



CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO  
SOBRE ÓXIDOS DE NIÓBIO E ZIRCÔNIO MODIFICADOS

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

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

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2018

CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO  
SOBRE ÓXIDOS DE NIÓBIO E ZIRCÔNIO MODIFICADOS

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

---

Dra. Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

---

Dra. Lúcia Gorenstin Appel, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Pereira, Victória Gonçalves Ferreira

Conversão de Etanol a Produtos de Maior Valor Agregado sobre Óxidos de Nióbio de Zircônio Modificados/Victória Gonçalves Ferreira Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIV, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p.67-72.

1. Etanol. 2. Zircônia. 3. Nióbia. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais, que  
sempre estiveram presentes, me apoiando e  
incentivando durante toda a minha trajetória.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão àqueles que de alguma forma contribuíram para realização desta dissertação de mestrado.

Aos meus pais, Maurício e Mônica, pelo incondicional suporte e incentivo que sempre me deram e por sempre investirem na minha educação. Não teria chegado até aqui sem eles! A toda minha família que sempre esteve presente, e amigos pelo carinho e apoio. Ao João, por estar sempre ao meu lado, pelo companheirismo e apoio.

Aos meus orientados, Fabio Toniolo e Clarissa Perdomo, pela oportunidade e confiança depositada, por todo aprendizado e contribuição valiosa para o desenvolvimento deste trabalho.

À equipe técnica e colegas do NUCAT: em especial à Dora, Macarrão e Célio pela ajuda e suporte essenciais nos experimentos. Ao Anacleto, Evelyn e Rodrigo pelas análises realizadas.

Aos técnicos do INT pelas análises realizadas.

Aos meus amigos do PEQ pelo companheirismo de todos os dias, que deixaram esses dois anos mais divertidos e leves.

À CBMM pelo fornecimento do nióbio.

À Saint Gobain-Norpro pelo fornecimento da zircônia monoclinica.

Ao CNPQ e a CAPES pelo suporte financeiro.

Por fim, agradeço a Deus por essa conquista!

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

## CONVERSÃO DE ETANOL A PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO SOBRE ÓXIDOS DE NIÓBIO E ZIRCÔNIO MODIFICADOS

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

Fevereiro/2018

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Programa: Engenharia Química

Diversos produtos podem ser obtidos utilizando etanol como matéria-prima. Dentre esses, cresce o interesse nos produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol, como acetato de etila, butadieno e butanol. Catalisadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  foram caracterizados segundo suas propriedades texturais, estruturais, ácido-básicas e oxi-redutoras por fluorescência de Raios X, difração de Raios X, fisissorção de  $\text{N}_2$ , redução a temperatura programada e dessorção a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , e avaliados na reação de conversão de etanol. A atividade catalítica e distribuição de produtos foram investigadas em diferentes temperaturas (300-450 °C) e velocidades espaciais (0,4-15,6  $\text{h}^{-1}$ ). Os testes catalíticos mostraram que o aumento de temperatura favoreceu a reação de desidratação de etanol, aumentando o percentual de etileno. Por outro lado, a adição de prata e cobre promoveu a reação de desidrogenação do etanol, obtendo percentuais elevados de acetaldeído em 300 °C (~80%). Ao diminuir a velocidade espacial, os percentuais de butadieno e acetato de etila aumentaram, enquanto acetaldeído diminuiu. Portanto, o estudo foi interessante para entender as condições reacionais mais adequadas para obter os produtos de interesse, todavia, os catalisadores apresentaram predomínio de sítios ácidos, levando a grandes quantidades dos produtos de desidratação, ou seja, etileno e éter etílico.

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

## ETHANOL CONVERSION INTO HIGHER VALUE COMPOUNDS EMPLOYING MODIFIED ZIRCONIUM AND NIOBIUM OXIDES

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

February/2018

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Department: Chemical Engineering

Several compounds can be obtained using ethanol as a resource. The interest in the compounds from ethanol dehydrogenation has been growing, as ethyl acetate, butadiene and butanol. Catalysts  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  and  $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption of  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  to investigate their textural, structural, acid-base and redox properties and evaluated in ethanol conversion. The catalytic activity and product distribution were investigated at different temperatures (300-450 °C) and space velocities (0.4-15.6  $\text{h}^{-1}$ ). Catalytic tests showed that the increase in temperature favored ethanol dehydration, increasing ethylene molar fraction. However, the addition of silver and copper promoted ethanol dehydrogenation, leading to high percentages of acetaldehyde at 300 °C (~80%). At this temperature, we observed that by decreasing the space velocity, the butadiene and ethyl acetate molar fraction increased and acetaldehyde decreased. Therefore, this study was interesting to better understand the suitable reaction conditions to obtain the desired products, but since the catalysts showed mostly acid sites, they led to high formation of dehydration products, i.e., ethylene and diethyl ether.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Objetivo Geral.....	3
1.2. Objetivos Específicos .....	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1. A Produção de Etanol no Brasil e no Mundo .....	4
2.2. Produtos Obtidos a partir do Etanol: A Alcoolquímica .....	6
2.2.1. Conversão catalítica de etanol a outros produtos .....	6
2.2.2. Produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol .....	10
2.3. Óxido de Zircônio: Propriedades e Aplicações em Catálise Heterogênea .....	20
2.4. Óxido de Nióbio: Propriedades e Aplicações em Catálise Heterogênea .....	22
2.5. Considerações finais .....	25
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
3.1. Preparação dos Catalisadores.....	27
3.1.1. Catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	27
3.1.2. Catalisadores Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	28
3.2. Caracterização dos Catalisadores.....	29
3.2.1. Fluorescência de raios X (FRX) .....	29
3.2.2. Difração de raios X (DRX).....	29
3.2.3. Redução a temperatura programada (TPR) .....	30
3.2.4. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	31
3.2.5. Dessorção a temperatura programada (TPD) .....	31
3.2.6. Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	32
3.3. Avaliação Catalítica .....	32
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>35</b>
4.1. Caracterização dos Catalisadores.....	35
4.1.1. Fluorescência de raios X (FRX) .....	35
4.1.2. Difração de raios X (DRX).....	35

4.1.3.	Redução a temperatura programada (TPR) .....	39
4.1.4.	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	41
4.1.5.	Dessorção a temperatura programada (TPD) de NH <sub>3</sub> e CO <sub>2</sub> .....	42
4.2.	Avaliação Catalítica.....	46
4.2.1.	Efeito da temperatura de reação .....	46
4.2.2.	Efeito dos pré-tratamentos de redução e oxidação .....	50
4.2.3.	Efeito da velocidade espacial .....	52
4.2.4.	Teste de estabilidade.....	54
4.3.	Caracterização dos Catalisadores Usados.....	60
4.3.1.	Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	60
4.3.2.	Difração de raios X (DRX).....	62
4.4.	Considerações Finais .....	63
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>67</b>
	<b>Apêndice A – Constantes de Antoine e temperatura do banho termostático.....</b>	<b>73</b>
	<b>Apêndice B- Quantificação da distribuição de produtos e da conversão .....</b>	<b>74</b>
	<b>Apêndice C- Dessorção a temperatura programada de He (TPHe) .....</b>	<b>75</b>
	<b>Apêndice D- Dados de distribuição de produtos .....</b>	<b>76</b>
	<b>Apêndice E- Análise Termogravimétrica dos catalisadores pós testes- Curvas TG-DTG .....</b>	<b>81</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Produção Global de Etanol (Adaptado de <i>Alternative Fuels Data Center</i> . Fonte: <i>Renewable Fuels Association</i> , 2016).....	4
Figura 2.2- Esquema da Reação de Guerbet (Adaptado de TESQUET <i>et al.</i> , 2016).....	10
Figura 2.3-Dimerização de duas moléculas de etanol (NDOU <i>et al.</i> , 2003).....	13
Figura 2.4-Mecanismo de reação para obtenção de butanol (Adaptado de DI COSIMO <i>et al.</i> , 1998).....	14
Figura 3.1- Catalisadores após calcinação: (a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (b) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (c) Ag- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	28
Figura 3.2- Unidade Catalítica (próprio autor).....	33
Figura 4.1- Difractogramas das amostras calcinadas: (a) ZrO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> , (c) Cu- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> , (d) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Os picos indicados correspondem às fases: (♦) m- ZrO <sub>2</sub> JCPDS 37-1484; (●) m-HfO <sub>2</sub> JCPDS 34-0104. ....	36
Figura 4.2-Difractogramas dos precursores calcinados: (a) o-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> JCPDS 27-1003; (b) m-CuO JCPDS 48-1548; (c) c-Ag JCPDS 04-0783.....	38
Figura 4.3- Perfis de TPR: (a) ZrO <sub>2</sub> (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> (c) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> (d) Ag- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições: 10% H <sub>2</sub> /Ar (30mL/min), taxa de aquecimento de 10°C/min..	39
Figura 4.4- Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores: (a) ZrO <sub>2</sub> ; (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (c) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (d) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	42
Figura 4.5- Perfis de TPD de NH <sub>3</sub> . Condições: 4% NH <sub>3</sub> /He (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min. ....	43
Figura 4.6- Perfis de TPD de CO <sub>2</sub> . Condições: CO <sub>2</sub> puro (60mL/min), taxa de aquecimento 10° C/min. ....	45
Figura 4.7- Conversão do etanol em função da temperatura de reação: (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He).....	47
Figura 4.8- Percentual molar de etileno em função da temperatura de reação. (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He).....	48
Figura 4.9- Percentual molar de acetaldeído em função da temperatura de reação. (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He). ....	48

Figura 4.10- Percentual molar de éter etílico em função da temperatura de reação. (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He).....	49
Figura 4.11- Percentual molar de acetato de etila em função da temperatura de reação. (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He).....	50
Figura 4.12- Distribuição de produtos em base isenta de água para Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He). ....	51
Figura 4.13- Distribuição de produtos em base isenta de água para Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He). ....	52
Figura 4.14- Influência da velocidade espacial na distribuição de produtos para Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He)....	53
Figura 4.15- Influência da velocidade espacial na conversão de etanol para Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He). Valores coletados para 30 min de reação. ....	54
Figura 4.16- Conversão de etanol em função do tempo de reação para Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h <sup>-1</sup> (5% Et/He). ....	55
Figura 4.17- Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4 h <sup>-1</sup> (5% Et/He). ....	56
Figura 4.18- Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) ZrO <sub>2</sub> ; (●) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (▼) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; Isoconversão. ....	57
Figura 4.19-Distribuição de produtos em função do tempo de reação: (a) ZrO <sub>2</sub> ; (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; (c) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> e (d) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> ; Isoconversão. ....	58
Figura 4.20- Análise Termogravimétrica para os catalisadores após 24 h de reação.....	61
Figura 4.21- Difratoograma dos catalisadores: Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> (a) novo (b) pós teste e Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>5</sub> (c) novo (d) pós teste .....	62
Figura C.1- Perfis de TPHe. (a) ZrO <sub>2</sub> (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> (c) Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> (d) Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições: He puro (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min.....	75
Figura D.1- Distribuição de produtos em função do tempo de reação para Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4 h <sup>-1</sup> (5% Et/He).....	80
Figura E.1- Curva TG-DTG ZrO <sub>2</sub> .....	81
Figura E.2- Curva TG-DTG para Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	82
Figura E.3- Curva TG-DTG para Cu- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	82

Figura E.4- Curva TG-DTG para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>..... 83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades físico-químicas da gasolina, butanol e etanol (Fonte: GAUTAN E MARTIN, 2000).....	9
Tabela 3.1- Catalisadores sintetizados .....	27
Tabela 4.1- Resultados da Fluorescência de Raios-X .....	35
Tabela 4.2- Propriedades cristalográficas dos catalisadores. ....	37
Tabela 4.3- Propriedades texturais dos catalisadores. ....	41
Tabela 4.4- Quantidade de sítios ácidos totais.....	43
Tabela 4.5- Quantidade de sítios básicos totais .....	45
Tabela 4.6- Dados da velocidade espacial da reação.....	52
Tabela 4.7- Distribuição de produtos após 12 h de reação.....	58
Tabela 4.8- Análise Termogravimétrica para os catalisadores após 24 h de reação. ....	61
Tabela D.1-Distribuição de Produtos em base isenta de água. T: 300°C.....	76
Tabela D.2- Distribuição de produtos em base isenta de água. T: 350 °C .....	77
Tabela D.3- Distribuição de Produtos em base isenta de água. T:400°C.....	77
Tabela D.4- Distribuição de produtos em base isenta de água. T:450°C .....	78
Tabela D.5-Distribuição de produtos em base isenta de água para Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub> ....	79
Tabela D.6-Distribuição de produtos após 12h de reação para Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Área Específica por Isotermas Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Volume e Distribuição de Poros por Brunauer, Joyner and Hallenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia
DRIFTS	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios X
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
JCPDS	<i>The Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
NUCAT	Núcleo de Catálise da COPPE
PEQ	Programa de Engenharia Química
SMSI	Efeito de forte Interação Metal-Suporte
TG-DTG	Análise Termogravimétrica
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
TPR	Redução a Temperatura Programada
XPS	Espectroscopia Eletrônica de Raios X

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse em assuntos referentes à sustentabilidade cresceu nas últimas décadas, devido à recorrente preocupação da sociedade e dos líderes mundiais com o meio ambiente. Por consequência, aumentou-se o investimento da indústria petroquímica na diversificação dos insumos químicos, que são em maior parte provenientes de fontes de energia fósseis, como petróleo e gás natural. Com o avanço tecnológico, as fontes de energia renováveis vêm ganhando espaço.

Nesse contexto, o etanol surge como fonte renovável promissora. Além do uso como combustível menos poluente e aditivo para gasolina, o etanol pode ser matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor agregado por meio de processos catalíticos. Diversos produtos amplamente aplicáveis na indústria podem ser obtidos a partir de etanol por meio de catálise heterogênea, como etileno, hidrogênio, acetaldeído, acetona, acetato de etila, éter etílico, butadieno, butanol, entre outros (RIITONEN, 2013).

O Brasil tem destaque no cenário mundial com a produção de etanol a partir da cana de açúcar, sendo o segundo maior produtor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos. A produção brasileira de etanol bateu recorde em 2015 ao atingir 30 bilhões de litros, crescimento de 6% em relação a 2014 (EPE, 2015). Além disso, o Governo Federal lançou, em dezembro de 2016, o programa RenovaBio, que tem o objetivo de expandir a produção de biocombustíveis em todo o Brasil, por meio de metas de redução da emissão de gases de efeito estufa. Dessa forma, devido à grande disponibilidade de etanol e incentivo à expansão de sua produção, sua valorização como matéria prima pode reduzir a dependência da nafta de petróleo para obtenção de produtos químicos e pode impulsionar o crescimento da indústria química brasileira.

Uma variedade de produtos pode ser obtida a partir do etanol utilizando catalisadores inorgânicos. O que determina a seletividade para determinados compostos são as propriedades catalíticas, sobretudo as características ácidas e básicas, e as condições reacionais empregadas. Etileno e éter etílico são obtidos pela desidratação do etanol sobre catalisadores ácidos, sendo que o último é favorecido em menores temperaturas e menores tempos de contato. Em temperaturas mais elevadas pode-se obter também propeno e aromáticos. O acetaldeído é obtido a partir da desidrogenação

do etanol sobre catalisadores básicos, promovida por metais de transição, como Cu, Pt, Ni, entre outros, e é intermediário para obtenção de outros produtos, como acetato de etila, butanol e butadieno. A síntese destes envolve algumas etapas e requer catalisadores com sítios ácidos e básicos (RIITONEN, 2013).

A reação catalítica de desidratação do etanol é um processo já bem estabelecido, aplicado na indústria, por exemplo, para obtenção de polietileno verde. Por outro lado, a síntese de produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol, como butanol, butadieno e acetato de etila ainda requer estudo, o que desperta o interesse no meio acadêmico. É preciso não só desenvolver os catalisadores mais adequados, mas também explorar as condições reacionais, como temperatura e velocidade espacial, para obter altas seletividades para os produtos desejados. Sendo assim, este trabalho dará enfoque aos produtos obtidos pela desidrogenação do etanol.

A conversão de etanol para butanol vem ganhando destaque na indústria, uma vez que o butanol apresenta vantagens com relação ao etanol, e é majoritariamente produzido a partir de fontes fósseis. O butanol tem maior poder energético (29,2MJ/L) que o etanol (19,6 MJ/L), que se assemelha ao da gasolina (32MJ/L), sendo mais vantajoso como combustível (GAUTAN e MARTIN, 2000). Já o butadieno, tem diversas aplicações na indústria de polímeros, como monômero para produção de polibutadieno, estireno-butadieno, usado principalmente para produção de borracha sintética (SUSHKEVICH *et al.*, 2015). Enquanto que, o acetato de etila é muito aplicado como solvente para tintas, revestimentos e adesivos, e também como solvente em processos químicos e aditivo para diesel (GASPAR *et al.*, 2009).

O óxido de zircônio, ou zircônia ( $ZrO_2$ ), é muito aplicado como suporte de catalisadores, devido as suas propriedades físico-químicas, como estabilidade em altas temperaturas, resistência mecânica e à corrosão. É um catalisador que possuiu sítios ácidos e básicos (GAO *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2013), o que motiva estudá-lo como suporte nas reações de conversão de etanol. Além disso, resultados interessantes já foram obtidos ao usar  $ZrO_2$  em reações de conversão de etanol (GASPAR *et al.*, 2009, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2013, 2017; DA ROS *et al.*, 2016, 2017).

O óxido de nióbio, ou nióbia ( $Nb_2O_5$ ), é um catalisador com características ácidas e propriedades redox. Embora sejam encontrados alguns estudos na literatura (NISHIMURA *et al.*, 1986; GUARIDO *et al.*, 2009), a conversão de etanol em outros produtos utilizando nióbia foi muito pouco explorada, o que desperta interesse. Junto a isso, o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo, sendo responsável por mais de

90% da produção mundial de nióbio, o que aumenta o interesse em estudar esse composto, como valorização de um produto nacional. Diante deste cenário, os objetivos geral e específicos dessa dissertação são apresentados a seguir.

### **1.1. Objetivo Geral**

Avaliar o desempenho dos catalisadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  na conversão de etanol a produtos de maior valor agregado.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar os catalisadores em termos de composição química, propriedades texturais e estrutura cristalina, acidez e basicidade.
- Avaliar o desempenho catalítico em termos de conversão de etanol, seletividade e a estabilidade dos catalisadores, em diferentes temperaturas.
- Avaliar o efeito de pré-tratamento com  $\text{H}_2$  (redução) e  $\text{O}_2$  (oxidação).
- Avaliar efeito da velocidade espacial da reação sobre a conversão e distribuição dos produtos.
- Avaliar o efeito da adição de Cu e Ag sobre as propriedades e desempenho do catalisador.
- Correlacionar as propriedades físico-químicas dos catalisadores com o desempenho catalítico na conversão de etanol.

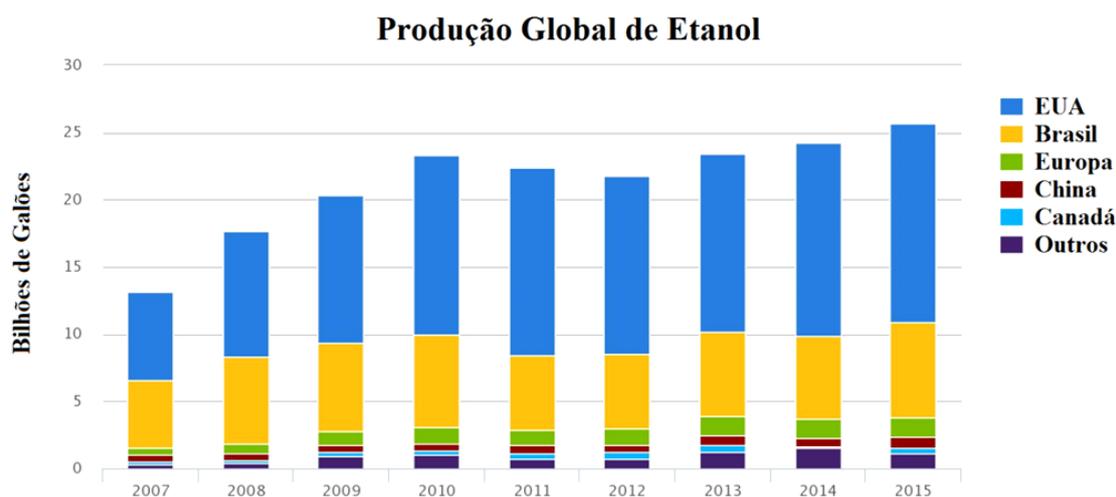
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A Produção de Etanol no Brasil e no Mundo

O interesse da indústria petroquímica em fontes de energia renováveis cresceu nas últimas décadas, devido à crescente preocupação com o meio ambiente e a escassez das fontes convencionais, como petróleo e gás natural. O petróleo, que é a principal fonte de energia existente, além de não renovável, é um dos maiores responsáveis pela emissão de gases de efeito estufa, que está acarretando mudanças climáticas no mundo.

O avanço da tecnologia e do investimento em inovação impulsionou o desenvolvimento de energias renováveis, como, a energia eólica, a energia solar, a energia obtida através do hidrogênio e a biomassa, com destaque para o biodiesel e o etanol. Dentre essas, o etanol tem se mostrado uma fonte promissora, uma vez que é uma alternativa economicamente viável e diminui a emissão dos gases de efeito estufa, ou sendo usado como combustível, ou com aditivo para gasolina.

A Figura 2.1 mostra o crescimento da produção global de etanol no mundo de 2007 até 2015, que atingiu 25 bilhões de galões em 2015. Os Estados Unidos é o maior produtor de etanol, seguido pelo Brasil, e juntos produzem 85% da produção de etanol do mundo (*Renewable Fuels Association, 2016*).



**Figura 2.1**-Produção Global de Etanol (Adaptado de *Alternative Fuels Data Center*. Fonte: *Renewable Fuels Association, 2016*).

O etanol é produzido via fermentação da glicose proveniente de matérias-primas amiláceas como o milho, sacaríneas como a beterraba e a cana-de-açúcar, ou celulósicas como o bagaço da cana-de-açúcar.

Nos Estados Unidos, o etanol é produzido a partir do milho, que necessita de uma etapa de hidrólise realizada por enzimas para transformação da matéria-prima amilácea em açúcares simples, o que encarece o processo produtivo. Na Europa, o etanol é produzido principalmente a partir da beterraba, enquanto no Brasil é a partir da cana-de-açúcar, ambas são matérias-primas sacaríneas, que já têm os açúcares disponíveis, então, não necessitam da etapa de hidrólise. Outra vantagem da cana-de-açúcar é que esta só precisa ser renovada a cada seis anos, enquanto a beterraba precisa ser replantada anualmente, aumentando o custo (MANOCHIO, 2010).

O Brasil encontra-se em uma posição favorável no que se refere à produção de etanol, considerando alguns aspectos. Em relação ao gasto energético do processo produtivo, é o que tem menor consumo energético na fase agrícola, além de haver um sistema de cogeração de energia elétrica a partir da queima do bagaço da cana de açúcar, que provê a energia necessária para o funcionamento da usina. Desta forma, o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar tem o menor consumo de energia fóssil (MANOCHIO, 2010). Além disso, o Brasil apresenta vantagens por ainda ter grandes áreas disponíveis para agricultura, não apresentando riscos à produção de alimentos. Segundo dados do IBGE, apenas 1,3% das áreas cultiváveis do Brasil são destinados à produção de etanol (KOHLHEPP, 2010).

Com a perspectiva de aumento da demanda de etanol, a indústria tem investido no desenvolvimento de tecnologias para produção de etanol de segunda geração. Nesse caso, o etanol é produzido a partir da lignocelulose, presente em resíduos de origem vegetal. O processo consiste primeiro em um pré-tratamento para separação da hemicelulose, celulose e lignina. Então, a celulose é hidrolisada, liberando a glicose, que será fermentada segundo o procedimento usual. A lignina tem alto potencial calórico, podendo ser aproveitada para queima em caldeiras para produção de energia (PACHECO, 2011).

O Brasil também apresenta vantagens na produção de etanol de segunda geração, diante da possibilidade de usar a palha e o bagaço da cana-de-açúcar, de modo que seria possível integrá-la às unidades de produção existentes, reduzindo os custos de

instalação. A estimativa é de que o aproveitamento da palha e do bagaço da cana eleve em 30 a 40% a produção de etanol para uma mesma área plantada (PACHECO, 2011).

O Governo brasileiro sancionou, em dezembro de 2017, a lei que cria a Política Nacional de Biocombustíveis, o *RenovaBio*. Essa política visa incentivar a produção de biocombustíveis no Brasil, estabelecendo metas de redução da emissão de gases de efeito estufa, expansão dos biocombustíveis com foco na regularidade do abastecimento e a criação do Crédito de Descarbonização (CBIO), uma fonte de financiamento para os empresários do setor (Governo do Brasil, 2017).

Dessa forma, o Brasil tem potencial e recursos para elevar a produção de etanol, aumentando o rendimento e reduzindo custos. O investimento em pesquisa e inovação pode melhorar o processo usual de produção a partir do caldo da cana e desenvolver tecnologias que tornem economicamente viável a produção do etanol de segunda geração, a partir de resíduos celulósicos sem valor agregado.

## **2.2. Produtos Obtidos a partir do Etanol: A Alcoolquímica**

Além da aplicação como combustível e aditivo para gasolina, o etanol pode ser utilizado como matéria prima para obtenção de produtos de maior valor agregado, substituindo por vezes, a nafta do petróleo. A conversão de etanol e m outros produtos pode ser realizada utilizando catalisadores inorgânicos, geralmente por meio de catálise heterogênea. Etileno, acetaldeído, H<sub>2</sub>, ácido acético, acetato de etila, éter etílico, acetona, butadieno e butanol são exemplos de produtos obtidos diretamente do etanol, de modo que se obtém geralmente, uma mistura desses produtos, com a seletividade sendo determinada pelas propriedades catalíticas e condições reacionais (RIITTONEN *et al.*, 2013).

### **2.2.1. Conversão catalítica de etanol a outros produtos**

O etileno (ou eteno) é o composto petroquímico primário mais utilizado no mundo. Visto que é altamente reativo, pode ser aplicado em diversas reações para obtenção de outros compostos, como reações de polimerização, oxidação e adição. O uso do etanol como matéria prima para o etileno é uma alternativa à convencional obtenção de etileno via craqueamento térmico de hidrocarbonetos oriundos do petróleo.

A reação ocorre via desidratação de etanol produzindo eteno, em catalisadores heterogêneos com propriedades ácidas. A conversão de etanol em eteno foi amplamente estudada, com destaque para o uso de zeólitas e aluminas como catalisadores, um processo já bem estabelecido e realizado na indústria para produção de polietileno verde (RIITTONEN *et al.*, 2013).

