



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

**Livia Padilha de Lima**

**Desidrogenação parcial do óleo fúsel da cana de açúcar empregando  
hidrotalcita modificada com zinco como catalisador**

**São José do Rio Preto  
2022**

**Livia Padilha de Lima**

**Desidrogenação parcial do óleo fúsel da cana de açúcar empregando  
hidrotalcita modificada com zinco como catalisador**

Dissertação apresentada junto ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, campus São José do Rio Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre na área de Química Analítica.

Financiadora: FAPESP – Proc. 2022/02471-4

Orientador: Maurício Boscolo

**São José do Rio Preto  
2022**

L732d

Lima, Livia Padilha de

Desidrogenação parcial do óleo fúsel da cana de açúcar empregando hidrotalcita modificada com zinco como catalisador / Livia Padilha de Lima. -- São José do Rio Preto, 2022

52 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto  
Orientador: Maurício Boscolo

1. Óleo fúsel. 2. Desidrogenação. 3. Reação de Guerbet. 4. Química verde. I. Título.

**Lívia Padilha de Lima**

**Desidrogenação parcial do óleo fúsel da cana de açúcar empregando  
hidrotalcita modificada com zinco como catalisador**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica, junto ao programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 2022/02471-4

Orientador: Maurício Boscolo

**Comissão Examinadora**

Prof. Dr. Maurício Boscolo  
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto  
Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Cristina Bisinoti  
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Pulcinelli  
UNESP – Câmpus de Araraquara

São José do Rio Preto  
06 de julho de 2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais Paulo e Claudete, meu filho Heitor, aos meus irmãos João, Lavínia e à minha cunhada Milena por me apoiarem durante todo o processo.

Ao meu companheiro Rafael, uma pessoa experiente, que me acompanhou na luta por essa formação, me dando suporte, conselhos e apoiando minhas decisões.

Ao professor Maurício Boscolo, pela orientação generosa, compreensível e fundamental para o êxito da pesquisa.

Ao professor e amigo Gustavo Metzker, pela orientação e conselhos diários ao longo de todo o trabalho.

Agradeço à instituição pelo ambiente criativo e amigável que proporciona e a todos os professores envolvidos.

Aos amigos do Laboratório de Bioenergia e aos integrantes da empresa Biomade com os quais troquei muitas experiências.

Aos professores Mário Henrique Gonzalez, José Clayston Melo Pereira, Márcia Cristina Bisinoti e Sandra Helena Pulcinelli, pela participação na banca de qualificação e defesa dessa dissertação, cujo enriquecimento se fará notável a partir de suas contribuições.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Agradeço à FAPESP pelo investimento na pesquisa, sob o processo nº 2022/02471-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

“[...] o mundo era grande. Mas tudo ainda era muito maior quando a gente ouvia contada, a narração dos outros, de volta de viagens.”

João Guimarães Rosa (1972, p. 124)

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo a desidrogenação parcial do óleo fúsel de cana de açúcar para a obtenção de produtos químicos utilizando uma fonte de carbono renovável. Para tanto foi sintetizado e caracterizado um catalisador a base de hidrotalcita substituindo 20% do  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  ( $Zn_{20}HDL$ ) e do seu respectivo óxido ( $Zn_{20}OMM$ ). Com o processo de desidrogenação inicia-se a condensação de Guerbet do óleo fúsel em misturas contendo metanol como reagente. O óleo fúsel foi escolhido como fonte de carbono dado sua larga produção na indústria sucroalcooleira como subproduto do processo de destilação do etanol, sendo, portanto, uma fonte de carbono renovável de baixo custo. Os materiais, HDL e OMM, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e análise de área superficial (BET). As reações catalíticas foram conduzidas em reator de leito fixo de baixa pressão, gerando uma mistura de produtos dos quais podemos destacar aldeídos, olefinas, ésteres, éteres e compostos aromáticos, mostrando a versatilidade desta metodologia para obtenção de compostos orgânicos importantes para a indústria de química fina. A análise posterior dos catalisadores utilizados nas reações por termogravimetria (TGA) indicou que a principal fonte de desativação destes materiais foi a deposição de carbono sobre a superfície.

**Palavras-chave:** Óleo fúsel. Desidrogenação. Reação de Guerbet. Química verde.

## **ABSTRACT**

*The main goal of this work was the partial dehydrogenation of fusel oil, obtained from sugarcane processing, to obtain chemical products using a renewable carbon source. Therefore, a hydrotalcite-based catalyst was synthesized and characterized, replacing 20 mol% of  $Mg^{2+}$  for  $Zn^{2+}$  ( $Zn_{20}HDL$ ) and its respective oxide ( $Zn_{20}OMM$ ). The dehydrogenation process initiates the Guerbet Condensation of the fusel oil in mixtures containing methanol as co-reagent. Fusel oil was chosen as a carbon source given its large production in the sugarcane-alcohol industry, as a by-product of the ethanol distillation process, being, therefore, a low-cost and a renewable carbon source. The materials, HDL and OMM, were characterized by X-ray diffraction (XRD) and surface area analysis (BET) indicating the success in obtaining the materials. The catalytic reactions were carried out in a low pressure fixed bed reactor, generating a mixture of products which can highlight aldehydes, olefins, esters, ethers and aromatic compounds. It shows the versatility of this methodology for obtaining important organic compounds in the fine chemical industry, which are mostly obtained from non-renewable sources. The subsequent analysis of the catalysts used in the reactions by thermogravimetric analysis (TGA) indicated that the main source of deactivation was the carbon deposition on the catalyst surface.*

*Keywords: Fusel oil. Dehydrogenation. Guerbet reaction. Renewable carbon source.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b>	Sequência da reação de desidrogenação de álcoois na superfície de um óxido catalisador.	11
<b>Figura 2.</b>	Mecanismo proposto para a reação de Guerbet.	12
<b>Figura 3.</b>	Estrutura Química das Hidrotalcitas (HDL).	14
<b>Figura 4.</b>	Esquema do reator de leito fixo, da entrada de solventes à coleta de fase líquida final e medição de volume de gases liberados. (1) Reservatório de solvente; (2) Bomba; (3) Forno; (4) Coluna; (5) condensador; (6) Reservatório de produtos; (7) cela de resfriamento; (8) sistema medição volume de gás.	19
<b>Figura 5.</b>	Difratogramas de raios X das hidrotalcitas padrão e contendo 20 mol % de Zn <sup>2+</sup>	21
<b>Figura 6.</b>	Difratogramas de raios X do óxido metálico misto padrão e contendo 20 mol% de Zn <sup>2+</sup> .	23
<b>Figura 7.</b>	Difratogramas de raios X de Zn <sub>20</sub> OMM antes e após reação de desidrogenação do álcool isoamílico em fluxo 0,1 mL l min <sup>-1</sup> a 500°C.	24
<b>Figura 8.</b>	Difratogramas de raios-X de Zn <sub>20</sub> OMM antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,1 mL min <sup>-1</sup> a 500°C.	25
<b>Figura 9.</b>	Principais produtos formados na reação do álcool isoamílico com o catalisador Zn <sub>20</sub> OMM. As condições de reação estão mostradas na parte inferior da Figura.	27
<b>Figura 10.</b>	Cromatogramas de íons totais (TIC) dos produtos das reações do álcool isoamílico em temperatura de 600°C e fluxo 0,1 para os tempos de reação de 30 à 360 minutos	30
<b>Figura 11.</b>	Principais produtos formados na reação do óleo fúsel com o catalisador Zn <sub>20</sub> OMM. As condições de reação estão mostradas na parte inferior da Figura.	31

