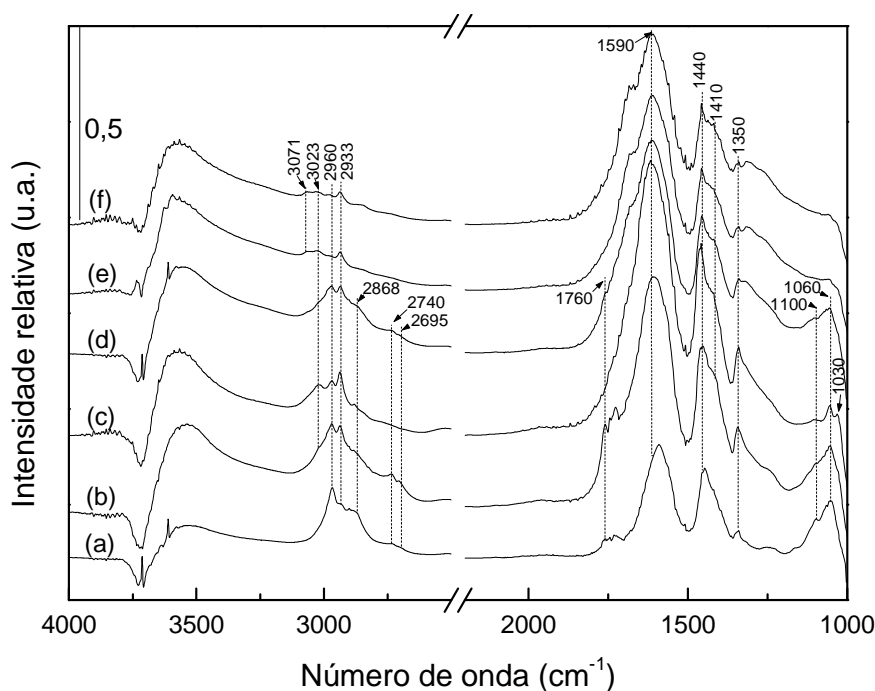


Figura 5.48: Espectros de DRIFTS empregando o catalisador Cu-OM_{oxi} obtidos após:
 (a) 30 s de contato entre o etanol e a superfície do catalisador com a câmara fechada durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em corrente de He puro;
 (b) 35 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação de conversão do etanol a 300 °C em corrente de He puro;
 (c) 65 minutos da limpeza da superfície em hélio após o término da reação de conversão do etanol a 300 °C em corrente de He puro;
 (d) 15 minutos de reação com a câmara aberta durante a reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste;
 (e) 60 minutos de reação com a câmara fechada durante a reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste;
 (f) 35 minutos da limpeza da superfície em hélio após o término da reação a 300 °C empregando 5 % (v/v) O₂/He como gás de arraste.

5.5 Conclusões

A avaliação dos óxidos mistos, decompostos em diferentes atmosferas (inerte e oxidativa), em corrente de EtOH/He mostrou que ambos os catalisadores foram altamente ativos e seletivos para a reação de desidrogenação do etanol, embora a desativação dos catalisadores tenha sido observada. Já no teste de desempenho catalítico

conduzido em corrente de EtOH/5 % (v/v) O₂/He houve um expressivo decréscimo da atividade, indicando que ao lado da reação de desidrogenação, a reação de oxidação parcial do etanol também tenha contribuído para a formação do aldeído. Logo, a oxidação parcial do etanol inibiu a reação de desidrogenação. Os resultados apresentados mostraram que a rota reacional envolvida na conversão do etanol em acetaldeído independe do estado de oxidação das partículas de cobre presentes no catalisador.

As análises por DRIFTS permitiram identificar a formação de acetaldeído (via desidrogenação) e de subprodutos formados por reações de desidratação / condensação aldólica. As bandas identificadas nos espectros indicaram que, provavelmente, as espécies acetaldeído adsorvidas sofriam decomposição formando espécies acetato que, em seguida, decompunham formando espécies formiato e/ou carbonato. Baseado nos resultados apresentados propõe-se, para os catalisadores Cu-OM, o esquema reacional mostrado na Figura 5.49.

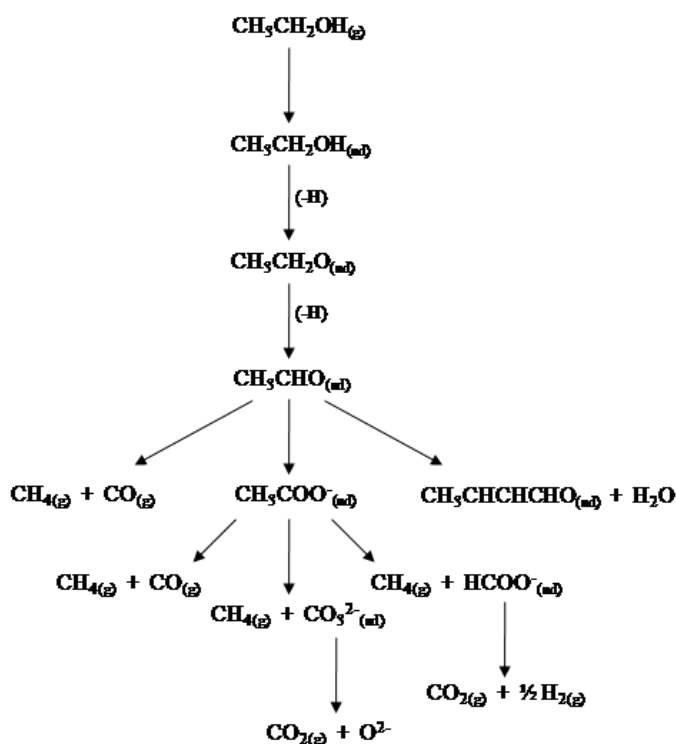


Figura 5.49: Rota proposta para a reação de conversão do etanol na superfície de catalisadores do tipo Cu-OM (Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}).

No caso da reação conduzida em atmosfera inerte (He), a regeneração dos catalisadores Cu-Mg-Al (Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}) foi testado e, em seguida, foram avaliados na conversão do etanol em 5 % (v/v) O₂/He. Os resultados obtidos durante a

reação em atmosfera oxidativa após a remoção do coque adsorvido na superfície do catalisador mostrou que os catalisadores se mantiveram ativos para a reação de desidrogenação do etanol.

5.6 Referências bibliográficas

BHASIN, M. M., BARTLEY, W. J., ELLGEN, P. C., WILSON, T. P., “Synthesis Gas Conversion over Supported Rhodium and Rhodium-Iron Catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 54, pp.120-128, 1978.

BHUMKAR, S. C., LOBBAN, L. L., “Diffuse reflectance infrared and transient studies of oxidative coupling of methane over lithium/magnesia catalyst”, *Industrial & engineering chemistry* v. 31, pp. 1856-1864, 1992.

CHENG, L., YE, X. P., “A DRIFTS Study of Catalyzed Dehydration of Alcohols by Alumina-supported Heteropoly Acid”, *Catalysis Letters* v. 130, pp.100-107, 2009.

CORONADO, J. M., KATAOKA, S., TEJEDOR, I. T., ANDERSON, M. A., “Dynamic phenomena during photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species”, *Journal of Catalysis* v.219, pp.219-230, 2003.

DANDEKAR, A., BAKER, R. T. K., VANNICE, M. A., “Carbon-Supported Copper Catalysts. II. Crotonaldehyde Hydrogenation”, *Journal of Catalysis* v. 184, pp. 421-439, 1999.

DEMOULIN, O., NAVEZ, M., RUIZ, P., “Investigation of the behavior of a Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst during methane combustion reaction using in situ DRIFT spectroscopy”, *Applied Catalysis A: General* v. 295, pp.59-70, 2005.

DI COSIMO, J. I., 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.178, n. 2, pp. 499-510, 1998.

ERDOHELYI, A., PÁSZTOR, M., SOLYMOSI, F., “Catalytic Hydrogenation of CO₂ over Supported Palladium”, *Journal of Catalysis* v.98, pp. 166-177, 1986.

FAITH, W. L., KEYES, D. B., CLARK, R. L., *Industrial Chemistry*. 2 ed. New York, Wiley, pp.2-3, 1957.

FARIAS, A. M. D., BARANDAS, A. P. M. G., PEREZ, R. F., FRAGA, M. A., “Water-gas shift reaction over magnesia –modified Pt/CeO₂ catalysts”, *Journal of Power Sources* v.165, n. 2, pp. 854-860, 2007.

FULLER, E. L., SMYRL, N. R., “Chemistry and Structure of Coals: Hydrogen Bonding Structures by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy* v.44, n. 3, pp. 451-461, 1990.

GUARIDO, C. E. M., CESAR, D. V., SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M., “Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst”, *Catalysis Today* v. 142, n. 3-4, pp. 252-257, 2009.

HAYES, E. R., “Acetaldehyde” in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2 ed. New York, Wiley, 1963.

HE, H., ZHANG, C., YU, Y., “Comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆”, *Catalysis Today* v. 90, pp. 191-197, 2004.

IDRISS, H., KIM, K. S., BARTEAU, M. A., “Carbon-Carbon Bond Formation via Aldolization of Acetaldehyde on Single Crystal and Polycrystalline TiO₂ Surfaces”, *Journal of Catalysis* v.139, pp. 119-133, 1993.

INUI, K., KURABAYASHI, T., SATO, S., “Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure”, *Journal of Catalysis* v. 212, pp. 207-215, 2002.

KIM, U. J., FURTADO, C. A., LIU, X., CHEN, G., EKLUND, P. C., “Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society* v.127, n. 44, pp. 15437-15445, 2005.

LLORCA, J., HOMS, N., RAMIREZ, P. P., “In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 227, n. 2, pp. 556-560, 2004.

MARCINKOWSKY, A. E., HENRY, A. E., HENRY, J. P. Catalytic Dehydrogenation of Ethanol for the Production of Acetaldehyde and Acetic Acid. United States Patent 4.220.803. Carta patente expedida em 02/09/1980.

MCCABE, R. W., MITCHELL, P. J., “Reactions of Ethanol and Acetaldehyde over Noble Metal and Metal Oxide Catalysts”, *Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development* v. 23, pp. 196-202, 1984.

MCKETTA, J. J., CUNNINGHAM, W., DEKKER, M., “Acetaldehyde” in: Encyclopedia of chemical processing and design. 1 ed. New York, CRC Press, 1976.

MEUNIER, F. C., ZUZANIUK, V., BREEN, J. P., OLSSON, M., ROSS, J. R. H., “Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt- and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study”, *Catalysis Today* v. 59, pp. 287-304, 2000.

MICHELS, R. L., KEYES, B. D., “Vapor phase partial oxidation of ethyl alcohol”, *Industrial and Engineering Chemistry* v. 34, n. 2, pp. 138-146, 1942.

POULOPOULOS, S. G., GRIGOROPOULOU, H. P., PHILIPPOPOULOS, C. J., “Acetaldehyde yield and reaction products in the catalytic destruction of gaseous ethanol”, *Catalysis Letters* v. 78, n. 1-4, pp. 291-296, 2002.

PRASAD, R., “Highly active copper chromite catalyst produced by thermal decomposition of ammoniac copper oxalate chromate”, *Materials Letters* v.59, pp. 3945-3949, 2005.

RACHMADY, W., VANNICE, M. A., “Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study”, *Journal of Catalysis* v. 207, pp.317-330, 2002.

SATO, A. G., VOLANTI, D. P., FREITAS, I. C., LONGO, E., BUENO, J. M. C., “Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts”, *Catalysis Communications* v.26, pp.122-126, 2012.

SHENG, P.-Y., YEE, A., BOWMAKER, G. A., IDRIS, H., “H₂ Production from Ethanol over Rh-Pt/CeO₂ Catalysts: The Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon-Carbon Bond”, *Journal of Catalysis* v. 208, pp. 393-403, 2002.

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, pp. 89-100, 1997.

SILVA, A. M., SOUZA, K. R., JACOBS, G., GRAHAM, U. M., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., “Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 102, n. 1-2, pp. 94-109, 2011.

SOLYMOSI, F., ERDOHELYI, A., LANCZ, M., “Surface Interaction between H₂ and CO₂ over Palladium on Various Supports”, *Journal of Catalysis* v. 95, pp. 567-577, 1985.

TEODORESCU, F., PĂLĂDUTĂ, A.-M., PAVEL, “Memory effect of hydrotalcites and its impact on cyanoethylation reaction”, *Materials Research Bulletin* v.48, pp. 2055-2059, 2013.

VELU, S., SATOH, N., GOPINATH C. S., SUZUKI K., “Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production”, *Catalysis Letters* v. 82, n. 1-2, pp. 145-152, 2002.

VELU, S., SUZUKI K., VIJAYARAJ M., BARMAN S., GOPINATH C. S., “In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 55, pp. 287-299, 2005.

WALTER, K., BUYEVSKAYA, O. V., WOLF, D., BAERNS, M., “Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. In situ DRIFTS studies on surface intermediates”, *Catalysis Letters* v. 29, pp. 261-270, 1994.

YEE, A., MORRISON, S. J., IDRIS, H., “A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR”, *Journal of Catalysis* v. 186, pp.279-295, 1999.

YEE, A., MORRISON, S. J., IDRIS, H., “A Study of Ethanol Reactions over Pt/CeO₂ by Temperature-Programmed Desorption and in Situ FT-IR Spectroscopy: Evidence of Benzene Formation”, *Journal of Catalysis* v. 191, pp. 30-45, 2000.