O éter etílico é muito usado como solvente, em processos de extração, remoção de tintas, resinas e óleos lubrificantes. Entretanto, tem potencial para ser usado como aditivo de diesel devido a suas propriedades físico-químicas, como a elevada octanagem, visto que a adição de compostos oxigenados diminui a emissão de gases poluentes durante a queima do combustível. É obtido pela desidratação do etanol em catalisadores ácidos, competindo com a formação de etileno, de modo que é favorecido em temperaturas mais baixas, menores tempos de contato, sítios ácidos mais fracos e pressões parciais de etanol mais elevadas (MAGNOUX *et al.*, 2009).

DI COSIMO *et al.* (1998), propuseram dois mecanismos de desidratação do etanol para etileno em óxidos  $Mg_{(1-x)}Al_xO$ , denominados  $E_{1cB}$ , e  $E_2$ . Para ocorrer o mecanismo  $E_{1cB}$ , o catalisador precisa de sítios básicos fortes e sítios ácidos de Lewis fracos. A molécula de etanol adsorve-se no par ácido-base e ocorre a ruptura da ligação O-H pelo sítio básico forte, formando um intermediário etóxido. Então, ocorre a ruptura da ligação  $C^{\beta}-H^{\beta}$  formando um intermediário carbânion e por fim, a formação de eteno liberando uma molécula de água. Para o mecanismo de eliminação  $E_2$ , os catalisadores devem ter sítios ácidos e básicos de força balanceada. O sítio ácido é responsável pela abstração de OH e o sítio básico pela abstração de H, liberando água e formando eteno, sem a formação de intermediários iônicos.

Já a formação de éter envolve duas moléculas de álcool adjacentes. Uma molécula adsorve-se em sítio ácido de Lewis pelo oxigênio do grupo OH, tornando o átomo  $C^{\alpha}$  positivo, enquanto a outra molécula adsorve-se em sítio básico pelo hidrogênio do grupo OH, tornando-se nucleofílica, levando, então, a um deslocamento nucleofílico do átomo  $C^{\alpha}$  da primeira molécula para formar o éter etílico (DI COSIMO *et al.*, 1998).

Outros produtos também foram identificados por alguns autores utilizando catalisadores ácidos em condições de temperatura mais elevada. INABA *et al.* (2006, 2011) identificaram compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno) e propeno utilizando zeólitas HZSM-5. Os aromáticos e olefinas são formados a partir de reações sucessivas de craqueamento, oligomerização, aromatização e transferência de

hidrogênio a partir do eteno, obtido pela desidratação do etanol. Em temperaturas acima de 400 °C notou-se queda na seletividade para eteno, enquanto passaram a ser identificados esses compostos de maior cadeia.

O acetaldeído é muito aplicado como intermediário para obtenção de outros produtos, como butanol, butadieno e acetato de etila. Esse produto é obtido pela reação de desidrogenação do etanol sobre óxidos metálicos suportados, que devem ter características básicas e estrutura cristalina (IDRISS, 2004; SATO *et al.*, 2012; KOZLOWSKI e DAVIS, 2013; MAMONTOV *et al.*, 2016). Segundo IDRISS (2004), catalisadores com superfícies policristalinas têm cátions metálicos coordenadamente insaturados, capazes de se reduzir e reoxidar sem desativarem, por isso se aplicam a reações de desidrogenação.

A conversão de etanol em ácido acético ocorre em presença de O<sub>2</sub>, passando pelo acetaldeído como intermediário, utilizando óxidos metálicos heterogêneos como catalisadores. A aplicação do ácido acético mais interessante é como intermediário para obtenção do monômero acetato de vinila, utilizado pela indústria de polímeros para produção do PVA. JØRGENSEN *et al.* (2007) utilizaram catalisadores de ouro suportados em MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub> para a reação em fase líquida, em que o efeito do solvente mostrou-se muito relevante, uma vez que a presença de água favorece a obtenção do ácido em condições moderadas de temperatura e pressão.

A acetona é muito utilizada como solvente e também é aplicada na síntese de medicamentos e polímeros. É produzida majoritariamente pelo processo de obtenção do cumeno, que utiliza propeno e benzeno de fontes fósseis e obtém fenol como co-produto, o que torna a utilização do etanol como matéria-prima mais interessante (RODRIGUES *et al.*, 2017). O mecanismo de obtenção de acetona a partir de etanol ainda não é bem definido, com divergências entre os autores. RODRIGUES *et al.* (2013) estudaram a reação em presença de H<sub>2</sub>O a 400 °C utilizando uma mistura de ZrO<sub>2</sub> com Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Propuseram um mecanismo que se inicia com a formação de espécies etóxido na superfície dos óxidos pela adsorção do etanol, seguida da desidrogenação obtendo acetaldeído, que se oxida com oxigênio da ZrO<sub>2</sub> obtendo acetato. As espécies acetato reagem então, formando acetona, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A água presente no meio reacional, dissocia-se formando espécies O e OH, que migram para reoxidar a ZrO<sub>2</sub>.

O acetato de etila é um composto muito aplicado como solvente para tintas, adesivos e revestimento. Além disso, tem potencial para ser usado como aditivo para

diesel, a fim de reduzir a emissão de gases desse combustível. O acetato de etila pode ser obtido a partir do etanol sobre catalisadores óxidos metálicos, seguindo duas rotas: uma oxidativa, em presença de oxigênio e outra desidrogenativa. O primeiro mecanismo é baseado na oxidação do etanol a ácido acético sobre catalisadores ácidos, seguida da reação de esterificação com etanol. Já o segundo inicia-se pela desidrogenação do etanol a acetaldeído, que reage com etanol formando um hemiacetal, seguido de outra desidrogenação formando o acetato de etila. Esse mecanismo ocorre sobre catalisadores com sítios básicos fortes (RIITONEN *et al.*, 2013).

O 1,3-butadieno tem diversas aplicações na indústria de polímeros, como monômero para produção de polibutadieno, estireno-butadieno, usado principalmente para produção de borracha sintética. Atualmente, 95% de sua produção vêm do craqueamento térmico da nafta de petróleo, na realidade como um produto secundário da produção de etileno. A conversão de etanol em butadieno requer catalisadores com sítios ácidos e básicos e segue as etapas: (i) desidrogenação do etanol, (ii) condensação do acetaldeído formando 3-hidroxi-butanol, (iii) desidratação formando crotonaldeído, (iv) redução com etanol formando álcool crofílico e por fim, (v) desidratação formando o 1,3-butadieno (SUSHKEVICH *et al.*, 2015).

Por sua vez, o butanol tem diversas aplicações, por exemplo, na produção de tintas, aromatizantes, plastificantes, entre outros. A conversão de etanol em butanol destaca-se porque esse possui diversas vantagens em relação ao etanol no uso como combustível. Segundo a Tabela 3.1, o butanol tem maior poder energético (29,2MJ/L) que o etanol (19,6 MJ/L), que se assemelha ao da gasolina (32MJ/L), tem maior razão ar/combustível, e, devido à baixíssima solubilidade em água, tem menor propensão a absorver água, além de ser menos corrosivo. Além disso, pode ser transportado através das tubulações existentes para gasolina e não precisa de grandes modificações nos carros, devido às propriedades semelhantes (RIITONEN, 2012).

**Tabela 2.1**-Propriedades físico-químicas da gasolina, butanol e etanol (Fonte: GAUTAN E MARTIN, 2000).

<b>Combustível</b>	<b>Densidade de Energia MJ/L</b>	<b>Razão Ar/Combustível</b>	<b>Solubilidade em água (%)</b>
Gasolina	32	14,6	-
n-butanol	29,2	11,12	7
etanol	19,6	8,94	100

Dessa forma, há uma gama de produtos que podem ser obtidos a partir do etanol, mostrando seu enorme potencial como plataforma química. A Figura 2.2 apresenta um resumo das rotas de obtenção de outros produtos a partir do etanol. Este trabalho dará enfoque aos produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol (butanol, butadieno, acetato de etila), processos que precisam de melhorias para ser implementados na indústria, tendo em vista que a desidratação obtendo eteno é um processo já estabelecido.

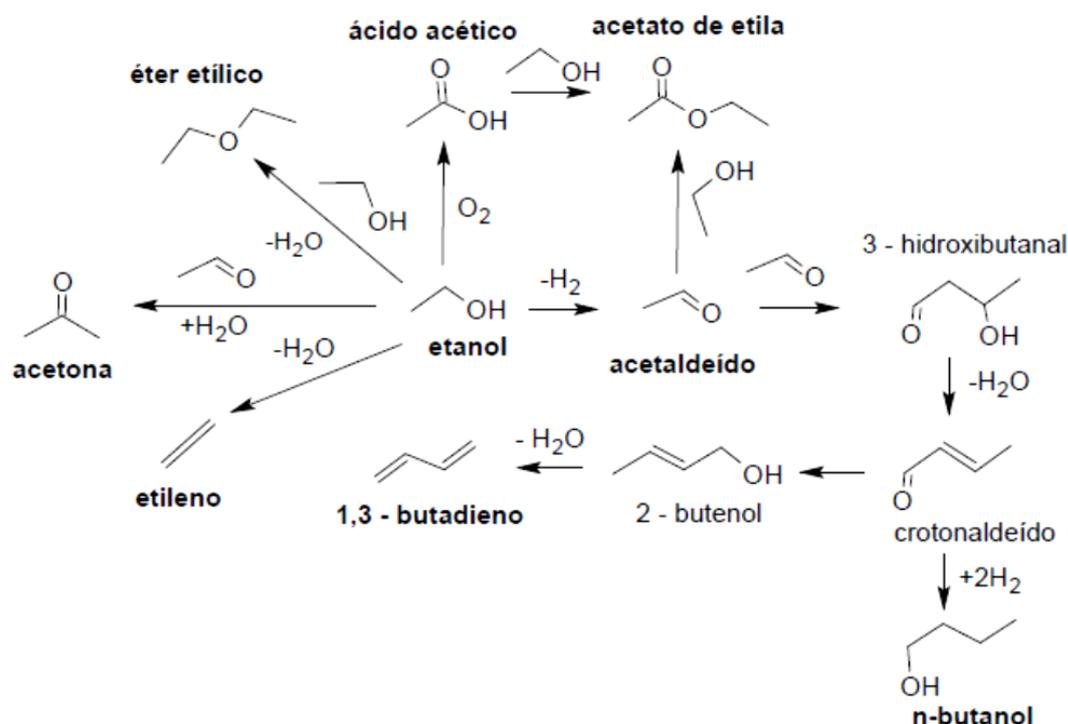


Figura 2.2-Esquema geral da conversão de etanol.

### 2.2.2. Produtos obtidos a partir da desidrogenação do etanol

A desidrogenação do etanol leva a formação de acetaldeído, considerado um produto primário, porque é formado em baixos tempos de contato (DA ROS *et al.*, 2017). A partir do acetaldeído, podem ser obtidos produtos de maior valor agregado, como butanol, butadieno e acetato de etila, otimizando as condições reacionais e propriedades dos catalisadores. Sendo assim, primeiramente é importante que os catalisadores tenham características que facilitem a desidrogenação do etanol, ou seja, a

habilidade de abstrair o hidrogênio tipicamente realizada por alguns metais de transição (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013).

Sabe-se que o hidrogênio adsorve-se facilmente na forma dissociada em superfícies metálicas, com baixa energia de ativação ou até mesmo sem barreira energética. Contudo, poucos elementos mantêm-se na forma metálica nas condições reacionais. Além disso, somente parte dos metais de transição podem ser reduzidos em condições práticas, os metais do grupo 8 ao 11 da tabela periódica são, portanto, os aplicados em reações de desidrogenação, como Fe, Ni, Pt, Cu, Ag, Ru, entre outros, em sua maioria em catalisadores suportados. A reação de desidrogenação é endotérmica e ocorre em baixas pressões e temperaturas relativamente elevadas (BUSCA, 2014).

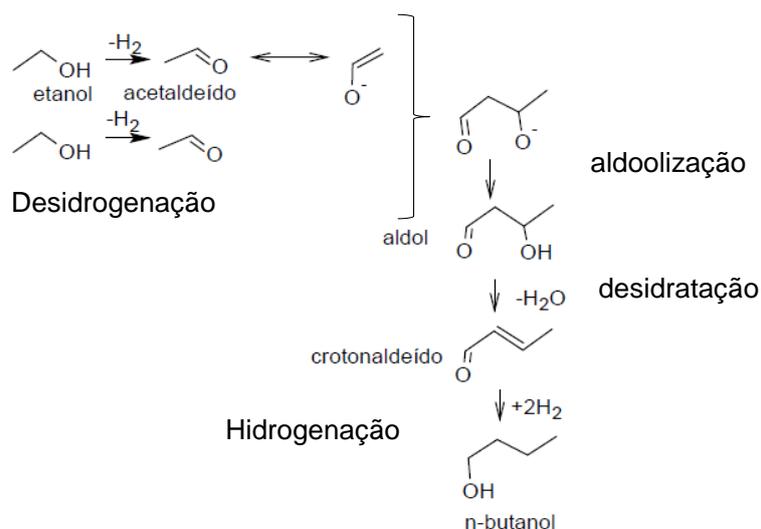
MAMONTOV *et al.* (2016) avaliaram o desempenho dos catalisadores Ag/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, considerando a conversão de etanol e a seletividade para acetaldeído. Realizando testes catalíticos com 500 mg de catalisador e vazão de 60 mL/min de corrente de entrada com 2% de etanol, obteve-se uma conversão de 17% para o catalisador CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> em 360 °C, enquanto que os catalisadores com prata atingiram 100% (nas mesmas condições de massa e vazão), sendo o catalisador Ag/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> o de maior atividade e seletividade para acetaldeído. A análise de microscopia de transmissão eletrônica mostrou a proximidade entre as partículas de Prata e Céria, enquanto que a redução à temperatura programada mostrou um aumento de espécies Ag<sup>+</sup>. Dessa forma, os autores concluíram que a interação Ag-CeO<sub>2</sub> promoveu o aumento da atividade, uma vez que a Ag enfraquece a ligação Ce-O, e que o aumento de sítios ácidos Ag<sup>+</sup> e básicos da CeO<sub>2</sub> proporcionam um par ácido-base para a adsorção da molécula de etanol e o aumento da basicidade do catalisador.

- **Butanol**

A conversão catalítica de etanol em butanol vem gerando interesse no meio acadêmico e ainda demanda estudos. Precisa-se aperfeiçoar os catalisadores e otimizar as condições de reação, como temperatura e tempo de contato, para que o processo se torne mais eficiente e seja economicamente viável de ser implementado na indústria e/ou acoplado à produção de etanol nas biorrefinarias.

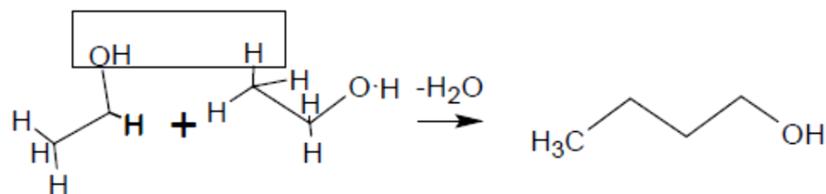
Uma questão que ainda não está bem definida e tem discordâncias na literatura é a rota reacional de obtenção de butanol a partir do etanol. Alguns autores consideram a rota reacional conhecida como reação de Guerbet, ilustrada na Figura 2.3. A reação inicia-se com a desidrogenação do etanol formando acetaldeído, seguida pela

condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído formando o intermediário aldol (3-hidroxi-butanal). Posteriormente, ocorre a desidratação do aldol formando crotonaldeído, e por fim, sua hidrogenação formando o 1-butanol. Este mecanismo pressupõe a presença de sítios ácidos e básicos no catalisador (KOZLOWSKI E DAVIS, 2013; DI COSIMO *et al.*, 1998; MARCU *et al.*, 2009; CARVALHO *et al.*, 2013; TESQUET *et al.*, 2016).



**Figura 2.3-** Esquema da Reação de Guerbet (Adaptado de TESQUET *et al.*, 2016).

O outro mecanismo, proposto por alguns autores, é a dimerização direta de duas moléculas de etanol, que ocorre sobre os sítios básicos fortes (YANG e MENG, 1993; NDOU *et al.*, 2003; SCALBERT *et al.*, 2014). O mecanismo consiste na abstração de um hidrogênio de  $\beta$ -C da molécula de etanol e está ilustrado na Figura 2.4. Esse mecanismo foi proposto após se verificar que a adição de intermediários da reação de Guerbet (acetaldeído, butiraldeído, crotonaldeído) não aumentou a taxa de formação de butanol, em estudo utilizando zeólitas básicas, no qual a zeólita Rb-LiX obteve a maior atividade e seletividade (~40%) para butanol (YANG E MENG, 1993). Todavia, a rota reacional de Guerbet é mais reportada na literatura, sendo a considerada pela maioria dos autores.

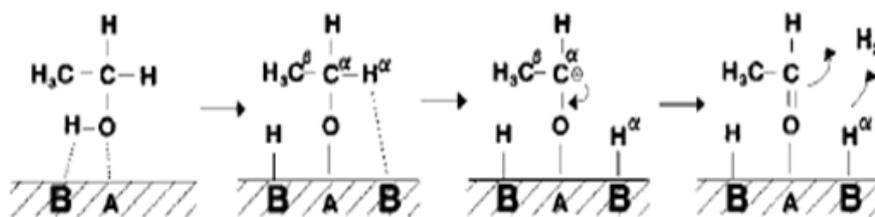


**Figura 2.4-**Dimerização de duas moléculas de etanol (NDOU *et al.*, 2003).

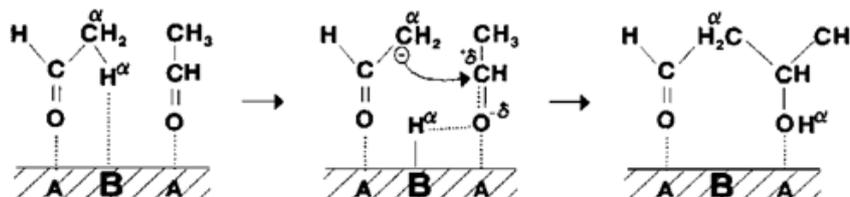
Os catalisadores heterogêneos mais aplicados na síntese de butanol são óxidos mistos de magnésio e alumínio, obtidos pela decomposição térmica de precursores hidrotalcitas (DI COSIMO *et al.*, 1998; CARVALHO *et al.*, 2012; MARCU *et al.*, 2009).

DI COSIMO *et al.* (1998) prepararam óxidos  $Mg_{(1-x)}Al_xO$  em diferentes razões molares de Mg/Al a fim de avaliar o efeito da composição sobre a estrutura, propriedades superficiais e catalíticas para a conversão de etanol. A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX), a composição química na superfície por espectroscopia eletrônica de raios X (XPS) e a densidade e força de sítios básicos por dessorção a temperatura programada (TPD) de  $CO_2$ . A partir dessas análises, notou-se que ao adicionar  $x < 0,2$  de Al há a diminuição de sítios básicos comparados ao MgO, pois acontece o recobrimento de pares Mg-O (sítios básicos de força média) e de ânions  $O^{2-}$  (sítios básicos fortes). Ao adicionar quantidades maiores de Al ( $0,2 < x < 0,5$ ), íons  $Al^{+3}$  causam defeitos na superfície que recuperam parcialmente a densidade de sítios básicos. Para  $x > 0,5$ , ocorre a formação de espinélios  $MgAl_2O_4$ , diminuindo a basicidade.

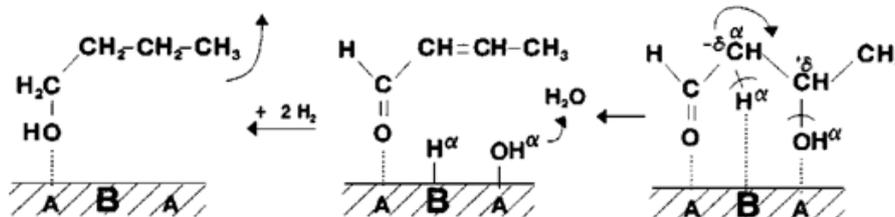
A composição dos óxidos, e, por consequência as propriedades ácido-base, também influenciaram a distribuição de produtos. Os autores constataram que a amostra com razão molar Mg/Al = 0,5 teve a maior densidade de sítios básicos, e, obteve assim, a maior taxa de formação de butanol. Com base nesse estudo, os autores propuseram um mecanismo de formação de acetaldeído e condensação aldólica de acetaldeído a butanol. O esquema é apresentado na Figura 2.5.



### Formação de Acetaldeído



### Condensação Aldólica



### Legenda:

**A:** Sítios ácidos de Lewis

**B:** Sítios básicos de Bronsted

**Figura 2.5-**Mecanismo de reação para obtenção de butanol (Adaptado de DI COSIMO *et al.*, 1998).

O mecanismo proposto por DI COSIMO e colaboradores (1998) inicia-se com a adsorção do etanol em um par ácido-base, que quebra a ligação O-H formando o intermediário etóxido. Em seguida, o  $H^\alpha$  é abstraído por outro sítio básico forte, formando o acetaldeído. A desidrogenação é a etapa limitante. Então, ocorre a abstração de outro  $H^\alpha$  de molécula de acetaldeído adsorvida formando o intermediário carbânion. Duas moléculas adjacentes reagem formando um intermediário aldol, seguida da desidratação formando o crotonaldeído, e, por fim, a hidrogenação formando o butanol. Portanto, a formação de butanol requer pares de sítios ácido-base fortes e alta densidade de sítios básicos.

MARCU *et al.* (2009) sintetizaram óxidos mistos de Cu-Mg-Al-O em diferentes composições e avaliaram o desempenho catalítico para a conversão de etanol. Através da análise de dessorção a temperatura programada (TPD), observou-se que a adição de cobre em concentrações molares de 1 a 5% aumentou a quantidade de sítios básicos, por consequência aumentando a seletividade para o butanol. Ao aumentar a concentração de

cobre para mais de 10% houve perda de sítios básicos fortes e queda na seletividade. O catalisador  $\text{Cu}_5\text{MgAl}_5\text{O}$  atingiu 80% de seletividade para butanol em 260 °C de temperatura de reação.

TESQUET *et al.* (2016) sintetizaram peroviskitas do tipo  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_{3\delta}$  (onde x: 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 e 1), avaliaram suas propriedades ácido-base por meio do teste de reatividade com 2-propanol e o desempenho catalítico na conversão de etanol. O catalisador  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  apresentou a maior concentração de  $\text{La}_2\text{O}_3$  na superfície, o que lhe conferiu maior quantidade de sítios básicos, de modo que teve aumento de conversão e seletividade para 1-butanol e 2-pentanona, produtos da condensação aldol. Os catalisadores apresentaram atividade acima de 300 °C, mas acima de 400 °C houve desativação, a qual foi atribuída à deposição de carbono sobre a superfície.

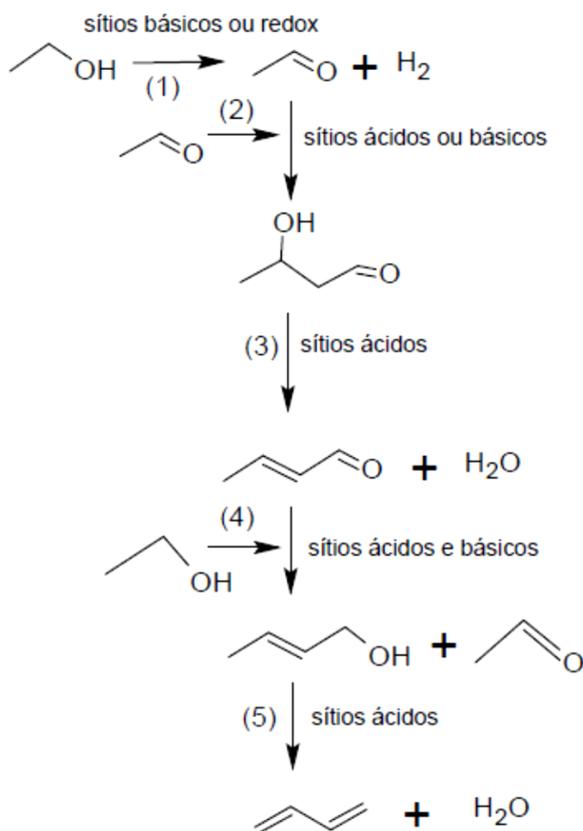
Frente ao que foi exposto é possível destacar duas características importantes que os catalisadores devem apresentar para ter um bom desempenho para a reação de acoplamento de etanol em alcoóis de maior cadeia (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013). A primeira está relacionada com a acidez e basicidade do catalisador, que devem coexistir; e a outra, é a habilidade de desidrogenação do álcool realizada tipicamente por alguns metais de transição, como cobre, platina e níquel.

- **Butadieno**

A conversão de etanol em butadieno foi implementada, pela primeira vez, por LEBEDEV (1933), porém, não é aplicada na indústria há mais de 50 anos. O butadieno é produzido majoritariamente como produto secundário da produção de etileno a partir da nafta petroquímica, processo mais rentável que a obtenção a partir do etanol. O interesse na produção de butadieno a partir de etanol aumentou recentemente porque o etileno passou a ser produzido a partir do gás de xisto, que não obtém uma quantidade interessante de butadieno (BRUIJNINCX, 2013).

O mecanismo de obtenção de 1,3-butadieno a partir de etanol ainda gera debate, mas há uma concordância na literatura de que segue as seguintes etapas: desidrogenação do etanol sobre sítios básicos ou redox (1), condensação aldol do acetaldeído sobre sítios ácidos ou básicos (2), desidratação do 3-hidroxi-butanal sobre os sítios ácidos (3), redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) do crotonaldeído pela migração de  $\text{H}_2$  do etanol sobre os sítios ácidos e básicos (4) e desidratação do álcool crotilico sobre os

sítios ácidos (5) (MAKSHINA *et al.*, 2012). O esquema reacional encontra-se ilustrado na Figura 2.6.



**Figura 2.6**-Esquema reacional de obtenção de butadieno segundo MAKSHINA *et al.* (2012).

Devido a todas essas etapas reacionais apresentadas na Figura 2.6, os catalisadores para conversão de etanol em butadieno devem ser multifuncionais, com distribuição de sítios ácidos, básicos e redox. Os catalisadores mais estudados são baseados em sistemas  $\text{MgO-SiO}_2$ , visto que os pares  $\text{Mg-O}$  atuam como ácidos de Lewis/base de Brönsted e o grupo silanol como ácido de Brönsted (MAKSHINA *et al.*, 2014). Entretanto, a presença de sítios ácidos leva a reações indesejáveis de desidratação do etanol, formando eteno e éter etílico. Ajustes nos catalisadores, visando evitar essas reações paralelas, vêm sendo estudados, a adição de óxidos metálicos de Ag, Cu, Zr, Zn mostrou-se positiva para a seletividade a butadieno, sobretudo um efeito sinérgico entre  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZrO}_2$  foi observado. O  $\text{ZnO}$  ajuda na desidrogenação do etanol, enquanto a  $\text{ZrO}_2$  na condensação aldolítica e redução do crotonaldeído. Por outro lado, a modificação dos catalisadores com metais alcalinos pode balancear a acidez e minimizar a formação de produtos indesejáveis (DA ROS *et al.*, 2016).