<b>Figura 12.</b>	Cromatogramas de íons totais (TIC, no método scan) dos produtos das reações do óleo fúsel em temperatura de 600°C e fluxo 0,1 para o tempo de reação de 30 à 360 minutos.	33
<b>Figura 13.</b>	Termogramas do catalisador Zn20MMO em função da temperatura de reação. Fluxo da reação: 0,1 mL min <sup>-1</sup> .	35
<b>Figura 14.</b>	Termogramas do catalisador Zn20MMO em função da temperatura de reação. Fluxo da reação: 0,2 mL min <sup>-1</sup> .	36
<b>Figura 15.</b>	Volume de gás liberado nas reações com mistura de metanol / óleo fúsel 70% e isoamílico 70%, para 6 horas de reação com amostragem de 30 em 30 min com variação de temperatura de 500 e 600°C em fluxo de 0,1 mL min <sup>-1</sup>	40
<b>Figura 16.</b>	Difratogramas de raios X de Zn20Omm antes e após reação de desidrogenação do álcool isoamílico em fluxo 0,1 mL min <sup>-1</sup> a 600°C.	41
<b>Figura 17.</b>	Difratogramas de raios X de Zn20Omm antes e após reação de desidrogenação com álcool isoamílico em fluxo 0,2 mL min <sup>-1</sup> a 500°C	41
<b>Figura 18.</b>	Difratogramas de raios X de Zn20Omm antes e após reação de desidrogenação do álcool isoamílico em fluxo 0,1 mL min <sup>-1</sup> a 600°C	41
<b>Figura 19.</b>	Difratogramas de raios X de Zn20Omm antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,1 mL min <sup>-1</sup> a 600°C	41
<b>Figura 20.</b>	Difratogramas de raios X de Zn20Omm antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,2 mL min <sup>-1</sup> a 500°C.	41
<b>Figura 21.</b>	Difratogramas de raios X de Zn20Omm antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,2 mL min <sup>-1</sup> a 600°C.	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Informações obtidas por DRX da HDL padrão e Zn <sub>2</sub> O/HDL	22
<b>Tabela 2.</b>	Dados relativos à deposição de carbono sobre o catalisador Zn <sub>2</sub> O/MMO em fluxo de 0,1 mL min <sup>-1</sup>	37
<b>Tabela 3.</b>	Dados relativos à deposição de carbono sobre o catalisador Zn <sub>2</sub> O/MMO em fluxo de 0,2 mL min <sup>-1</sup>	38
<b>Tabela 4.</b>	Volume de gás liberado nas reações com mistura de metanol / óleo fúsel 70% e isoamílico 70%, para 6 horas de reação com amostragem de 30 em 30 min com variação de temperatura de 500 e 600°C	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agencia Nacional do Petróleo
BET	Brunauer, Emmett e Teller
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares (Hidrotalcitas)
KWH	Quilowatt-hora
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OMM	Óxido Metálico Misto
DRX	Difratometria por raios X
TGA	Thermogravimetric Analysis
TWH	Terawatt-hora
ÚNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
$l$	Espaçamento Basal
$\beta$	Altura do pico cristalográfico
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação eletromagnética
$\theta$	Ângulo de difração
$a$	Parâmetro de cela
$c$	Parâmetro de rede
D	Diâmetro do cristalito

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Reação de álcoois: desidrogenação e condensação de Guerbet</b>	<b>11</b>
<b>2.2</b>	<b>Óleo fúsel</b>	<b>12</b>
<b>2.3</b>	<b>Catalisadores para reação de Guerbet</b>	<b>14</b>
<b>2.4</b>	<b>ELEMENTOS MODIFICADORES DAS HDL e OMM</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese das hidrotalcitas (HDL) e óxidos metálicos mistos (OMM)</b>	<b>17</b>
<b>4.2</b>	<b>Tratamento do óleo fúsel</b>	<b>17</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos catalisadores</b>	<b>18</b>
4.3.1	Difração De Raios X (DRX)	18
4.3.2	Análise De Área Superficial Específica (BET)	18
<b>4.4</b>	<b>Reator de leito fixo de baixa pressão e reações catalíticas</b>	<b>19</b>
<b>4.5</b>	<b>Identificação dos compostos gerados nas reações</b>	<b>20</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>21</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das hidrotalcitas (HDL) e óxidos metálicos mistos</b>	<b>21</b>
5.1.1	Difração De Raios X (DRX)	21
5.1.2	Análise de Área Superficial Específica (BET)	25
<b>5.2</b>	<b>Identificação dos compostos gerados nas reações</b>	<b>25</b>
5.2.1	Reações Com Solução Modelo: Álcool Isoamílico	25

5.2.2	Reação Com Óleo Fúsel	30
5.3	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b>	33
5.4	<b>Análise do volume de gás</b>	38
6	<b>CONCLUSÕES</b>	40
	<b>REFERÊNCIA</b>	42
	<b>ANEXO A</b>	45

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos grandes desafios tecnológicos é a redução da emissão de poluentes na atmosfera, gerados a partir do uso de combustíveis não renováveis para produção de energia. Os biocombustíveis, tais como o etanol e o biodiesel possuem emissão de poluentes consideravelmente inferior aos combustíveis fósseis, sendo, portanto, a fonte alternativa de energia renovável com maior potencial de substituir parcialmente ou totalmente o uso dos não renováveis em um curto espaço de tempo [ANP, 2021].

O etanol, produzido a partir da biomassa da cana-de-açúcar, é o biocombustível mais utilizado no Brasil [MAPA, 2022]. Na safra 2020/2021 o Brasil produziu aproximadamente 657 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, gerando 32,5 bilhões de litros de etanol [ÚNICA, 2021] e, conseqüentemente, um grande volume de resíduos. O resíduo sólido mais abundante do processo sucroalcooleiro é o bagaço, visto que cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera aproximadamente 250 kg deste subproduto. Atualmente as usinas reutilizam parte dos resíduos gerados na produção de açúcar e álcool no processo produtivo, seja por força de regulamentações ambientais, pela possibilidade de ganhos econômicos advindos de novas tecnologias ou por programas governamentais, como, por exemplo, créditos de carbono via o Programa Renovabio por meio da Lei Federal 13.576 de 26 de junho de 2017.