YU, Y., HE, H., FENG, Q., “Novel enolic surface species formed during partial oxidation of CH₃CHO, C₂H₅OH, and C₃H₆ on Ag/Al₂O₃: An in situ DRIFTS study”, *Journal of Physical Chemistry B* v. 107, pp. 13090-13092, 2007.

YU, Z., CHUANG, S. S. C., “In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂”, *Journal of Catalysis* v. 246, pp. 118-126, 2007.

ZHANG, X., HE, H., MA, Z., “Hydrogen promotes the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃”, *Catalysis Communications* v. 8, pp. 187-192, 2007.

CAPÍTULO 6

Reações de oxidação e desidrogenação do etanol em catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃

Neste capítulo o efeito da adição de zinco ao catalisador de cobre é apresentado e seu desempenho comparado ao de outros óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita já que, como visto no capítulo anterior, catalisadores contendo espécies de cobre com diferentes estados de oxidação não influenciaram na seletividade aos produtos formados. Por esse motivo, objetivou-se estudar o desempenho de materiais Cu/ZnO/Al₂O₃ na conversão do etanol em acetato de etila na presença de atmosfera inerte (He puro) ou oxidante (5 % (v/v) O₂/He).

6.1 Introdução

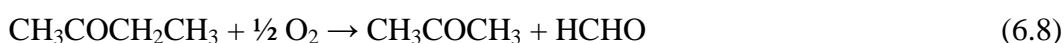
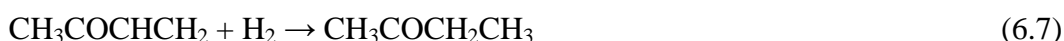
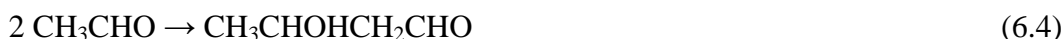
Catalisadores de cobre são largamente utilizados em uma variedade de processos de hidrogenação seletiva e, pelo menos desde a década de 1920, o cobre foi identificado como fase ativa na síntese do metanol, especialmente quando utilizado conjuntamente com o óxido de zinco e estabilizado por alumina (SPENCER, 1999). A substituição progressiva substituição do zinco pelo cobre na estrutura do composto do tipo hidrotalcita, com valores de razão molar Cu/Cu + Zn acima de 0,5, aumenta significativamente a atividade nesta reação (TRIFIRÒ e VACCARI, 1991). Este catalisador também é utilizado em outros processos industriais, tais como a produção de hidrogênio e a oxidação de formaldeído (TURCO *et al.*, 2004, SILVA *et al.*, 2003).

De acordo com a literatura (ROYALS, 1954, FAITH *et al.*, 1975, ROBERTS e CASERIO, 1977), a desidrogenação do etanol a acetaldeído em fase vapor se dá na

presença de catalisadores de cobre na faixa de temperatura entre 250 e 300 °C. O óxido de zinco também catalisa a desidrogenação de alcoóis (ELLIOT *et al.*, 1989, ROYALS, 1954). Segundo BOWKER *et al.* (1986) a reação de desidratação do etanol com a formação de eteno é mais favorecida na presença de zinco. Entretanto, BUENO *et al.* (1993) não observaram a formação de eteno, o que pode ser atribuído ao fato de que os íons Zn^{2+} presentes no precursor HTLC possuem ambiente diferente do ZnO puro.

NAKAJIMA *et al.* (1989) reportaram a formação de acetona na presença do catalisador ZnO-CaO. De acordo com os autores, a primeira etapa da transformação do etanol em acetona consiste na desidrogenação do etanol. O acetaldeído formado é então oxidado a ácido acético que, em seguida, sofre uma desidroxilação, formando CH_3CO ou uma descarboxilação, formando CH_3 . A acetona resulta da combinação entre estas duas espécies. Desta forma, sítios básicos e redox se fazem necessários na desidrogenação e descarboxilação dos intermediários.

A conversão de alcoóis primários, contendo um número par (n) de átomos de carbono, empregando catalisadores do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃ foi observada por ELLIOT *et al.* (1989). A formação do acetato de etila (reações 6.1 - 6.3) foi predominante em atmosfera inerte (N₂), já na presença de monóxido de carbono os principais produtos formados foram cetonas (reações 6.1, 6.4 - 6.7) com 2n átomos de carbono. Segundo os autores, essas mudanças, em termos de seletividade, poderiam ser atribuídas a modificações na superfície do catalisador resultantes da remoção de oxigênio pelo CO. Os autores também observaram a formação de cetonas com 2n-1 átomos de carbono, o que pode ser explicado com base nas reações 6.1, 6.4 - 6.6 e 6.8.



Em 1906, o químico russo W. E. Tischtschenko descreveu a conversão de dois aldeídos equivalentes em ésteres monofuncionais diméricos na presença dos catalisadores alcoolato de alumínio e de magnésio (TÖRMÄKANGAS & KOSKINEN,

2001). A reação de Tishchenko é utilizada na síntese do acetato de etila empregando um catalisador ácido de Lewis, o trietóxido de alumínio. O mecanismo desta reação ocorre em três etapas (LIN & DAY, 1952). Na primeira, o orbital vazio do átomo de alumínio reage com o oxigênio da carbonila do acetaldeído, gerando um alcóxido que é atacado por outra molécula de acetaldeído, gerando outro alcóxido. Posteriormente, um rearranjo com o deslocamento do hidreto ocorre e o monoéster é formado.

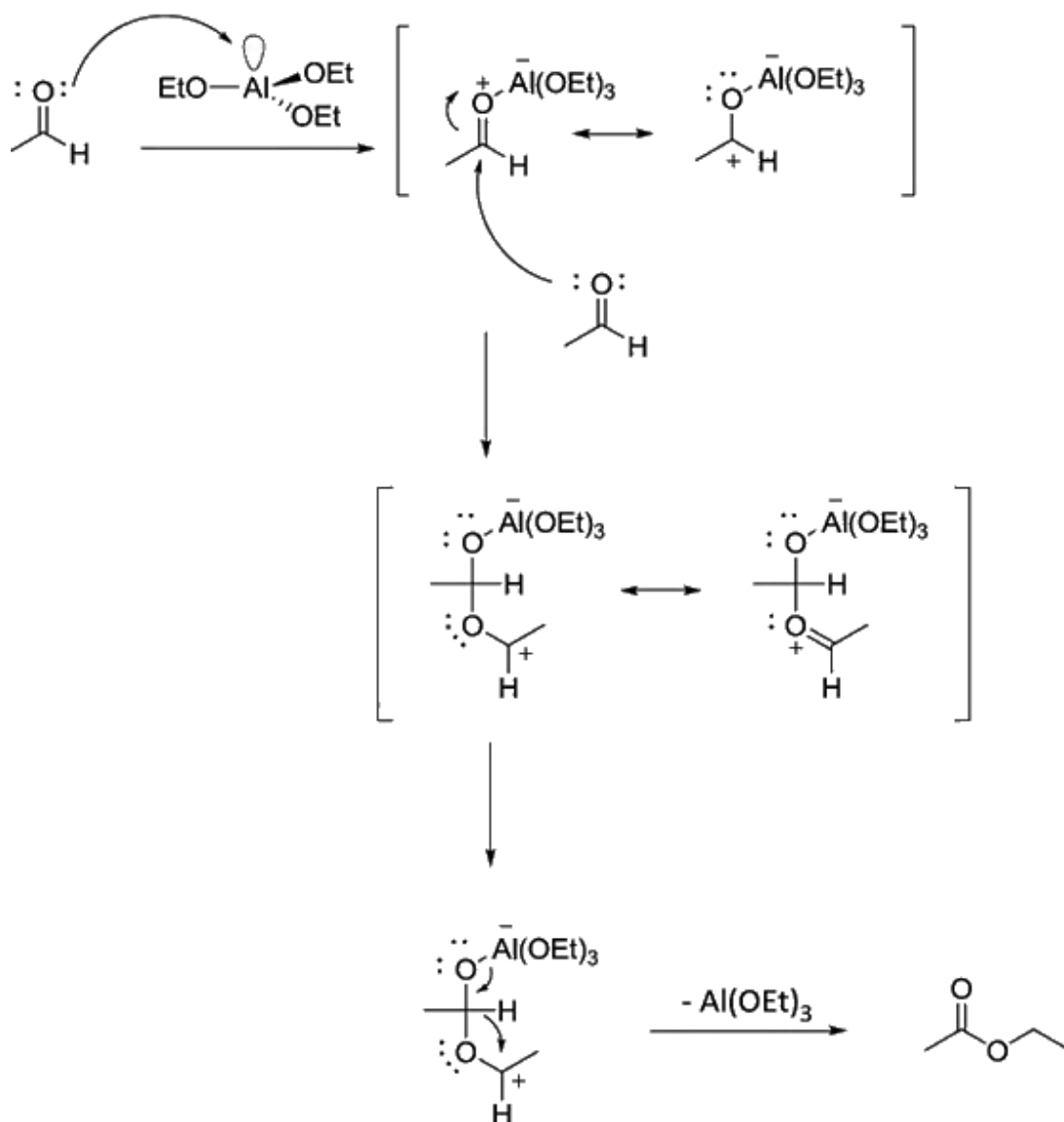


Figura 6.1: Mecanismo da reação de Tishchenko (TÖRMÄKANGAS & KOSKINEN, 2001).

A empresa inglesa Davy Process Technology desenvolveu e licenciou um processo de produção do acetato de etila baseado na desidrogenação de etanol utilizando $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ como catalisador. Segundo COLLEY *et al.* (2005), o mecanismo pelo qual esta reação ocorre é composto pela adsorção de etanol pelo cobre formando um etóxido, o qual é desidrogenado resultando na formação de espécies acetato. Desta forma, as

espécies etóxido e acetato adsorvidas reagem formando o acetato de etila que migra do sítio de cobre para o sítio ácido de Brönsted (Cr_2O_3), onde fica fortemente adsorvido. O principal inconveniente deste processo é a geração de butanona como subproduto, a qual forma uma mistura azeotrópica com o acetato de etila. Em função disso, as etapas de purificação se tornam muito mais dispendiosas, já que um reator adicional precisa ser incorporado ao processo, visando à hidrogenação da butanona (COLLEY *et al.*, 2000).

INUI *et al.* (2002) estudaram a desidrogenação do etanol empregando catalisadores quaternários do tipo $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e observaram a formação de acetato de etila com elevada seletividade. Os autores determinaram o papel de cada um dos componentes da matriz catalítica e concluíram que a adição de ZrO_2 ao cobre aumenta o rendimento a acetato de etila. A adição de Al_2O_3 aumenta a capacidade de desidrogenação do cobre e o rendimento a acetato de etila devido à diminuição do tamanho das partículas de CuO . Entretanto, o óxido de alumínio induz à formação de butanona e éter etílico. Nenhum efeito foi observado na atividade do catalisador de cobre quando ZnO foi adicionado. No entanto, a coexistência de ZrO_2 e ZnO reduz a quantidade de butanona formada sem afetar a seletividade a acetato de etila. Em outro trabalho, INUI e colaboradores (2004) sugeriram que a formação do acetato de etila ocorre via formação de acetaldeído que, então, reage com outra molécula de etanol ou espécies etóxido, formando hemiacetal que é posteriormente desidrogenado.

Em função dos mais variados estudos da literatura que mostram que o etanol é adsorvido tanto em óxido de cobre quanto em óxido de zinco (ROYALS, 1954, TAKESHITA *et al.*, 1978), permitindo a formação de espécies etóxido em diferentes tipos de sítios ativos, alguns experimentos foram realizados visando a avaliação do desempenho catalítico de um catalisador contendo ambos os óxidos a fim de combinar os diferentes sítios ativos, possivelmente possibilitando a ocorrência de reações sequenciais à desidrogenação/oxidação do etanol.

6.2 Resultados e discussão

A Tabela 6.1 apresenta os resultados da análise química dos compostos do tipo hidrotalcita sintetizados, expressas pelas razões molares $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$, M/Mg e Zn/Cu . Neste trabalho, foi escolhida uma razão molar $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ igual a 0,25 a fim de obter estruturas lamelares típicas das hidrotalcitas, uma vez que valores de x fora da faixa entre 0,17 e 0,33 poderiam conduzir à formação de outras fases (CAVANI *et al.*, 1991). Os valores apresentados mostram que as amostras sintetizadas possuem

composições próximas às desejadas. Nas amostras Cu-HT e Zn-HT procurou-se introduzir teores similares do metal (Zn ou Cu) que substituiu parcialmente o Mg. Já na amostra CuZnAl, o Mg foi totalmente substituído por Zn e Cu, sendo o teor de Zn igual a 25,2 % (em base molar).

Tabela 6.1: Composição química das amostras sintetizadas.

Amostra	Teor de metal (%)*	M/Mg	Zn/Cu	$M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$
HT	-	-	-	0,24
Cu-HT	11,2	0,17	-	0,24
Zn-HT	10,3	0,16	-	0,26
CuZnAl	25,2	-	0,41	0,25

* $[M/(M + Mg + Al)] \times 100$ (em base molar) no caso das amostras contendo Mg e Al e $[Zn/(Zn + Cu + Al)] \times 100$ (em base molar) no caso da amostra CuZnAl.