DA ROS *et al.* (2016) sintetizaram óxidos de magnésio e sílica em diferentes razões Mg/Si, usados como suporte para ZnO e ZrO<sub>2</sub>, para serem avaliados na conversão de etanol em butadieno. A maior seletividade para butadieno foi obtida para o catalisador dopado com ZnO e ZrO<sub>2</sub> na razão Mg/Si igual a 1. Os catalisadores foram modificados pela adição de metais alcalinos (Na, Li e K), para balancear sua acidez, a fim de suprimir os produtos de desidratação. A adição dos metais alcalinos reduziu a seletividade para eteno e dietil-éter, enquanto aumentou a seletividade para butadieno e acetaldeído, que foi atribuído à redução no número e na força de sítios ácidos verificada por TPD de NH<sub>3</sub>. A conversão, por sua vez, diminuiu ocasionando uma redução no rendimento e na produtividade de butadieno. O melhor resultado foi obtido para 1,2-K/ZrZn/MgO-SiO<sub>2</sub>, o qual obteve 72% de seletividade combinada de butadieno e acetaldeído, na reação em 375 °C.

Por outro lado, o efeito da temperatura e do tempo de contato foi pouco investigado na literatura. Alguns estudos mostram que a velocidade espacial influencia na seletividade, de modo que quando reduzida, aumenta a seletividade do butadieno (LARINA *et al.*, 2015; DA ROS *et al.*, 2017). Já o efeito da temperatura variou nos diferentes estudos, de modo que foram empregadas diferentes faixas de temperatura para cada sistema catalítico estudado.

LARINA *et al.* (2015) estudaram o efeito da adição de ZnO em catalisadores ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> na conversão de etanol em butadieno, em diferentes razões Mg/Si, variando a temperatura entre 350-425 °C e a velocidade espacial entre 0,45-1,0 h<sup>-1</sup>. A dopagem com ZnO aumentou a atividade e a seletividade para butadieno, possivelmente por facilitar a etapa de desidrogenação de etanol. Concluiu-se que as etapas seguintes ocorreram em sítios formados na zona de contato entre MgO e SiO<sub>2</sub>, uma vez que ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> (1:1) obteve a maior seletividade e rendimento para butadieno. O aumento do tempo de contato aumentou a seletividade para butadieno e diminuiu para acetaldeído. Foram identificados traços de 3-hidroxi-butanal, crotonaldeído e álcool crofílico, de modo que a condensação aldólica foi considerada a etapa limitante da reação. Além disso, a análise de adsorção de piridina acompanhada por absorção no infravermelho mostrou que sítios ácidos de Lewis estão envolvidos nessa etapa.

DA ROS *et al.* (2017) investigaram o efeito da temperatura e da velocidade espacial aplicando um planejamento experimental fatorial em dois níveis, utilizando o

sistema catalítico  $K_2O:ZrO_2:ZnO/MgO-SiO_2$ . A velocidade espacial foi variada entre 0,3-2,5  $h^{-1}$  e a temperatura entre 300-400 °C, obtendo como principais produtos 1,3-butadieno, acetaldeído, eteno, dietil-éter e buteno. Assim, a conversão de etanol, seletividade a produtos, rendimento e produtividade de butadieno foram correlacionadas às variáveis. A seletividade para eteno aumentou linearmente com a temperatura, enquanto para dietil-éter diminuiu, sendo a temperatura a variável mais significativa para esses produtos. A seletividade para acetaldeído aumentou linearmente com aumento da velocidade espacial e diminuiu com efeito de interação entre temperatura e velocidade espacial. O butadieno apresentou comportamento oposto ao do acetaldeído, sugerindo que a condensação do acetaldeído possa ser a etapa lenta do processo.

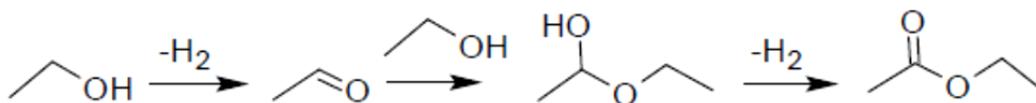
- **Acetato de Etila**

O acetato de etila é muito aplicado como solvente para tintas, revestimentos e adesivos, mas também como solvente em processos químicos, substituindo compostos aromáticos, prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. É produzido industrialmente pela reação de esterificação do etanol com ácido acético ou pela reação deste com etileno, além de ser produzido a partir do acetaldeído. Um processo que use apenas etanol como matéria prima é mais interessante, porque reduz o custo com reagentes e evita o uso de substâncias corrosivas e tóxicas (GASPAR *et al.*, 2009).

Como previamente citado, o acetato de etila pode ser obtido a partir do etanol por duas rotas, uma desidrogenativa e outra oxidativa. A rota desidrogenativa já foi aplicada na indústria utilizando catalisadores  $Cu/Cr_2O_3$  e estudada por alguns autores (COLEY *et al.*, 2005; INUI *et al.*, 2004). Um problema nesse processo é a obtenção de butanona como coproduto, o que aumenta o custo de purificação do produto. Já a rota oxidativa precisa ser realizada com etanol diluído em grandes quantidades de ar devido à natureza explosiva da mistura e obtém grandes quantidades de ácido acético e  $CO_2$  (GASPAR *et al.*, 2009).

A rota desidrogenativa para síntese de acetato de etila inicia-se com a desidrogenação do etanol formando acetaldeído, que reage com etanol ou espécies etóxido. A parte carboxílica do éster é oriunda do acetaldeído, enquanto que o etóxido do etanol. O acetaldeído é adsorvido em sítios ácidos enquanto o H do grupo OH do etanol é abstraído por um sítio básico, gerando um alcoóxido. Em seguida ocorre o ataque nucleofílico do alcoóxido no acetaldeído, gerando uma espécie hemiacetal, que é

desidrogenada formando o acetato de etila (Figura 2.7). Esse mecanismo pressupõe a presença de sítios ácidos e básicos (INUI *et al.*, 2004).



**Figura 2.7-** Esquema reacional para síntese de acetato de etila (INUI *et al.*, 2004).

GASPAR *et al.* (2009) sintetizaram catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub> e obtiveram resultados promissores para obtenção de acetato de etila em meio oxidativo. Foi observado que a seletividade para acetaldeído diminuiu, enquanto a seletividade para acetato de etila aumentou com o aumento da temperatura, sendo obtido em torno de 60% do éster em 150 °C e 48 h<sup>-1</sup>. Isso sugere que o éster é formado a partir do aldeído, ou pela condensação de duas moléculas de acetaldeído, ou pela reação do etanol com acetaldeído. Para investigar qual rota ocorre nessas condições reacionais, foi realizado um teste com apenas acetaldeído como reagente, em que não foi obtido o acetato de etila. Os autores sugeriram, então, as seguintes etapas reacionais: oxidação do etanol a acetaldeído pelo O da estrutura PdO, reação deste acetaldeído com etanol, seguida da desidrogenação formando o acetato de etila, e a reoxidação do PdO pelo oxigênio da carga reacional. Ácido acético e CO<sub>2</sub> também foram obtidos, pela oxidação do acetaldeído.

GASPAR *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição dos três tipos de ZrO<sub>2</sub> (m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub>, a-ZrO<sub>2</sub>) por misturas físicas com os catalisadores PdO/m-ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para a síntese de acetato de etila pelas rotas oxidativa e desidrogenativa, respectivamente. A adição de ZrO<sub>2</sub> aumentou a seletividade para acetato de etila em ambas condições reacionais. Uma vez que a ZrO<sub>2</sub> não tem propriedades para desidrogenação, propõe-se que o acetaldeído migre para a superfície da ZrO<sub>2</sub> (fenômeno *spillover*) onde ocorre a condensação. A m-ZrO<sub>2</sub>, que obteve maior seletividade para acetato de etila, apresentou maior densidade de sítios básicos segundo o TPD de CO<sub>2</sub> e menor densidade de sítios ácidos de Lewis segundo adsorção de piridina, indicando que os sítios básicos têm papel importante na síntese do acetato de etila.

ZONETTI *et al.* (2011) estudaram a rota desidrogenativa de síntese de acetato de etila e o efeito do suporte utilizando misturas físicas de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) com

ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>. A seletividade foi comparada em isoconversão (30%), em que a mistura com SiO<sub>2</sub> apresentou maior seletividade para acetaldeído e a ZrO<sub>2</sub> para o acetato de etila. Quando o CZA é empregado sem a presença dos óxidos, obteve-se quase 100% de acetaldeído, o que sugere que a condensação do acetaldeído ocorre na superfície dos óxidos. Análise de dessorção a temperatura programada de acetaldeído indicou que o acetaldeído adsorvido no CZA migra para ZrO<sub>2</sub> para então se dessorver, visto que o perfil de dessorção da mistura CZA + ZrO<sub>2</sub> foi semelhante ao da ZrO<sub>2</sub>, embora com quantidade adsorvida muito maior. Além disso, a análise de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> mostrou que a seletividade para acetato de etila aumentou ao aumentar a densidade de sítios básicos, relevantes para a síntese.

### 2.3. Óxido de Zircônio: Propriedades e Aplicações em Catálise Heterogênea

O óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) é um catalisador atrativo devido a sua estabilidade em temperaturas elevadas, além de outras propriedades químicas e mecânicas, como resistência mecânica, dureza, resistência à corrosão química, que faz com que seja aplicado como suporte em várias reações (JATIA, 1994; BALDUCCI *et al.*, 1995; SATO *et al.*, 2012; FREITAS *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2016).

A ZrO<sub>2</sub> pode existir em pressão atmosférica nas fases cristalinas monoclínica, tetragonal e cúbica. A zircônia monoclínica é a fase termodinamicamente estável em temperatura ambiente, até 1170 °C. Em temperaturas entre 1170 °C e 2370 °C, a fase estável é a tetragonal e acima de 2370 °C, a fase cúbica. Entretanto, as fases tetragonal e cúbica podem existir em temperatura ambiente em sua forma metaestável, estabilizadas por dopantes (BUSCA, 2014). A fase tetragonal pode ser obtida com condições adequadas de síntese, em baixas temperaturas. Em geral, a ZrO<sub>2</sub> é sintetizada em baixas temperaturas como a fase monoclínica ou uma mistura da fase monoclínica e tetragonal (HONG, 2017).

A ZrO<sub>2</sub> é um óxido altamente iônico, com grande tamanho do cátion Zr<sup>+4</sup>. É um catalisador ácido-base bifuncional, caracterizado por ter média acidez de Lewis, muito baixa acidez de Brønsted e significativa basicidade. A basicidade da zircônia é evidenciada pela presença de CO<sub>2</sub> fortemente adsorvido na forma de carbonatos em sua superfície (BUSCA, 2014). TAMURA *et al.* (2012) identificaram apenas sítios ácidos de Lewis por espectroscopia de infravermelho de piridina adsorvida em ZrO<sub>2</sub> sintetizada por hidrólise de oxinitrato de zircônio. RODRIGUES *et al.* (2013) estudaram a acidez e

basicidade de uma zircônia monoclinica comercial, em que identificaram sítios básicos fracos, de força média e fortes por dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> e sítios ácidos de Lewis por adsorção de piridina, sendo que a ZrO<sub>2</sub> apresentou maior densidade de sítios básicos do que em sítios ácidos.

Sendo assim, uma vez que a ZrO<sub>2</sub> tem sítios ácidos e básicos, além de boa estabilidade térmica, tem sido empregada como catalisador em diversas reações, como reforma a vapor, reforma de metano, hidrodessulfurização, oxidação parcial, esterificação, desidratação de alcoóis C3 e C4, quetonização de ácidos carboxílicos, entre outras (HONG, 2017). Além disso, vem sendo bastante estudada em reações de conversão de etanol (SATO *et al.* 2012; FREITAS *et al.*, 2014; SUSHKEVICH *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2017; GASPAR *et al.*, 2010).

SATO *et al.* (2012) investigaram a influência dos sítios ativos de catalisadores de cobre suportados na conversão de etanol. Amostras de 100 mg dos catalisadores Cu/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub> (10% em massa de cobre) foram testadas em vazão de 2,4 mL/min de etanol/He, com pressão parcial de 37 KPa de etanol. O catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> foi o que apresentou maior seletividade para acetato de etila (73% em 200°C). A espectroscopia de absorção de raios X (XANES) mostrou que predominaram espécies Cu<sup>0</sup> no catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub>. As bandas de adsorção de CO por DRIFTS indicaram alta densidade de sítios de Cu e a presença de sítios básicos e pares ácido-base. Concluiu-se que a alta densidade eletrônica da interface Cu<sup>0</sup>/Zr<sub>2</sub>O propiciou a alta seletividade.

FREITAS *et al.* (2014) avaliaram o desempenho catalítico de catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> (concentrações mássicas de 5-30%) para a conversão de etanol. Os catalisadores de cobre suportado em zircônia mostraram-se ativos para desidrogenação de etanol, tendo como principais produtos o acetaldeído e o acetato de etila. O aumento da concentração de cobre ocasionou a diminuição da dispersão metálica, devido à aglomeração das partículas de cobre, facilitando a redução do cobre (Cu<sup>0</sup>) e influenciando na distribuição de produtos. O catalisador 5% Cu/ZrO<sub>2</sub> levou a maior quantidade de acetaldeído, porque predominam espécies Cu<sup>+</sup>, e a maior seletividade para os produtos da condensação aldólica, devido à presença de sítios Zr<sup>+4</sup> ácidos de Lewis. A maior seletividade para o acetato de etila, verificada para o catalisador de Cu>10%, é devido à mobilidade de oxigênio da ZrO<sub>2</sub> para o Cu e o aumento da densidade de sítios básicos (O<sup>-2</sup>).

SUSHKEVICH *et al.* (2014) testaram catalisadores multifuncionais do tipo (M/MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, M = Ag, Cu, Ni; MO<sub>x</sub>: MgO, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na reação de conversão de etanol a fim de avaliar a seletividade para butadieno. Em condições de reação 320 °C e velocidade espacial 0,3 h<sup>-1</sup>, os catalisadores Ag/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> obtiveram em torno de 74% de seletividade para butadieno. Os metais Ag e Cu mostraram-se ativos, seletivos e estáveis para desidrogenação do etanol, enquanto o óxido metálico ZrO<sub>2</sub> para a condensação do acetaldeído e a redução do crotonaldeído.

#### **2.4. Óxido de Nióbio: Propriedades e Aplicações em Catálise Heterogênea**

O nióbio é um metal branco, brilhante, de baixa dureza, dúctil, com elevado ponto de fusão (2468 °C), muito resistente à corrosão e a altas temperaturas, sendo extraído principalmente do mineral columbita. É muito utilizado para dar liga na fabricação de aços, para dar maior leveza e resistência à fraturas e torções, sem perder maleabilidade. O nióbio é atualmente empregado em automóveis, turbinas de avião, gasodutos, tomógrafos de ressonância magnética e nas indústrias aeroespacial, bélica e nuclear, entre outras aplicações. O nióbio é um metal de transição de número atômico 41, que exhibe vários estados de oxidação que variam de -1 a +5, sendo o último o mais estável (BRANCO, 2016; SOUSA, 2013).

O Brasil possui cerca de 98% das reservas de nióbio do mundo e é responsável por mais de 90% da produção mundial deste mineral, seguido por Canadá e Austrália. As reservas brasileiras são da ordem de 842,46 milhões de toneladas e encontram-se em Minas Gerais (75%), Amazonas (21%) e Goiás (3%). A produção brasileira é detida por duas empresas privadas, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM (que detém 80% da produção mundial) e a Mineração Catalão de Goiás que colocam o nióbio em terceiro lugar na pauta de exportação de mineral, atrás do ferro e do ouro. O Brasil produz o concentrado, a liga ferro-nióbio e produtos feitos com o metal, participando de todos os segmentos do mercado de nióbio (BRANCO, 2016).

O Brasil é autossuficiente na produção de nióbio, de modo que a produção de Minas Gerais supre o consumo interno e o restante é destinado à exportação. Cerca de 95% da produção é exportada, principalmente para países da União Européia, EUA, China e Japão (SOUSA, 2013). Por outro lado, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas que agreguem valor a esse elemento, buscando novas aplicações tecnológicas

aos compostos de nióbio, para que sejam comercializados como produtos com tecnologia agregada e não apenas como o minério ou ligas de Fe-Nb (LOPES, 2014).

Diante disso, uma aplicação do nióbio que vem gerando interesse é em catálise heterogênea, como suporte, fase ativa e como agente dopante de catalisadores. O nióbio possui cinco classes de compostos: nitretos, fosfatos, sulfetos, carbetos e óxidos, que já apresentaram propriedades catalíticas (SOUSA, 2013). Entretanto, será dado enfoque ao pentóxido de nióbio, que será utilizado nesse trabalho, de modo que suas propriedades estruturais e catalíticas serão abordadas nos próximos parágrafos.

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), ou nióbia, é um sólido branco, estável em ar, insolúvel em água e de difícil redução (NOWAK e ZIOLEK, 1999). É classificado como um semicondutor do tipo *n*, com *band gap* entre 3,1 – 4,0 eV (LOPES *et al.*, 2014). Sua estrutura é complexa e apresenta polimorfismo. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é geralmente formado por estruturas octaédricas de  $\text{NbO}_6$ , que têm diferentes distorções dependendo se estão conectadas por quinas ou bordas. Algumas vezes, podem apresentar estruturas  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

O pentóxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), ou ácido nióbico, é obtido quando complexos solúveis em água são hidrolisados ou quando uma solução de niobato é acidificada, e apresenta estrutura amorfa, com grupos  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  levemente distorcidos e pequena quantidade de sítios  $\text{NbO}_6$  altamente distorcidos. (NOWAK e ZIOLEK, 1999). JEHNG e WACHS (1990) mostraram por espectroscopia Raman que a interação da nióbia com suportes de superfícies básicas promove a formação de grupos  $\text{NbO}_6$  altamente distorcidos, enquanto a interação com superfícies ácidas promove a formação de grupos  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  levemente distorcidos. Os octaedros  $\text{NbO}_6$  altamente distorcidos possuem ligações Nb=O que são associadas a sítios ácidos de Lewis. Por outro lado, os octaedros  $\text{NbO}_6$  levemente distorcidas, assim como os grupos  $\text{NbO}_7$  e  $\text{NbO}_8$  possuem ligações Nb-O que são associadas a sítios ácidos de Brönsted.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tem elevada força ácida. Todavia, este perde força ácida quando submetido à temperatura acima de 800 K (527 °C). Os sítios ácidos de Lewis aumentam com tratamentos térmicos acima de 500 °C e então diminuem em temperaturas mais elevadas. Já os sítios ácidos de Brönsted são abundantes em 100 °C e decrescem em temperaturas mais elevadas (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Como foi percorrido nos últimos parágrafos, a nióbia tem tanto sítios ácidos de Lewis como de Brönsted (TAMURA *et al.*, 2012). Entretanto, quando a nióbia está

suportada em outro óxido, suas propriedades ácidas dependem do suporte. DATKA *et al.* (1992) estudaram a acidez da nióbia suportada em diferentes óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ), por adsorção de piridina seguida de espectroscopia na região do infravermelho. Acidez de Lewis foi detectada para todos os materiais, mas acidez de Brønsted foi detectada somente para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportada em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Entretanto, ONFROY *et al.* (2003) detectou acidez de Brønsted em  $\text{ZrO}_2$  como suporte ao aumentar a concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (não detectada no espectro da  $\text{ZrO}_2$ ), utilizando lutidina como molécula sonda, visto que esta molécula tem características mais básicas e é capaz de detectar sítios ácidos mais fracos.

As diferentes estruturas do pentóxido de nióbio podem ser divididas em formas de baixa e alta temperatura, sendo a última mais organizada. A temperatura de transição de uma fase para outra depende de fatores como material precursor, impurezas e programação de aquecimento, de modo que as faixas de temperatura das transições polimórficas são um indicativo e não absolutas. Entretanto, é geralmente observada na literatura a transição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo para as fases T (ortorrômbica) e TT (pseudo-hexagonal) em torno de 500 °C, para forma de média temperatura B ou M (monoclínica) em torno de 800 °C e forma de alta temperatura H (monoclínica) em torno de 1000 °C (KO e WEISSMAN, 1990).

Em atmosfera redutora de  $\text{H}_2$ , entre 800 °C e 1300 °C, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é reduzido a  $\text{NbO}_2$ , um sólido preto azulado diamagnético com estrutura de rutilo distorcida. Essa redução é reversível e a estrutura mantém-se somente quando a razão de oxigênio é mantida próxima de dois. Em temperaturas de redução mais altas (1300 – 1700 °C) obtém-se um sólido cinza, o  $\text{NbO}$ , com estrutura cúbica e condutividade metálica (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Além de ser aplicada como catalisador ácido, em reações de esterificação, condensação, entre outras, devido a suas características ácidas previamente citadas, a nióbia pode ser aplicada como promotor ou fase ativa, suporte ou material redox. Óxidos metálicos suportados geralmente possuem atividade catalítica diferente do que o catalisador mássico. Quando fase ativa, as propriedades catalíticas das espécies de nióbia superficiais dependem do óxido suporte, que determina se seus sítios são redox ou ácidos (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Quando empregada com suporte, a nióbia tem a propriedade de forte efeito de interação metal-suporte (*strong metal-support interaction* – SMSI), que é descrito como geométrico ou eletrônico. No primeiro caso, há recobrimento do metal por espécies reduzidas do suporte, enquanto que no segundo, há

transferência de elétrons do suporte para o metal. No caso da nióbia, o efeito SMSI também pode ocorrer quando é aplicada como promotor (COSTA, 2016).

Devido a sua propriedade redox, o óxido de nióbio é muito empregado como promotor em reações de oxidação, como em desidrogenação oxidativa de alcanos, acoplamento oxidativo de metano e oxidação de olefinas, aumentando a atividade catalítica (TANABE, 2003). NISHIMURA *et al.* (1986) mostraram que o catalisador Nb/SiO<sub>2</sub> tem alta atividade e seletividade para desidrogenação do etanol, formando acetaldeído. Já GUARIDO *et al.* (2009) obtiveram resultados interessantes com catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na reforma a vapor e oxidação parcial do etanol, mostrando por DRIFTS que o etanol adsorve na forma de etóxido e é oxidado a acetato em temperatura ambiente, mostrando potencial para desidrogenação oxidativa, possivelmente devido à propriedade redox da nióbia. Contudo, a aplicação de nióbia em reações de conversão de etanol é escassa na literatura, o que desperta o interesse de estudo nesse trabalho.

## 2.5. Considerações finais

Conforme foi apontado na primeira seção dessa revisão bibliográfica, o Brasil tem enorme potencial como produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar, sendo o segundo maior produtor do mundo. Além de ter área disponível para expandir a produção de etanol, tem capacidade para o desenvolvimento de tecnologia para produção de etanol de segunda geração, para que possa suprir a demanda desse composto.

Na segunda seção, foram abordados os vários produtos que podem ser obtidos a partir do etanol, exibindo o potencial do etanol como matéria-prima. Observa-se que as propriedades ácidas e básicas dos catalisadores abordados na literatura são de grande relevância, influenciando na distribuição de produtos. Sistemas catalíticos para síntese de acetato de etila, butanol e butadieno devem ser compostos de metais de transição, que favoreçam a desidrogenação do etanol, e óxidos com sítios ácidos e básicos, que promovam as etapas subsequentes. Portanto, o estudo da acidez e basicidade dos catalisadores serão fundamentais para esse trabalho.

Os trabalhos abordados nesta revisão bibliográfica mostraram resultados favoráveis para a aplicação de catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> e Ag/ZrO<sub>2</sub> em reações de conversão de etanol, o que justifica sua utilização no presente trabalho. Nota-se que o cobre, assim como a prata, facilitam a desidrogenação do etanol e que o suporte ZrO<sub>2</sub>

acrescenta sítios ácidos e básicos ao sistema catalítico, necessários para a obtenção de butanol e butadieno, como previamente citado. Alguns estudos indicaram, também, que a condensação do acetaldeído ocorre na superfície da  $ZrO_2$ . Outros trabalhos apontaram que a adição de cobre em baixas concentrações acrescenta sítios básicos aos catalisadores, que mostraram favorecer a formação de butanol e de acetato de etila.

Como previamente citado, o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo e detém 98% das reservas desse metal. Segundo o Serviço Geológico do Brasil, somente em Araxá (MG) há reservas para suprir o consumo por 200 anos. Contudo, 95 % do nióbio é exportado como o minério ou ligas de Fe-Nb, e não como produtos derivados de maior valor agregado. Sendo assim, a aplicação do óxido de nióbio em catálise heterogênea significa a valorização de uma matéria-prima nacional. Além disso, a nióbia pode ser aplicada como sítio de desidrogenação do etanol, devido a sua propriedade redox e pouco foi estudada para essa reação, justificando seu uso nesse trabalho.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Preparação dos Catalisadores

Nesta dissertação foram sintetizados três catalisadores para serem avaliados na reação de conversão de etanol. Esses materiais estão listados na Tabela 3.1. Óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) com estrutura monoclínica, cedido pela Saint Gobain-Norpro, foi o suporte utilizado para todos os catalisadores. O mesmo foi submetido ao seguinte tratamento térmico: calcinação em mufla com ar estático, a 500 °C por 12 horas, sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.

**Tabela 3.1-**Catalisadores sintetizados.

Catalisadores
$Nb_2O_5/ ZrO_2$
$Cu-Nb_2O_5/ ZrO_2$
$Ag-Nb_2O_5/ ZrO_2$

O método utilizado para a incorporação das fases de nióbia, cobre e prata foi a impregnação ao ponto úmido, no qual a quantidade desejada foi adicionada ao suporte em uma solução com volume correspondente ao volume dos poros do suporte.