Atualmente, o resíduo com maior aproveitamento é o bagaço, utilizado principalmente na geração de eletricidade através de sua queima, cuja regulamentação se deu pelo Decreto Federal nº 2.003, de 10 de setembro de 1996. A geração de energia através da queima do bagaço contribui significativamente com a matriz energética do Brasil, especialmente no estado de São Paulo, pois das mais de 400 usinas de cana-de-açúcar instaladas e operantes, cerca da metade estão neste estado. Na safra 2019/20, foram gerados 57,3 kWh por tonelada de cana-de-açúcar processada [ÚNICA, 2020]. Somente a cana-de-açúcar contribuiu com a geração de mais de 22 TWh em 2019, e de acordo com a União da Indústria de Cana-de-Açúcar, o setor tem capacidade de gerar até 146 TWh por ano. Esse valor não leva em conta o potencial energético contido na palha e pontas oriundas do processo de colheita da cana-de-açúcar. Cada tonelada de cana-de-açúcar gera em torno de 200 kg de palhas e pontas sendo que a palha apresenta um poder calorífico quase duas vezes superior ao do bagaço [ÚNICA, 2019].

Em média, 40% da energia gerada pela queima do bagaço é consumida *in loco*, sendo que 57% das usinas vendem a energia excedente para o sistema elétrico nacional durante a safra [UNICA, 2019]. Uma alternativa à venda do excedente de energia poderia ser sua utilização em processos químicos endotérmicos tendo como reagentes de partida o próprio etanol ou subprodutos do processo de destilação deste, tais como o metanol e o óleo fúsel que consiste em uma mistura de álcoois de cadeia carbônica igual ou superior a três átomos de carbono.

O óleo fúsel é obtido a partir da fermentação do caldo de cana-de-açúcar por leveduras do gênero *Saccharomyces*, consistindo em uma mistura de álcoois superiores de três a seis carbonos em suas cadeias, com odor desagradável e coloração amarelada. A cada mil litros de etanol são produzidos aproximadamente 2,5 litros de óleo fúsel [PEREIRE, 2015] o que corresponde na safra de 2020/2021 aproximadamente 81 milhões de litros. Deste, apenas uma pequena parte é reaproveitada para obtenção de álcoois de diferentes graus de pureza sendo o restante incinerado [EMBRAPA, 2021].

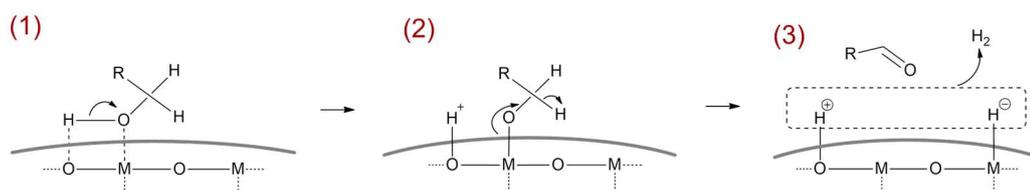
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Abaixo consta o levantamento bibliográfico, partindo das reações envolvendo álcoois, seguido da composição do óleo fúsel, da descrição dos catalisadores e por fim, dos elementos modificadores das hidrotalcitas e dos óxidos metálicos mistos.

### 2.1 Reação de álcoois: desidrogenação e condensação de Guerbet

Uma das reações mais importantes para a transformação química de álcoois é a desidrogenação, visto que o aldeído formado no processo é altamente reativo [PERRONE, 2019]. O mecanismo de desidrogenação de álcoois (**Figura 1**) tem início na superfície de óxidos metálicos anfotéricos pela adsorção do álcool seguido pela dissociação heterolítica da ligação O–H para dar origem ao etóxido e um próton (1). O etóxido sofre então desidrogenação (2), produzindo acetaldeído (3). O hidrogênio molecular é formado pela combinação das espécies  $H^+$  e  $H^-$  adsorvidas na superfície do catalisador [IDRISS, 2000].

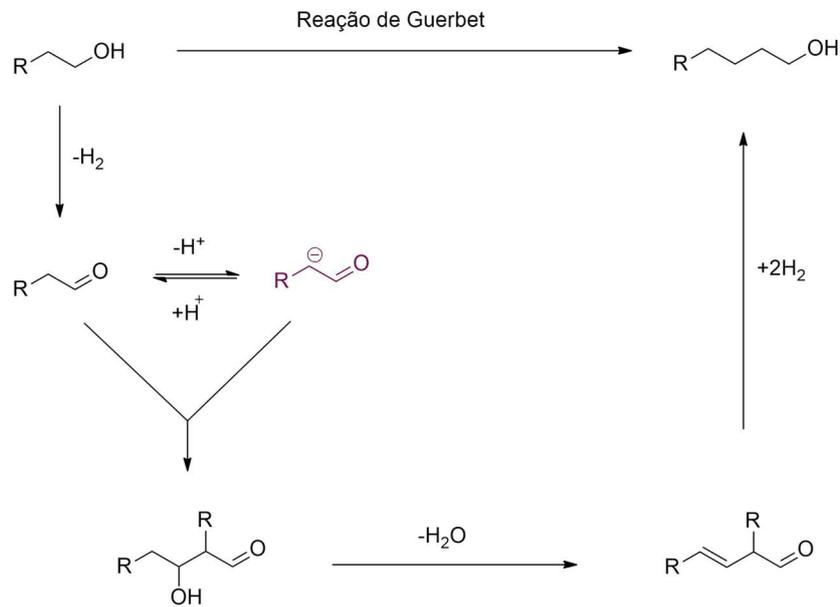
**Figura 1.** Sequência da reação de desidrogenação de álcoois na superfície de um óxido catalisador.



Fonte: Autoria Própria.

A reação de condensação de Guerbet, ou simplesmente reação de Guerbet, é uma reconhecida rota sintética para obtenção de álcoois saturados de cadeia carbônica maior em comparação ao álcool de partida, sendo necessária a presença de catalisadores e altas temperaturas [GUERBERT, 1899]. O primeiro exemplo desta reação foi publicado por Marcel Guerbet em 1899 transformando o 1-butanol (C<sub>4</sub>) em 2-etil-hexanol (C<sub>8</sub>). Normalmente, apenas um único álcool é utilizado, mas também é possível utilizar misturas de álcoois visando a formação de cadeias carbônicas de tamanhos variados. A **Figura 2** mostra o mecanismo proposto para a reação de Guerbet.

**Figura 2.** Mecanismo proposto para a reação de Guerbet.



Fonte: Autoria Própria.

A reação de Guerbet inicia-se pela desidrogenação de duas moléculas do álcool de partida ao aldeído correspondente. Uma das moléculas do aldeído formado é deprotonada, formando um carbânion que ataca a carbonila da segunda molécula de aldeído, ocorrendo a condensação aldólica e a posterior formação do aldeído insaturado. A última etapa consiste na redução (hidrogenação) da olefina e do aldeído, gerando o álcool correspondente de cadeia carbônica maior. Assim, com a formação destes compostos, a reação de Guerbet é altamente desejável do ponto de vista de valorização da biomassa.

## 2.2 Óleo fúsel

O processo de fermentação de soluções aquosas contendo açúcares por diversas cepas de leveduras leva a formação majoritária de etanol. No entanto, obtém-se também uma fração de destilado formada majoritariamente por álcoois superiores que, em meio aquoso, se separam em duas fases após a remoção da maior parte do etanol em coluna de retificação de uma unidade de destilação contínua [PÉREZ, 2001]. Uma destas fases é orgânica e possui aroma desagradável. Scheele, em 1875, atribuiu à esta fase a denominação *fousel* [UMBREITR,

1963], palavra do alemão antigo que significa espírito ruim, recordando que as bebidas destiladas são também denominadas como espíritos [VARDAM, SUTHERLAND, 1994].