A Figura 6.2 mostra os difratogramas de raios X dos compostos contendo magnésio e alumínio em sua composição. Para as amostras HT e Zn-HT são observados apenas os picos característicos da fase hidrotalcita na forma carbonato, indicando que provavelmente todo o zinco foi incorporado na estrutura cristalina. Por outro lado, a amostra Cu-HT apresentou, além da fase hidrotalcita, picos em 2θ iguais a $35,5^\circ$ e $48,8^\circ$, característicos da fase tenorita (CuO), demonstrando que parte do cobre foi segregado.

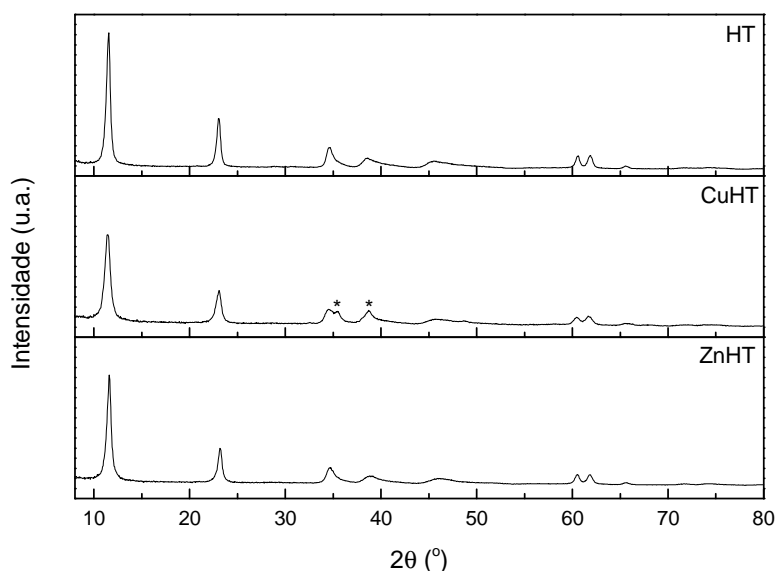


Figura 6.2: Difratogramas de raios X de HT, Cu-HT e Zn-HT. (*) CuO.

O difratograma de raios X da amostra CuZnAl recém-sintetizada (CuZnAl-p, Figura 6.3) mostra que houve a formação simultânea da fase malaquita

($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) e da fase zinicita (ZnO), indicando que não houve a formação da estrutura lamelar típica dos compostos do tipo hidrotalcita na amostra CuZnAl-p. De acordo com TURCO *et al.* (2004), a presença de íons Cu^{2+} faz com que o procedimento de síntese de hidrotalcitas puras seja mais complexo, quando empregado o método de coprecipitação, pelo fato dos íons Cu^{2+} apresentarem o efeito Jahn-Teller, que favorece à formação de estruturas octaédricas distorcidas, como é o caso da fase malaquita.

As micrografias do precursor CuZnAl-p são apresentadas nas Figuras 6.4, onde uma mesma região foi observada com diferentes ampliações. Nota-se que o precursor é constituído de cristais agregados em forma de agulhas alongadas com dimensões de cerca de 1 μm que são características deste tipo de material (MEHTA *et al.*, 1979).

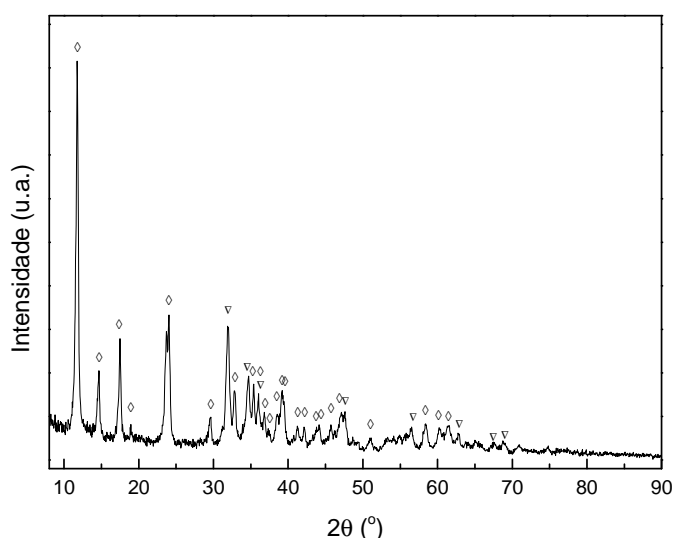


Figura 6.3: Difratoograma de raios X da amostra CuZnAl-p. (◇) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ - malaquita, (▽) ZnO - zinicita

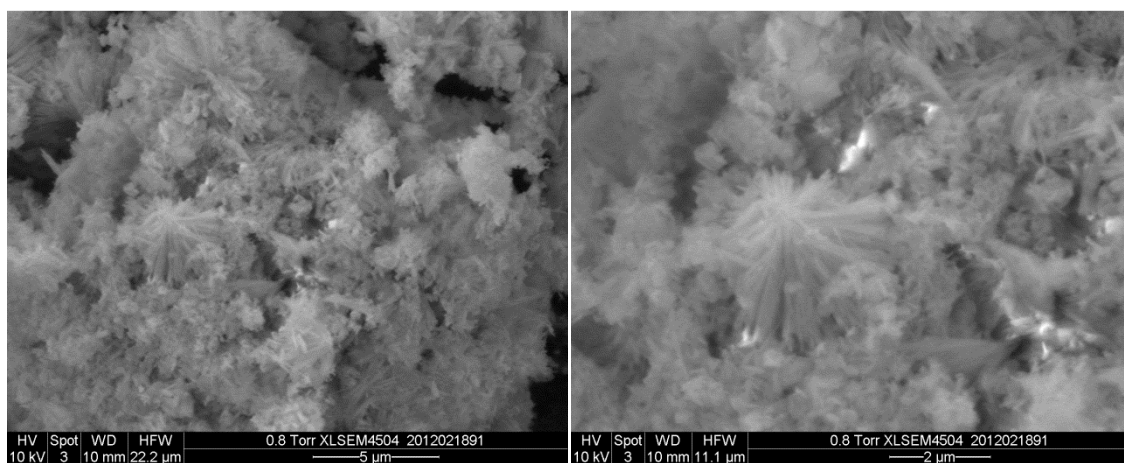


Figura 6.4: Micrografias da amostra precursora CuZnAl-p obtidas com diferentes ampliações.

O tratamento térmico das amostras HT, Cu-HT e Zn-HT sob corrente de ar conduziu à segregação de uma fase MgO de baixa cristalinidade, com estrutura do tipo periclase, para as amostras contendo magnésio e alumínio, apresentando difrações em 2θ iguais a $36,9^\circ$, $42,9^\circ$, $62,3^\circ$, $74,7^\circ$ e $78,6^\circ$ (Figura 6.5). A amostra Cu-OM (resultante de Cu-HT) apresentou além do MgO – periclásio, a fase tenorita (CuO), também presente na amostra precursora. Na amostra Zn-OM (resultante da decomposição de Zn-HT) não foi observado nenhum pico relativo à segregação do zinco, sugerindo que este se encontra bem disperso na matriz. Já para a amostra CuZnAl (após a decomposição em corrente de ar) (Figura 6.6) nota-se a redução da intensidade das linhas de difração referentes à fase malaquita, bem como da fase zincita, além do aparecimento da fase tenorita (CuO), o que indica que houve segregação do cobre após o tratamento térmico. Vale ressaltar que não foi realizada nenhuma etapa de redução das amostras, uma vez que para a reação de conversão do etanol empregando catalisadores de cobre não há qualquer diferença em termos da seletividade aos produtos formados durante a reação para as diferentes espécies de cobre, como mostraram os resultados apresentados no Capítulo 5.

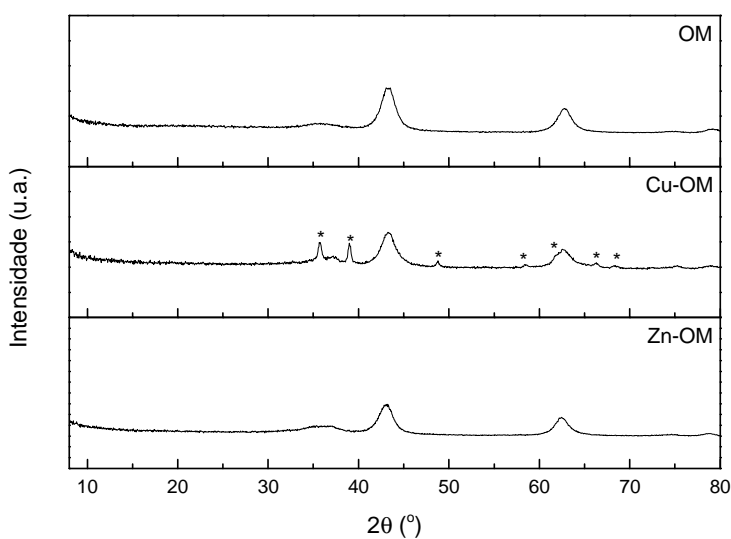


Figura 6.5: Difratograma das amostras OM, Cu-OM e Zn-OM obtidas por tratamento térmico a 750°C . (*) CuO - tenorita.

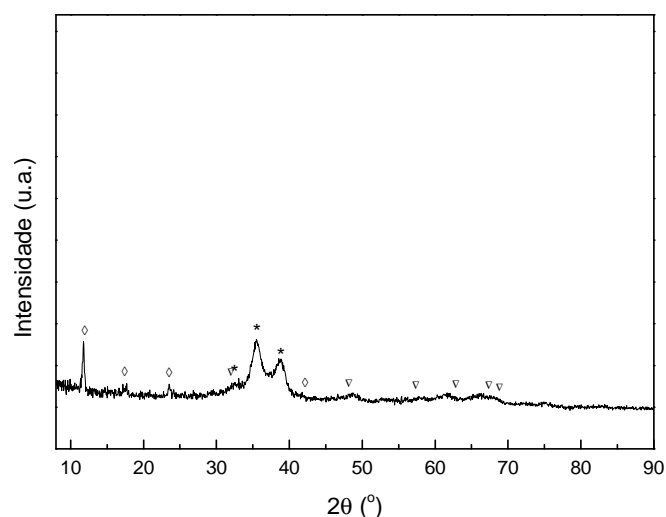


Figura 6.6: Difratograma da amostra CuZnAl-p após a calcinação a 300 °C. (◇) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ - malaquita, (▽) ZnO - zincita e (*) CuO - tenorita.

A análise textural das amostras tratadas termicamente sob corrente de ar indicou que houve a formação de materiais mesoporosos (Apêndice E). Contudo, no caso da amostra CuZnAl foi observada a presença de um ciclo de histerese incipiente, associado à baixa mesoporosidade gerada. Nota-se que no caso da incorporação de cobre à estrutura do precursor gerou óxidos mistos com valores de área específica BET e volume de poros menores do que aqueles do óxido misto de Mg e Al (Tabela 6.2). Assim, para a amostra Cu-OM, a fase tenorita (CuO), já presente no precursor, possivelmente bloqueou os poros formados, enquanto que para a amostra Zn-OM, a menor variação nas propriedades texturais pode ser associada à formação de uma única fase com estrutura do tipo espinélio. Observa-se, também, que a presença das duas espécies ocasionou a formação de um sólido que apresentou menores valores associados às propriedades texturais.

Tabela 6.2: Características texturais das amostras OM, Cu-OM, Zn-OM e CuZnAl obtidas por tratamento térmico.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3/\text{g})^{\text{a}}$
OM	213	0,747
Cu-OM	114	0,495
Zn-OM	159	0,774
CuZnAl	69	0,203

^a: calculado pelo método BJH

6.3 Testes de avaliação do desempenho catalítico

Os resultados preliminares realizados com as amostras do tipo OM, obtidas pela decomposição térmica dos HTLCs precursores sob corrente de ar, mostraram que, mantidas constantes as condições reacionais (300°C , $m = 100\text{ mg}$, $W/F = 1,32\text{ g s cm}^{-3}$, atmosfera inerte), a seguinte sequência de atividade inicial foi observada: $\text{Cu-OM} > \text{Zn-OM} > \text{OM}$. Tanto para a amostra OM quanto para aquela contendo zinco foi observada uma redução na conversão do etanol nos primeiros trinta minutos de reação e, a partir de então, a redução na atividade se tornou mais suave (OM) ou não ocorreu (Zn-OM). A conversão do etanol para a amostra Cu-OM não apresentou variação inicial, sendo apenas observado um leve decréscimo após os primeiros trinta minutos de reação, embora a desativação por coque tenha sido evidenciada para o catalisador $\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$ quando este foi avaliado na conversão do etanol em atmosfera inerte (Figura 5.27). Os valores diferentes de conversão de etanol observados para a amostra $\text{Cu-OM}_{\text{oxi}}$ e anteriormente reportados na Figura 5.27 se devem, muito provavelmente, à maior velocidade espacial empregada no teste de avaliação da amostra Cu-OM.

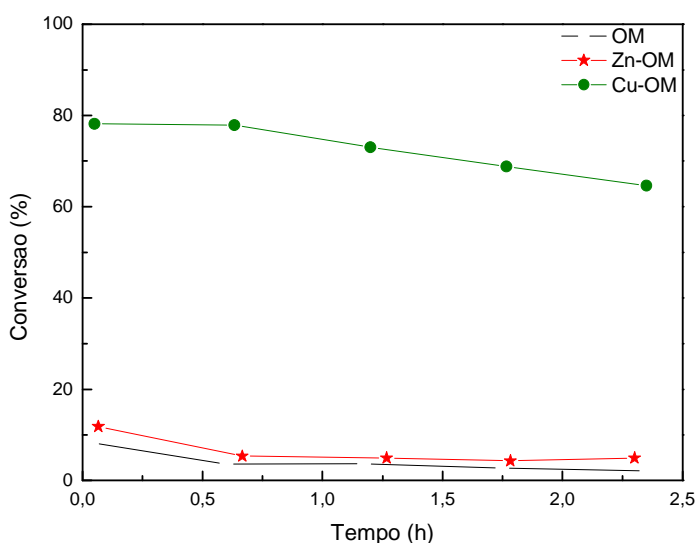


Figura 6.7: Variação da conversão do etanol ao longo da reação para os catalisadores OM, Cu-OM e Zn-OM obtidos por tratamento térmico de compostos do tipo hidrotalcita a 750°C .