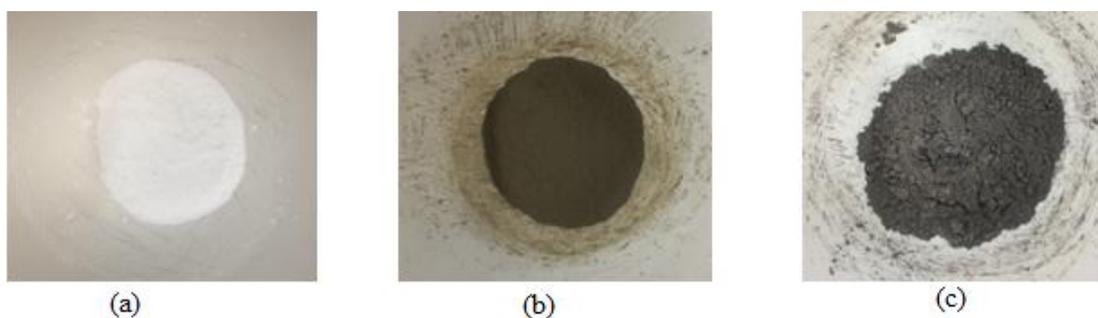
##### 3.1.1. Catalisador $Nb_2O_5/ZrO_2$

Para a impregnação da fase de nióbio utilizou-se o precursor oxalato de nióbio amoniacal  $((NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O)$  cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A zircônia previamente calcinada e o oxalato de nióbio amoniacal foram colocados na mufla a 100 °C por uma noite para eliminar umidade. Em seguida, para preparar 2 g de amostra, 255 mg de oxalato de nióbio foram diluídos em 4,3 mL de água deionizada (levando-se em conta a solubilidade do oxalato de nióbio de 60 g/L a 20 °C) para se obter um teor mássico final de 5% de  $Nb_2O_5$  sobre  $ZrO_2$ . A solução contendo o oxalato de nióbio foi impregnada ao suporte  $ZrO_2$  até o ponto úmido, e, então o material obtido foi seco em estufa por 1 hora a 130 °C. Esse procedimento foi repetido até se extinguir a solução contendo o oxalato de nióbio. Por

fim, a zircônia impregnada foi calcinada em mufla com ar estático a 550 °C por 6 horas, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min.

### 3.1.2. Catalisadores Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Os catalisadores Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> com teores mássicos de 5% de Cu e 5% de Ag, respectivamente, foram sintetizados por impregnações sucessivas utilizando como precursores o oxalato de nióbio amoniacal ((NH<sub>4</sub>)[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O, CBMM), acetato de cobre mono-hidratado ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>O, grau ACS, Quimibras Indústrias Químicas S/A), e nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>, grau ACS, Sigma-Aldrich), respectivamente. Primeiro, obteve-se o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> seguindo a metodologia descrita anteriormente, mas visando a obter a proporção de 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para 90% de ZrO<sub>2</sub>. Então, foram preparadas soluções aquosas de acetato de cobre mono-hidratado e nitrato de prata em volume mínimo de água deionizada levando-se em conta a solubilidade (78 g/L e 2560 g/L a 25 °C, respectivamente, para acetato de cobre e nitrato de prata). Para preparar 2 g de Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, 324 mg de acetato de cobre mono-hidratado foram diluídos em 4,5 mL de água deionizada, para se obter teor mássico final de 5% de Cu. Para preparar 2g de Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, 157 mg de nitrato de prata foram diluídos em 1 mL de água deionizada, para se obter teor mássico final de 5% de Ag. As soluções foram impregnadas conforme procedimento descrito anteriormente e as amostras resultantes foram calcinadas a 550 °C por 6 horas em mufla com ar estático, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min. A Figura 3.1 mostra os catalisadores após a calcinação.



**Figura 3.1-** Catalisadores após calcinação: (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (b) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (c) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (próprio autor).

## 3.2. Caracterização dos Catalisadores

### 3.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de Fluorescência de raios X foi realizada para obter a composição química mássica dos catalisadores e determinar se a síntese foi satisfatória. Foi utilizado um Espectrômetro S8 Tiger, Bruker. Cerca de 300 mg das amostras foram analisadas em He, utilizando como fonte de raios X um tubo de Rh, operando com voltagem entre 30 e 60 kV, variando de acordo com as regiões medidas. Para a quantificação dos elementos foi usado o método semi-quantitativo (*Quant-Express, Bruker*).

### 3.2.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios x (DRX) foi realizada para identificar as fases cristalinas e propriedades cristalográficas dos catalisadores, e possibilitar a correlação da estrutura com as propriedades catalíticas. Foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo Miniflex a 30 kV e 15 mA com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A varredura angular variou de 2 a 90°, em modo contínuo, com passo 0,05° e tempo de contagem de 2 °/min.

Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

A equação de *Scherrer* (Equação 3.1) foi utilizada para o cálculo do tamanho médio do cristalito ( $d$ ) a partir de um determinado pico de difração:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot L} \quad (3.1)$$

na qual o  $K$  é o fator de forma adimensional que depende da forma do cristalito, aqui considerada  $K = 0,9$  para partículas esféricas;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ );  $\theta$  é o ângulo de difração em análise (em radianos) e  $L$  é a largura à meia altura do pico de difração. O tamanho médio de cristalito para cada fase cristalina foi calculado a partir da média aritmética de  $d$  obtido para os três picos de difração de maior intensidade para a respectiva fase.

### 3.2.3. Redução a temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução em H<sub>2</sub> foram obtidos para todos os catalisadores pela técnica de redução a temperatura programada, a fim de identificar a temperatura que se deve empregar em um pré tratamento de redução com H<sub>2</sub>.

Cerca de 500 mg de amostra dos catalisadores foi pré-tratada por secagem com vazão de 30 mL/min de argônio a 150 °C por 1 hora, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, para eliminar água e espécies adsorvidas na superfície. Em seguida, as amostras foram esfriadas em fluxo de argônio com a mesma vazão, para então aquecê-las da temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera redutora de 10 %v/v H<sub>2</sub>/Ar, com vazão de 30 mL/min. Para quantificar o consumo de H<sub>2</sub>, a concentração de H<sub>2</sub> foi monitorada através de um detector de condutividade térmica (TCD) com sistema de aquisição de dados para registrar o sinal (mV) em função do tempo. A calibração foi realizada através do sinal referente a um pulso de argônio puro.

Para calcular o grau de redução das amostras utilizou-se a Equação 3.2:

$$\text{Grau de Redução(\%)} = \frac{n_{\text{H}_2(\text{experimental})}}{n_{\text{H}_2(\text{teórico})}} \times 100 \quad (3.2)$$

na qual a quantidade de matéria consumida (em mol de H<sub>2</sub>) para a massa de amostra (n<sub>H<sub>2</sub></sub> experimental) foi obtida pela equação para gases ideais, Equação 3.3 abaixo:.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P \times V_{\text{H}_2}}{R \times T} \quad (3.3)$$

em que P é a pressão atmosférica, 1 atm, V<sub>H<sub>2</sub></sub> é o volume de H<sub>2</sub> consumido obtido pela Equação 3.4 a seguir, T é a temperatura ambiente em Kelvin, (298 K), e R é a constante universal dos gases, (82,05 atm mL/mol K).

$$\text{Volume de H}_2(\text{mL}) = \frac{Q(\frac{\text{mL}}{\text{min}})}{60} \times \text{tempo de consumo(s)} \times C_{\text{H}_2} \quad (3.4)$$

onde Q é a vazão volumétrica da mistura (30 mL/min) e C<sub>H<sub>2</sub></sub> é a concentração de H<sub>2</sub> (10 %v/v), e o tempo de consumo que é obtido pela Equação 3.5, na qual A é a área obtida pela integração da curva de intensidade em função do tempo, e ΔH é a variação de intensidade do sinal da mistura H<sub>2</sub>/Ar em relação ao argônio puro:

$$\text{Tempo de consumo}(s) = \frac{A(mV \times s)}{\Delta H(mV)} \quad (3.5)$$

Para calcular a quantidade de matéria consumida teoricamente ( $n_{H_2}$  teórico), considerou-se as reações de redução das fases ativas e do suporte possíveis de ocorrer em cada sistema catalítico, conforme equações globais abaixo.



#### 3.2.4. Fisissorção de $N_2$

A técnica de fisissorção de  $N_2$  foi realizada para obter as propriedades texturais dos catalisadores: (i) área específica (método BET.), (ii) distribuição e tamanho de poros (método BJH). A análise foi realizada em equipamento ASAP 2000 (*Micrometrics*®). O procedimento iniciou-se com o pré-tratamento das amostras em estufa a 100 °C por 12 h, para eliminação de água adsorvida. Após a secagem, a massa da amostra foi medida. Obtiveram-se as isotermas de adsorção de  $N_2$  a temperatura do  $N_2$  líquido ( $T = -196$  °C), registrando a quantidade de  $N_2$  adsorvida em diferentes pressões parciais de  $N_2$ . A partir das isotermas de adsorção, foram calculadas as áreas específicas, pelo método BET. e a distribuição e tamanho dos poros, pelo método BJH.

#### 3.2.5. Dessorção a temperatura programada (TPD)

As análises de dessorção a temperatura programada de  $NH_3$  e  $CO_2$  foram realizadas para caracterizar os catalisadores segundo acidez e basicidade, respectivamente, medindo a força e densidade de sítios ácidos e básicos. A dessorção a temperatura programada foi realizada em uma unidade multipropósito acoplada a um Espectrômetro de Massas Quadrupolo QMS 422 Pfeiffer. Foi utilizado um reator de leito fixo (tubo em U, de quartzo), onde cerca de 100 mg de amostra foi seca em He a 130 °C por 30 min. A adsorção foi realizada em temperatura ambiente, sob pressão atmosférica, com vazão de 60 mL/min (4%  $NH_3$ /He e  $CO_2$  puro). As dessorções foram realizadas a 600 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, em fluxo de He puro com vazão de 60 mL/min. A fim de verificar a existência de espécies previamente adsorvidas

nos catalisadores, que pudessem interferir na análise, foi realizada a dessorção a temperatura programa de He, seguindo mesmo procedimento, sem a etapa de adsorção de CO<sub>2</sub> (TPHe). Para o TPD de NH<sub>3</sub>, foi acompanhado o fragmento de massa (m/e) 15, relativo ao NH. Para os TPDs de CO<sub>2</sub> e He foi acompanhado o fragmento de massa (m/e) 44, relativo a CO<sub>2</sub>.

### **3.2.6. Análise termogravimétrica (TG-DTG)**

Para avaliar a deposição de carbono sob os catalisadores após os testes catalíticos foram realizadas análises termogravimétricas dos catalisadores após serem retirados do reator. Foi utilizado um analisador térmico modelo STA 7300 HITACHI, utilizando fluxo de ar (20 %v/v O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) com vazão de 100 mL/min. A faixa de temperatura analisada foi da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### **3.3. Avaliação Catalítica**

A avaliação catalítica foi realizada com intuito de analisar o desempenho dos catalisadores em termos da conversão de etanol, distribuição de produtos e estabilidade. E também, foram avaliados o efeito da temperatura de reação, entre 300 e 450 °C; o efeito dos pré-tratamentos de redução e oxidação, e o efeito da velocidade espacial.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um reator de leito fixo (tubo em U, de vidro), em pressão atmosférica, com os resultados sendo monitorados por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo modelo *Varian CP 3380* equipado com uma coluna cromatográfica PORAPLOT Q (*Agilent J & W GC columns*) e dois detectores conectados em série: detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID).

Para os testes catalíticos iniciais variando a temperatura, o reator de leito fixo foi carregado com 40 mg de catalisador diluído no inerte SiC, em proporção 1:10 (diluição interparticular). O catalisadores foram secos em vazão de 80 mL/min de He a 200 °C por 1h, para eliminar a umidade. Hélio foi o gás de arraste empregado na reação, e um saturador foi utilizado para obter a concentração molar de etanol desejada na mistura de etanol e hélio. Foi utilizado um banho termoestático para manter a temperatura do saturador em 17,7 °C para a qual, de acordo com a equação de Antoine, o etanol terá 5% molar (vide apêndice A). Dessa maneira, uma corrente de 5 % molar de etanol em

hélio, com vazão de 80 mL/min foi enviada para a unidade catalítica em linha aquecida a 150 °C. Os testes foram realizados em pressão atmosférica, nas temperaturas de 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C, utilizando um forno elétrico e um termopar acoplado ao reator e conectado a um controlador de temperatura programável. A vazão de gases foi controlada por um controlador de fluxo MKS e ajustada com auxílio de um bolhômetro. Inicialmente, os resultados foram coletados a cada 30 min de reação. A metodologia para o cálculo da conversão de etanol e distribuição de produtos encontra-se no apêndice B. A Figura 3.2 mostra a unidade catalítica utilizada neste trabalho.



**Figura 3.2-** Unidade Catalítica (próprio autor).

Após selecionar a melhor temperatura de reação, em termos de distribuição de produtos, foram realizados testes catalíticos avaliando o efeito do pré-tratamentos de redução e oxidação. Para o efeito de redução dos catalisadores foram pré-tratados com H<sub>2</sub> puro, vazão de 30 mL/min e aquecimento programado da temperatura ambiente até 300 °C a 10 °C/min por 1 h. Para a oxidação dos catalisadores foi utilizada corrente de 5 %v/v O<sub>2</sub>/He, sob mesmas condições de vazão e aquecimento empregados na redução.

Após selecionar temperatura e pré-tratamento, foram realizados testes em quatro velocidades espaciais diferentes, variando a massa de catalisador e a vazão de reagentes. A velocidade espacial ( $s, h^{-1}$ ) foi definida como a razão entre a vazão mássica total considerando reagente e inerte (etanol + hélio) ( $V_R$ ) nas condições de temperatura e

pressão da reação (300 °C, 1 atm) e a massa de catalisador ( $m_c$ ), como consta na equação 3.10.

$$s = \frac{V_R}{m_c} \quad (3.10)$$

Por fim, foram realizados testes de 24 h de reação, a fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores na melhor condição reacional escolhida.

### 3.4 Considerações Finais

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias adotadas para a preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores suportados em  $ZrO_2$ . O método utilizado para a incorporação das fases de nióbia, cobre e prata foi a impregnação ao ponto úmido, no qual a quantidade desejada foi adicionada ao suporte em uma solução com volume mínimo correspondente ao volume dos poros do suporte.

Com base no Capítulo 2, verificou-se que o etanol pode ser considerado uma molécula plataforma especial, uma vez que diferentes produtos podem ser obtidos em uma única etapa utilizando catalisadores multifuncionais, nos quais as propriedades físico-químicas apresentam um papel muito importante. Os catalisadores aqui apresentados foram caracterizados para determinar as propriedades texturais e estruturais, ácido-básicas e oxi-redutoras e correlacioná-las com as propriedades catalíticas para a conversão do etanol. Tais resultados serão apresentados no capítulo seguinte, bem como a caracterização dos catalisadores após os testes catalíticos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos Catalisadores

#### 4.1.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi obtida por fluorescência de raios X e encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados da Fluorescência de Raios X.

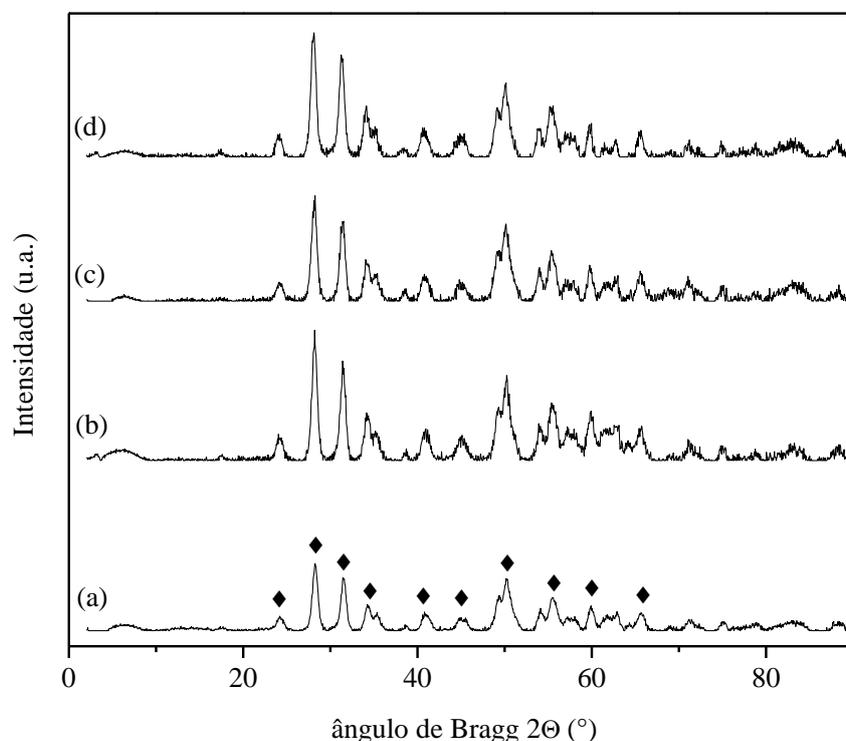
Amostra	Composição nominal (m/m)	Composição real (m/m)
ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> : 100%	ZrO <sub>2</sub> : 99,2% HfO <sub>2</sub> :0,8%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 5% ZrO <sub>2</sub> : 95%	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 4,2% ZrO <sub>2</sub> : 94,8% HfO <sub>2</sub> :0,8%
Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Cu: 5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 5% ZrO <sub>2</sub> : 90%	Cu:5,1% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 3,5% ZrO <sub>2</sub> : 89,4% HfO <sub>2</sub> : 0,7%
Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Ag: 5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 5% ZrO <sub>2</sub> : 90%	Ag: 4,7% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 2,4% ZrO <sub>2</sub> : 92,2% HfO <sub>2</sub> : 0,7%

A análise identificou a presença de óxido de háfnio como impureza na amostra de zircônia comercial, e, por conseguinte, nas demais amostras. Para o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, o teor real de nióbia, 4,2%, foi próximo do nominal, de modo que a diferença pode ser devido à presença de umidade não considerada, ou erros experimentais inerentes ao preparo ou à imprecisão da técnica de FRX. Para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, obteve-se o teor real de cobre metálico de 5,1 %, e para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, 4,7% de prata metálica.

#### 4.1.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os perfis de difração para os catalisadores: (a) ZrO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, (c) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, (d) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. A zircônia utilizada como suporte apresentou um perfil da sua fase monoclinica (Figura 4.1-a). O pico de maior intensidade relativa (I=100%) em 2θ=28,273° corresponde ao plano cristalino de índice

de Miller ( $\bar{1}$  1 1). O segundo pico de maior intensidade ( $I=68\%$ ) em  $2\theta=31,467^\circ$  corresponde ao plano cristalino de índice de Miller (1 1 1), e o terceiro pico ( $I=22\%$ ) em  $2\theta=50,206^\circ$ , ao índice de Miller (0 2 2). Todos os picos identificados são correspondentes aos dados da ficha cristalográfica JCPDS 37-1484.



**Figura 4.1:** Difratogramas das amostras calcinadas: (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $Nb_2O_5/ZrO_2$ ; (c)  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ ; (d)  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$ . Os picos indicados correspondem à fase: ( $\blacklozenge$ ) m- $ZrO_2$  JCPDS 37-1484.

O catalisador  $Nb_2O_5/ZrO_2$  apresentou a fase zircônia monoclinica (m- $ZrO_2$ ), mas picos de nióbia ou qualquer outra fase não foram identificados (Figura 4.1-b). Isso sugere que a nióbia está bem dispersa sobre a zircônia, com cristais muito pequenos, indetectáveis a essa técnica, ou que a fase de nióbia está amorfa. Nos difratogramas dos catalisadores  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$  e  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$  (Figuras 4.1-c e 4.1-d, respectivamente) não foram identificados picos referentes a fases contendo Cu e Ag, o que também sugere alta dispersão desses metais no suporte, com cristais abaixo do limite de detecção do instrumento, ou que as fases de cobre e prata estejam amorfas.

O cálculo do tamanho médio de cristalito foi realizado pela equação de *Scherrer* (ver item 3.2.2, Eq. 3.1). Foi possível calcular o tamanho de cristalito somente da m- $ZrO_2$ , visto que as outras fases não foram identificadas. Os resultados encontram-se na Tabela 4.2. Não houve diferença significativa entre os tamanhos de cristalito calculados.

**Tabela 4.2** - Propriedades cristalográficas dos catalisadores.

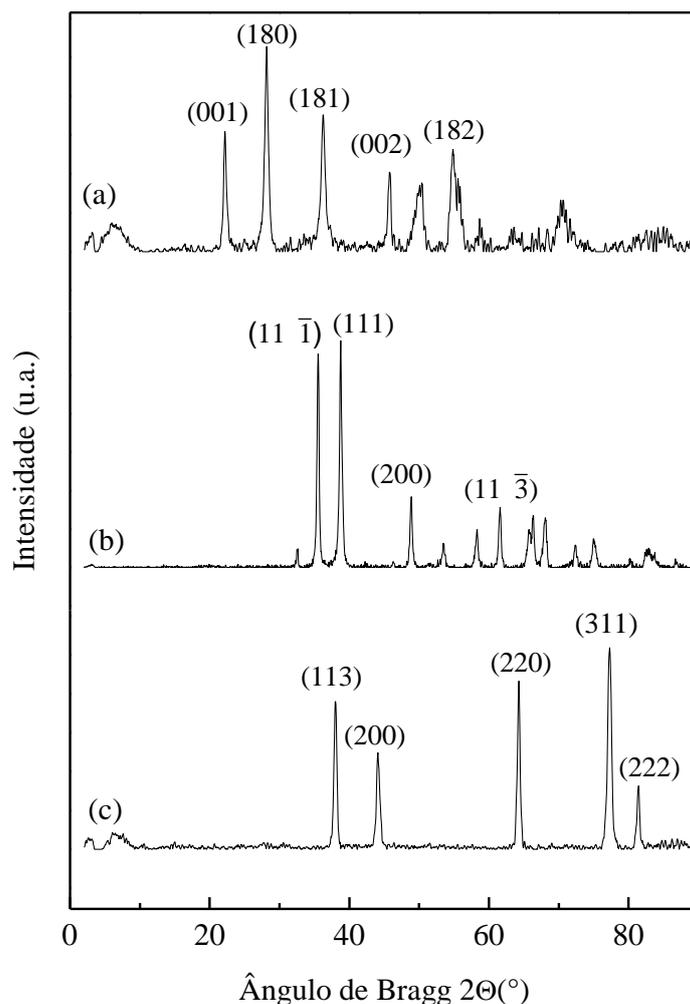
	$2\theta$ (°)	Índice de Muller	$L^{(1)}$ (rad)	$d^{(2)}$ (nm)	$d_{\text{médio}}^{(3)}$ (nm)
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	28,273	$\bar{1} 1 1$	0,01261	11	<b>10</b>
	31,565	1 1 1	0,01209	12	
	50,206	0 2 2	0,02435	6	
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	28,204	$\bar{1} 1 1$	0,01233	12	<b>11</b>
	31,485	1 1 1	0,01143	13	
	50,166	0 2 2	0,01828	8	
<b>Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	28,154	$\bar{1} 1 1$	0,01317	11	<b>10</b>
	31,429	1 1 1	0,01275	11	
	50,104	0 2 2	0,0165	9	
<b>Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	28,081	$\bar{1} 1 1$	0,01221	12	<b>11</b>
	31,335	1 1 1	0,01265	11	
	50,069	0 2 2	0,01425	11	

<sup>(1)</sup>  $L$  = largura à meia altura do pico de difração centrado em  $2\theta$

<sup>(2)</sup>  $d$  = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o pico centrado em  $2\theta$

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

Com o intuito de investigar se as fases impregnadas são amorfas ou se estão bem dispersas, foi obtido o perfil de difração de raios X dos catalisadores mássicos, ou seja, os sais precursores submetidos ao mesmo tratamento térmico da síntese (calcinação em mufla com ar estático a 550 °C por 6 horas e taxa de aquecimento de 2 °C/min). Os difratogramas encontram-se na Figura 4.2.

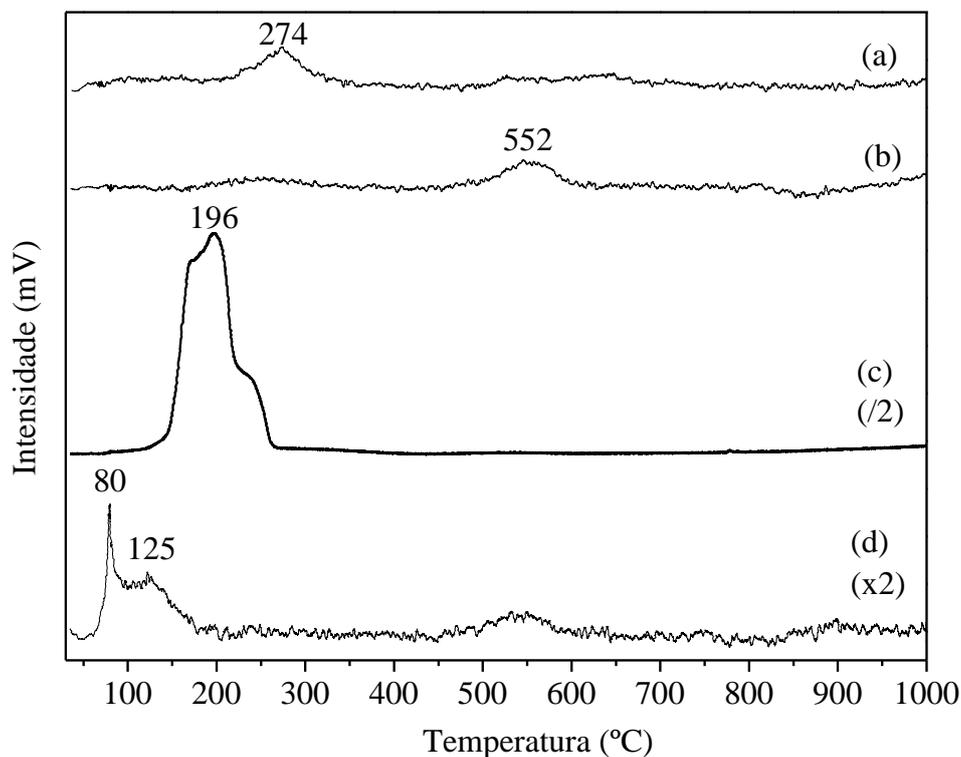


**Figura 4.2** -Difratogramas dos precursores calcinados: (a)  $o\text{-Nb}_2\text{O}_5$  JCPDS 27-1003; (b)  $m\text{-CuO}$  JCPDS 48-1548; (c)  $c\text{-Ag}$  JCPDS 04-0783.

A Figura 4.2-a apresenta o perfil da nióbia, identificada como fase ortorrômbica ( $o\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ). Os picos identificados correspondem aos dados da ficha cristalográfica JCPDS 27-1003. A Figura 4.2-b apresenta o perfil de óxido de cobre monoclinico ( $m\text{-CuO}$ ), em que os picos identificados correspondem aos dados da ficha cristalográfica JCPDS 48-1548. Já a Figura 4.2-c apresenta o perfil de prata cúbica ( $c\text{-Ag}$ ), em que os picos identificados correspondem aos dados da ficha cristalográfica JCPDS 04-0783. Os perfis de difração obtidos indicaram que as fases impregnadas têm possivelmente estruturas cristalinas, que não foram identificadas nos catalisadores suportados por encontrarem-se bem dispersas sobre o suporte, com cristais muito pequenos, abaixo do limite de detecção do equipamento.

### 4.1.3. Redução a temperatura programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento dos catalisadores em atmosfera redutora de  $H_2$ , partindo da temperatura ambiente até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Os perfis de TPR encontram-se na Figura 4.3.