A composição química do óleo fúsel pode ser expressa em % (volume/volume) como: 1-butanol (0,2); 4-metil 2-pentanol (0,3); álcool isoamílico ou 3-metil 1-butanol (62,3); n-hexanol (0,5); n-heptanol (0,1); isobutanol (8,7); n-butanol (0,1); n-propanol (0,7); isopropanol (8,1); etanol (11,1) e água (10,0) [SIMSEK, 2019]. Outros autores chegaram a valores diferentes de composição e a isso deve-se à composição química variável da cana-de-açúcar utilizada no processo de obtenção do mostro para fermentação [PEREZ, 2001].

Utilizando-se a cana-de-açúcar como fonte de açúcares para a fermentação, a cada mil litros de etanol produzido são gerados em torno de 2,5 litros de óleo fúsel [PEREIRE, 2015]. Portanto, considerando a informação dada sobre o volume de etanol produzido, anualmente são gerados algo em torno de 83 milhões de litros de óleo fúsel, o que corresponde a mais de 50 milhões de litros de álcool isoamílico por ano, com tendência de aumento devido às novas usinas já autorizadas para serem construídas. Dado seu baixo valor comercial e relativo pouco emprego industrial, o óleo fúsel é atualmente queimado nas caldeiras para geração de energia. No entanto, esta prática não é comum, já que este óleo apresenta baixo poder calorífico devido ao elevado teor de água em sua composição. Portanto, alternativas à sua destinação são de extrema urgência.

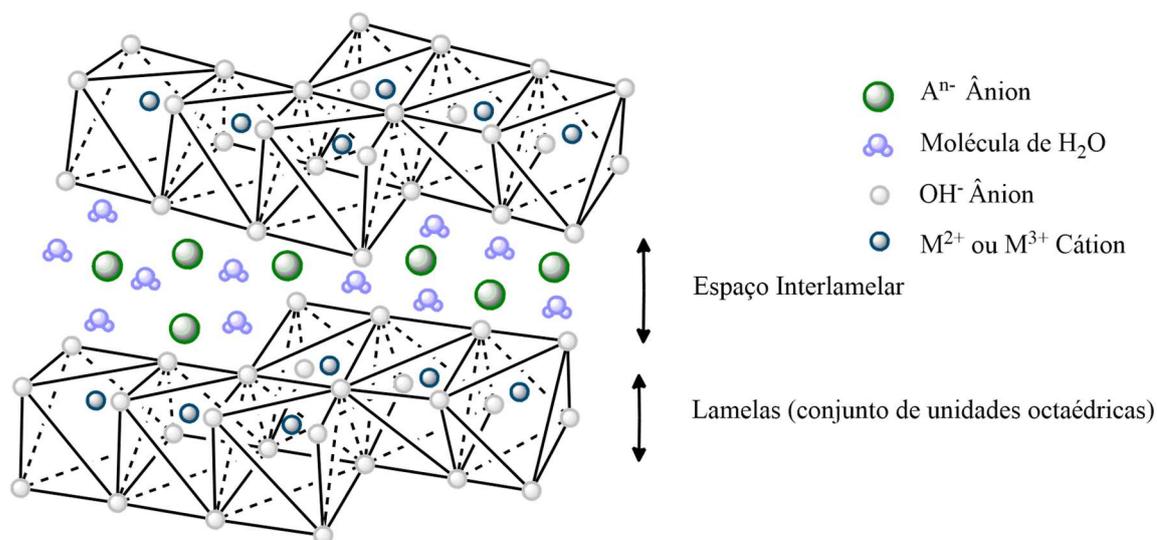
Assim, outros usos têm sido estudados para o óleo fúsel, seja como precursor de aromas por esterificação com diferentes ácidos em processos por aquecimento por microondas [PEREZ, 2001], produção de biolubrificantes por esterificação enzimática [DORMO, 2004], solventes ecológicos para tintas, carbonatos orgânicos como desengraxantes [DAVIS, 2019], entre outros.

Uma possível alternativa para o emprego do óleo fúsel, ainda não estudada, é sua utilização como fonte primária de carbono para a reação de Guerbet, visando a formação de compostos de maior cadeia carbônica ou intermediários de reações orgânicas mais reativos que contenham grupos carbonílicos e/ou olefínicos e que possam ser utilizados como blocos de construção em química orgânica.

### 2.3 Catalisadores para reação de Guerbet

Existe uma ampla variedade de materiais usados como catalisadores para processos de desidrogenação de álcoois, tais como: óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos, nanopartículas metálicas, dentre outros [CABRAL, 2021]. Nesse trabalho, o material escolhido foi baseado em hidrotalcitas sintéticas (HDL) produzidas por co-precipitação com adição de elementos metálicos modificadores como precursores catalíticos [MACALA, 2009]. As HDL são hidróxidos de camada dupla formados pela co-precipitação de íons  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  em pH alcalino (9~10) com formação dos seus respectivos hidróxidos de fórmula genérica  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{n-} \cdot mH_2O$ , onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são metais di e trivalentes, e  $A^{n-}$  é um ânion intercalado entre as lamelas sendo que  $x$  varia de 0,10 a 0,34 e  $m$  de 1 a  $3x/2$  e pode ser produzido por precipitação de diferentes íons  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  [WAN, 2015]. A preferência pela incorporação aniônica no espaço intercalar segue a sequência  $CO_3^{2-} > OH^- > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  [TITULAER, 1996] e, assim, o carbonato adicionado durante o processo de precipitação desloca facilmente os nitratos e cloretos nas HDL. Na estrutura das HDL, os cátions divalentes e trivalentes estão localizados no centro de um octaedro que possui ânions hidroxila em seus vértices. Tais octaedros partilham seus vértices formando camadas neutras e planas mantidas por ligações de hidrogênio [GOH, 2008]. A **Figura 3** ilustra a estrutura química das hidrotalcitas.

**Figura 3.** Estrutura Química das Hidrotalcitas (HDL).



Fonte: Autoria Própria.

A motivação para estudar as HDL como precursores catalíticos baseia-se nos seguintes pontos: *(i)* são sólidos de elevada área superficial constituídos majoritariamente de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , sendo estes íons abundantes, não tóxicos e de baixo custo; *(ii)* podem ser facilmente produzidos *in loco* nas próprias indústrias que por ventura venham a utilizá-los e *(iii)* podem ser regenerados por calcinação por um grande número de ciclos. Outra grande vantagem é que são materiais do tipo *bulk*, o que evita possível lixiviação de sítios catalíticos suportados apenas na superfície.

As HDL não apresentam atividade catalítica relevante. No entanto, sua calcinação em altas temperaturas (500 a 600°C) leva à formação de óxidos metálicos mistos (OMM). Estes óxidos apresentam características físicas e químicas para atuarem como catalisadores tais como: elevada área superficial e composição homogênea com estabilidade térmica [CAVANI, 1991]. Logo, os OMM derivados das HDL podem atuar como catalisadores.