Para todos os catalisadores estudados, os principais produtos observados durante a reação foram acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), n-butanol ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$), éter etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) e eteno (C_2H_4). A formação destes produtos pode ser explicada pelo esquema apresentado na Figura 6.8. Segundo DI COSIMO *et al.* (1998), a reação de desidrogenação do etanol produzindo acetaldeído e catalisada por óxidos básicos envolveria a adsorção do etanol

em pares formados por um sítio básico forte e um sítio ácido. Enquanto que os sítios ácidos promoveriam a quebra da ligação O-H formando um intermediário do tipo etóxi adsorvido, nos sítios básicos fortes ocorreria a abstração de um H α , conduzindo à formação do acetaldeído.

Ainda no caso da reação catalisada por óxidos básicos, a condensação aldólica das espécies acetaldeído (formadas pela desidrogenação do etanol) adsorvidas seria mais rápida do que a desidrogenação pela qual elas são formadas, de modo que a formação de produtos de condensação seria também importante no caso da reação catalisada por estes materiais (DI COSIMO *et al.*, 1998). De modo similar à desidrogenação, a condensação do acetaldeído a n-butanol sobre óxidos básicos envolveria a formação do intermediário do tipo carbânion em um par formado por um sítio básico forte e um sítio ácido. Contudo, por ser uma reação bimolecular entre espécies de acetaldeído adsorvidas, a formação do n-butanol exigiria uma densidade elevada de pares de sítios básicos fortes e sítios ácidos.

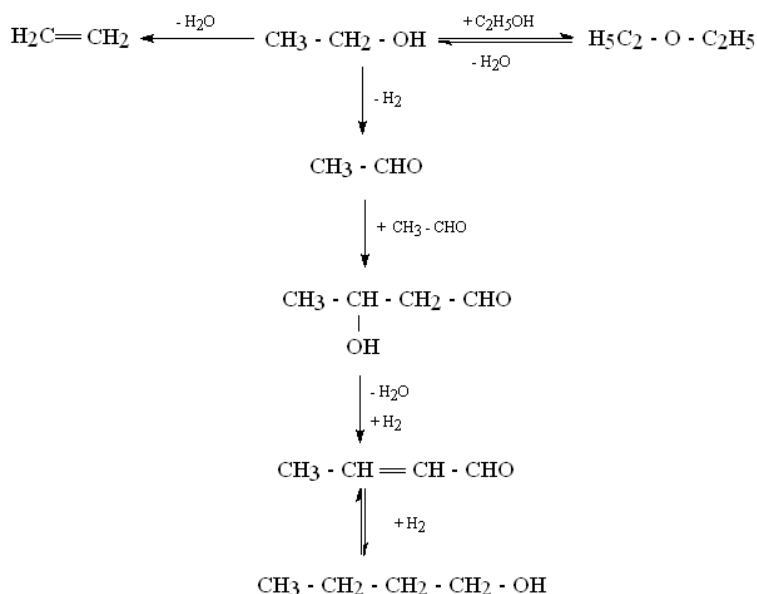


Figura 6.8: Possíveis reações de transformação do etanol empregando catalisadores com propriedades ácido-base.

Segundo KIBBY *et al.* (1973), a reação de desidratação de alcoóis é catalisada por óxidos contendo cátions pequenos e que exibem carga elevada, isto é, que possam atuar como sítios ácidos de Lewis. A formação de olefinas predominaria no caso de óxidos ácidos, embora a formação de éter também possa ocorrer. Como proposto por DI COSIMO *et al.* (1998), no caso da desidratação do etanol catalisada por óxidos mistos,

dois mecanismos podem explicar a formação de olefinas. O primeiro, do tipo E₁bc, requer a presença de sítios básicos fortes e de sítios ácidos de Lewis. Inicialmente ocorre a adsorção do etanol num par formado por um sítio básico forte e um sítio ácido, promovendo a ruptura da ligação O-H e formando uma espécie do tipo etóxi adsorvida. Em seguida ocorre a abstração de um H β em um sítio básico forte sob a forma de um próton, formando um carbânion adsorvido. Na etapa final ocorre a formação da olefina e a dessorção da molécula de água. O segundo mecanismo, do tipo E₂, é um mecanismo concertado de etapa única que envolve a participação de um sítio ácido de Lewis e um sítio básico fraco, de modo que não ocorre a formação de intermediário iônico. O sítio ácido responsável pela abstração do grupo OH deve ser mais forte do que aquele que promove o mecanismo E₁cb.

A formação de éter etílico (DEE) a partir do etanol é uma reação de segunda ordem que envolve duas moléculas do álcool adsorvidas em dois diferentes tipos de sítios. Uma molécula de álcool se adsorve em um sítio ácido de Lewis através do oxigênio do grupo OH, de modo que o carbono alfa se torna levemente positivo. A outra molécula de etanol se adsorve em um sítio básico fraco por meio do hidrogênio do grupo OH, o que aumenta a nucleoficidade do átomo de oxigênio deste grupo. Esta molécula é um íon alcóxido incipiente e provoca um deslocamento nucleofílico no carbono alfa da molécula 1, formando o DEE (DI COSIMO *et al.*, 1998).

A seletividade aos produtos formados durante a reação para a amostra contendo Mg e Al (OM) é apresentada na Figura 6.9. A maior seletividade inicial ao n-butanol confirma a proposta de DI COSIMO *et al.* (1998) de que a reação de condensação do acetaldeído formando n-butanol ocorre numa taxa maior do que a da formação do aldeído pela reação de desidrogenação do etanol. Observa-se a redução da seletividade a n-butanol ao longo da reação, o que pode ser atribuído à desativação dos sítios básicos fortes pela adsorção dos produtos intermediários da condensação aldólica, particularmente o aldol α,β -insaturado (2-butenal). Como consequência, a seletividade a acetaldeído sofre um pequeno acréscimo atingindo, em seguida, valores praticamente constantes.

Para tempos de reação maiores ou iguais a 30 minutos, o acetaldeído passa a ser o principal produto de reação. Os menores valores de seletividade observados para o DEE e o eteno no início da reação é consistente com a hipótese de que a reação de desidratação catalisada por óxidos com propriedades básicas é menor do quando

catalisada por óxidos ácidos. Além disso, a formação preferencial do DEE frente ao eteno sugere que haja predominância de sítios ácidos de Lewis fracos na amostra OM. Observa-se, também, que a seletividade a éter etílico e a eteno aumenta gradativamente ao longo do tempo, também como resultado da redução da formação do n-butanol.

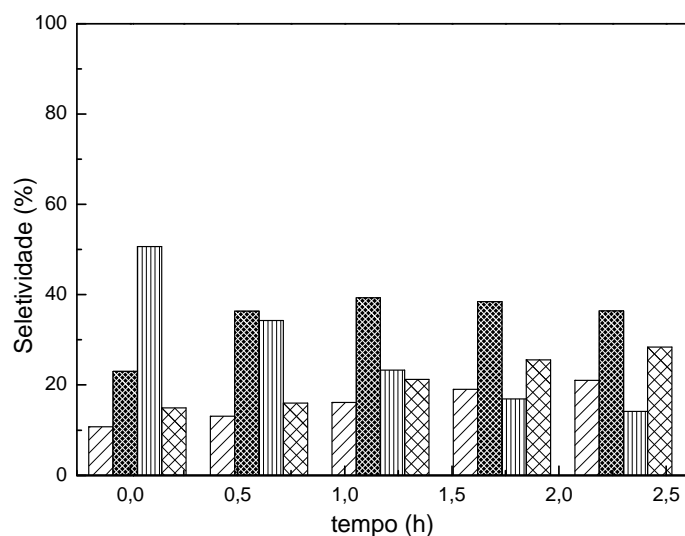


Figura 6.9: Seletividade aos produtos formados para a amostra OM. ▨ eteno, ▩ acetaldeído, ▤ butanol, ▦ éter etílico.

As Figuras 6.10 e 6.11 mostram a variação da seletividade dos produtos da reação catalisada pelas amostras Zn-OM e Cu-OM, respectivamente. Os resultados mostram que a incorporação de zinco e principalmente cobre ao composto do tipo hidrotalcita precursor conduziu, em relação à amostra OM, a um aumento da seletividade ao acetaldeído. Simultaneamente, nota-se uma forte queda do valor da seletividade a n-butanol, o que sugere uma redução importante na densidade de sítios básicos fortes, restringindo a ocorrência da reação bimolecular de condensação aldólica do acetaldeído. Verifica-se, também, uma redução importante na formação do éter etílico, sendo que este composto não é observado entre os produtos no caso da reação catalisada por Cu-OM.

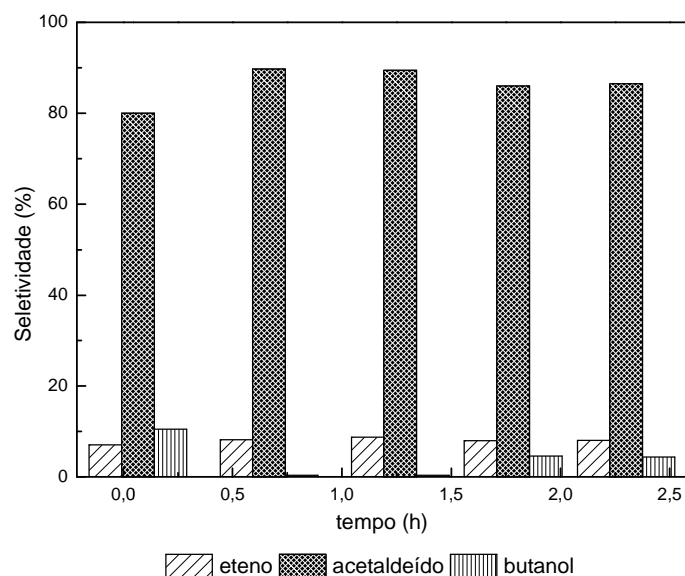





Figura 6.10: Seletividade aos produtos formados para a amostra Zn-OM.  eteno,  acetaldeído e  butanol.

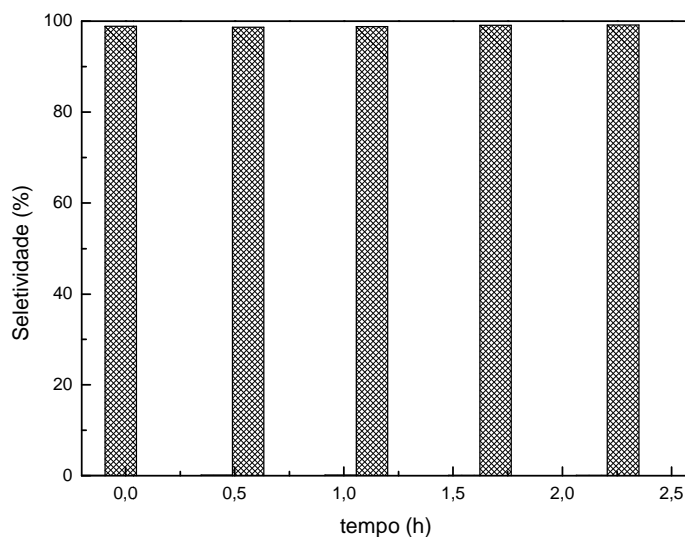
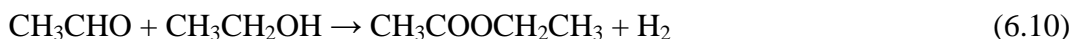


Figura 6.11: Seletividade aos produtos formados para a amostra Cu-OM.  acetaldeído.

Estes resultados permitem propor que, concomitantemente à redução da densidade de sítios básicos fortes, a incorporação do zinco conduziu ao surgimento de sítios ácidos de Lewis mais fortes, ativos para catalisar a desidratação do etanol segundo o mecanismo E_2 . Em outras palavras, a incorporação do zinco conduziu à existência de sítios ácido-básicos de forças semelhantes que ocasionaram a quebra das ligações C-H e C-OH quase que simultaneamente. Por outro lado, a presença de cobre, assim como observado anteriormente no Capítulo 5, inibiu as reações de desidratação e acoplamento que normalmente ocorrem em óxidos mistos.

Assim, com base nestes testes preliminares, admitiu-se que o catalisador bifuncional de CuZnAl poderia possuir os sítios necessários à formação do acetato de

etila (reação 6.10), uma vez que o óxido de zinco atuaria como sítio ácido de Lewis, enquanto que os sítios de cobre promoveriam a formação do acetaldeído numa primeira etapa (reação 6.9).



Deste modo, visando operar em condições diferenciais ($X \leq 10\%$), aumentou-se a velocidade espacial a fim de se garantir uma conversão inferior à observada para a amostra Cu-OM (Figura 6.7), uma vez que os sítios de cobre responsáveis pela possível desidrogenação do etanol apresentaram uma elevada atividade quando presentes nesta amostra. Como observado no capítulo anterior, a presença de oxigênio na atmosfera reacional influenciou a atividade e a estabilidade dos catalisadores contendo cobre (Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}). Deste modo, a influência da natureza da atmosfera reacional (inerte ou oxidativa) sobre a atividade/seletividade foi também avaliada para o catalisador CuZnAl.