**Figura 4.3-** Perfis de TPR: (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $Nb_2O_5/ZrO_2$ ; (c)  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$ ; (d)  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$ . Condições: 10 %v/v  $H_2/Ar$  (30mL/min), taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ .

O perfil do suporte  $ZrO_2$  (Figura 4.3-a) apresentou um pequeno pico de redução, que pode ser atribuído à redução da superfície do material pela abstração de  $O$  superficiais. O catalisador  $Nb_2O_5/ZrO_2$  também apresentou um pequeno pico de redução (Figura 4.3-b) deslocado para temperatura mais baixa do que a encontrada na literatura. Quando usada como suporte, a nióbia pode ter um pico de redução em torno de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuído à redução da camada superficial da nióbia e, outro em torno de  $960\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuído à redução das camadas mássicas do  $Nb_2O_5$  a  $NbO_2$  (COSTA, 2016). Entretanto, a presença da zircônia facilitou a redução da camada superficial da nióbia.

O catalisador  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$  (Figura 4.3-c) apresentou um pico de redução em  $196\text{ }^\circ\text{C}$  atribuído à redução de  $Cu^{+2}$  a  $Cu^0$ , e um ombro em  $237\text{ }^\circ\text{C}$ , sugerindo uma distribuição heterogênea de espécies de óxido de cobre bem dispersas, com interações

moderadas e fortes com o suporte e de acordo com o que foi identificado por outros autores (FREITAS *et al.*, 2014; SATO *et al.*, 2012), confirmando o resultado observado pela análise do perfil de difração de raios X do Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.2). O grau de redução para a fase CuO foi de 83%, e este valor foi obtido a partir da razão entre (i) o consumo real de H<sub>2</sub> ( $6,7 \cdot 10^{-4}$  mol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>), calculado a partir da área sob o pico a 196 °C, e (ii) o consumo teórico de H<sub>2</sub> ( $8,1 \cdot 10^{-4}$  mol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>) obtido a partir da reação de redução de CuO (Eq. 4.1) e do teor real de cobre na amostra obtido por FRX, assumindo que todo o cobre esteja na forma óxida antes do TPR. Isto sugere que o óxido de cobre pode: (i) ter sido reduzido a temperatura ambiente, ou (ii) não ter sido completamente reduzido durante esta análise. Porém, não foi observada a redução a temperatura ambiente, uma vez que não houve diferença entre os volumes mortos do reator medidos durante a análise, o que seria um indicativo. A não redução total do óxido de cobre pode ser devido à presença de partículas de cobre com forte interação com o suporte, o que dificulta a redução (FREITAS *et al.*, 2014)



O catalisador Ag/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentou dois picos de redução pequenos em 125 °C e 80 °C. Alguns autores mostraram que a presença de prata favoreceu a redutibilidade do óxido de cério em catalisadores Ag/CeO<sub>2</sub>, diminuindo a temperatura de redução relativa à abstração de oxigênios superficiais da céria (TABAKOVA *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012; DE LIMA *et al.*, 2016). O mesmo comportamento pode ter sido observado para a ZrO<sub>2</sub>, em que o pico relativo à abstração de oxigênio superficial em 274°C (Figura 4.3-a) diminuiu para 125 °C. Já o pico em 80 °C pode ser relativo à redução de espécies de oxigênio adsorvidas em partículas de prata bem dispersas (TABAKOVA *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012). O grau de redução para a fase Ag<sub>2</sub>O relativo ao pico em 80 °C foi de 2% e este valor foi obtido a partir da razão entre (i) o consumo real de H<sub>2</sub> ( $3,7 \cdot 10^{-6}$  mol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>), calculado a partir da área sob o pico a 80 °C, e (ii) o consumo teórico de H<sub>2</sub> ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>) obtido a partir da reação de redução (Eq. 4.2) e do teor real de prata na amostra obtido por FRX, assumindo que todo a prata esteja na forma óxida antes do TPR. Portanto, não foi observado nenhum pico significativo relativo à redução do óxido de prata, porém a análise de DRX do catalisador mássico sugeriu que a prata já se encontra em sua fase metálica após a calcinação do catalisador (Figura 4.2-c), o que está de acordo com a literatura

(TABAKOVA *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012). Entretanto, observou-se que houve redução em temperatura ambiente, o que foi constatado pela diferença entre os volumes mortos medidos, com grau de redução para a fase Ag<sub>2</sub>O de 32%, com consumo real de H<sub>2</sub> (7,0.10<sup>-5</sup> mol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>). Esse resultado indica que um percentual de óxido de prata não havia sido reduzido após a calcinação do catalisador, sendo então reduzido em temperatura ambiente durante a análise.



É necessário frisar que os perfis de TPR estão em diferentes escalas, conforme indicado na Figura 4.3. Se os perfis de ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> forem colocados em mesma escala que o Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, os picos identificados nas figuras 4.3 (a, b e d) tornam-se imperceptíveis. Dessa forma, esses picos são relativos à redução de camadas superficiais dos óxidos.

#### 4.1.4. Fisissorção de N<sub>2</sub>

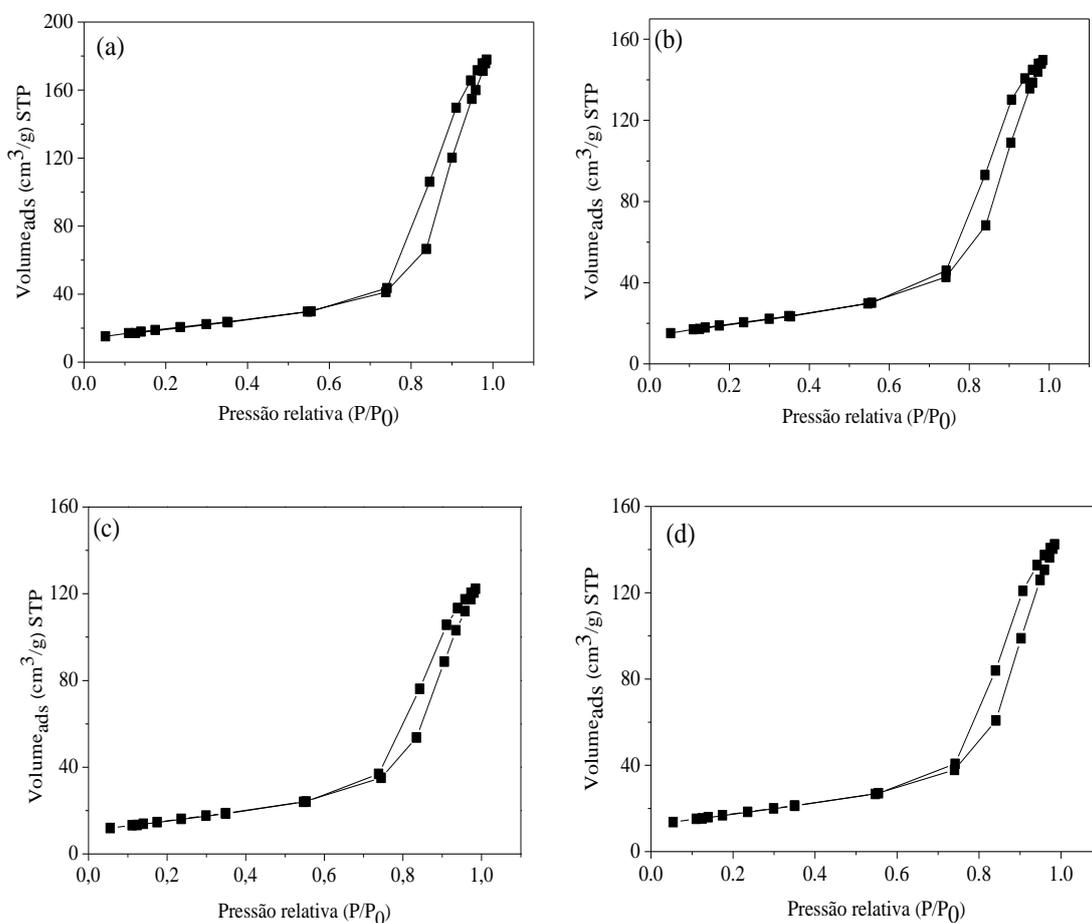
As propriedades texturais dos catalisadores foram obtidas por fisissorção de N<sub>2</sub> e os resultados de área específica, volume dos poros e diâmetro médio dos poros encontram-se na Tabela 4.3. Os resultados mostraram uma diminuição na área específica e no volume dos poros dos catalisadores comparados ao suporte zircônia, que pode ocorrer devido ao preenchimento dos poros durante a impregnação das fases de nióbia, prata e cobre.

**Tabela 4.3-** Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisadores	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos poros (BJH) (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio dos poros (BJH) (Å)
ZrO <sub>2</sub>	70	0,28	126
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	70	0,23	111
Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	55	0,19	108
Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	63	0,22	115

De acordo com os dados da tabela, os materiais são classificados como sólidos mesoporosos, pois têm diâmetro médio dos poros entre 20 e 500 Å (LEOFANTI *et al.*, 1998). As isotermas de adsorção-dessorção constam na Figura 4.4 e são classificadas como isotermas do tipo IV, representando adsorção em multicamadas e histerese

associada à condensação capilar, que ocorrem em materiais mesoporosos, típicas de catalisadores heterogêneos (SCHMAL, 2011).

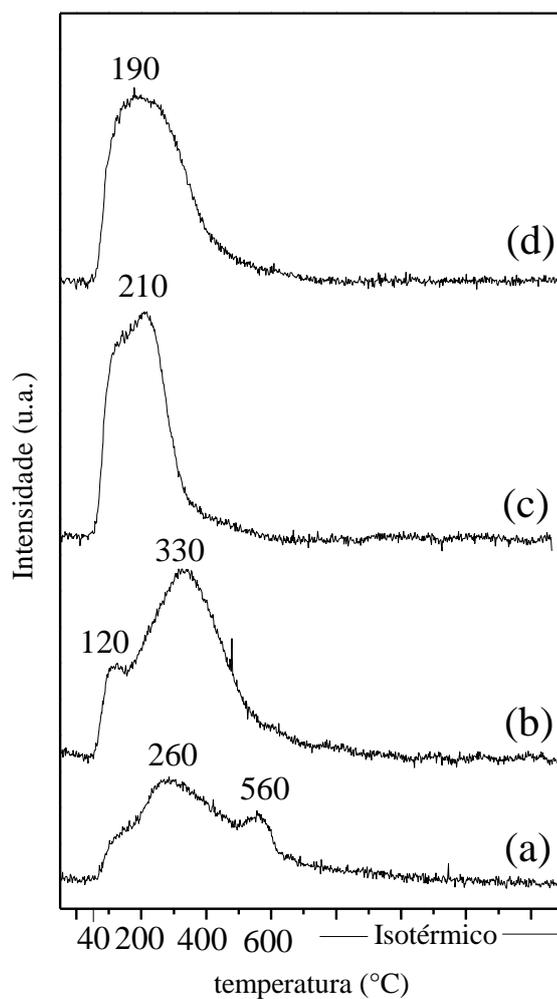


**Figura 4.4** - Isothermas de adsorção-dessorção dos catalisadores: (a) ZrO<sub>2</sub>; (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (c) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (d) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.1.5. Dessorção a temperatura programada (TPD) de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>

As características ácidas e básicas do catalisador podem influenciar na seletividade para diferentes produtos na reação de conversão de etanol (RIITONEN, 2013). Sendo assim, a força e quantidade de sítios ácidos e básicos foi medida por dessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente.

A Figura 4.5 apresenta os perfis de TPD de NH<sub>3</sub> e a Tabela 4.4 contém a quantificação dos sítios ácidos, obtida a partir da área dos picos de dessorção de NH<sub>3</sub>.



**Figura 4.5-** Perfis de TPD de  $\text{NH}_3$ : (a)  $\text{ZrO}_2$  (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  (c)  $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  (d)  $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$   
 Condições: 4%  $\text{NH}_3/\text{He}$  (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min.

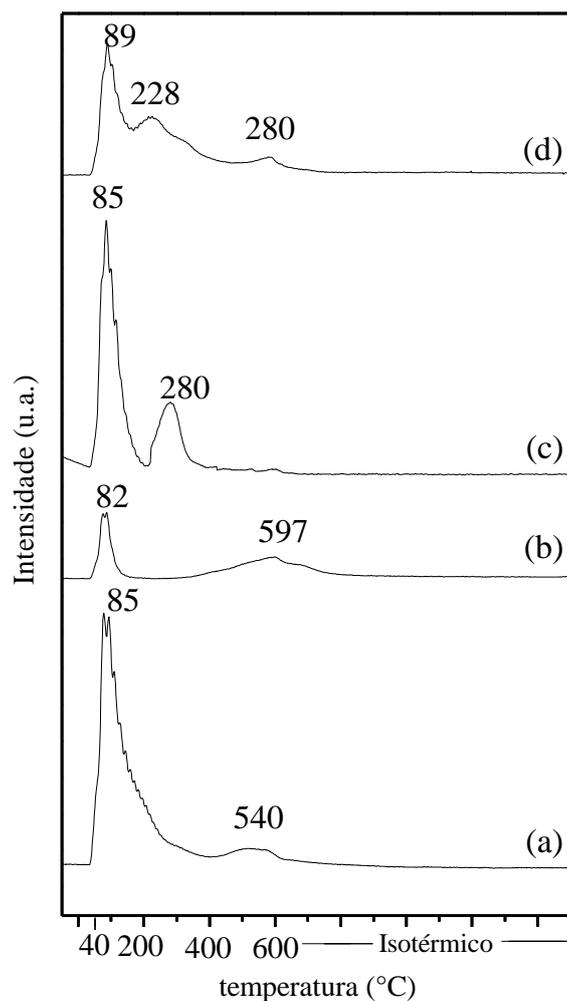
**Tabela 4.4 –** Quantidade de sítios ácidos

Catalisadores	Sítios ácidos/massa ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )				Sítios ácidos <sub>totais</sub> /área ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2_{\text{cat}}$ )
	fracos	médios	fortes	totais	
$\text{ZrO}_2$	-	221	138	359	5,1
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$	29	-	518	547	7,8
$\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$	-	369	-	369	6,7
$\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$	-	428	-	428	6,8

Segundo MARCU *et al.* (2009), sítios com temperatura de dessorção abaixo de 189 °C são ácidos fracos, entre 189 °C e 262 °C são sítios ácidos de força média, e acima desta temperatura sítios ácidos fortes. A quantificação de sítios ácidos fracos, de força média e fortes foi feita por deconvolução de picos, aplicando ajuste de curvas gaussianas e lorentzianas. A adição de nióbia acrescentou sítios ácidos fortes à zircônia, o que é coerente por ser um óxido com características ácidas (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Por outro lado, a temperatura do pico relativo a sítios ácidos fortes foi deslocada para um valor mais baixo (330 °C) do que aquela para o perfil da zircônia (560 °C) e foram acrescentados sítios ácidos fracos. Neste caso, embora tenha maior densidade de sítios ácidos, o catalisador citado apresenta um caráter ácido mais fraco do que o seu suporte. Sabe-se da literatura (TAMURA *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2013) que a zircônia monocínica possui sítios ácidos de Lewis e que as características ácidas da nióbia quando suportada dependem do óxido suporte (JEHNG e WACHS, 1990; DATKA *et al.*, 1992). ONFROY *et al.* (2003) estudaram a acidez de nióbia suportada em zircônia por adsorção de lutidina, molécula sensível para detectar sítios ácidos fracos. Foi identificada por FTIR banda relativa a sítios ácidos de Brønsted ao adicionar nióbia à zircônia. Os sítios ácidos mais fracos podem ser relativos a sítios de Brønsted acrescentados ao catalisador, porém essa hipótese não foi comprovada com análise de FTIR.

Ao adicionar as fases de Cu e Ag, houve uma redução nos sítios ácidos em relação à Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, possivelmente devido ao bloqueio de sítios durante a impregnação, sendo seus sítios ácidos de força média.

A Figura 4.6 apresenta o perfil de TPD de CO<sub>2</sub> e a Tabela 4.5 contém a quantificação de sítios básicos, obtida pela integração das áreas do picos de dessorção de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.6** - Perfis de TPD de CO<sub>2</sub>: (a) ZrO<sub>2</sub> (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (c) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (d) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.  
Condições: CO<sub>2</sub> puro (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min.

**Tabela 4.5** - Quantidade de sítios básicos.

Catalisadores	Sítios básicos/massa ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )				Sítios básicos <sub>totais</sub> /área ( $\mu\text{mol/m}^2_{\text{cat}}$ )
	fracos	médios	fortes	totais	
ZrO <sub>2</sub>	31	-	3	34	0,48
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3	-	6	9	0,13
Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	16	6	-	22	0,40
Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	6	13	4	23	0,37

Segundo ZONETTI *et al* (2011), sítios básicos fracos são aqueles com temperatura de dessorção abaixo de 127 °C, de força média entre 127 °C e 307 °C e

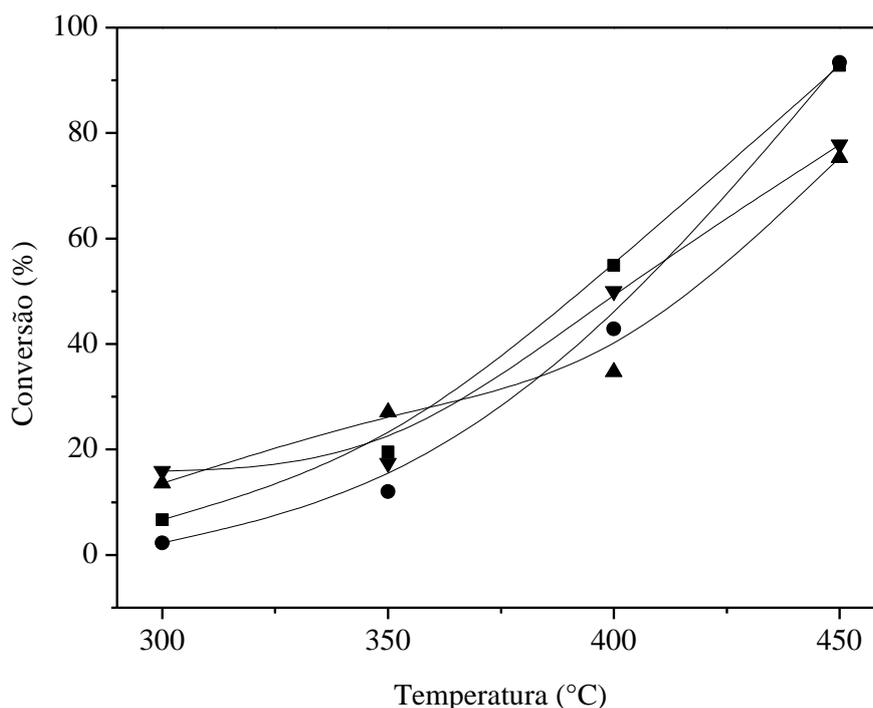
fortes acima de 307 °C. A ZrO<sub>2</sub> apresentou pico mais significativo relativo a sítios básicos fracos, com baixa temperatura de dessorção. A adição de nióbia à zircônia acrescentou sítios básicos fortes, porém ocasionou uma perda na quantidade total de sítios básicos, possivelmente devido ao bloqueio dos sítios durante a impregnação. Ao adicionar as fases de Cu e Ag, acrescentou-se sítios básicos à Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, aumentando a quantidade de sítios básicos fracos e incluindo sítios básicos de força média. MARCU *et al.* também observaram o aumento de sítios básicos ao adicionar Cu em concentrações de até 5-10% a óxidos mistos de Mg-Al. DE LIMA *et al.* (2016) também observaram aumento de sítios básicos ao adicionar Ag em óxido de cério.

Devido à basicidade da zircônia, é observada a presença de CO<sub>2</sub> fortemente adsorvido na forma de carbonatos em sua superfície (BUSCA, 2014). Para verificar a presença de CO<sub>2</sub> atmosférico adsorvido na superfície dos catalisadores, foi realizado o aquecimento até 600 °C em He acompanhando o sinal de CO<sub>2</sub> (TPHe). Foram detectados os picos de dessorção de CO<sub>2</sub> relativos a sítios básicos fortes, em 540 °C e 597 °C para ZrO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, e relativos a sítios básicos de força média em 280 °C e 228 °C para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, respectivamente. Sendo assim, parte do CO<sub>2</sub> quantificado já se encontrava adsorvido sob sítios básicos dos catalisadores, proveniente da atmosfera. Dessa forma, é aconselhável realizar pré-tratamentos em temperaturas superiores às encontradas no TPHe (a partir de 600°C), para eliminar o CO<sub>2</sub> adsorvido na superfície dos catalisadores antes da reação, de modo que todos os sítios básicos estejam disponíveis. Os perfis de TPHe encontram-se no apêndice C.

## **4.2. Avaliação Catalítica**

### **4.2.1. Efeito da temperatura de reação**

O efeito da temperatura de reação na conversão de etanol e na distribuição de produtos foi investigado entre 300 e 450 °C, na velocidade espacial de 15,6 h<sup>-1</sup> e pressão atmosférica. Foram considerados os valores de conversão inicial, para 30 min de reação. A Figura 4.7 mostra a variação da conversão com a temperatura para todos os catalisadores, na qual se observa que houve um aumento significativo da conversão de etanol com o aumento da temperatura para todos os catalisadores.

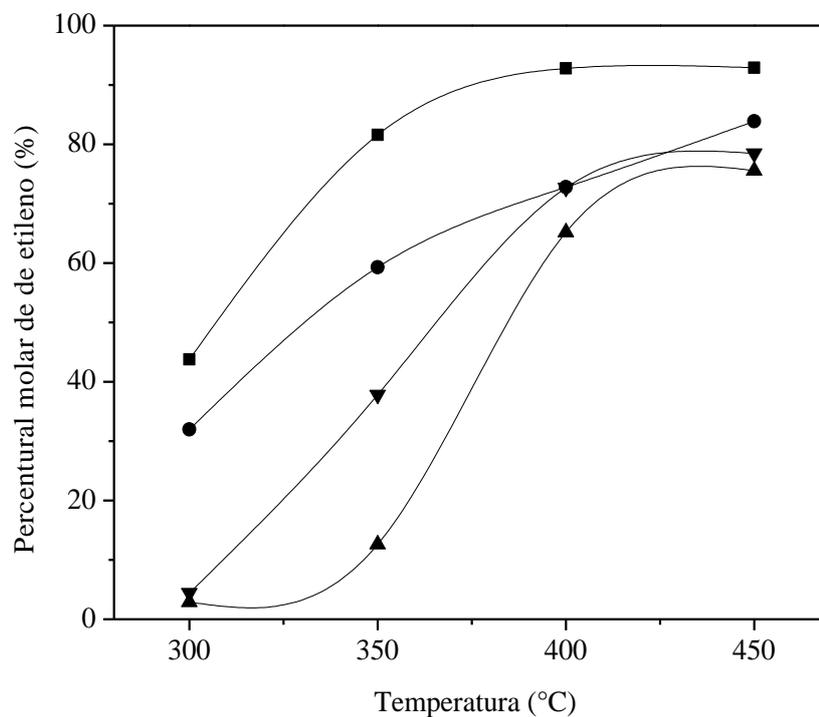


**Figura 4.7** - Conversão do etanol em função da temperatura de reação: (■) ZrO<sub>2</sub>; (●) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (▼) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

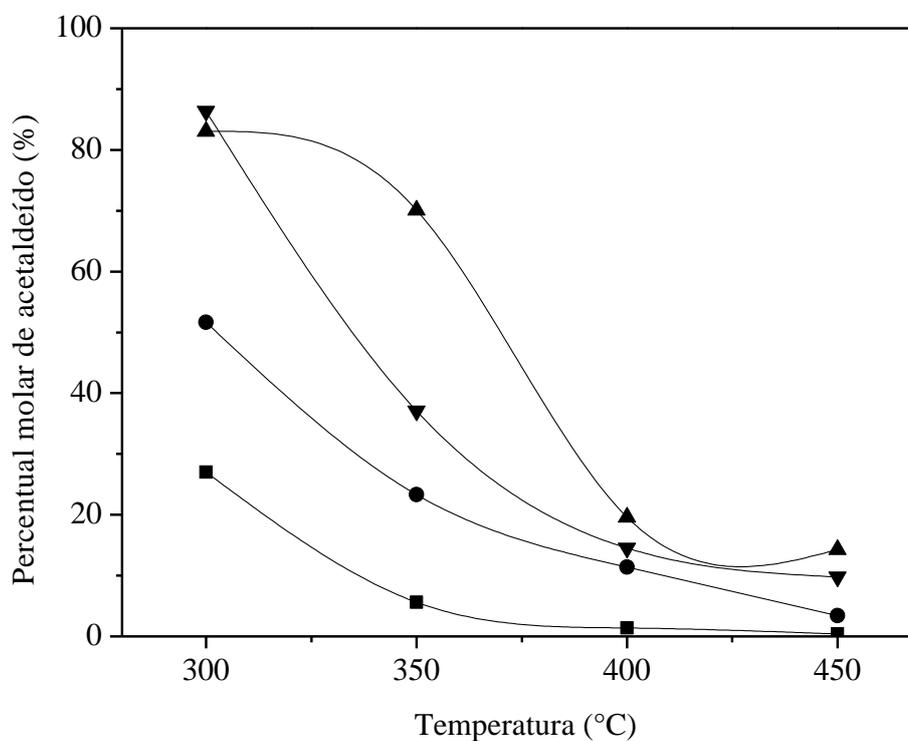
Na temperatura mais baixa, de 300 °C, os catalisadores com cobre e prata apresentaram maior atividade catalítica, uma vez que atingiram maior conversão (15,9% e 13,6%, respectivamente). Ao aumentar a temperatura, o suporte ZrO<sub>2</sub> e o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> passaram a ter maiores conversões (atingindo 92,8% e 93,4%, respectivamente, em 450 °C). A adição dos metais prata e cobre promoveu o aumento da atividade catalítica em temperaturas menores (MAMONTOV *et al.*, 2016; SATO *et al.*, 2012).

Os principais produtos obtidos nesses testes catalíticos foram etileno e acetaldeído, seguidos por éter etílico e acetato de etila, e a temperatura influenciou significativamente a distribuição dos produtos. Para os catalisadores Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> foram obtidos em pequenas quantidades (em torno de 1 a 2 %) butadieno, butanol, crotonaldeído e butiraldeído nas temperaturas mais baixas (300 e 350 °C). Para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, traços de propeno e acetona foram detectados nas temperaturas mais elevadas (400 e 450 °C). Também foram identificados etano, butano e buteno. Dados completos da distribuição de produtos encontram-se no apêndice D.1.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a variação do percentual molar de etileno e de acetaldeído, respectivamente, com o aumento da temperatura de reação.