#### **2.4 Elementos modificadores das HDL e OMM**

Embora o OMM contendo apenas  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  seja cataliticamente ativo para desidrogenação de álcoois devido ao seu caráter anfotérico [PETROLINI, 2015], pode-se modular a reatividade dos OMM substituindo-se parcialmente os íons  $Mg^{2+}$  e/ou  $Al^{3+}$  nas HDL precursoras por íons de mesmas valências e raios iônicos compatíveis, mantendo assim as características do material. Elementos de diferentes valências ou raios iônicos podem ser incorporados na estrutura cristalina das HDLs, formando óxidos com diferentes propriedades catalíticas. No entanto, como observado por difração de raios X, modificações significativas nos retículos cristalinos dos materiais podem originar fases cristalográficas segregadas, alterando as propriedades catalíticas e a estabilidade do material.

A modificação das HDL, e, conseqüentemente, dos OMMs, permite a modulação da atividade catalítica, uma vez que tais substituições afetam a acidez e a basicidade dos óxidos. Modificações sistemáticas, portanto, permitem a obtenção de materiais que permitam fazer ajustes finos nestes parâmetros, causando, conseqüentemente alterações nos produtos obtidos nos processos catalíticos. Além disso, a substituição dos íons  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  por metais de transição permite que, além da catálise ácido-base, haja a possibilidade de reações de óxido-redução, podendo este mecanismo também contribuir para as reações de

desidrogenação e hidrogenação [PETROLINI, 2015]. O uso de óxido de cobre (CuO) no processo de desidrogenação do metanol é descrito por Jiang, (1993) e a sua adição em hidrotalcitas forneceu bons resultados, assim como a substituição de  $Mg^{2+}$  por  $Ni^{2+}$  [CHEN, 2015]. Além do cobre ser muito bem incorporado à estrutura cristalina dos HDL, sua função catalítica oxi-redutora na desidrogenação do etanol é bem conhecida [SATO, 2015] e a seletividade do produto formado depende sobretudo do óxido suporte.

O Grupo de Pesquisa do Laboratório de Bioenergia da UNESP São José do Rio Preto tem contribuído neste sentido com diversos trabalhos na literatura onde variações sistemáticas na composição dos catalisadores levam a grandes alterações na reatividade e nos produtos de reação obtidos [PERRONE, 2020; RECHI SIQUEIRA, 2019; PERRONE, 2018]. Em trabalho recente [METZKER, 2021], a reação de Guerbet utilizando como fonte de carbono o etanol foi estudada para uma série de catalisadores onde 20 mol% dos íons  $Mg^{2+}$  foi substituída por íons metálicos da primeira série de transição ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ). Neste estudo, destacou-se a capacidade dos OMM contendo  $Zn^{2+}$  de promoverem a reação de desidrogenação do etanol, bem como a estabilidade do catalisador em reações empregando reator de fluxo de baixa pressão. Portanto, estudos mais profundos com OMM contendo íons  $Zn^{2+}$  para a reação de Guerbet de outros álcoois é de grande interesse.

### 3. OBJETIVOS

Frente ao exposto, este trabalho tem por objetivo o uso de óleo fúsel como fonte de carbono para a reação de Guerbet, utilizando óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcitas como catalisadores para produção de compostos químicos a partir de fontes de carbono renováveis.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Síntese e caracterização de OMM contendo íons  $Zn^{2+}$ , substituindo 20mol% dos íons  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  em relação a estequiometria teórica da HDL, sendo este material denominado  $Zn_{20}OMM$ ;
- Estudo da reação do álcool isoamílico, componente majoritário do óleo fúsel, com o catalisador  $Zn_{20}OMM$  em reator de fluxo;

- Estudo da reação do óleo fúsel com o catalisador Zn<sub>20</sub>OMM em reator de fluxo;
- Variação de parâmetros reacionais e seus efeitos nos produtos de reação. Foram variados a temperatura (500 e 600°C) e o fluxo de bombeamento do reator (0,1 e 0,2 mL min<sup>-1</sup>).

#### **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

##### **4.1 Síntese das hidrotalcitas (HDL) e óxidos metálicos mistos (OMM)**

Para a síntese das HDL foram utilizados os seguintes sais: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O de procedência Sigma-Aldrich, utilizados sem prévio tratamento. Tomando-se por base a fórmula geral das hidrotalcitas anteriormente descrita e mantendo-se a proporção molar M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> em 3:1 foram pesadas as seguintes massas dos sais de: Mg (9,23 g), Zn (2,68 g) e Al (5,63 g). Estes sais foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada e a solução foi vertida em uma bureta. Em um béquer, foi dissolvido a 1,59 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 70 mL de água deionizada sob agitação a 60°C.

Durante o processo de co-precipitação realizado por meio de titulação manual, o pH da solução foi mantido próximo de 10 com adição de solução de NaOH (3 mol L<sup>-1</sup>), sendo a aferição do pH feita através de fitas indicativas. Após a adição de toda a solução contendo os íons Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> à solução contendo os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, esta foi maturada por 12 h em estufa a 60°C. O precipitado foi isolado por filtração e lavado com água deionizada até que o pH se tornasse constante e próximo de 7,0, sendo posteriormente seco em estufa a 110°C por 12 h.

Por fim, após separação de alíquota para análises químicas de caracterização da HDL, o restante do material foi calcinado a 600°C por 4 h para obtenção dos OMM.

##### **4.2 Tratamento do óleo fúsel**

Para manter a repetibilidade dos resultados ao longo de todo o período do projeto, 20 litros de óleo fúsel foram coletados de duas usinas de cana-de-açúcar da região de São José do Rio Preto e homogeneizados.

Antes das reações catalíticas, a água presente no óleo fúsel foi retirada por meio de tratamento com sulfato de magnésio anidro (50 g por litro de óleo fúsel). A suspensão foi

mantida sob agitação por 2 h. Após esse período, a suspensão foi filtrada, com a remoção dos sólidos. O óleo fúsel resultante foi armazenado em um frasco âmbar.

### 4.3 Caracterização dos catalisadores

#### 4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para a caracterização das HDL e OMM utilizou-se um difratômetro de raios X (*Rigaku Miniflex 300*) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) operando em 40 kV e 30 mA. Utilizou-se 100 mg da amostra sob lâmina de quartzo e faixa de varredura de 5 a 70 ° (2 $\Theta$ )

Os OMM também foram caracterizados por DRX após as reações catalíticas. Para tanto, os OMM foram separados da sílica, utilizada como dispersante do catalisador nas reações, através de uma peneira de análise granulométrica / Laboratory Test Sieve mesh 500 TY e 400 TY. A sílica utilizada de *mesh* 400 ficou retida entre a primeira e a segunda peneira e, portanto, apenas o conteúdo de *mesh* menor de 400 foi caracterizado e utilizados nas reações.

#### 4.3.2 Análise De Área Superficial Específica (BET)

Os OMM tiveram sua área superficial aferida por um equipamento *Micromeritics Gemini VII*, utilizando o método *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* de adsorção de gases em sólidos. Cerca de 100 mg dos OMM foram pesados e transferidos para um tubo de vidro com junta esmerilhada para inserção no equipamento. Antes das análises, o tubo e a massa dos OMM foram aquecidos a 100°C por 30 minutos, sob fluxo de N<sub>2</sub> em um sistema *Micromeritics FlowPrep 060*, visando a remoção de umidade residual do sólido e do tubo. Para os ciclos de vácuo e gaseificação da amostra foi utilizado He como gás de purga e posteriormente foi utilizado N<sub>2</sub> para adsorção e construção da isoterma.