A Figura 6.12 mostra o perfil de conversão para a reação conduzida em presença de inerte (He puro - Figura 6.12 - a) e em atmosfera oxidativa (5% O₂/He - Figura 6.12 - b). Muito embora não tenham sido obtidos valores de conversão menores que 10% na reação empregando corrente de 5% (v/v) O₂/He, é possível notar que a atividade e a estabilidade são superiores em presença da atmosfera oxidativa (curva b da Figura 6.12). No caso da reação conduzida em atmosfera inerte, observa-se ainda a desativação do catalisador nas primeiras duas horas de reação para a reação.

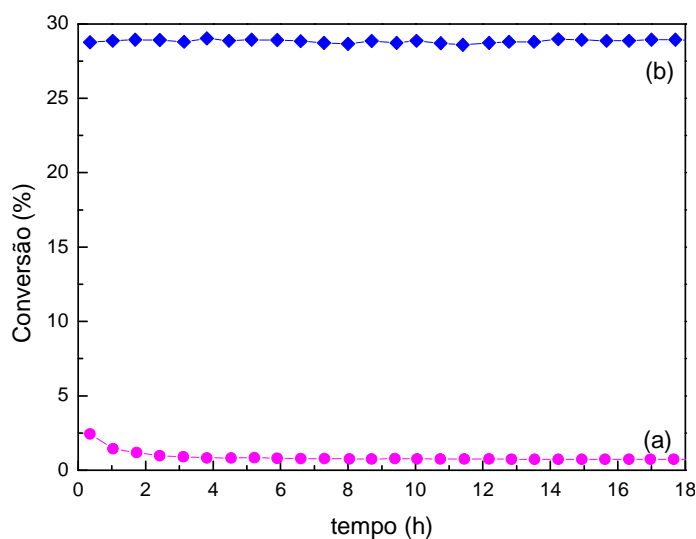


Figura 6.12: Variação da conversão do etanol ao longo da reação em atmosfera inerte (He) (a) e oxidativa (5% (v/v) O₂/He) (b) para o catalisador CuZnAl.

Da mesma forma que fora observado para a reação de conversão do etanol empregando-se óxidos mistos provenientes de compostos do tipo-hidrotalcita, a reação conduzida empregando corrente de He/etanol e catalisada por CuZnAl apresentou como produtos os compostos provenientes de reações de desidratação e desidrogenação. A seletividade inicial a acetaldeído deu lugar ao éter etílico (Figura 6.13), indicando que a desidratação intermolecular do etanol foi favorecida pela presença do zinco. Não obstante, apesar dos resultados obtidos por ELLIOT *et al.* (1989) indicarem a formação do acetato de etila na reação em atmosfera inerte a 65 atm, o teste realizado à pressão atmosférica mostra que o desidroacoplamento do etanol não ocorre nesta condição, comportamento este similar ao observado para a amostras contendo zinco (Zn-OM).

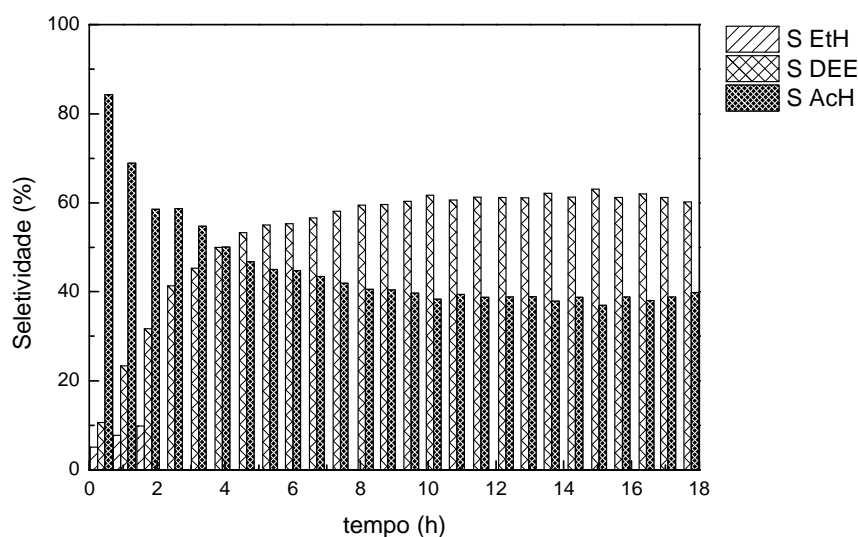


Figura 6.13: Seletividade aos produtos formados durante a reação conduzida em corrente de He/etanol para a amostra CuZnAl. ▨ eteno, ▩ acetaldeído, ▤ éter etílico.

O comportamento da seletividade aos produtos ao longo da reação em 5 % (v/v) O₂/He é mostrado na Figura 6.14. A seletividade aos produtos permaneceu praticamente constante ao da reação, não sendo observada desativação do catalisador (Figura 6.12 – b). Observa-se, principalmente, a formação de acetaldeído (~ 90 %) seguido de eteno, C₄ (butanol e acetato de etila) e C₆⁺ (produtos contendo 6 ou mais átomos de carbono). Haja visto que nesta condição houve uma maior conversão de etanol, podemos concluir que a presença de oxigênio no meio reacional foi de fundamental importância nesta reação. Com efeito, a reação catalisada por CuZnAl em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) é provavelmente a oxidação parcial do etanol. No entanto, a maior acidez do catalisador CuZnAl quando comparado aos HTLCs substituídos por Cu ou Zn ocasionada pela presença de sítios ácidos de Lewis (ZnO),

pode ter favorecido a desidrogenação do eteno ($\text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{CHCH} + \text{H}_2$) que foi sucedida pela trimerização do acetileno, formando hidrocarbonetos pesados (C_6^+). Fenômeno similar ao que ocorre em catalisadores de níquel que assim como os catalisadores de cobre são conhecidos pelo seu caráter desidrogenante (MORI *et al.*, 1999, NERAMITTAGAPONG *et al.*, 2008). A formação de produtos contendo 4 átomos de carbono pode ser explicada à luz das reações observadas nos óxidos mistos de Mg e Al como a condensação aldólica, no caso do n-butanol. Já a formação de acetato de etila mesmo que em pequena quantidade permitiu evidenciar o efeito benéfico da adição do zinco ao catalisador de cobre.

Figura 6.14: Seletividade aos produtos formados durante a reação conduzida em corrente de 5 % (v/v) $\text{O}_2/\text{He}/\text{Etanol}$ para a amostra CuZnAl. ▨ eteno, ▩ acetaldeído, ≡ C_4 , ▨ C_6^+ .

6.4 Conclusões

Nesta seção do trabalho compostos tipo hidrotalcita foram utilizados como precursores para a obtenção de óxidos mistos, cuja atividade na conversão do etanol foi avaliada. Nos testes catalíticos das amostras onde o magnésio foi parcialmente substituído por cobre ou por zinco (Cu-Mg-Al ou Zn-Mg-Al) houve a formação de acetaldeído com elevada seletividade durante a reação conduzida em corrente de EtOH/He. Já o teste empregando a amostra totalmente substituída por cobre e zinco, CuZnAl, em atmosfera inerte resultou no aumento da seletividade a éter etílico, indicando que os sítios ácidos de Lewis (ZnO) contribuíram para a reação de desidratação do etanol. Entretanto, foram obtidos baixos valores de conversão (< 5 %).

Na reação conduzida em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O_2/He) observou-se a elevada seletividade a acetaldeído durante toda a reação, indicando que nesta atmosfera

o cobre é o principal sítio ativo responsável pela conversão do etanol. Os maiores valores de conversão observados (~ 30%) quando comparados aos valores obtidos na reação conduzida em corrente de EtOH/He mostram que a formação do acetaldeído deve-se não apenas à reação de desidrogenação como também à reação de oxidação parcial do etanol no caso da presença de oxigênio no meio reacional.

6.5 Referências bibliográficas

BOWKER, M., PETTS, R.W., WAUGH, K. C., “Temperature-Programmed Desorption Studies of Alcohol Decomposition on ZnO: 1-Propanol, 1-Butanol, and 2-Butanol”, *Journal of Catalysis* v.99, pp.53-61, 1986.

BUENO, J. M. C., GAZZANO, M., COELHO, M. G., VACCARI, A., “Synthesis and reactivity of copper-containing nonstoichiometric spinel-type catalysts”, *Applied Catalysis A: General* v.103, pp. 69-78, 1993.

CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications”, *Catalysis Today* v. 11, n. 2, pp. 173-301, 1991.

COLLEY, S. W., FAWCETT, C. R., RATHMELL, C., TUCK, M. W. M. Process. European Patent 0990638 A1. Carta patente expedida em 05/04/2000.

COLLEY, S. W., TABATABAEI, J., WAUGH, K. C., WOOD, M. A., “The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst”, *Journal of Catalysis* v. 236, pp.21-33, 2005.

DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C. R., “Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Hydrotalcite”, *Journal of Catalysis* v.178, n.2, pp. 499-510, 1998.

ELLIOT, D. J., PENNELA, F., “The Formation of Ketones in the Presence of Carbon Monoxide over CuO/ZnO/Al₂O₃”, *Journal of Catalysis* v.119, pp. 359-367, 1989.

FAITH, W. L., LOWENHEIM, F. A., MORAN, M. K., *Faith, Keyes and Clark's Industrial chemicals*. 4 ed. New York, Wiley, pp. 2, 1975.

HANSEN, J. B., NIELSEN, P. E. H., “Methanol Synthesis”. In: Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J. (eds), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2 ed., chapter 13, Weinheim, Wiley – VCH, pp.2920-2949, 2008.

- INUI, K., KURABAYASHI, T., SATO, S., "Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst", *Applied Catalysis A: General* v. 237, pp. 53-61, 2002.
- INUI, K., KURABAYASHI, T., SATO, S., ICHIKAWA, N., "Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 216, pp. 147-156, 2004.
- KIBBY, C. L., HALL, W. K., "Studies of acid catalyzed reactions: XII. Alcohol decomposition over hydroxyapatite catalysts", *Journal of Catalysis* v.29, n. 1, pp.144-149, 1973.
- LEVENSPIEL, O., *Engenharia das Reações Químicas* v. 2, Editora Edgard Blücher, São Paulo, pp.408-415, 1974.
- LIN, I., DAY, A. R., "A Study of the Mixed Tschtschenko Reaction", *Journal of the American Chemical Society* v. 74, pp. 5133-5135, 1952.
- MEHTA, S., SIMMONS, G. W., KLIER, K., HERMAN, R. G., "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂ II. Electron Microscopy (TEM, STEM, Microdiffraction, and Energy Dispersive Analysis) of the Cu/ZnO and Cu/ZnO/Cr₂O₃ Catalysts", *Journal of Catalysis* v.57, pp. 339-360, 1979.
- MORI, N., IKEDA, S.-I., SATO, Y., "Selective Cyclotrimerization of Enones and Alkynes by a Nickel and Aluminum Catalytic System", *Journal of the American Chemical Society* v. 121, pp. 2722-2727, 1999.
- NAKAJIMA, T., TANABE, K., YAMAGUCHI, T., MATSUZAKI, I., MISHIMA, S., "Conversion of Ethanol to Acetone over Zinc oxide-Calcium oxide Catalyst. Optimization of Catalyst Preparation and Reaction Conditions and Deduction of Reaction Mechanism", *Applied Catalysis* v.52, pp.237-248, 1989.
- NERAMITTAGAPONG, A., ATTAPHAIBOON, W., NERAMITTAGAPONG, S., "Acetaldehyde Production from Ethanol over Ni-Based Catalysts", *Chiang Mai Journal of Science* v. 35, n. 1, pp. 171-177, 2008.
- ROBERTS, J. D., CASERIO, M. C., *Basic Principles of Organic Chemistry: Study Guide*. 2 ed. New York, Benjamin, W. A., pp. 639, 1977.
- ROYALS, E. E., *Advanced Organic Chemistry*. New York, Prentice-Hall, pp.565 e 723, 1954.

SILVA, A. M. T., CASTELO-BRANCO, I. M., QUINTA-FERREIRA, R. M., LEVEC, J., “Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry”, *Chemical Engineering Science* v. 58, n. 3-6, pp. 963-970, 2003.

SPENCER, M. S., “The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction”, *Topics in Catalysis* v. 8, pp. 259-266, 1999.

TAKESHITA, K., NAKAMURA, S., KAWAMOTO, K., “Reduced Copper Catalyzed Conversion of Primary Alcohols into Esters and Ketones”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* v. 51, n. 9, pp. 2622-2627, 1978.

TÖRMÄKANGAS, O. P., KOSKINEN, A. M. P., “The Tishchenko reaction and its modifications in organic synthesis”, *Recent Research Developments in Organic Chemistry* v.5, pp. 225-255, 2001.

TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., “Non-stoichiometry, a Key to Modify the Activity and Selectivity of Spinel-type Catalysts for Hydrogenation Reactions”, *Studies in Surface Science and Catalysis* v.67, pp. 157-167, 1991.

TURCO, M., BAGNASCO, G., COSTANTINO, U., MARMOTTINI, F., MONTANARI, T., RAMIS, G., BUSCA, G., “Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: II. Catalytic activity and reaction mechanism on Cu/ZnO/Al₂O₃ hydrotalcite-derived catalysts”, *Journal of Catalysis* v.228, n. 1, pp. 56-65, 2004.