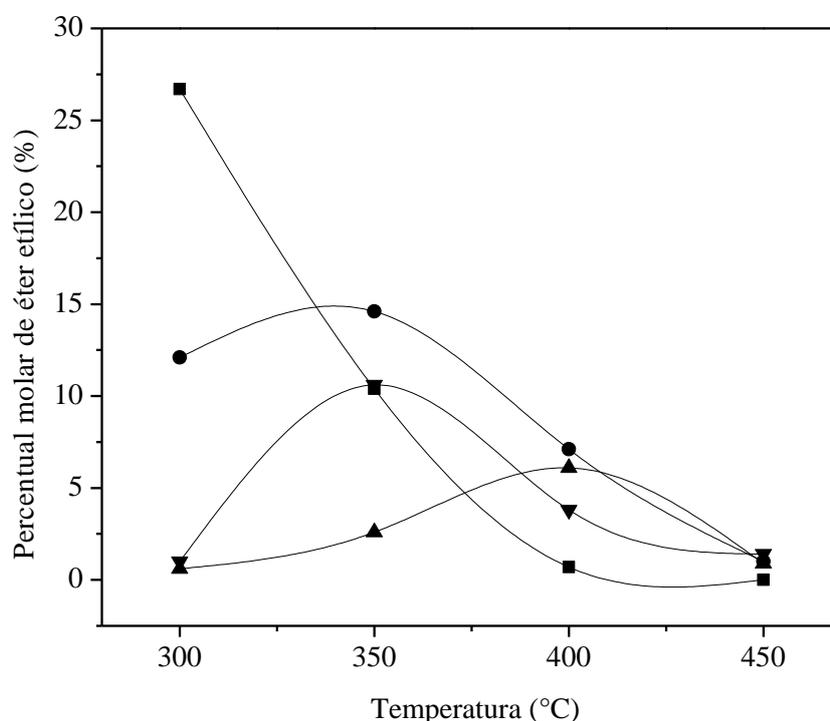


**Figura 4.8-** Percentual molar de etileno em função da temperatura de reação. (■) ZrO<sub>2</sub>; (●) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (▼) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).



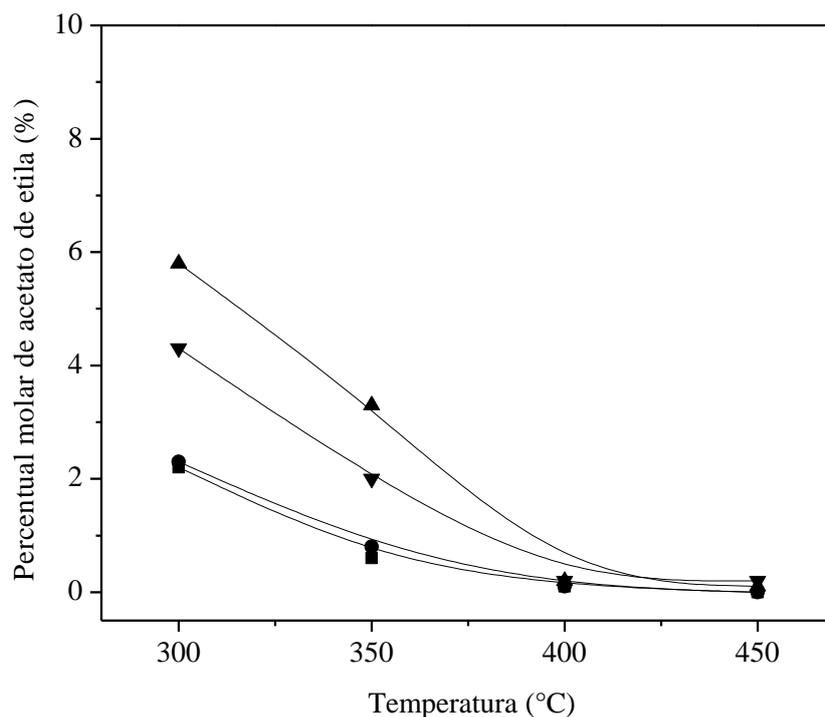
**Figura 4.9-** Percentual molar de acetaldeído em função da temperatura de reação. (■) ZrO<sub>2</sub>; (●) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (▼) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

Ao analisar os dois gráficos das Figuras 4.8 e 4.9, nota-se que o percentual de etileno aumentou com o aumento da temperatura para todos catalisadores (atingindo 93% para  $ZrO_2$  em 450 °C), enquanto o percentual de acetaldeído diminuiu. Dessa forma, o aumento de temperatura favorece a reação de desidratação em detrimento da reação de desidrogenação do etanol. DA ROS *et al.* (2017) obtiveram resultados semelhantes ao verificar o efeito da temperatura na seletividade de etileno e acetaldeído. A Figura 4.10 mostra a variação do percentual molar de éter etílico com o aumento de temperatura.



**Figura 4.10**-Percentual molar de éter etílico em função da temperatura de reação. (■)  $ZrO_2$ ; (●)  $Nb_2O_5/ZrO_2$ ; (▼)  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$  e (▲)  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$ . Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

O éter etílico, assim como o etileno, é obtido a partir da reação de desidratação do etanol, mas é favorecido em temperaturas mais baixas (RIITONEN *et al.*, 2013). Para a  $ZrO_2$ , em que predominaram os produtos de desidratação, o percentual de éter etílico diminuiu em toda faixa de temperatura, acompanhando o aumento do percentual de etileno. Para os outros catalisadores, o percentual aumentou inicialmente, devido à queda do percentual de acetaldeído, diminuindo em seguida. A Figura 4.11 contém a variação do percentual de acetato de etila com o aumento da temperatura de reação.



**Figura 4.11-**Percentual molar de acetato de etila em função da temperatura de reação. (■) ZrO<sub>2</sub>; (●) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (▼) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300-450 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

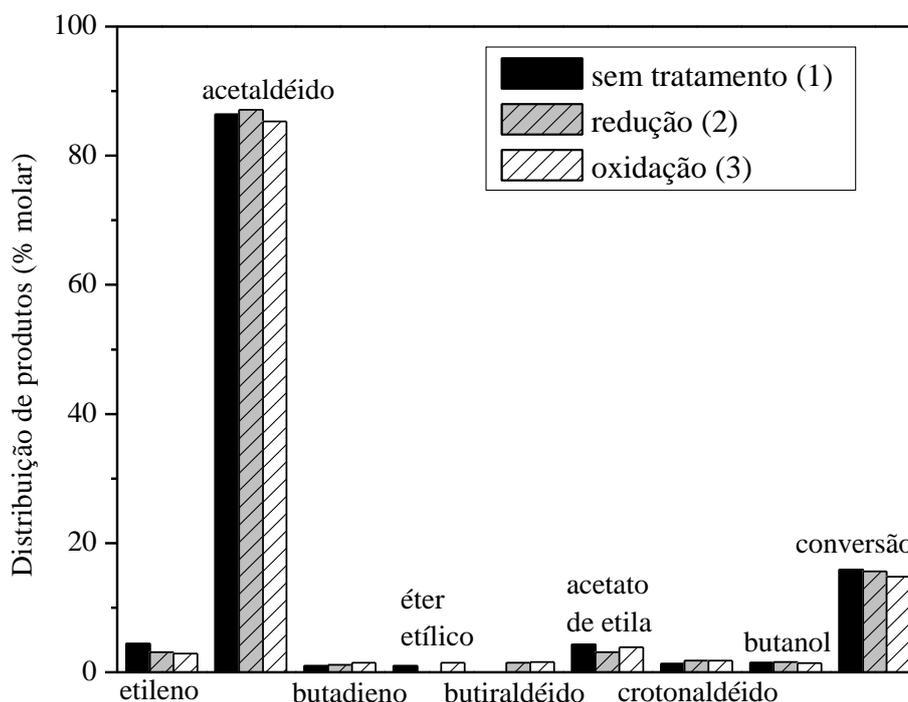
O percentual de acetato de etila diminuiu com o aumento de temperatura, seguindo o mesmo perfil do acetaldeído, possivelmente por este composto ser um intermediário de reação. O acetato de etila pode ser obtido a partir da desidrogenação do etanol formando acetaldeído, seguida pela reação deste com outra molécula de etanol (INUI *et al.*, 2004). O catalisador Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> obteve o maior percentual de acetato de etila, 6% em 300 °C, tendendo a zero nas maiores temperaturas.

Os catalisadores com prata e cobre obtiveram os maiores percentuais de acetaldeído em todas as temperaturas, o que era esperado, uma vez que a presença desses metais de transição favorece a desidrogenação do etanol (KOZLOWSKI e DAVIS, 2013; MAMONTOV *et al.*, 2016; FREITAS *et al.*, 2014). Em 300 °C, foram obtidos percentuais elevados de acetaldeído, 83,6% e 86,4% para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, respectivamente.

#### 4.2.2. Efeito dos pré-tratamentos de redução e oxidação

A temperatura escolhida para avaliar os efeitos dos pré-tratamentos de redução e oxidação nos catalisadores Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> foi 300 °C, na qual obteve-se maior concentração de acetaldeído. Os gráficos de barra (Figura 4.12 e 4.13) mostram a distribuição de produtos e a conversão para (i) sem pré-tratamento, (ii)

redução em H<sub>2</sub> puro e (iii) oxidação em 5 % v/v O<sub>2</sub>/He. Os resultados mostram que não houve qualquer efeito significativo devido aos pré-tratamentos, uma vez que os valores de conversão e distribuição de produtos obtidos foram semelhantes. Uma hipótese para explicar a ausência do efeito do tratamento de redução é que os catalisadores tenham sido reduzidos pelo próprio etanol durante a reação, uma vez que ocorre a liberação de H<sub>2</sub>. Isso porque o óxido de cobre tem baixa temperatura de redução (196 °C) e a prata poderia já estar na fase metálica, como foi indicado pela análise de DRX. Dessa forma, cobre e prata podem encontrar-se na fase metálica em todos os testes e por isso os resultados semelhantes.



1

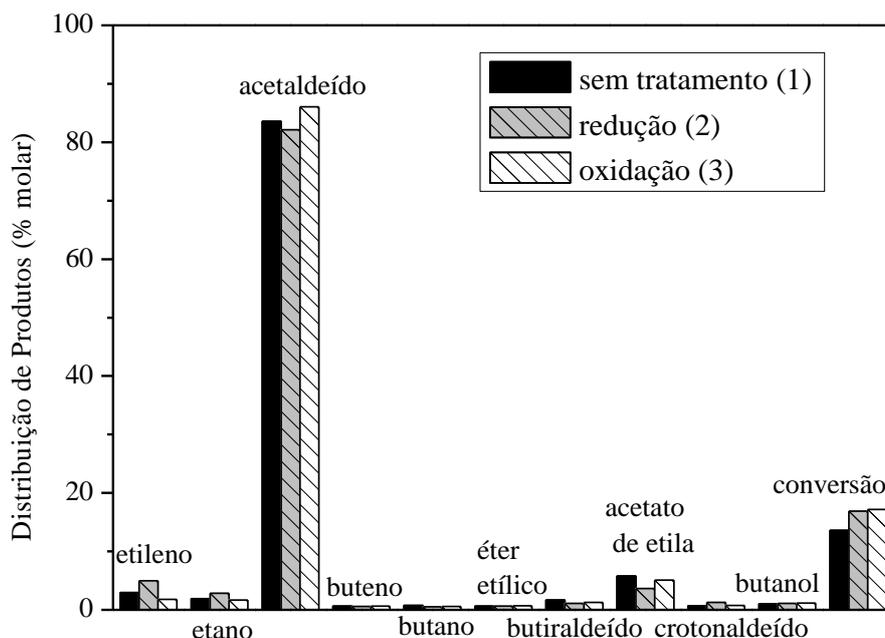
**Figura 4.12**-Distribuição de produtos em base isenta de água para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Secagem em He a 200 °C por 1h.

<sup>2</sup> Redução em H<sub>2</sub> a 300°C por 1h, 10°C/min.

<sup>3</sup> Oxidação em 5% O<sub>2</sub>/He por 1h, 10°C/min.



**Figura 4.13**-Distribuição de produtos em base isenta de água para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

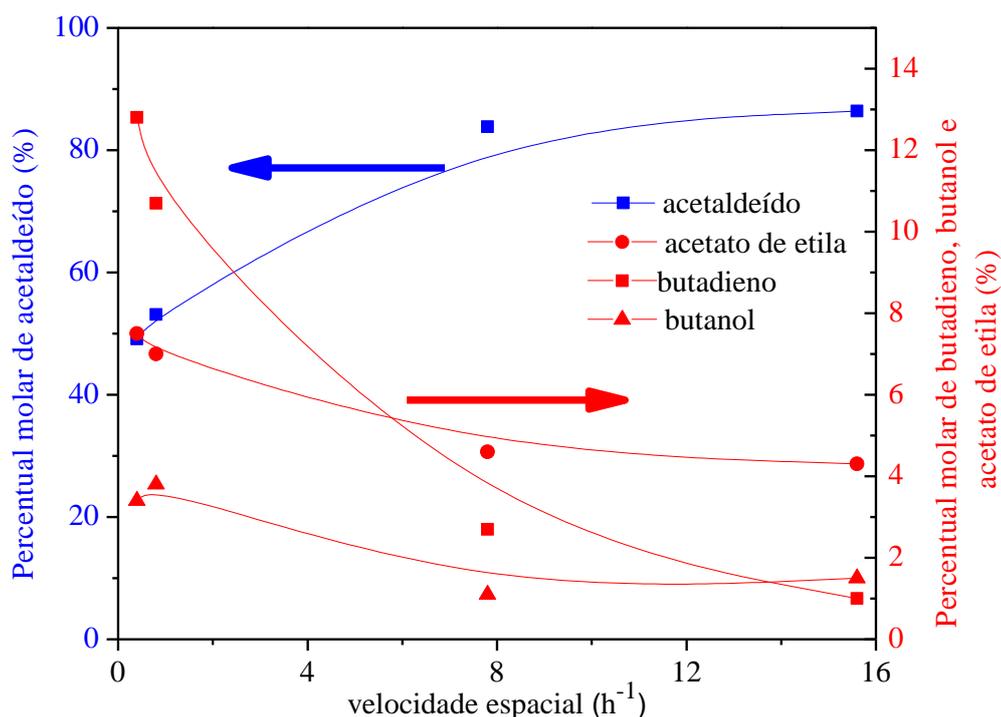
#### 4.2.3. Efeito da velocidade espacial

O catalisador escolhido para realizar os testes variando a velocidade espacial foi Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, na temperatura de 300 °C, pois este obteve maior percentual de acetaldeído (86,4%) nas condições apresentadas até o momento. Esses testes foram realizados sem pré-tratamento, uma vez que não foram obtidos efeitos relevantes. A Tabela 4.6 contém as velocidades espaciais utilizadas e suas respectivas vazões de reagentes e massa de catalisador.

**Tabela 4.6** - Dados da velocidade espacial da reação.

Velocidade espacial (s)	Massa de catalisador	Vazão de reagentes (5% Et/He)
15,6 h <sup>-1</sup>	40 mg	80 mL/min
7,8 h <sup>-1</sup>	40 mg	40 mL/min
0,8 h <sup>-1</sup>	300 mg	30 mL/min
0,4 h <sup>-1</sup>	300 mg	15 mL/min

A formação de acetaldeído é a primeira etapa reacional para obtenção de butanol, butadieno e acetato de etila (DI COSIMO *et al.*, 1998; DA ROS *et al.*, 2017; INUI *et al.*, 2004). Isso sugere que ao diminuir a velocidade espacial da reação catalítica, há uma tendência de aumentar a concentração dos produtos obtidos nas etapas posteriores, visto que o etanol terá maior tempo de contato com o leito catalítico. A influência da velocidade espacial na distribuição de produtos encontra-se na Figura 4.14. Dados detalhados de distribuição de produtos encontram-se no apêndice D.2.

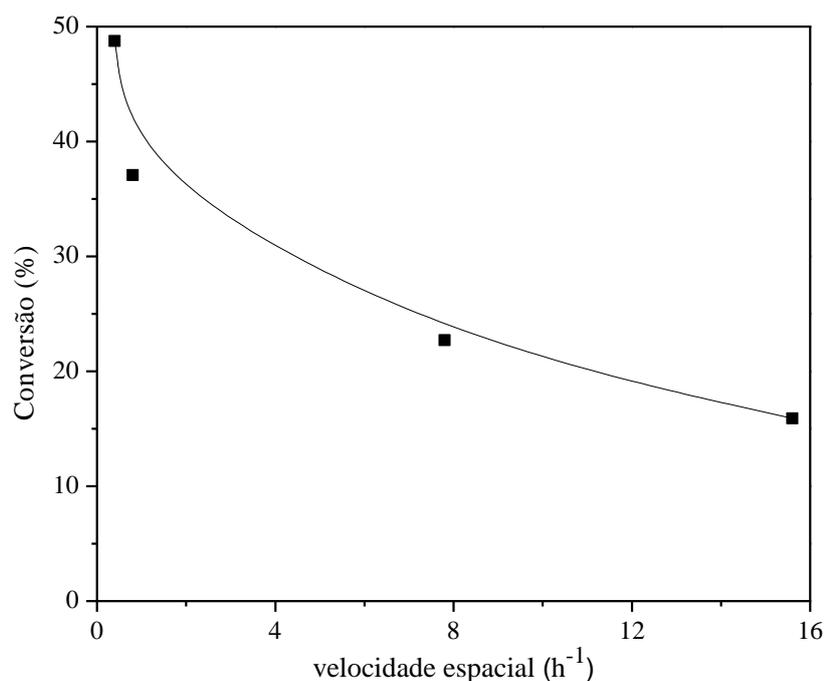


**Figura 4.14**-Influência da velocidade espacial na distribuição de produtos para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

Os resultados mostram que ao diminuir a velocidade espacial, o percentual molar de acetaldeído diminui, ao passo que os percentuais de acetato de etila, butadieno e butanol aumentam. Todavia, o percentual de butanol atingiu um máximo de apenas 3,8%, enquanto que o acetato de etila atingiu 7,5%. Butadieno foi o produto com crescimento mais expressivo, variando de 1% até 12,8% da maior à menor velocidade espacial. Outros autores também observaram aumento da seletividade para butadieno com a redução da velocidade espacial em outros sistemas catalíticos (LARINA *et al.*, 2015; DA ROS *et al.*, 2017). Já o acetaldeído é considerado um produto primário,

formado em baixos tempos de contato, em que a seletividade aumenta com o aumento da velocidade espacial (DA ROS *et al.*, 2017).

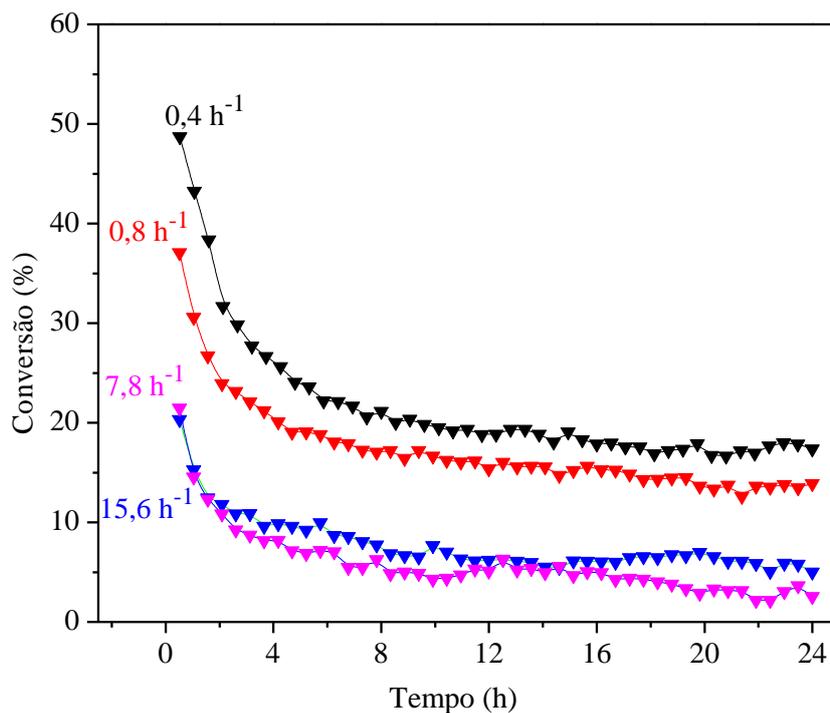
A influência da velocidade espacial na conversão de etanol também foi avaliada (Figura 4.15). Ao diminuir a velocidade espacial, aumentou-se a conversão de etanol, como era esperado.



**Figura 4.15**-Influência da velocidade espacial na conversão de etanol para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

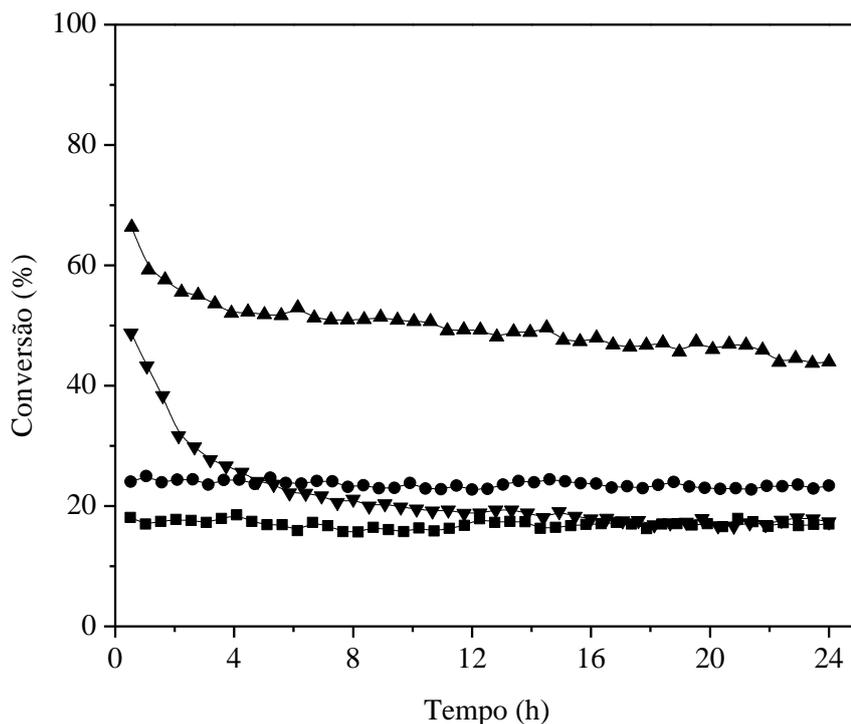
#### 4.2.4. Teste de estabilidade

Informações sobre a estabilidade dos catalisadores na reação de conversão do etanol realizada na temperatura de 300 °C são escassas na literatura. Entretanto, é observada a desativação por deposição de coque nesta reação em temperaturas mais elevadas (TESQUET *et al.*, 2016; DE LIMA *et al.*, 2009, SHARMA *et al.*, 2017). A Figura 4.16 apresenta os testes catalíticos de 24 h de reação para as quatro velocidades espaciais.



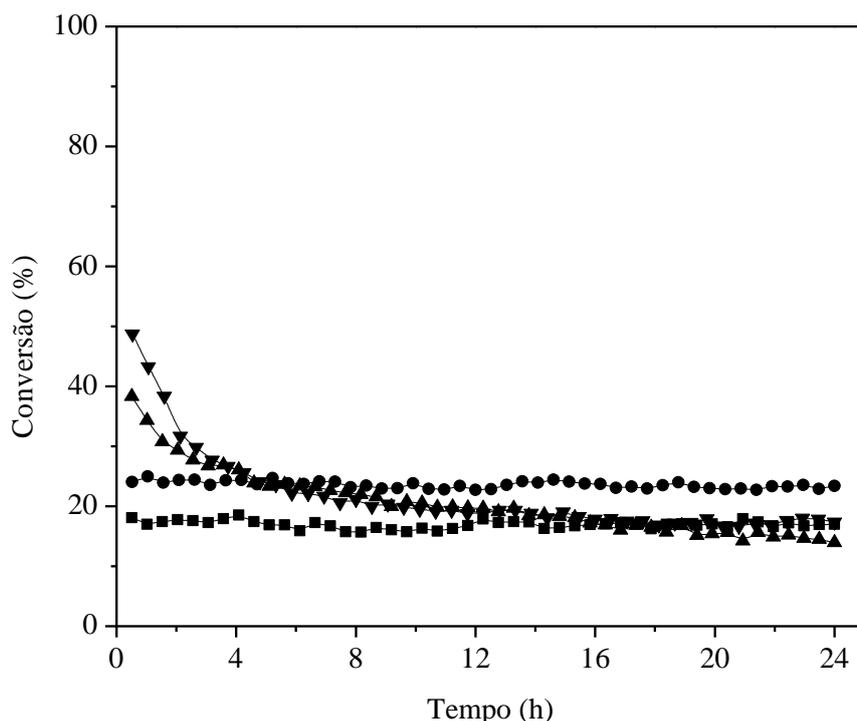
**Figura 4.16**-Conversão de etanol em função do tempo de reação para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4-15,6 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

Em todas as velocidades espaciais avaliadas foi observado o mesmo perfil de estabilidade, de modo que essa variável não influenciou na desativação do catalisador. Há uma rápida desativação inicialmente, porém após 12 h de reação, a conversão de etanol tornou-se constante em torno de 18%. Sendo assim, foram realizados testes de 24 h de reação com todos os catalisadores na menor velocidade espacial (0,4 h<sup>-1</sup>), com o intuito de avaliar sua estabilidade e compará-los quando a conversão for estável. A Figura 4.17 apresenta a conversão de etanol em função do tempo de reação para todos os catalisadores.