#### 4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram executadas em um analisador térmico, marca *PerkinElmer*, modelo *TGA 4000*. As análises seguiram a seguinte rampa de temperatura: temperatura inicial de 50 °C por 2 minutos, aquecimento sob taxa de 10°C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 800°C, mantendo esta temperatura por 2 minutos, sempre sob atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL

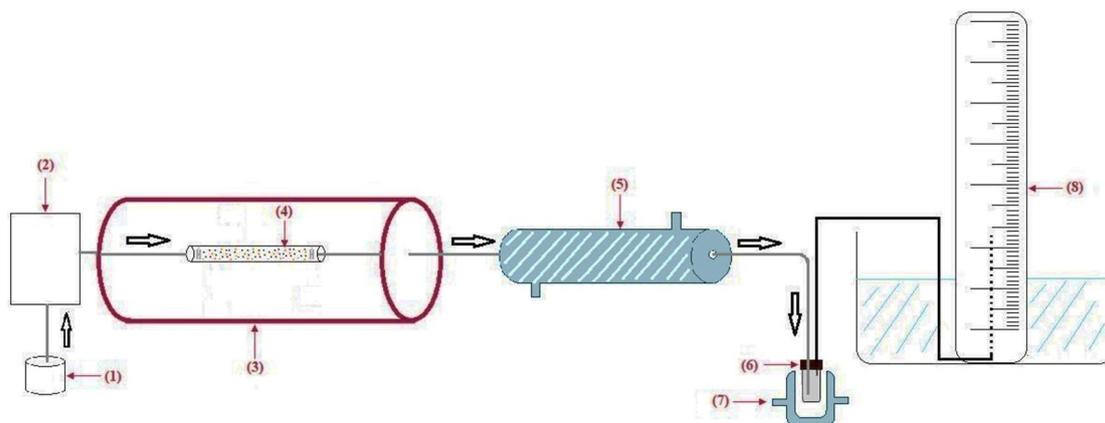
min<sup>-1</sup>. Somente os OMM foram analisados para a caracterização dos materiais, visto que as HDL não apresentam perda de massa nessas condições.

Os OMMs foram caracterizados por TGA após as reações catalíticas, para identificar e quantificar a formação de depósitos de carbono nos catalisadores. Para tanto, os OMM foram submetidos ao mesmo programa de temperatura descrito anteriormente, porém com fluxo de ar sintético (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>), sob taxa de 50 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Reator de leito fixo de baixa pressão e reações catalíticas

As reações catalíticas foram conduzidas em reator de leito fixo de baixa pressão, montado nas próprias dependências do Laboratório de Bioenergia. A **Figura 4** ilustra o esquema do reator.

**Figura 4.** Esquema do reator de leito fixo, da entrada de solventes a coleta de fase líquida final e medição de volume de gases liberados. (1) Reservatório de solvente; (2) Bomba; (3) Forno; (4) Coluna; (5) condensador; (6) Reservatório de produtos; (7) cela de resfriamento; (8) sistema medição volume de gás.



Fonte: Autoria Própria.

O reator é alimentado (1) com óleo fúsel, metanol, álcool isoamílico e suas misturas, por bomba de pistão *Jasco PU 980* (2) em fluxos de 0,1 ou 0,2 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura da reação foi mantida utilizando-se de um forno tubular (3) com controle microprocessado a partir de um controlador tipo PID (500 e 600°C). As reações catalíticas se deram em colunas de HPLC padrão, sem preenchimento de fábrica, sendo essas, tubos de aço inoxidável com 25 cm de comprimento e 0,4 cm de diâmetro (4). Foi pesada a massa de 300 mg dos OMM, a qual

foi dispersa em 1,4 g sílica gel (230-400 *mesh*). Lã de vidro posicionada na entrada e saída do tubo foi usada para reter a fase estacionária e permitir o fluxo da fase móvel.

Os vapores oriundos das reações catalíticas foram conduzidos por tubulação de aço inoxidável até um condensador (5) mantido a 4°C. A fase condensada foi coletada em *vials* de 10 mL (6), mantidos a 4°C por um sistema de resfriamento que utiliza uma cela encamisada de aço inox (7). Para medição do volume total de gases não condensados durante o intervalo de coleta, por meio do princípio de Arquimedes, outro tubo foi conectado no mesmo septo, conduzindo o fluxo gasoso para dentro da proveta plena de água (8).

Antes de iniciar as reações catalíticas, os OMM foram ativados através da reação de reforma do metanol, gerando H<sub>2</sub>. Para tanto, metanol puro foi bombeado por 30 minutos pela coluna de reação no fluxo de 0,1 ou 0,2 mL min<sup>-1</sup> e na mesma temperatura na qual as reações foram posteriormente realizadas (500 ou 600°C).

Após o período de ativação dos OMM, o metanol puro foi substituído pelas soluções de trabalho: álcool isoamílico: metanol (70:30 v/v) ou óleo fúsel: metanol (70:30 v/v). Foram coletadas amostras em um período total de 6 horas, com amostragens de 30 em 30 minutos. Os vials contendo as amostras foram estocados em freezer (-15°C) até o momento da análise cromatográfica.

#### **4.5 Identificação dos compostos gerados nas reações**

Os compostos gerados nas reações catalíticas foram identificados empregando-se cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Para tanto, foi utilizado cromatógrafo marca *PerkinElmer*, modelo *GC Clarus 680* acoplado ao detector de massas de mesma marca, modelo MSD 600T com ionização por impacto eletrônico a 70 eV. As condições cromatográficas e do detector de massas foram: coluna *Supelcowax-10* (60m × 0,32mm × 0,5 µm); gás de arraste He (2,0 mL min<sup>-1</sup>), volume de injeção de 1 µL, e temperatura do injetor 250°C; rampa de aquecimento do forno: isotérmico a 40 °C por 2 min, aquecimento a uma taxa de 6°C min<sup>-1</sup> até 200°C; aquecimento a uma taxa de 8°C min<sup>-1</sup> até 250°C; analisador de massas ajustado para m/z na faixa de 40 a 600.

Para a injeção no GC-MS, as amostras oriundas do reator foram diluídas em metanol grau GC-MS, na proporção 1:100 (v/v).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

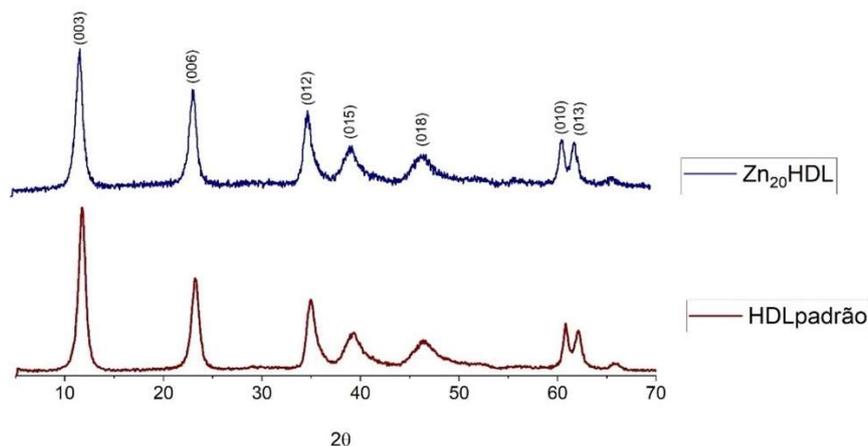
### 5.1 Caracterização das hidrotalcitas (HDL) e óxidos metálicos mistos (OMM).