CAPÍTULO 7

Estudo do catalisador de cobre suportado em titânia nas reações de conversão do etanol

Buscando investigar as características dos catalisadores à base de cobre e seus efeitos sobre o desempenho catalítico na conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria química, nas etapas anteriores deste trabalho foram estudadas a influência das diferentes espécies de cobre presentes no catalisador (Capítulo 5), bem como da presença de zinco na formulação do catalisador (Capítulo 6). Como etapa final do trabalho, o presente capítulo tem por objetivo avaliar o efeito das características da matriz óxida, empregando um suporte que, ao contrário dos óxidos mistos resultantes de HTLCs, possui características ácidas. Haja visto a influência da presença de oxigênio na corrente de alimentação sobre o desempenho catalítico, a influência deste parâmetro foi também avaliada.

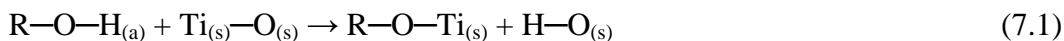
7.1 Introdução

A modificação das propriedades catalíticas em um metal disperso em um suporte foi discutida pela primeira vez por Schwab e Schultes em 1930 (CALIFANO, 2012). SCHWAB (1979) e SOLYMOSI (1967) revisaram esse trabalho e relacionaram a utilização do suporte aos seus efeitos em reações catalíticas heterogêneas. Alguns destes trabalhos avaliaram a decomposição do ácido fórmico em metais e em óxidos metálicos, relacionando as propriedades mássicas de óxidos semicondutores com a energia de ativação aparente. TAUSTER e colaboradores (1978) observaram, por quimissorção de H₂, a eliminação da capacidade de adsorção em metais do grupo 8 suportados em TiO₂, o que foi atribuído à ocorrência de uma forte interação entre o metal e o suporte (SMSI, do inglês: strong metal-support interaction).

A diminuição na capacidade de adsorção de hidrogênio e de monóxido de carbono tem sido atribuída principalmente a efeitos morfológicos (KRISHNA & BELL, 1997, FAN *et al.*, 1997, BELTON *et al.*, 1984, SPENCER, 1985, SANTOS *et al.*, 1983, RESASCO & HALLER, 1983), onde o óxido metálico redutível como por exemplo a titânia, sofre uma expansão do seu retículo cristalino após submetido à redução devido à diminuição da atração eletrostática no cristal iônico. Deste modo, a titânia parcialmente reduzida, forma espécies do tipo TiO_{2-x} que migram para a superfície do metal disperso e assim inibem a sua capacidade de quimissorver H_2 ou CO (SPENCER, 1985, SANTOS *et al.*, 1983, RESASCO & HALLER, 1983). O efeito SMSI também tem sido atribuído a efeitos eletrônicos, onde é admitido que há uma transferência de carga do suporte para o metal disperso, elevando assim sua densidade eletrônica no subnível d (CHEN *et al.*, 1997, BELTON *et al.*, 1984, RESASCO *et al.*, 1983) conduzindo a uma redução ou até mesmo supressão da capacidade de adsorção.

Ao estudarem a hidrogenação de CO em um catalisador metálico suportado em TiO_2 (Ni/TiO_2) VANNICE e GARTEN (1979) observaram o aumento na distribuição de produtos com elevado peso molecular, o que se contrapõe a outros catalisadores de níquel, onde a tendência à formação de cadeias carbônicas maiores somente é obtida a partir da adição de enxofre que, no entanto, ocasiona um decréscimo da atividade. Desde então, a reação de hidrogenação de CO tem sido extensivamente empregada como reação modelo na investigação dos efeitos metal-suporte e, em geral, metais (do grupo 8) suportados em dióxido de titânio apresentam maior atividade do que quando suportados em Al_2O_3 (VANNICE, 1982).

YANG *et al.* (2006) estudaram uma série de metais suportados em TiO_2 (anatase) na produção de hidrogênio a partir de etanol. Quando depositados em TiO_2 , paládio ou platina, apresentaram rendimento em hidrogênio de aproximadamente 10 % a 77 °C e concentração de acetaldeído 10 vezes menor do que a de hidrogênio, indicando que o acetaldeído previamente formado foi convertido a CO e CH_4 , compostos que também foram observados como produtos da reação. O catalisador Rh/TiO_2 não apresentou atividade nas mesmas condições de reação, o que foi atribuído à mudança da estrutura das partículas metálicas devido ao contato destas com o suporte óxido e à fácil oxidação do Rh , quando comparado ao Pd e à Pt , formando Rh_2O_3 . Os autores também propuseram um mecanismo reacional que ocorre inicialmente pela adsorção dissociativa do etanol na superfície da TiO_2 conforme a equação abaixo:



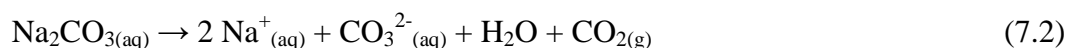
onde (a) é adsorvido e (s) superfície. Posteriormente, os átomos de hidrogênio da hidroxila seriam reduzidos pelos elétrons das partículas metálicas, enquanto as espécies etóxido seriam convertidas em compostos carbonílicos.

Ao estudarem catalisadores de ouro suportados em titânia (anatase, rutilo e anatase/rutilo), SCOTT e colaboradores (2011) observaram que a combinação das fases rutilo e anatase na TiO₂ Degussa (P25) para a produção de hidrogênio a partir do etanol conduziu a uma maior seletividade a hidrogênio do que quando fases puras foram empregadas. A taxa de formação de hidrogênio quando o catalisador Au/TiO₂ rutilo foi empregado foi muito menor do que naquele contendo a fase anatase. A explicação para essa diferença está relacionada ao fato de que a transferência de elétrons ocorre de forma tão rápida na fase rutilo que não há tempo hábil para que a reação ocorra. Logo, esperava-se que a fase rutilo não fosse benéfica para esta reação. Uma hipótese elaborada pelos autores considera o fato de que o gap de energia da fase rutilo ser menor do que o da anatase, cerca de 0,2 eV, o que permite que na interface entre a anatase, o rutilo e as partículas de ouro, os elétrons migrem da fase rutilo para a anatase, que possui uma taxa de recombinação menor, fazendo com que o rutilo atue como um reservatório de elétrons para a fase anatase. No que diz respeito à seletividade aos produtos contendo carbono, os autores apenas relataram a formação de CO₂ e CO.

MONTINI *et al.* (2011) empregaram catalisadores de cobre suportados em TiO₂, na reação de desidrogenação do etanol. As amostras contendo nanopartículas de Cu foram previamente expostas a ar, o que resultou na oxidação das espécies de cobre, formando espécies de Cu²⁺. Durante a reação em fase líquida, foi observada a formação de grandes quantidades de hidrogênio e acetaldeído, acompanhada de sua decomposição, formando CO e CH₄. Os autores atribuíram a formação de eteno à desidratação do etanol.

7.2 Resultados e discussão

O catalisador de cobre suportado em óxido de titânio foi preparado por precipitação através da adição de um agente precipitante (Na₂CO₃) a uma suspensão contendo o suporte e o Cu(NO₃)₂. Desta forma, buscou-se a formação do CuCO₃ precipitado, de acordo com as seguintes equações:



A Figura 7.1 - A mostra que a fase carbonato de cobre foi formada, indicando que a síntese do material precursor foi satisfatória. Nota-se também a presença de reflexões relativas às fases rutilo e anatase, referentes ao suporte. A decomposição térmica em ar sintético do material precursor conduziu à formação da fase tenorita (CuO), conforme mostrado na Figura 7.1 – B. A equação de Scherrer foi empregada a fim de determinar o tamanho médio de cristalito para o óxido de cobre, tendo-se encontrado valor igual a 14 nm.

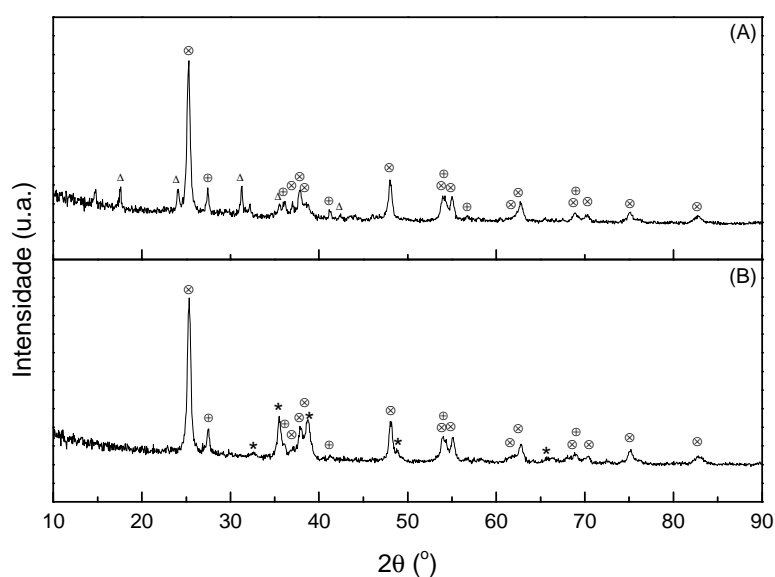


Figura 7.1: Difratogramas de raios X do material precursor (A) e do catalisador Cu/TiO₂ (B). (⊕) rutilo, (⊗) anatase, (Δ) CuCO₃, (*) CuO – tenorita.

A composição química do catalisador foi determinada por espectroscopia de emissão atômica. A composição desejada e a obtida foram iguais a 20 % em massa de cobre.

As características texturais do catalisador e do suporte foram determinadas por adsorção de N₂ a -196 °C. O perfil da isoterma da amostra Cu/TiO₂ é apresentado na Figura 7.2 e é característico de uma isoterma do tipo II, típica de materiais macroporosos ou não porosos. O crescimento assintótico da isoterma em valores p/p₀ superiores a 0,9 sugere o preenchimento do espaço entre partículas com o adsorbato condensado. Comparando-se os valores de área específica do catalisador e do suporte, verifica-se que a presença das partículas de CuO conduziu a uma leve redução deste valor.

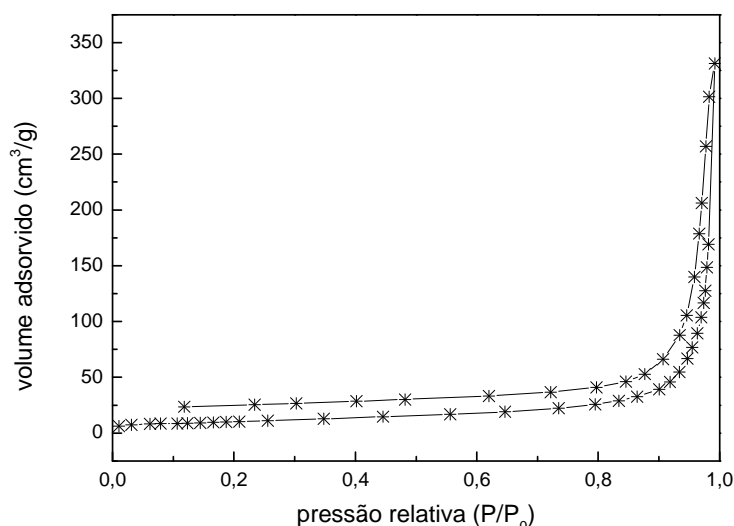


Figura 7.2: Isoterma de adsorção de N₂ a -196 °C para o catalisador Cu/TiO₂.

Tabela 7.1: Valores de área específica do suporte (TiO₂) e do catalisador (Cu/TiO₂).

Material	S _{BET} (m ² /g)
TiO ₂	54
Cu/TiO ₂	47

As micrografias apresentadas na Figura 7.3 mostram uma partícula de óxido de cobre com diâmetro de 96 nm. Sabe-se que em suportes com baixos valores de área específica, a incorporação de metais em elevados teores conduz à formação de partículas de tamanhos elevados, já que em função do menor número de cristalitos presentes no material estes tendem a se aglomerar. A Figura 7.3 – B mostra a partícula de cobre com maior magnificação. Nesta foi possível identificar o plano cristalino (112) com distância interplanar igual a 1,77 Å, referente à fase CuO- tenorita conforme já havia sido determinado por DRX.

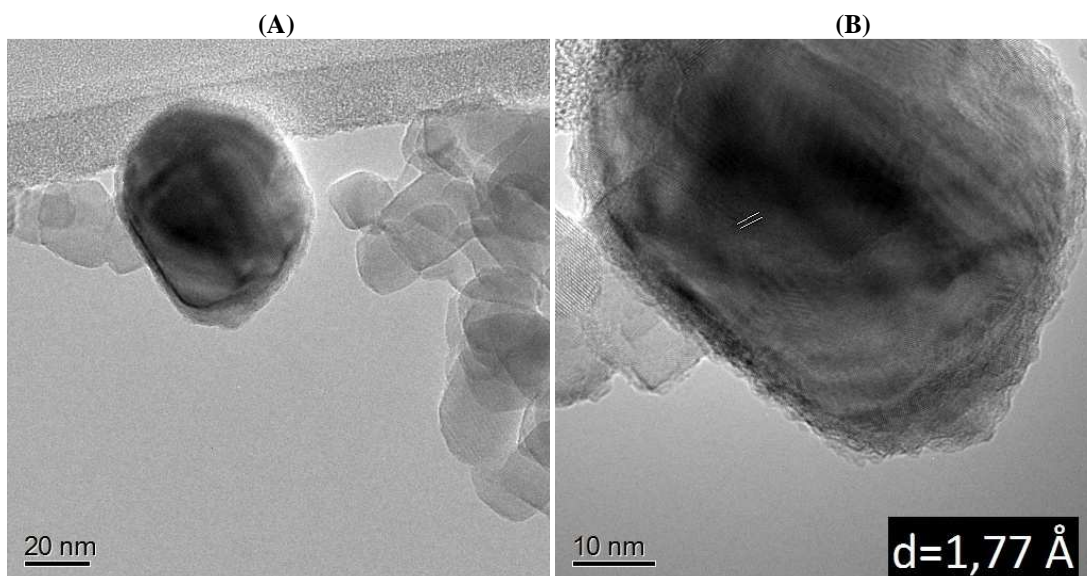


Figura 7.3: Micrografias do catalisador Cu/TiO₂ obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com magnificação igual a 150k (A) e 300k (B).