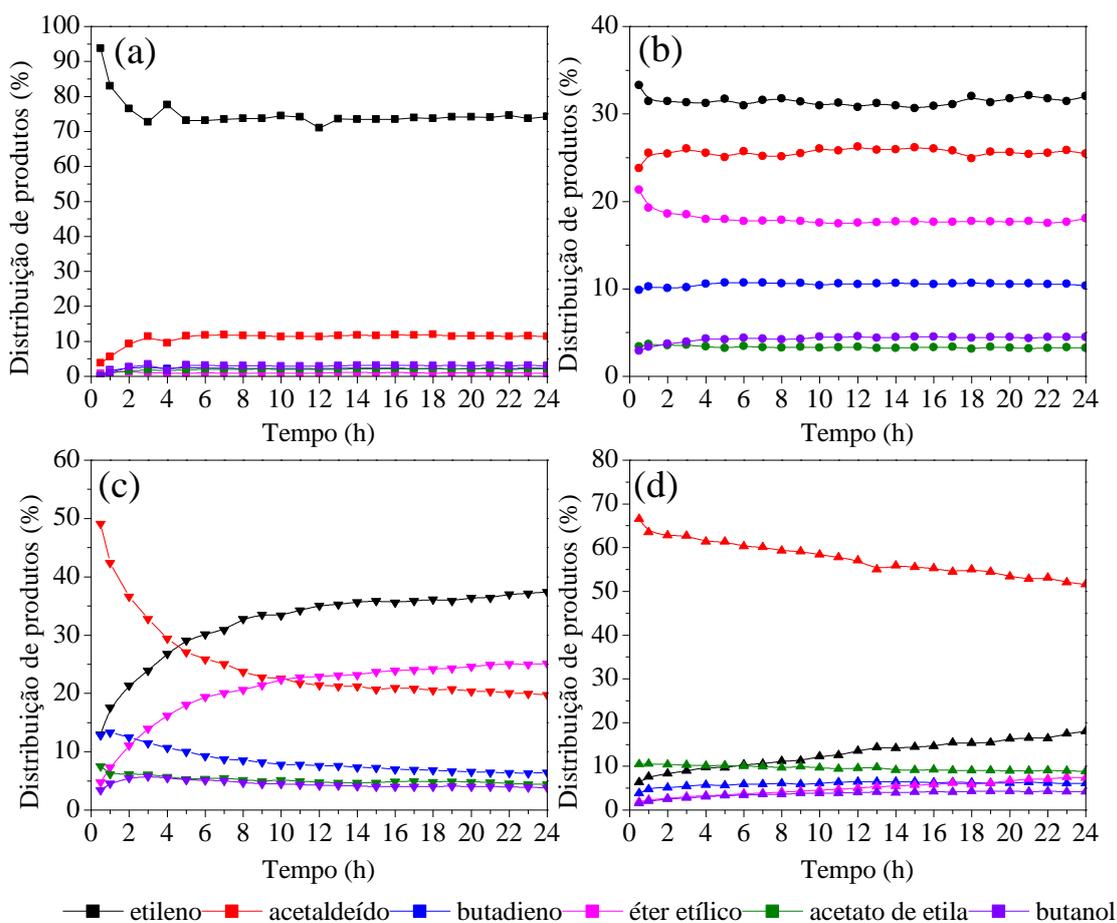
**Figura 4.17**-Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) ZrO<sub>2</sub>; (●) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (▼) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

Os catalisadores ZrO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> permaneceram estáveis durante as 24 h de reação, com valores de conversão constantes em torno de 17% e 23%, respectivamente. Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentou uma desativação inicial, porém menos acentuada do que o Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, com a conversão estabilizando-se em torno de 47% após 12 h de reação, maior do que a dos demais catalisadores. Assim, para que a distribuição de produtos possa ser comparada em isoconversão foi realizado mais um teste para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> aumentando três vezes a velocidade espacial (1,2 h<sup>-1</sup>), para que houvesse uma redução na conversão de etanol. Com isso, a conversão após 12 h de reação estabilizou-se em torno de 17%, de modo que todos os catalisadores passaram a ter conversões próximas. A Figura 4.18 apresenta a conversão de etanol em função do tempo de reação para todos os catalisadores em isoconversão.



**Figura 4.18**-Conversão de etanol em função do tempo de reação: (■) ZrO<sub>2</sub>; (●) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; (▼) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> e (▲) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>; isoconversão (~20%).

A variação da distribuição de produtos com o tempo de reação também foi avaliada e encontra-se na Figura 4.19. A Figura 4.19-a apresenta a variação da distribuição de produtos para a ZrO<sub>2</sub>, em que o percentual de etileno diminuiu nas primeiras 3 h de reação, ao mesmo tempo que o percentual de acetaldeído aumentou, mantendo-se constante até 24 h. Para a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.19-b) observou-se o mesmo comportamento: o percentual de etileno e de éter etílico diminuíram sutilmente até 1 h de reação, mantendo-se constante, então, até 24 h de reação. Por outro lado, o Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.19-c) sofreu desativação nas primeiras 12 h de reação, de modo que os percentuais de etileno e éter etílico aumentaram consideravelmente, enquanto que os de acetaldeído, butadieno e acetato de etila diminuíram. Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 4.19-d) teve o mesmo comportamento, porém apresentou uma variação menos acentuada. Isso sugere que os sítios de desidrogenação (metais Cu e Ag) foram os que sofreram desativação, favorecendo o aumento dos produtos de desidratação.



**Figura 4.19**-Distribuição de produtos em função do tempo de reação: (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $Nb_2O_5/ZrO_2$ ; (c)  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$  e (d)  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$ ; isoconversão (~20%).

A Tabela 4.7 contém os percentuais dos produtos calculados pela média entre 12 h e 24 h de reação para todos catalisadores, a fim de compará-los em condição de estabilidade e isoconversão.

**Tabela 4.7** –Distribuição de produtos após 12 h de reação.

	etileno	acetaldeído	butadieno	éter etílico	acetato de etila	butanol	outros*	conversão
$ZrO_2$	74%	12%	2%	1%	2%	3%	6%	17%
$Nb_2O_5/ZrO_2$	31%	26%	11%	18%	3%	4%	7%	23%
$Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$	36%	21%	7%	24%	5%	4%	3%	18%
$Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$	16%	54%	6%	6%	9%	4%	4%	17%

\*  $CO_2$ , etano, propeno, buteno, butano, acetona, butiraldeído, crotonaldeído

O suporte  $ZrO_2$  obteve majoritariamente etileno como produto (74%). Sabe-se da literatura que a  $ZrO_2$  promove a desidratação do etanol a etileno devido à presença de pares de sítios básicos e ácidos de Lewis (RODRIGUES *et al.*, 2013; DI COSIMO *et al.*, 1998). Ao comparar com o teste inicial em velocidade espacial mais elevada ( $15,6 \text{ h}^{-1}$ ), nota-se o aumento do percentual de etileno (de 44 % para 74%) e a queda no percentual de éter etílico (de 27% para 1%), o que possivelmente ocorreu porque a seletividade para etileno tende a aumentar com o aumento do tempo de contato (DA ROS *et al.*, 2017), enquanto o éter etílico é favorecido em menores tempos de contato (MAGNOUX *et al.*, 2009). Ao adicionar  $Nb_2O_5$  ao catalisador, aumentou-se o percentual de acetaldeído (26 %). A sua propriedade redox permite que a nióbia seja usada como catalisador em reações de oxidação, apresentando alta seletividade para desidrogenação do etanol na literatura (NISHIMURA *et al.*, 1986). Também foram observados como produtos o éter etílico (18%) e o butadieno (11%), sendo o catalisador que manteve o maior percentual de butadieno durante as 24h de reação. De acordo com a literatura (MAGNOUX *et al.* 2009) a formação de éter etílico compete com a formação de eteno pelos sítios ácidos, porém é favorecida na presença de sítios ácidos mais fracos. Este resultado está de acordo com a análise de TPD de  $NH_3$ , na qual verificou-se que o catalisador  $Nb_2O_5/ZrO_2$  apresentou um aumento na densidade de sítios ácidos e que a adição de nióbia diminuiu a força destes sítios.

Ao adicionar Cu ao catalisador esperava-se favorecer a obtenção de acetaldeído, uma vez que a atividade deste metal para a desidrogenação é bem conhecida (BUSCA, 2014). Entretanto, nas primeiras 12 h de reação, o percentual de acetaldeído diminuiu de 49% para 21%, enquanto etileno e éter etílico aumentaram de 13% para 36% e 5% para 24%, respectivamente, à medida que houve desativação do catalisador. Da mesma forma, inicialmente foi obtido o maior percentual de butadieno para este catalisador (13%), mas se reduziu para 7% nas primeiras 12 h de reação. Após a estabilização da distribuição de produtos, esta ficou semelhante ao  $Nb_2O_5/ZrO_2$  sem a presença do metal, como consta na Tabela 4.6. As propriedades ácido-básicas deste catalisador se mostraram ser ácida mais forte e básica fraca, condições que favorecem a competição da formação de eteno pelos sítios ácidos.

Por outro lado, ao adicionar Ag ao catalisador  $Nb_2O_5/ZrO_2$  houve um aumento significativo na formação de acetaldeído e uma diminuição nos produtos de desidratação. De acordo com a literatura (MAMONTOV *et al.* 2016, DE LIMA *et al.*, 2016), a adição de prata em suporte óxidos aumenta as propriedades redox, bem como

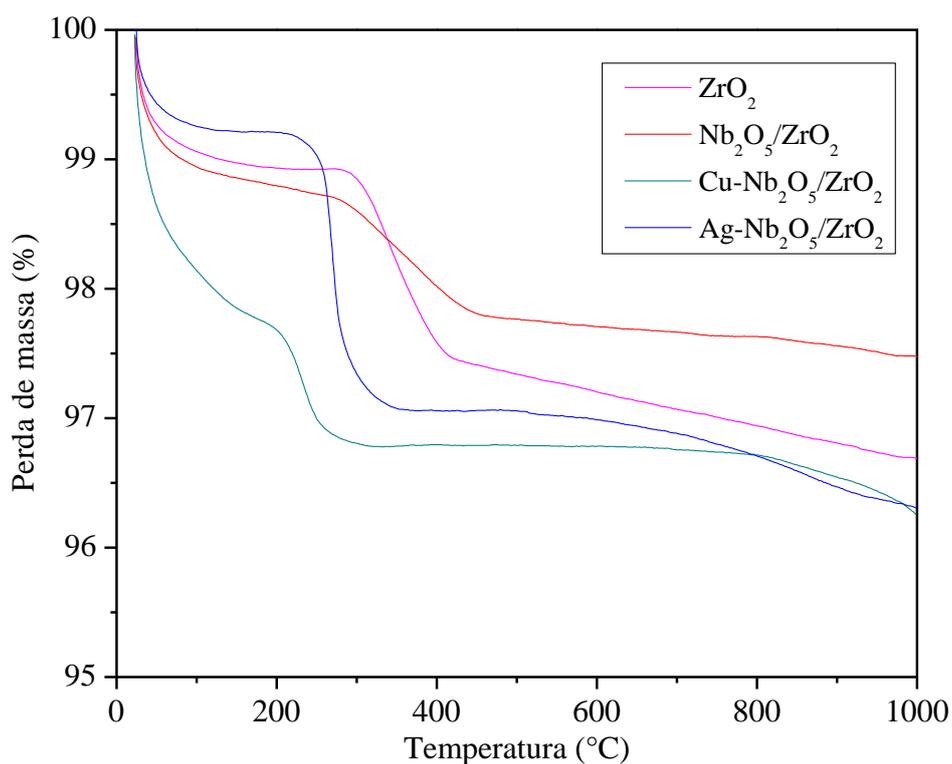
aumento dos sítios ácidos intermediários e básicos fortes proporcionando um par ácido-base para adsorção da molécula de etanol, favorecendo a formação de acetaldeído e diminuindo a formação de eteno e éter etílico. Para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, também houve uma queda no percentual de acetaldeído (de 67% para 54%), acompanhada de aumento no percentual de etileno e éter etílico (de 6% para 16% e de 2% para 6%, respectivamente). Contudo, a variação no percentual dos produtos foi menos acentuada, de modo que acetaldeído permaneceu em maior quantidade. Nota-se que esta distribuição de produtos é relativa ao teste em velocidade espacial 1,2 h<sup>-1</sup>, enquanto para os outros catalisadores é de 0,4 h<sup>-1</sup>. A distribuição de produtos do teste em 0,4 h<sup>-1</sup> para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> encontra-se no apêndice D-3. Foi obtido o maior percentual de acetato de etila para esse catalisador (9%).

### 4.3. Caracterização dos Catalisadores Usados

A perda de atividade catalítica (desativação) pode ocorrer devido a três causas: sinterização, envenenamento, e entupimento ou formação de coque. A desativação por sinterização ocorre devido à perda de área ativa resultante da aglomeração de cristais e crescimento das partículas metálicas depositadas sobre o suporte, ou por fechamento de poros do catalisador. A desativação por envenenamento ocorre quando moléculas veneno permanecem quimissorvidas irreversivelmente nos sítios ativos, que podem ser compostos presentes da alimentação, assim como reagentes e produtos da reação. Já a desativação por formação de coque ocorre quando há deposição de material carbonáceo sobre a superfície do catalisador (FOGLER, 2002). A análise termogravimétrica é aplicada para identificar a formação de coque sobre catalisadores, uma vez que picos nas curvas de TG são atribuídos à combustão do carbono depositado, em que o percentual de perda de massa da amostra corresponde à massa de carbono formado (RODRIGUES, 2009; LIMA *et al.*, 2009).

#### 4.3.1. Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada com os catalisadores após o teste de 24 h em 300 °C na menor velocidade espacial (0,4 h<sup>-1</sup>), a fim de verificar se a desativação ocorrida foi devida à deposição de carbono sobre os catalisadores. A Figura 4.20 apresenta o percentual de perda de massa em função da temperatura de aquecimento. As curvas TG-DTG para todos catalisadores encontram-se no apêndice E.



**Figura 4.20**-Análise termogravimétrica para os catalisadores após 24 h de reação.

A perda de massa próxima a 300 °C é relativa a carbono de estrutura pouco estável, como estruturas filamentosas (RODRIGUES, 2009). A Tabela 4.8 contém o percentual de perda de massa relativo a compostos voláteis adsorvidos ou umidade na superfície dos catalisadores, o percentual de perda de massa relativo ao carbono depositado, a temperatura da perda de massa, assim como a taxa de formação de carbono por massa de catalisador e tempo de reação (24 h).

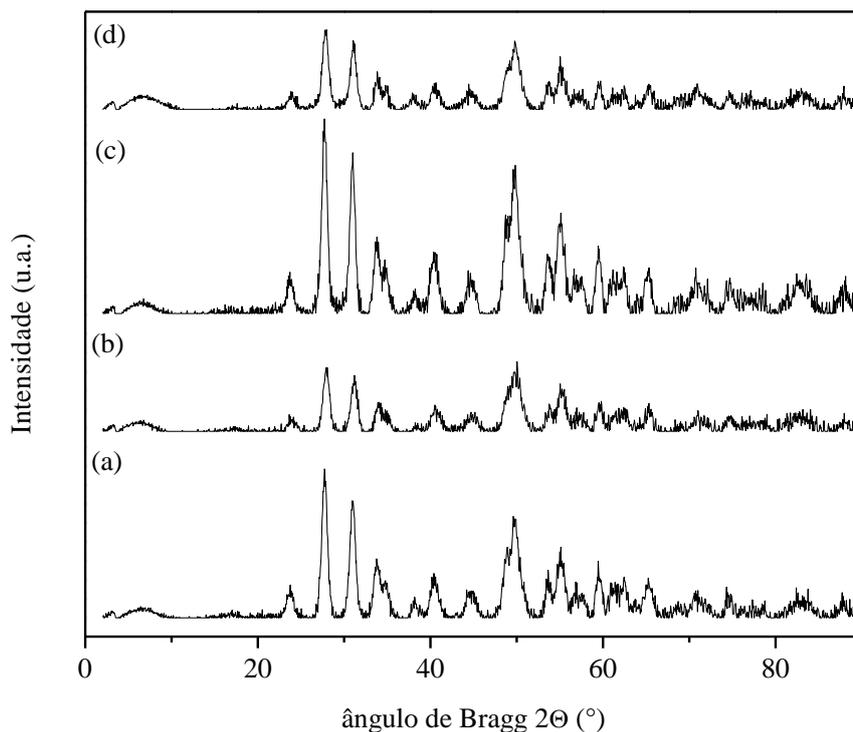
**Tabela 4.8**-Análise Termogravimétrica para os catalisadores após 24 h de reação.

Catalisador	% massa (umidade)	% massa (C)	T <sub>máxima</sub> (°C) (DTG)	Taxa de formação de C (mgC.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
ZrO <sub>2</sub>	1,1 %	1,4 %	340	0,6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1,3%	1,0 %	330	0,4
Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2,2%	1,0 %	235	0,4
Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0,8%	2,1 %	270	0,9

A perda de massa relativa à deposição de carbono foi baixa para todos catalisadores (1-2%), assim como a taxa de formação de carbono. Além disso, foram obtidas quantidades de carbono próximas para  $ZrO_2$  e  $Nb_2O_5/ZrO_2$ , que permaneceram estáveis durante as 24 h de reação, e para os catalisadores com Cu e Ag, que apresentaram desativação. Portanto, a deposição de carbono não parece ser a responsável pela desativação desses catalisadores. Dessa forma, outra hipótese é que a perda de atividade catalítica seja devida à sinterização das partículas de Ag e Cu. A análise de difração de raios X pode indicar alterações na estrutura cristalina dos materiais após o teste catalítico, assim como presença de fases de carbono (SIMON *et al.*, 2012).

#### 4.3.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.21 apresenta o comparativo entre os perfis de difração de raios X dos catalisadores  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$  e  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$  antes e após as 24 h de reação.



**Figura 4.21-** Difratoograma dos catalisadores:  $Cu-Nb_2O_5/ZrO_2$  (a) novo (b) pós teste e  $Ag-Nb_2O_5/ZrO_2$  (c) novo (d) pós teste

Como foi discutido na seção 4.2, não foram identificadas fases de Cu e Ag no difratograma, indicando que foram formados cristais muito pequenos, indetectáveis à técnica de DRX. Sendo assim, esperava-se que, se houvesse um aumento significativo

do tamanho de cristalito, ou seja, sinterização dos metais, picos referentes às fases de prata e cobre seriam identificados no difratograma das amostras pós teste catalítico. Dessa forma, com essa análise não é possível concluir que houve desativação por sinterização. Nota-se, também, que a fase cristalina permaneceu inalterada, porém houve redução na intensidade dos picos de difração.

A desativação também pode ter ocorrido por envenenamento por quimissorção irreversível de moléculas de etanol, ou de produtos, como o acetaldeído. Uma vez que houve uma variação na distribuição de produtos, diminuindo o percentual de acetaldeído e aumentando o de etileno, pode ter havido uma modificação nos sítios ativos, desativando sítios de desidrogenação. O acetaldeído pode estar permanecendo fortemente adsorvido nos sítios de desidrogenação, os metais Ag e Cu. Entretanto, essa hipótese não foi investigada nesse trabalho.

#### **4.4. Considerações Finais**

A síntese dos catalisadores pelo método da impregnação ao ponto úmido mostrou-se eficiente, uma vez que os teores mássicos de nióbia, prata e cobre obtidos por fluorescência de raios X foram próximos aos nominais e as fases encontram-se provavelmente bem dispersas sobre o suporte, como foi sugerido pelos perfis de difração de raios X. A técnica de redução a temperatura programada mostrou que o cobre tem baixa temperatura de redução (cerca de 200 °C), enquanto que a prata provavelmente já foi reduzida durante o preparo.

A dessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> mostrou que os catalisadores possuem sítios ácidos e básicos, respectivamente, importantes para obtenção de butanol, butadieno e acetato de etila, como foi explorado no capítulo 2. Contudo, os materiais apresentaram, consideravelmente, maior quantidade de sítios ácidos que básicos, o que influenciou na distribuição de produtos, levando a formação de etileno e éter etílico.

A avaliação da influência da temperatura na distribuição de produtos indicou que o aumento de temperatura favorece a desidratação do etanol. Já a avaliação da influência da velocidade espacial mostrou que maiores tempo de contato levam ao aumento na obtenção de produtos de maior cadeia, como acetato de etila e butadieno, obtidos em etapas posteriores à desidrogenação do etanol, tendo acetaldeído como intermediário.

O suporte  $ZrO_2$  obteve majoritariamente etileno como produto em todas condições reacionais. Embora tenha maior quantidade de sítios básicos que os catalisadores, a ausência de um elemento que favoreça a reação de desidrogenação do etanol, levou a maior obtenção de produtos de desidratação. Portanto, a adição de nióbia, que tem propriedades redox, e dos metais cobre e prata, comumente empregados para promover reações de desidrogenação, teve grande influência na distribuição de produtos.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desempenho catalítico de óxidos metálicos suportados em zircônia  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  foi investigado na reação de conversão de etanol. Os catalisadores foram caracterizados para se determinar as propriedades texturais, estruturais, ácido-básicas e oxi-redutoras e correlacioná-las com a atividade catalítica. A influência da temperatura de reação, velocidade espacial e pré-tratamento dos materiais também foi estudada, avaliando conversão e distribuição de produtos.

A caracterização dos catalisadores mostrou que estes foram preparados adequadamente, visto que foram obtidos os teores desejados de cada metal, assim como as fases de nióbia, prata e cobre provavelmente alcançaram alta dispersão sobre o suporte  $\text{ZrO}_2$ . Os catalisadores apresentaram redutibilidade a baixas temperaturas, uma vez que o cobre se reduziu em cerca de 200 °C e a prata provavelmente já se encontrava metálica após a síntese.

A revisão bibliográfica mostrou a relevância dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores na distribuição de produtos da conversão de etanol, de modo que a caracterização de acidez e basicidade foram de suma importância para esse trabalho. A adição de nióbia à zircônia aumentou a quantidade de sítios ácidos, enquanto diminuiu a de sítios básicos. Por outro lado, ao acrescentar os metais Cu e Ag, aumentou-se a quantidade de sítios básicos. Os catalisadores  $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  e  $\text{Ag-Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  apresentaram densidades de sítios ácidos e básicos semelhantes, mas somente no último foram identificados sítios básicos fortes. De modo geral, os catalisadores apresentaram maior quantidade de sítios ácidos em relação a básicos.

Foi observado que o aumento de temperatura favorece a desidratação do etanol em detrimento da desidrogenação, de modo que em 300 °C foi obtido o maior o percentual de acetaldeído. A adição dos metais Ag e Cu promoveu a desidrogenação do etanol, obtendo em torno de 80 % de acetaldeído nesta temperatura. Enquanto que, os pré-tratamentos de redução e oxidação não mostraram qualquer efeito sobre a atividade catalítica. Por outro lado, a diminuição da velocidade espacial levou ao aumento nos percentuais de butadieno e acetato de etila.

Os testes de estabilidade mostraram a perda de atividade catalítica dos catalisadores com Ag e Cu nas primeiras 12 h de reação, que foi investigada pela caracterização dos materiais após os testes. A análise termogravimétrica mostrou que

não houve deposição de carbono em quantidade significativa na superfície dos catalisadores, não sendo esta a causa da desativação. Tampouco foi identificada sinterização dos metais nos perfis de difração de raios X. Portanto, não foi possível concluir sobre a causa da desativação dos catalisadores. Uma hipótese mais provável é que esteja ocorrendo envenenamento de sítios ativos, e/ou a desativação de sítios de desidrogenação. Como sugestão para outros trabalhos, a técnica espectroscópica DRIFTS poderia ser realizada para avaliar o comportamento dos sítios ativos durante a reação.

Os catalisadores sintetizados foram capazes de produzir butadieno, acetato de etila e butanol. No entanto, foram obtidas quantidades altas dos produtos de desidratação (eteno e éter etílico). A predominância de sítios ácidos, como foi visto no TPD de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , pode ter levado a tal comportamento. Embora a adição de nióbia tenha aumentado a obtenção de acetaldeído, aumentou a acidez do catalisador e diminuiu a basicidade. Como sugestão para trabalhos futuros, a substituição da nióbia por um óxido com características básicas pode ser investigada, para balancear a acidez do sistema catalítico, visto que a zircônia já apresentou maior quantidade de sítios ácidos. Ou também, a dopagem com metais alcalinos pode ser avaliada, para suprimir a reação de desidratação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alternative Fuels Data Center. Disponível em: <<https://www.afdc.energy.gov/data/categories/biofuels-production>>. Acesso em 21/3/2017.
- BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials-Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour**, cap 9, p. 297–343, Editora Elsevier, 2014.
- BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials-Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour**, cap 6, p.104-195, Editora Elsevier, 2014.
- BRANCO, P. M. CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Nióbio brasileiro**. 2016. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas-Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>>. Acesso em 10/04/2017.
- BRUIJNINCX, P.C.A.; WECKHUYSEN, B.M. Shale Gas Revolution: An Opportunity for the Production of Biobased Chemicals? **Angewandte Chemie International Edition**, v.52, p. 11980–11987, 2013.
- CARVALHO, D. L.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; HOMS, N. In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 213, p. 115–121, 2013.
- CARVALHO, D. L.; DE AVILLENZ, R. R.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 415–416, p. 96–100, 2012.
- CHIYANZU, I.; MARX, S. N-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. **Biotechnology Reports**, v. 8, p. 1–9, 2015.
- CHUNG, M. J.; MOON, D. J.; KIM, H. S.; PARK, K. Y.; IHM, S. K. Higher oxygenate formation from ethanol on Cu/ZnO catalysts: Synergism and reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 113, n. 3, p. 507–515, 1996.
- CLAUS, P.; HOFMEISTER, H. Electron Microscopy and Catalytic Study of Silver Catalysts: Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 2766–2775, 1999.
- COLLEY, S. W.; TABATABAEI, J.; WAUGH, K. C.; WOOD, M. A. The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 1, p. 21–33, 2005.
- COSTA, N. T. **Catalisadores de platina suportada em nióbia para oxidação seletiva de co – selox**. 2016. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

- DA ROS, S.; JONES, M. D.; MATTIA, D.; PINTO, J. C.; SCHWAAB, M.; NORONHA, F. B.; KONDRAT, S. A.; CLARKE, T. C.; TAYLOR, S. H. Ethanol to 1,3-Butadiene Conversion by using ZrZn-Containing MgO/SiO<sub>2</sub> Systems Prepared by Co-precipitation and Effect of Catalyst Acidity Modification. **ChemCatChem**, v. 8, n. 14, p. 2376–2386, 2016.
- DA ROS, S.; JONES, M. D.; MATTIA, D.; SCHWAAB, M.; NORONHA, F. B.; PINTO, J. C. Modelling the effects of reaction temperature and flow rate on the conversion of ethanol to 1,3-butadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 530, p. 37–47, 2017.
- DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, p. 186–199, 1992.
- DE LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst: Reaction mechanism and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, n. 1–2, p. 95–113, 2009.
- DE LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 268–281, 2009.
- DE LIMA, A. F. F.; ZONETTI, P. C.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G. The first step of the propylene generation from renewable raw material: Acetone from ethanol employing CeO<sub>2</sub> doped by Ag. **Catalysis Today**, v. 279, p. 252–259, 2017.
- 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, p. 499–510, 1998.
- DIETZ, W.A. Response factors for gas chromatographic analyses. New Jersey, 1996.
- FOGLER, S.H. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3<sup>o</sup> Ed. Editora LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, 2002.
- FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for ethanol dehydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 26–37, 2014.
- GAO, M.; ZHANG, M.; YU, Y. Study on the Reaction Species of 1, 3-Butadiene Formation from Bio-ethanol on ZrO<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, v. 146, n. 12, p. 2450–2457, 2016.
- 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, p. 113–117, 2010.