#### 5.1.1 Difração De Raios-X (DRX)

Os difratogramas das HDL padrão e contendo 20 mol % de  $Zn^{2+}$  são mostrados na **Figura 5**, permitindo a análise e comparação dos padrões de difração. Os índices de *Miller* estão identificados acima de cada pico característico da hidrotalcita. De forma geral, as hidrotalcitas apresentam 7 picos de difração na região entre 5 e 70 graus. Os picos cujos índices de *Miller* são (003), (006), (110) e (113) representam reflexões simétricas, enquanto que os picos (012), (015) e (018) representam reflexões assimétricas que são características da estrutura hexagonal com simetria romboédrica [RADHA, 2011].

Na **Figura 5** também pode-se observar que não existem picos além dos picos característicos previstos para as hidrotalcitas. Portanto, pode-se concluir que a síntese das hidrotalcitas foi realizada com sucesso e não ocorreu segregação de fases, mesmo com a adição de 20 mol% de  $Zn^{2+}$ .

**Figura 5.** Difratogramas de raios-X das hidrotalcitas padrão e contendo 20 mol % de  $Zn^{2+}$ .



Fonte: Autoria Própria.

Além da comparação dos padrões de difração, os parâmetros de rede presentes na **Tabela 1** foram analisados e planos reticulares dos materiais foram reconhecidos, possibilitando a sua caracterização microestrutural e a sua determinação estrutural.

**Tabela 1.** Informações obtidas por DRX da HDL padrão e Zn<sub>20</sub>HDL.

	<b>Descrição</b>	<b>Cálculo</b>	<b>HDL Padrão</b>	<b>Zn<sub>20</sub>HDL</b>
<b>Parâmetro de cela unitária (a)</b>	Distância entre os cátions na rede lamelar	2 d	3,06 (Å)	3,91 (Å)
<b>Parâmetro de rede (c)</b>	Altura da cela unitária da hidrotalcita	$3/2[(d(003)) + (2d(006))]$	15,21 (Å)	17,48 (Å)
<b>Tamanho do cristalito (D)</b>	Diâmetro médio das partículas	$D = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta)$	94,90 (Å)	86,20 (Å)
<b>I<sub>(003)</sub></b>	Espaçamento basal	Intensidade do pico (003)	Maior	Menor
<b>β<sub>(003)</sub></b>	largura a meia altura do pico de difração	Largura do pico (003)	Maior	Menor

Onde: d: distância entre os cátions; λ: comprimento de onda da radiação eletromagnética β: largura à meia altura do pico de difração; θ: ângulo de difração; a: parâmetro de cela; c: parâmetro de rede e D: tamanho do cristalito.

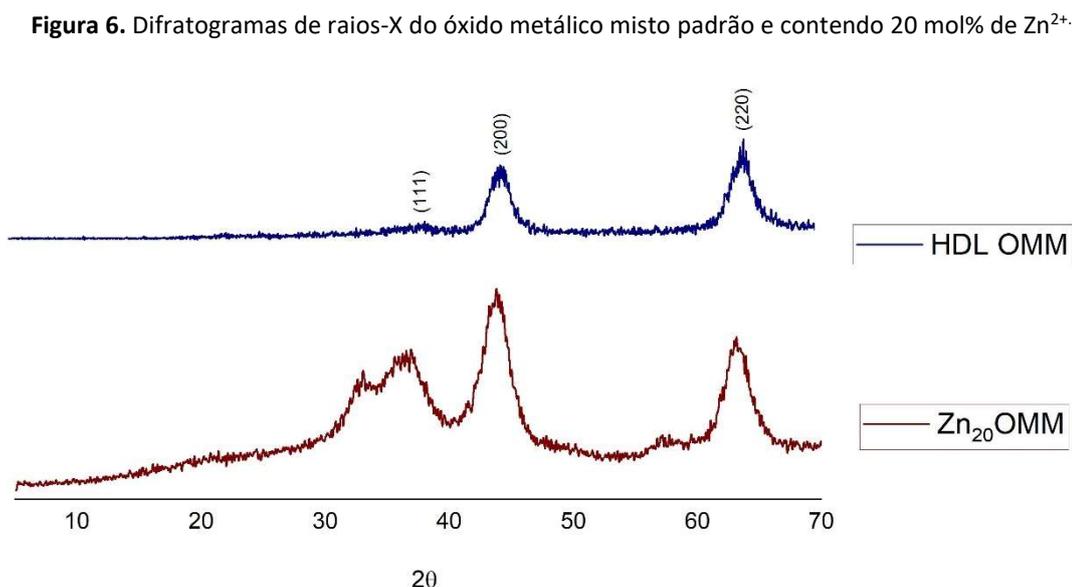
Fonte: Autoria Própria.

Houve o aumento das distâncias entre os cátions na rede lamelar (**a**) e consequentemente da altura da cela (**c**) com a substituição parcial Mg<sup>2+</sup> por Zn<sup>2+</sup> na HDL. Apesar dos dois metais possuírem raio iônico parecidos (Mg<sup>2+</sup> = 86 pm e Zn<sup>2+</sup> = 88 pm), o zinco possui maior densidade eletrônica, o que aumenta a repulsão eletrostática entre os constituintes da cela unitária e provoca um acréscimo na distância entre os cátions e consequentemente na altura da cela unitária.

O tamanho do cristalito (**D**) não está relacionado com o tamanho das celas unitárias, mas sim em como essas se organizam espacialmente. No material Zn<sub>20</sub>HDL, o tamanho do cristalito diminui em relação ao HDL padrão, o que indica menor agregação entre os cristalitos. Esta característica do material contendo Zn<sup>2+</sup> é importante no processo catalítico, visto que permite uma maior interação entre o catalisador e o substrato.

Após a calcinação das HDL a 450°C para a formação dos óxidos metálicos mistos, o padrão dos picos de difração dos materiais mudou drasticamente conforme pode ser observado na **Figura 6**. Os OMM possuem os três picos característicos com os índices de *Miller* (111), (220) e (200), indicados na **Figura 6**. A partir do pico (200) foram calculados os valores de  $\alpha$  e  $D$  sendo estes de 2,39 e 46,15 Å, respectivamente, para o óxido da hidrotalcita padrão, e de 2,41 e 42,90 Å, respectivamente, para o Zn<sub>20</sub>OMM. O aumento do valor de  $\alpha$  e o decréscimo do valor de  $D$  seguem a mesma explicação que para os parâmetros semelhantes apresentados anteriormente para as respectivas hidrotalcitas.