A reação de conversão do etanol sobre o catalisador CuO/TiO₂ foi estudada em atmosferas inerte (He puro) e oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) nas mesmas condições reacionais (300 °C, m = 100 mg, W/F = 1,32 g s cm⁻³) que as empregadas na avaliação dos catalisadores Cu-OM_{in}, Cu-OM_{oxi} (Capítulo 5) e CuZnAl (Capítulo 6). A Figura 7.4 mostra os perfis de conversão de etanol obtidos para o catalisador Cu/TiO₂ para as duas atmosferas. Nota-se que na ausência de oxigênio no meio reacional os valores de conversão obtidos foram baixos (< 5%) e tornaram-se ainda menores após 2 h de reação, enquanto a reação conduzida em atmosfera oxidativa resultou na maior estabilidade da conversão do etanol e em valores de conversão maiores (~ 30 %).

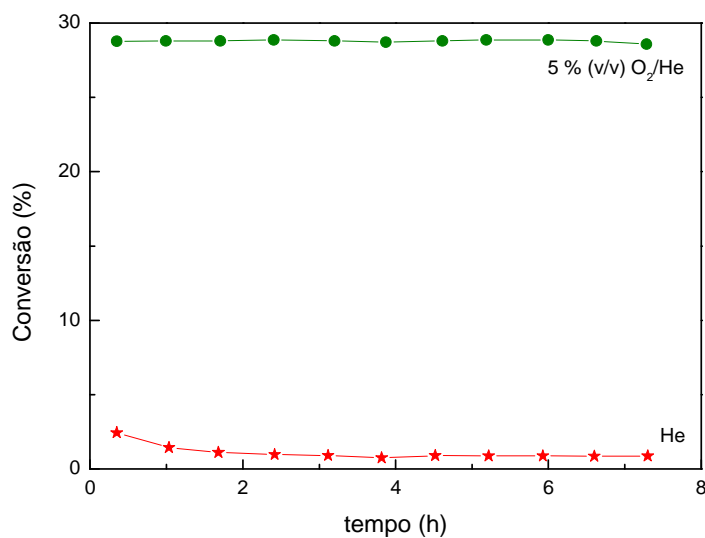


Figura 7.4: Variação da conversão do etanol ao longo da reação catalisada por Cu/TiO₂ em atmosferas inerte (He puro) e oxidativa (5 % (v/v) O₂/He).

O comportamento da seletividade aos produtos ao longo da reação em atmosfera inerte é mostrado na Figura 7.5. Os resultados mostram que a presença de cobre resultou na formação de acetaldeído, éter etílico, eteno e acetato de etila, já que na avaliação catalítica empregando apenas o suporte foram observados traços de acetaldeído, éter etílico e acetona (Apêndice F). Assim, como observado para os catalisadores à base de cobre estudados nos Capítulos 5 e 6, inicialmente a presença do cobre conduziu à desidrogenação do etanol a acetaldeído. Entretanto, o caráter ácido do suporte determinou o aumento da seletividade a éter etílico com o progresso da reação, tornando a reação de desidratação (intermolecular) predominante quando a reação foi conduzida em atmosfera inerte (He puro). Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura (MONTINI *et al.*, 2011), onde este catalisador foi seletivo à formação de acetaldeído.

A redução da seletividade a acetaldeído observada durante a reação conduzida em atmosfera inerte é comparável à perda de atividade observada para o catalisador Cu-OM_{oxi}, uma vez que o tratamento térmico da amostra Cu/TiO₂-p em ar conduziu à formação das mesmas espécies de cobre, com estado de oxidação +2, observadas na amostra Cu-OM_{oxi} (Capítulo 5).

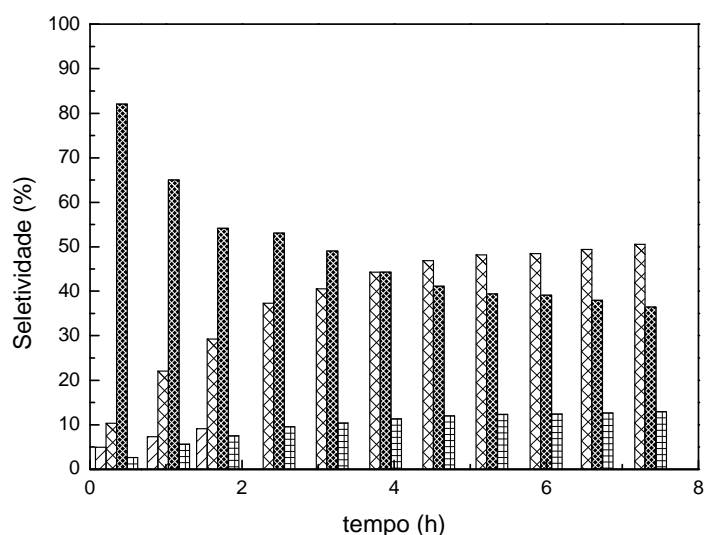


Figura 7.5: Seletividade aos produtos formados para a reação conduzida em inerte (He puro).
 ▨ eteno, ▩ éter etílico, ▧ acetaldeído, ▦ acetato de etila.

A presença de oxigênio no meio reacional, conduziu não só a uma maior conversão do etanol, mas também uma distribuição dos produtos mais estreita. Na Figura 7.6 nota-se que o principal produto formado foi o acetaldeído, seguido pelo eteno e por produtos contendo 4 átomos de carbono (n-butanol e acetato de etila). Observa-se

que para esta condição, a influência do cobre prevaleceu sobre a do suporte, conduzindo à formação de acetaldeído com elevada seletividade (~ 90 % - Equação 7.4). Em função dos baixos valores de conversão observados durante a reação conduzida em atmosfera inerte, pode-se inferir que o éter etílico é um dos intermediários formados durante a reação e que sua decomposição a 300 °C resultou na formação de eteno (Equação 7.5). A formação de produtos contendo 4 átomos de carbono (butanol e acetato de etila), formados por reações de acoplamento pode ser explicada com base nas Equações 7.6 - 7.7 e 7.8, respectivamente.

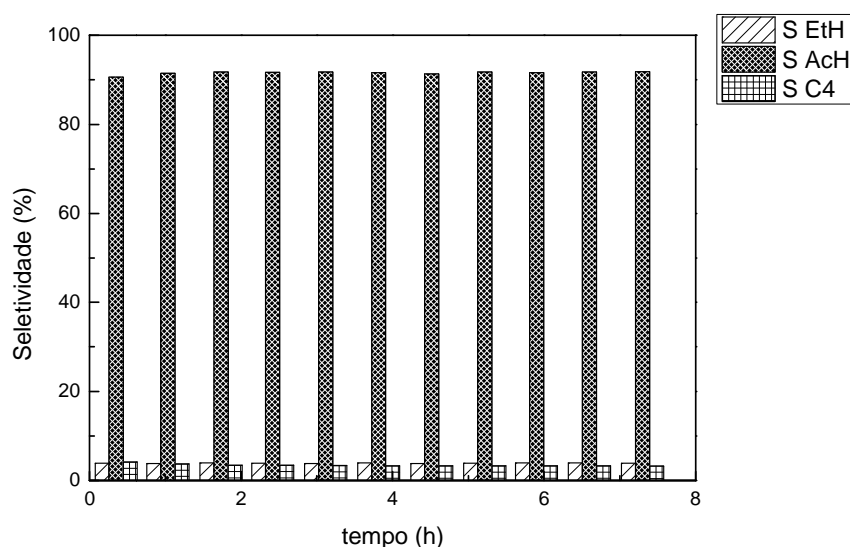
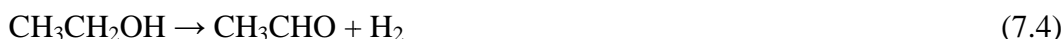


Figura 7.6: Seletividade aos produtos formados para a reação conduzida em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He). ▨ eteno, ▩ acetaldeído, ▤ C₄.

7.3 Conclusões

A avaliação do catalisador Cu/TiO₂ na reação conduzida em atmosfera de EtOH/He resultou em baixos valores de conversão (< 5 %). Inicialmente, os sítios de cobre determinaram a desidrogenação do etanol, entretanto com o progresso da reação observou-se o aumento da seletividade a éter etílico, mostrando que o suporte ácido também foi ativo para a conversão do etanol. Por outro lado, a presença de oxigênio no meio reacional favoreceu a formação de acetaldeído, sugerindo que a reação de

oxidação parcial do etanol também tenha ocorrido, já que maiores valores de conversão foram observados (~ 30%).

7.4 Referências bibliográficas

BELTON, D. N., SUN, Y. M., WHITE, J. M., “Metal-support interactions on rhodium and platinum/titanium dioxide model catalysts”, *Journal of Physical Chemistry* v. 88, pp. 5172-5176, 1984.

CALIFANO, F., *Pathways to Modern Chemical Physics*. Berlin, Springer-Verlag, pp. 49, 2012.

CHEN, K., FAN, Y., YAN, Q., “Metal-Support Interactions in Fe/ZrO₂ Catalysts for Hydrogenation of CO”, *Journal of Catalysis* v.167, n. 2, pp. 573-575, 1997.

MONTINI, T., GOMBAC, V., SORDELLI, L., DELGADO, J. J., CHEN, X., ADAMI, G., FORNASIERO, P., “Nanostructured Cu/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Aqueous Solution”, *ChemCatChem* v.3, n. 3, pp. 574-577, 2011.

KRISHNA, K. R., BELL, A. T., “An isotropic tracer study of the deactivation of Ru/TiO₂ catalysts during Fischer-Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis* v. 130, n. 2, pp. 597-610, 1997.

RESASCO, D. E., HALLER, G. L., “A model of Metal-Oxide Support Interaction for Rh on TiO₂”, *Journal of Catalysis* v.82, pp. 279-288, 1983.

SANTOS, J., PHILLIPS, J., DUMESIC, J. A., “Metal-support interactions between iron and titania for catalysts prepared by thermal decomposition of iron pentacarbonyl and by impregnation”, *Journal of Catalysis* v. 81, pp. 147, 1983

SCHWAB, G.-M., “Electronics of Supported Catalysts”, *Advances in Catalysis* v. 27, pp. 1-22, 1979.

SCOTT, M., NADEEM, A. M., WATERHOUSE, G. I. W., IDRIS, H., “Hydrogen Production from Ethanol; Comparing Thermal Catalytic Reactions to Photo-catalytic Reactions”. *Materials Research Society -Spring Meeting & Exhibits*, 1326-1337, San Francisco, California, USA, 25-29 April 2011.

SOLYMOSSI, F., “Importance of the Electric Properties of Supports in the Carrier Effect”, *Catalysis Reviews* v.1, n. 1, pp. 233-235, 1968.

SPENCER, M. S., “Models of strong metal-support interaction (SMSI) in Pt on TiO₂ catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 93, n. 2, pp. 216, 1985.

STÖCKER, M., “Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior – a review”, *Microporous and Mesoporous Materials*, n.29, pp. 3-48, 1999.

TAUSTER, S. J., FUNG, S. C., “Strong Metal-Support Interactions among the Binary Oxides of Groups IIA-VB”, *Journal of Catalysis* v. 55, pp. 29-35, 1978.

VANNICE, M. A., “Titania-supported metals as CO hydrogenation catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 74, n. 1, pp. 199-202, 1982.

VANNICE, M. A., GARTEN, R. L., “Metal-Support Effects on the Activity and Selectivity of Ni Catalysts in CO/H₂ Synthesis Reactions”, *Journal of Catalysis* v. 56, pp. 236-248, 1979.

YANG, Y. Z., CHANG, C.-H, IDRIS, H., “Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh)”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 67, pp. 217-222, 2006.

CAPÍTULO 8

Conclusões

Considerando-se a importância crescente da busca de novos materiais catalíticos para as reações de conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria química, neste trabalho foram preparados diferentes catalisadores à base de cobre: óxido misto de Cu,Mg,Al derivado de um precursor tipo hidrotalcita, óxido misto de Cu,Zn,Al e óxido de cobre suportado em titânia (CuO/TiO₂), os quais foram avaliados frente à reação de conversão do etanol a 300 °C em presença de atmosfera inerte (He puro) ou oxidativa (5 % (v/v) O₂/He).