- GASPAR, A. B.; ESTEVES, A. M. L.; MENDES, F. M. T.; BARBOSA, F. G.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol-The ethyl acetate one-pot synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 109–114, 2009.
- GAUTAM, M.; MARTIN, D.W., II. Combustion characteristics of higher alcohol/gasoline blends. **J. Power Energy**, n. 214, p. 497–511, 2000.
- GINES, M. J. L.; IGLESIA, E. Bifunctional Condensation Reactions of Alcohols on Basic Oxides Modified by Copper and Potassium. v. 172, p. 155–172, 1998.
- Governo do Brasil. **Entenda o que é e como funciona o RenovaBio**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/12/entenda-o-que-e-e-como-funciona-o-renovabio>>. Acesso em 30 de janeiro de 2018.
- GUARIDO, C. E. M.; CESAR, D. V.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3–4, p. 252–257, 2009.
- HONG, E.; BAEK, S. W.; SHIN, M.; SUH, Y. W.; SHIN, C. H. Effect of aging temperature during refluxing on the textural and surface acidic properties of zirconia catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 54, p. 137–145, 2017.
- IDRISS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/ cerium oxide catalysts, **Platinum Met Rev**, v. 48 n. 3, p.105–115, 2004.
- IDRISS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/ cerium oxide catalysts. **Platinum Metals Review**, v. 48, n. 3, p. 105–115, 2004.
- INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA, I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. **React.Kinet.Catal.Lett.**, v. 88, n. 1, p. 135–142, 2006.
- INABA, M.; MURATA, K.; TAKAHARA, I.; INOUE, K. I. Production of olefins from ethanol by Fe and/or P-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 1, p. 95–104, 2011.
- 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, n. 1, p. 147–156, 2004.
- JEHNG, J.M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v.8, p. 37-55, 1990.
- JØRGENSEN, B.; EGHOL,M.; CHRISTIANSEN, S.; DAHL THOMSEN, M. L.; CHRISTENSEN, C. H. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 2, p. 332–337, 2007.
- KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, 2010.

- KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1588–1600, 2013.
- KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 2013.
- LARINA, O. V.; KYRIIENKO, P. I.; SOLOVIEV, S. O. Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO<sub>2</sub> Ratio. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 5, p. 1162–1168, 2015.
- LEBEDEV, S.V. **Procédé pour obtenir des dioléfines directement des alcools**. FR Patent 665917, 25 de setembro. 1929.
- LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., 1998, “Surface area and pore texture of catalysts”, *Catalysis Today*, v. 41, n. 1-3 (May), pp. 207-219.
- LOPES, O. F. *et al.*, 2014, "Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea", **Química Nova**, v. XY, n. 00, pp. 1–12.
- MAGNOUX, P.; FERREIRA MADEIRA, F.; GNEP, N.S.; MAURY, S.; CADRAN, N: Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity, **Applied Catalysis A: General** v. 367, p. 39–46, 2009.
- MAKSHINA, E. V.; JANSSENS, W.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 338–344, 2012.
- MAMONTOV, G. V.; GRABCHENKO, M. V.; SOBOLEV, V. I.; ZAIKOVSKII, V. I.; VODYANKINA, O. V. Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst: Role of Ag-CeO<sub>2</sub> interface. **Applied Catalysis A: General**, v. 528, p. 161–167, 2016.
- MANOCHIO, C. **Produção De Bioetanol De Cana-De-Açúcar, Milho E Beterraba: Uma Comparação Dos Indicadores Tecnológicos, Ambientais E Econômicos. 2010**. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, 2010.
- MARCU, I. C.; TICHIT, D.; FAJULA, F.; TANCHOUX, N. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3–4, p. 231–238, 2009.
- NDOU, A. S.; PLINT, N.; COVILLE, N. J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, n. 2, p. 337–345, 2003.
- NISHIMURA, M.; ASAKURA, K; IWASAWA, Y. New SiO<sub>2</sub>-supported Niobium Monomer Catalysts for Dehydrogenation of Ethanol. **J. Chem. Soc., Chemical Communications**, 1986.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical reviews**, v. 99, p. 3603–3624, 1999.

- WEN, C.; YIN, A.; DAI, W. L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 1, p. 730–741, 2014.
- ONFROY, T.; CLET, G.; BUKALLAH, S. B.; HERCULES, D. M.; HOUALLA, M. Development of the acidity of zirconia-supported niobia catalysts. **Catalysis Letters**, v. 89, n. 1–2, p. 15–19, 2003.
- ORDOMSKY, V. V.; SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 85–93, 2010.
- PACHECO, T. F. Circular Técnica 4, EMBRAPA, Brasília, DF, 2011. Disponível em: < <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/886571/1/CITE04.pdf> >. Acesso em 31/03/2017.
- RIITTONEN, T.; ETA, V.; HYVÄRINEN, S.; JÖNSSON, L.J.; MIKKOLA, J.P. **Advances in Chemical Engineering – Chemical engineering for renewable conversion**. v. 42, 1ª ed., cap. 1. Burlington: Academic Press, Elsevier, 2013.
- RIITTONEN, T.; TOUKONIITTY, E.; MADNANI, D. K.; LEINO, A.-R.; KORDAS, K.; SZABO, M.; SAPI, A.; ARVE, K.; WÄRNÄ, J.; MIKKOLA, J.-P. One-Pot Liquid-Phase Catalytic Conversion of Ethanol to 1-Butanol over Aluminium Oxide—The Effect of the Active Metal on the Selectivity. **Catalysts**, v. 2, n. 4, p. 68–84, 2012.
- RODRIGUES, C.P. **Oxidação parcial do etanol em monolito com catalisadores de cobre e cobalto**. 2009. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- RODRIGUES, C. P.; ZONETTI, P. C.; SILVA, C. G.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol - The acetone one-pot synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 458, p. 111–118, 2013.
- RODRIGUES, C. P.; ZONETTI, P. da C.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol: The acetone synthesis from ethanol employing  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ,  $ZrO_2$  and  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ . **Chemistry Central Journal**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2017.
- SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; DE FREITAS, I. C.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 122–126, 2012.
- SCALBERT, J.; THIBAUT-STARYK, F.; JACQUOT, R.; MORVAN, D.; MEUNIER, F. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 28–32, 2014.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*, Ed. Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
- SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. November 2016, p. 89–103, 2017.

- SIMÓN, E.; ROSAS, J. M.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone. **Catalysis Today**, v. 187, p. 150–158, 2012.
- SOUSA, R. M. F. DE; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W., 2013, "Nióbio", **Química nova na escola**, v. 35, pp. 68–69.
- SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I.; ORDOMSKY, V. V.; TAARNING, E. Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol. **ChemSusChem**, p. 2527–2536, 2014.
- SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I.; TAARNING, E. Ethanol conversion into butadiene over Zr-containing molecular sieves doped with silver. **Green Chem.**, v. 17, n. 4, p. 2552–2559, 2015.
- TABAKOVA, T.; BOCCUZZI, F.; MANZOLI, M.; SOBCZAK, J. W.; IDAKIEV, V.; ANDREEVA, D. A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 298, n. 1–2, p. 127–143, 2006.
- TAMURA, M.; SHIMIZU, K.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 433–434, p. 135–145, 2012.
- TANABE, K. Catalytic applications of niobium compounds. **Niobium: Science & Technology**, v. 78, p. 269–290, 2001.
- TESQUET, G.; FAYE, J.; HOSOGLU, F.; MAMEDE, A. S.; DUMEIGNIL, F.; CAPRON, M. Ethanol reactivity over  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_{3+\delta}$  perovskites. **Applied Catalysis A: General**, v. 511, p. 141–148, 2016.
- ZHANG, J.; LI, L.; HUANG, X.; LI, G. Fabrication of Ag–CeO<sub>2</sub> core–shell nanospheres with enhanced catalytic performance due to strengthening of the interfacial interactions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 21, p. 10480, 2012.
- 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, p. 29–34, 2011.
- YANG, C.; MENG, Z. Y. Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-Butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 142, p. 37–44. 1993.

## Apêndice A – Constantes de Antoine e temperatura do banho termostático.

Dada a equação de Antoine:

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

onde  $p_v$  é a pressão de vapor do etanol em mmHg,  $T$  é a temperatura do sistema em K e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são as constantes de Antoine de valores: 18,9119, 3803,98  $\text{K}^{-1}$  e -41,68 K. O percentual molar de etanol é dado por:

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

Onde  $p_{\text{atm}}$  é a pressão atmosférica dada em mmHg (760 mmHg).

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

## Apêndice B- Quantificação da distribuição de produtos e da conversão

A integração da área obtida pelo FID ou pelo TCD para um determinado composto no cromatograma é diretamente proporcional ao seu número de moles. Assim, para um composto  $i$ , tem-se que:

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

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

O cálculo da conversão de etanol é dado por:

$$\text{CONVERSÃO (\%)}: \frac{n_0 - n_f}{n_0} * 100 \quad (\text{B.2})$$

onde  $n_0$  o número de mols inicial de etanol (carga da reação) e  $n_f$  o número de mols final de etanol (saída do reator). Simplifica-se, então, pela equação B.3:

$$\text{CONVERSÃO (\%)}: \frac{A_0 - A_f}{A_0} * 100 \quad (\text{B.3})$$

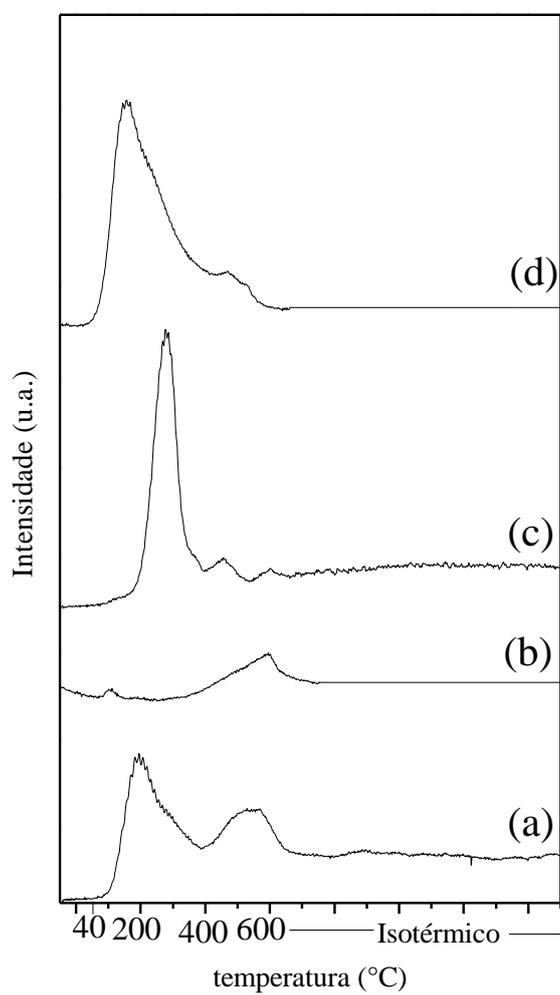
$A$  é a área de etanol obtida pelo detector de ionização de chama (FID).

Para a distribuição de produtos, o percentual molar de cada composto  $i$  ( $\%_i$ ) foi descrito em função de sua área obtida no cromatograma pelo detector de condutividade térmica (TCD), em relação a todos compostos  $j$  identificados na corrente de produtos, desconsiderando o etanol. Os fatores de resposta molares ( $\alpha$ ) utilizados foram obtidos por DIETZ (1996).

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

## Apêndice C- Dessorção a temperatura programada de He (TPHe)

A Figura C.1 contém os perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> encontrados no TPHe.



**Figura C.1-** Perfis de TPHe. (a) ZrO<sub>2</sub> (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (c) Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> (d) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições: He puro (60 mL/min), taxa de aquecimento 10 °C/min.

## Apêndice D- Dados de distribuição de produtos

### D.1. Efeito da temperatura

As tabelas a seguir (Tabelas D.1-D.4) contêm os valores detalhados de distribuição de produtos para os testes variando a temperatura, em pressão atmosférica e velocidade espacial  $15,6 \text{ h}^{-1}$ .

**Tabela D.1-** Distribuição de Produtos em base isenta de água: T: 300°C.

	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub>	Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub>
eteno	43,8%	32,0%	2,9%	4,4%
etano	--	--	1,9%	--
acetaldeído	27,0%	51,6%	83,6%	86,4%
buteno	--	--	0,6%	--
butadieno	--	--	--	1,0%
butano	--	--	0,8%	--
éter etílico	26,5%	11,8%	0,6%	1,0%
butiraldeído	--	--	1,7%	--
acetato de etila	2,2%	2,2%	5,8%	4,3%
crotonaldeído	--	--	0,7%	1,3%
butanol	--	--	1,1%	1,5%

\*Valores abaixo de 0,5% foram desconsiderados.

**Tabela D.2-** Distribuição de produtos em base isenta de água: T: 350 °C.

	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub>	Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub>
eteno	81,6%	59,3%	12,6%	37,8%
etano	--	1,2%	2,4%	0,6%
acetaldeído	5,6%	23,3%	70,1%	37,1%
buteno	--	--	0,5%	--
butadieno	--	0,6%	3,4%	2,4%
éter etílico	10,4%	14,6%	2,6%	10,6%
butiraldeído	--	--	1,5%	4,1%
acetato de etila	0,6%	0,6%	3,3%	2,0%
crotonaldeído	--	--	1,6%	3,8%
butanol	--	--	1,7%	1,2%

\*Valores abaixo de 0,5% foram desconsiderados.

**Tabela D.3-**Distribuição de Produtos em base isenta de água: T:400°C.

	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub>	Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Cu-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ZrO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	2,4%	--	--	--
eteno	92,8%	72,8%	65,2%	72,7%
etano	--	4,1%	1,7%	2,4%
propeno	1,9%	--	--	--
acetaldeído	1,4%	11,4%	19,6%	14,5%
buteno	--	1,3%	1,3%	1,7%
butadieno	--	2,3%	3,0%	2,8%
acetona	0,6%	--	--	--
éter etílico	0,7%	7,4%	6,3%	3,8%
butiraldeído	--	--	0,5%	--
acetato de etila	--	0,5%	--	--
butanol	--	--	1,0%	0,7%

\*Valores abaixo de 0,5% foram desconsiderados.

**Tabela D.4-** Distribuição de produtos em base isenta de água: T:450°C.

	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ ZrO<sub>2</sub></b>
CO <sub>2</sub>	2,9%	0,8%	0,9%	1,3%
eteno	93,4%	85,0%	76,3%	79,5%
etano	--	6,1%	2,5%	3,0%
propeno	2,2%	0,8%	0,7%	0,5%
acetaldeído	--	3,4%	14,3%	9,8%
buteno	--	1,0%	0,8%	1,1%
butadieno	--	0,8%	1,4%	1,7%
acetona	0,9%	--	--	0,6%
éter etílico	--	1,0%	0,9%	1,4%
		--		

\*Valores abaixo de 0,5% foram desconsiderados.

## **D.2. Efeito da velocidade espacial**

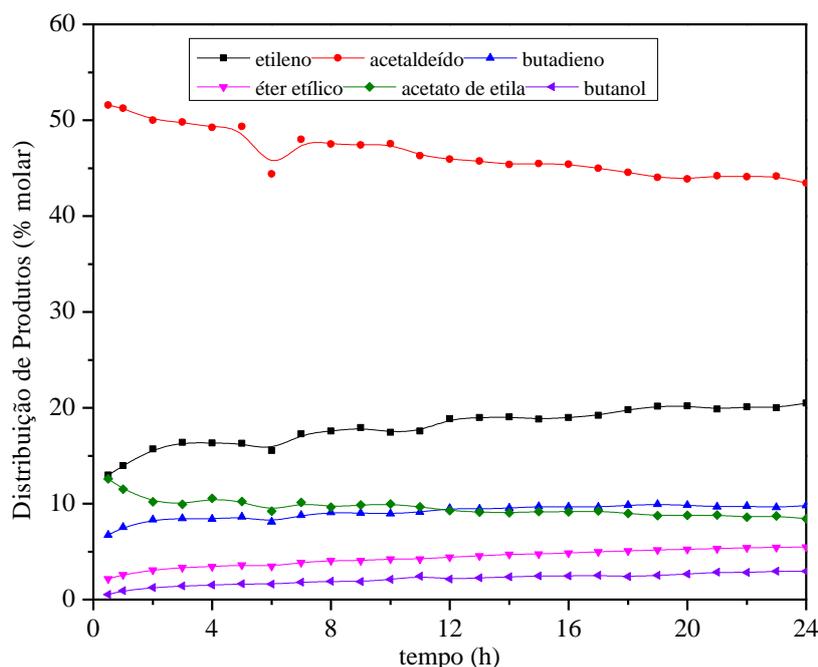
A Tabela D.5 contém a distribuição de produtos detalhada para os testes variando a velocidade espacial, com o catalisador Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, a 300 °C e pressão atmosférica.

**Tabela D.5-** Distribuição de produtos em base isenta de água para Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

	15,6 h <sup>-1</sup>	7,8 h <sup>-1</sup>	0,8 h <sup>-1</sup>	0,4 h <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	--	--	1,4%	2,3%
eteno	4,4%	1,5%	12,7%	13,0%
acetaldeído	86,4%	83,8%	53,1%	49,1%
buteno	--		1,3%	1,8%
butadieno	1,0%	2,7%	10,7%	12,8%
éter etílico	1,0%	0,8%	5,4%	4,8%
butiraldeído	--	1,7%	1,5%	1,6%
acetato de etila	4,3%	4,6%	7,0%	7,5%
crotonaldeído	1,3%	3,8%	2,0%	2,3%
butanol	1,5%	1,1%	3,8%	3,4%

### D.3. Teste de estabilidade para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>

A variação da distribuição de produtos com o tempo para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, na velocidade espacial 0,4 h<sup>-1</sup> encontra-se na Figura D.1 e os percentuais molares obtidos pela média entre 12-24 h de reação encontram-se na Tabela D.6



**Figura D.1-** Distribuição de produtos em função do tempo de reação para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P: 1 atm; T: 300 °C; s: 0,4 h<sup>-1</sup> (5% Et/He).

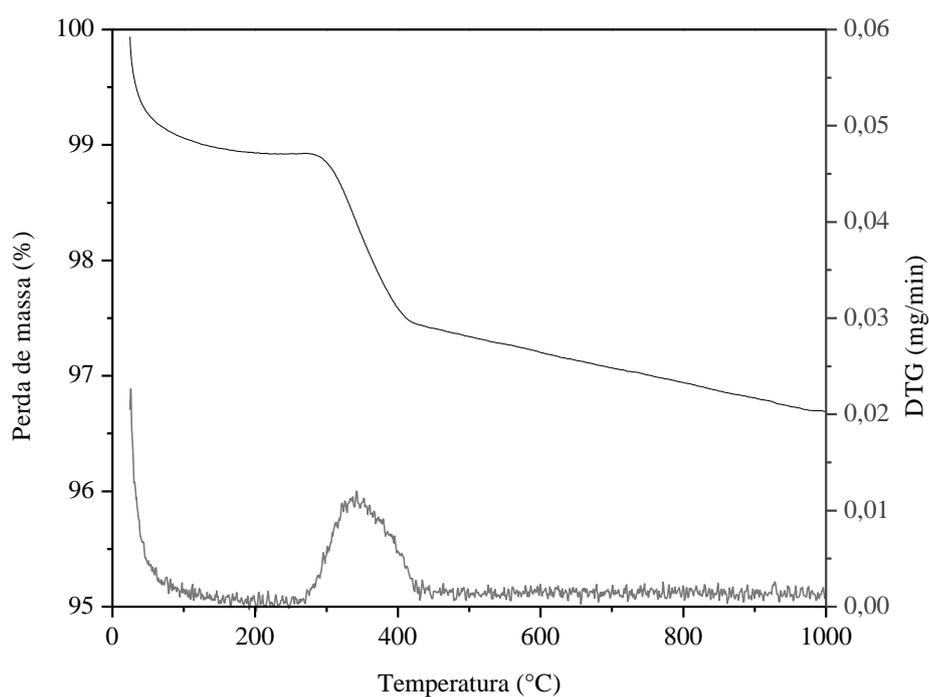
**Tabela D.6-** Distribuição de produtos após 12h de reação para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

	etileno	acetaldeído	butadieno	éter etílico	acetato de etila	butanol	outros*	conversão
Ag-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	20%	45%	10%	5%	9%	3%	9%	47%

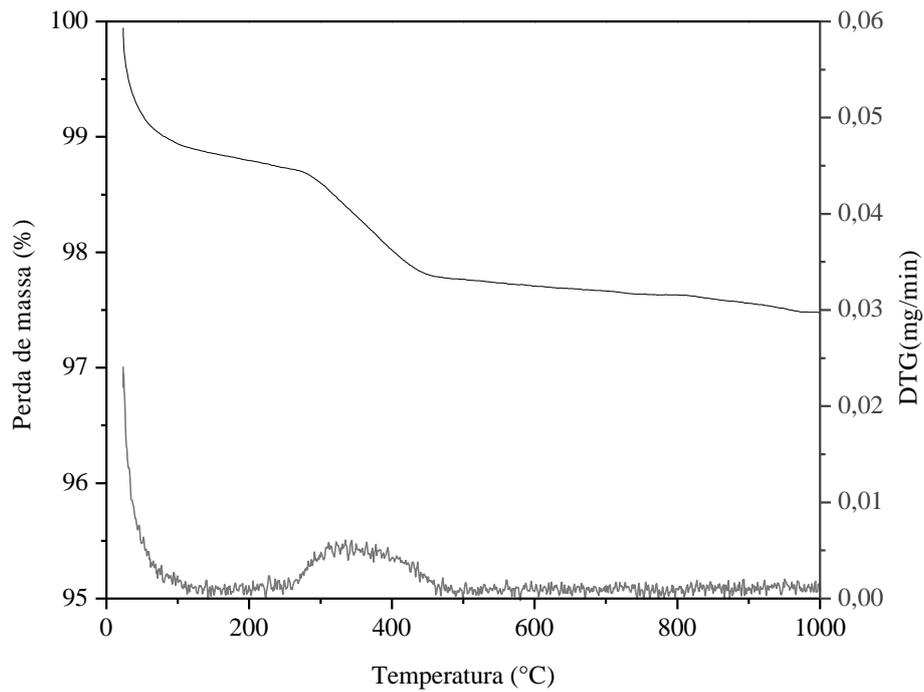
O perfil de desativação obtido foi semelhante ao para o teste em 1,2 h<sup>-1</sup>. A variação na distribuição de produtos entre as duas velocidades espaciais foi muito pequena. Nessa velocidade espacial, obteve-se menor percentual de acetaldeído (45%) e maior percentual de butadieno (10%) ao comparar com o teste em 1,2 h<sup>-1</sup>, comportamento semelhante ao obtido pelo catalisador Cu-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

## Apêndice E- Análise Termogravimétrica dos catalisadores pós testes- Curvas TG-DTG

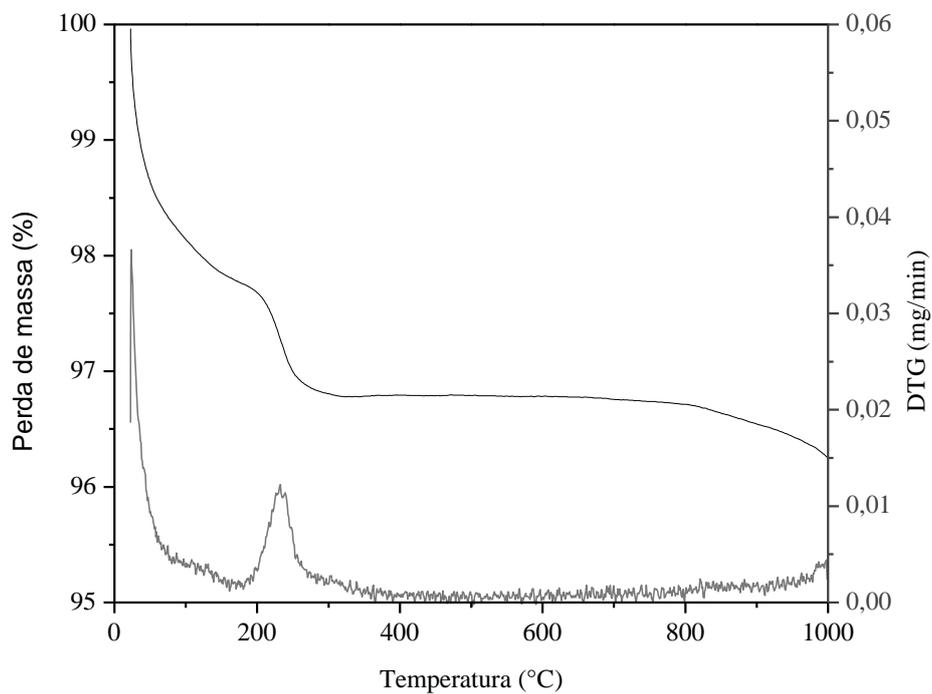
As Figuras abaixo contêm as curvas TG-DTG da análise termogravimétrica dos catalisadores após 24 h de reação. Com a análise simultânea, pode-se identificar a temperatura máxima em que ocorre a perda de massa relativa a material carbonáceo (temperatura na qual DTG é máximo), conforma foi indicada na Tabela 4.8.



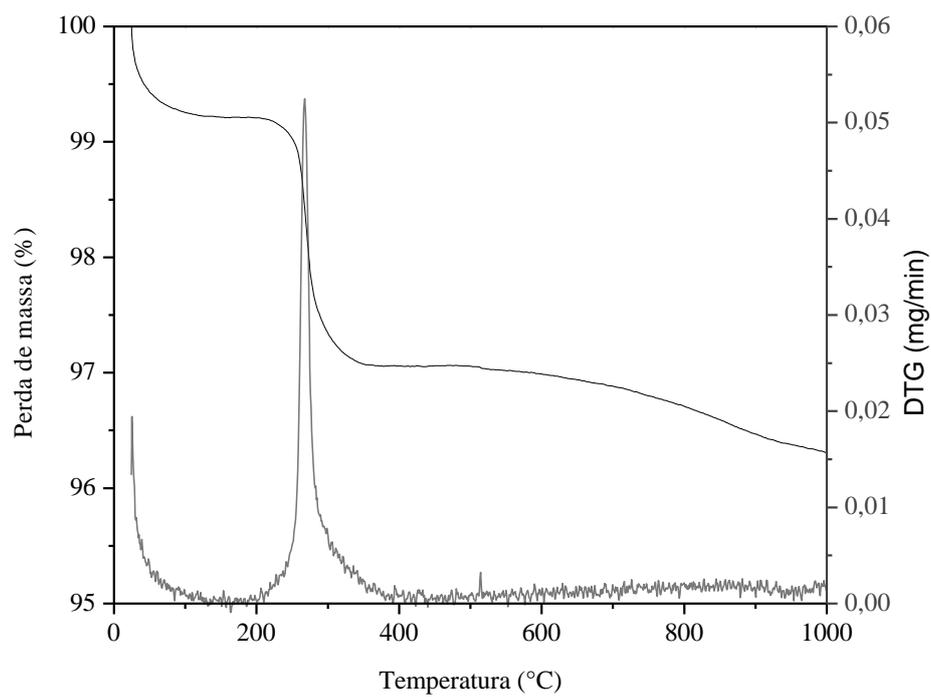
**Figura E.1-** Curva TG-DTG: ZrO<sub>2</sub>.



**Figura E.2-** Curva TG-DTG para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.



**Figura E.3-** Curva TG-DTG para Cu- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.



**Figura E.4-** Curva TG-DTG para Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>.