A influência da presença de oxigênio na atmosfera de decomposição do composto do tipo hidrotalcita, no qual o magnésio foi parcialmente substituído pelo cobre (Cu-Mg-Al), foi estudada e os resultados mostraram que o tratamento em 5 % (v/v) O₂/He resultou na formação de um óxido misto contendo espécies de cobre no estado de oxidação +2 (CuO). Entretanto, quando foi empregada uma atmosfera inerte, observou-se a auto-redução do Cu²⁺ em duas etapas (Cu²⁺ → Cu¹⁺ → Cu⁰), o que resultou na formação de espécies Cu¹⁺ e Cu⁰ no óxido misto final.

A atividade dos óxidos mistos decompostos em diferentes atmosferas (inerte e oxidativa) foi avaliada e os resultados, mostraram que a rota reacional envolvida na desidrogenação do etanol em acetaldeído independe do estado de oxidação das partículas de cobre presentes no catalisador. As análises por DRIFTS permitiram identificar a formação de acetaldeído (via desidrogenação) e de subprodutos formados em menores concentrações por reações de desidratação / condensação aldólica. As bandas identificadas nos espectros indicaram que, provavelmente, as espécies acetaldeído adsorvidas sofrem decomposição formando espécies acetato que, em seguida, se decompõe formando espécies formiato e/ou carbonato. No caso da reação

conduzida em atmosfera inerte (He), a regeneração dos catalisadores Cu-Mg-Al (Cu-OM_{in} e Cu-OM_{oxi}) foi testado e, em seguida, foram avaliados na conversão do etanol em 5 % (v/v) O₂/He. Os resultados obtidos durante a reação em atmosfera oxidativa após a remoção do coque adsorvido na superfície do catalisador mostrou que os catalisadores se mantiveram ativos para a reação de desidrogenação do etanol.

O efeito da substituição do magnésio pelo zinco, resultando no catalisador à base de óxido misto de Cu-Zn-Al, obtido pelo tratamento térmico do precursor a 350 °C, foi também investigado. Este catalisador foi avaliado na conversão do etanol em diferentes atmosferas (He puro e 5 % (v/v) O₂/He) e os resultados mostraram que a substituição do magnésio conduziu a um decréscimo da atividade em ambas as situações, sendo que a reação conduzida em atmosfera inerte resultou em valores de conversão inferiores a 5 %. No caso da reação em presença de oxigênio no meio reacional, a conversão do etanol em acetaldeído foi virtualmente a única observada, sugerindo que, neste caso, além da reação de desidrogenação a reação de oxidação parcial do etanol também contribua para a formação do aldeído. O mesmo comportamento foi observado na avaliação do catalisador Cu/TiO₂.

Deste modo, os resultados obtidos mostraram que, para a reação em atmosfera inerte (He), as propriedades básicas do catalisador devem exercer um papel importante na promoção da desidrogenação do etanol formando acetaldeído. Isto porque o catalisador Cu-Mg-Al (obtido tanto em atmosfera inerte como oxidativa, isto é, independentemente do estado de oxidação das espécies de cobre) foi o mais ativo para a reação, alcançando conversões próximas a 80 %. Já os catalisadores Cu-Zn-Al (com propriedades básicas/anfóteras) e Cu/TiO₂, cujo suporte possui propriedades ácidas, foram muito pouco ativos para a reação conduzida em corrente de EtOH/He (< 5 %). Por outro lado, as propriedades ácido-básicas do catalisador parecem não influenciar a atividade no caso da reação em atmosfera oxidativa, já que todas as amostras estudadas (Cu-Mg-Al, Cu-Zn-Al, Cu/TiO₂) apresentaram desempenho similar (X ~ 30 %).

Os resultados indicam que, em atmosfera inerte, a maior basicidade promovida pelo óxido de magnésio promove a reação de desidrogenação, uma vez que a ausência dos sítios básicos (MgO) resultou na perda da atividade catalítica como foi verificado para as amostras Cu-Zn-Al e Cu/TiO₂. Já em atmosfera oxidativa, a desidrogenação seria inibida pelo O₂ e a reação se daria via oxidação parcial que independe das propriedades ácido-básicas do catalisador. No que diz respeito à seletividade aos

produtos formados, todos os catalisadores estudados neste trabalho foram altamente seletivos a acetaldeído independentemente da atmosfera reacional.

CAPÍTULO 9

Sugestões

Visando dar continuidade às pesquisas no tema do presente trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões:

- avaliar catalisadores de cobre suportados em MgO e γ -Al₂O₃ em atmosfera inerte a fim de compreender o efeito de cada um dos óxidos separadamente e compará-lo ao desempenho do óxido misto de Cu, Mg e Al, uma vez que o melhor desempenho para a obtenção do acetaldeído foi obtido na reação de conversão do etanol sobre o catalisador Cu-Mg-Al em atmosfera inerte;
- avaliar o desempenho de óxidos mistos de Cu, Mg e Al contendo diferentes teores de cobre;
- avaliar a atividade de óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita, nos quais o magnésio ou o alumínio sejam parcialmente substituído por outros metais como o cobalto, ferro ou cromo;
- avaliar teores maiores de oxigênio nos testes de desempenho catalítico das amostras, haja visto a influência da presença de oxigênio nos valores de conversão e na seletividade aos produtos formados.

APÊNDICE A

Dados de seletividade aos produtos formados em atmosfera inerte (He puro) empregando a amostra Cu-OM_{in} em função do tempo.

Tempo (h)	EtH	DEE	AcH	ButOH
0,2	0,10	0,53	99,06	0,31
0,9	0,09	0,46	99,18	0,27
1,6	0,08	0,41	99,28	0,23
2,3	0,07	0,36	99,37	0,20
3,0	0,00	0,29	99,53	0,18
4,4	0,00	0,27	99,57	0,17
5,1	0,00	0,25	99,59	0,16
5,8	0,00	0,23	99,62	0,16
6,5	0,00	0,21	99,64	0,15
7,3	0,00	0,20	99,65	0,15
7,8	0,00	0,19	99,67	0,14
8,5	0,00	0,17	99,69	0,14
9,2	0,00	0,16	99,70	0,14
9,9	0,00	0,15	99,71	0,14
10,7	0,00	0,14	99,72	0,14
11,3	0,00	0,14	99,72	0,14
12,0	0,00	0,12	99,74	0,14
12,7	0,00	0,11	99,75	0,14
13,4	0,00	0,11	99,74	0,14
14,1	0,00	0,10	99,76	0,14
14,8	0,00	0,10	99,76	0,14
15,5	0,00	0,09	99,77	0,14
16,2	0,00	0,09	99,77	0,14
16,9	0,00	0,09	99,77	0,14
17,6	0,00	0,08	99,79	0,13

onde: EtH = eteno, DEE = éter etílico, AcH acetaldeído, ButOH = butanol.

APÊNDICE B

Dados de seletividade aos produtos formados em atmosfera oxidativa (5 % (v/v) O₂/He) empregando a amostra Cu-OM_{in} em função do tempo.

Tempo (h)	EtH	DEE	AcH	ButOH
0,4	0,62	0,49	98,60	0,30
1,1	0,57	0,44	98,76	0,23
1,8	0,53	0,39	98,88	0,21
2,4	0,54	0,34	98,92	0,20
3,1	0,52	0,29	99,00	0,19
3,8	0,52	0,24	99,05	0,19
4,5	0,53	0,22	99,07	0,18
5,2	0,48	0,18	99,16	0,18
5,9	0,51	0,16	99,17	0,17
6,6	0,52	0,15	99,30	0,17
7,3	0,53	0,00	99,30	0,17
8,0	0,51	0,00	99,33	0,17
8,7	0,53	0,00	99,31	0,16
9,4	0,51	0,00	99,34	0,16
10,1	0,51	0,00	99,33	0,16
10,8	0,50	0,00	99,35	0,15
11,5	0,51	0,00	99,33	0,15
12,2	0,51	0,00	99,33	0,15
13,5	0,50	0,00	99,35	0,15
14,2	0,49	0,00	99,36	0,15
14,9	0,50	0,00	99,36	0,14
15,6	0,50	0,00	99,35	0,14
16,3	0,48	0,00	99,37	0,14
17,0	0,48	0,00	99,38	0,14
17,7	0,46	0,00	99,39	0,15

onde: EtH = eteno, DEE = éter etílico, AcH acetaldeído, ButOH = butanol.

APÊNDICE C

Dados de seletividade aos produtos formados em atmosfera inerte (He puro) empregando a amostra Cu-OM_{oxi} em função do tempo.

Tempo (h)	EtH	DEE	AcH	ButOH
0,3	0,00	0,50	99,17	0,33
1,0	0,00	0,44	99,29	0,27
1,7	0,00	0,39	99,36	0,25
2,4	0,00	0,35	99,43	0,23
3,1	0,00	0,33	99,45	0,22
3,8	0,00	0,30	99,47	0,23
4,5	0,00	0,28	99,51	0,21
5,2	0,00	0,26	99,53	0,21
5,9	0,00	0,24	99,56	0,20
6,6	0,00	0,22	99,58	0,20
7,3	0,00	0,22	99,58	0,21
8,0	0,00	0,19	99,61	0,20
8,6	0,00	0,18	99,61	0,20
9,3	0,00	0,18	99,62	0,20
10,0	0,00	0,17	99,62	0,20
10,7	0,00	0,17	99,62	0,22
11,4	0,00	0,16	99,63	0,21
12,2	0,00	0,15	99,65	0,21
12,9	0,00	0,13	99,68	0,20
13,5	0,00	0,00	99,81	0,19
14,2	0,00	0,00	99,80	0,20
14,9	0,00	0,00	99,81	0,19
15,6	0,00	0,00	99,81	0,19
16,3	0,00	0,00	99,81	0,19
17,0	0,00	0,00	99,88	0,12
17,7	0,00	0,00	99,87	0,13

onde: EtH = eteno, DEE = éter etílico, AcH acetaldeído, ButOH = butanol.

APÊNDICE D

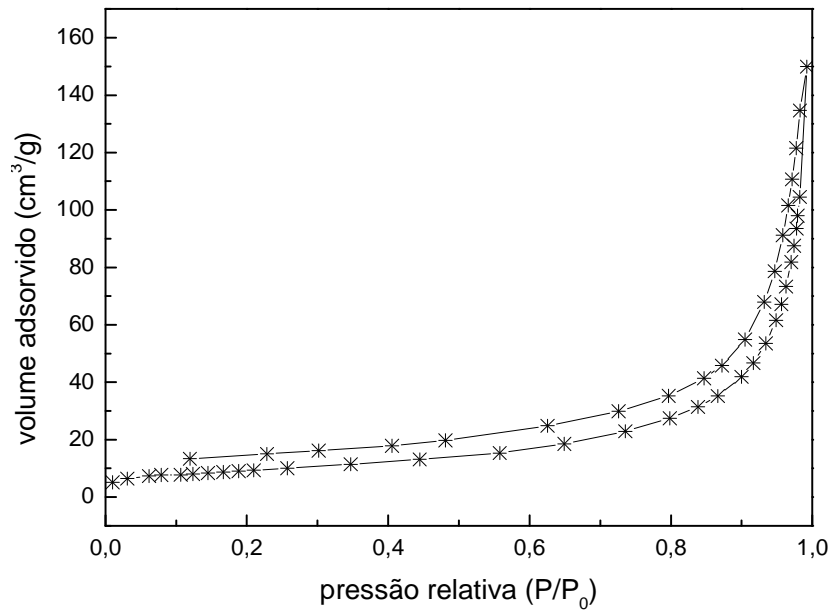
Dados de seletividade aos produtos formados em atmosfera oxidativa empregando a amostra Cu-OM_{oxi} em função do tempo.

Tempo (h)	EtH	DEE	AcH	ButOH
0,4	0,72	0,78	98,09	0,41
1,0	0,70	0,68	98,43	0,19
1,7	0,66	0,60	98,43	0,31
2,4	0,63	0,55	98,53	0,29
3,1	0,66	0,44	98,63	0,28
3,8	0,67	1,01	98,06	0,26
4,5	0,66	0,36	98,73	0,25
5,2	0,62	0,29	98,85	0,24
5,9	0,63	0,27	98,86	0,24
6,6	0,60	0,22	98,94	0,23
7,3	0,62	0,00	99,16	0,22
8,0	0,64	0,00	99,14	0,22
8,7	0,61	0,00	99,17	0,22
9,4	0,58	0,00	99,21	0,21
10,1	0,58	0,00	99,22	0,21
10,8	0,61	0,00	99,18	0,21
11,5	0,58	0,00	99,22	0,20
12,1	0,59	0,00	99,21	0,20
12,8	0,59	0,00	99,21	0,20
13,5	0,58	0,00	99,22	0,19
14,2	0,58	0,00	99,23	0,19
14,9	0,58	0,00	99,23	0,19
15,6	0,61	0,00	99,21	0,19
16,3	0,53	0,00	99,29	0,19
17,0	0,55	0,00	99,27	0,18
17,7	0,57	0,00	99,26	0,18

onde: EtH = eteno, DEE = éter etílico, AcH acetaldeído, ButOH = butanol.

APÊNDICE E

Isoterma de adsorção de N₂ a 77 K para o catalisador CuZnAl.



APÊNDICE F

Composição obtida por cromatografia a gás acoplada ao sistema de espectrometria de massa GC-MS (Agilent, GC modelo 6890 / MS modelo 7863) dos gases efluentes da reação catalisada pelo TiO₂ após 1 h a 300° C (W/F = 0,6 g s cm⁻³).

Composto	Intensidade relativa (%)
EtOH	98,89
AcH	0,24
DEE	0,62
AcO	0,25

onde: EtOH = etanol, AcH = acetaldeído, DEE = éter etílico e AcO = acetona.