Comparando-se o óxido sem substituição com o modificado com Zn<sup>2+</sup>, nota-se que o primeiro pico de difração apresenta um ombro próximo a 32°. Este pico não foi identificado como sendo do óxido metálico misto, sendo provavelmente relativo a uma segregação de fase.

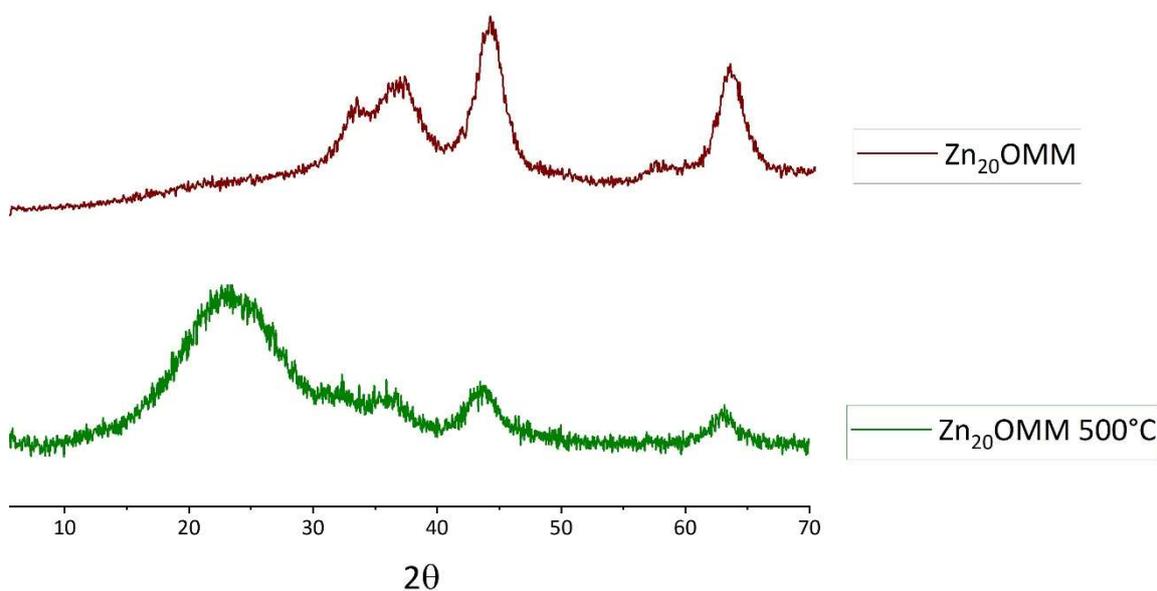


Fonte: Autoria Própria.

As análises de DRX foram repetidas para o Zn<sub>20</sub>OMM após as reações catalíticas e seus difratogramas foram comparados com os do catalisador antes da reação. As **Figuras 7 e 8** ilustram os difratogramas para as reações que ocorreram em fluxo 0,1 mL min<sup>-1</sup> a 500°C, sendo a primeira realizada com óleo fúsel e a segunda com álcool isoamílico. No Anexo A constam

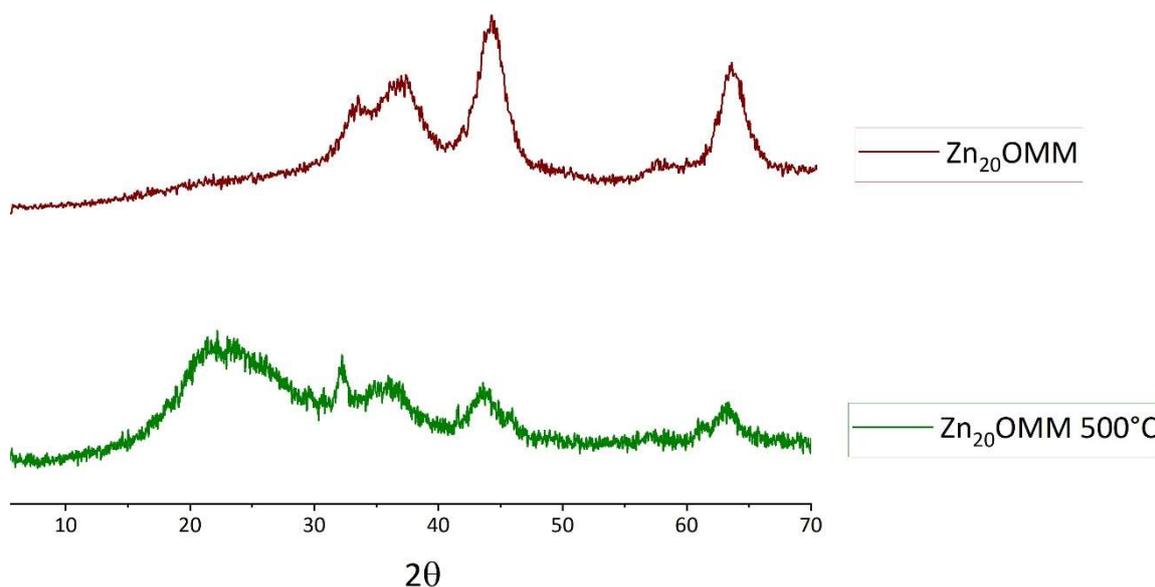
outros 6 difratogramas que comparam o perfil catalítico depois de cada reação, com variação da temperatura, do fluxo e do solvente. Em todos os difratogramas obtidos depois das reações foram encontrados novos picos de difração, indicando a formação de novas fases cristalográficas. Nota-se, também, um novo pico de difração em  $22^\circ$ , relativo à presença de sílica nas amostras analisadas. Vale ressaltar que a sílica foi o dispersante sólido do catalisador dentro da coluna do reator e que, apesar da realização do processo de separação da sílica e do catalisador após as reações, não foi possível retirá-la totalmente.

**Figura 7.** Difratogramas de raios-X de  $Zn_{20}OMM$  antes e após reação de desidrogenação do álcool isoamílico em fluxo  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria Própria.

**Figura 8.** Difratogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,1 mL min<sup>-1</sup> a 500°C.



Fonte: Autoria Própria.

### 5.1.2 Análise de Área Superficial Específica (BET)

Os resultados obtidos das áreas superficiais específicas foram de  $110,6 \pm 3,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o óxido metálico misto padrão e de  $154,3 \pm 2,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para Zn<sub>20</sub>OMM. Como discutido anteriormente nos resultados dos DRX, os óxidos apresentaram o tamanho do cristalito (**D**) menor depois da substituição do Mg<sup>2+</sup> pelo Zn<sup>2+</sup>. Portanto, os dados de DRX estão em concordância com os resultados de BET, pois quanto menor o cristalito, maior a área superficial e quanto maior a área superficial do catalisador, maior será a área catalítica.

## 5.2 Identificação dos compostos gerados nas reações

### 5.2.1 Reações Com Solução Modelo: Álcool Isoamílico

Antes de iniciar os testes com o óleo fúsel, foram executados experimentos com soluções modelo, utilizando o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), que é o componente majoritário do óleo fúsel. Para tanto, foram testadas duas temperaturas de reação (500 e

600°C), dois fluxos de bombeamento (0,1 e 0,2 mL min<sup>-1</sup>) e, como catalisador, o óxido misto de Zn (Zn<sub>20</sub>OMM).

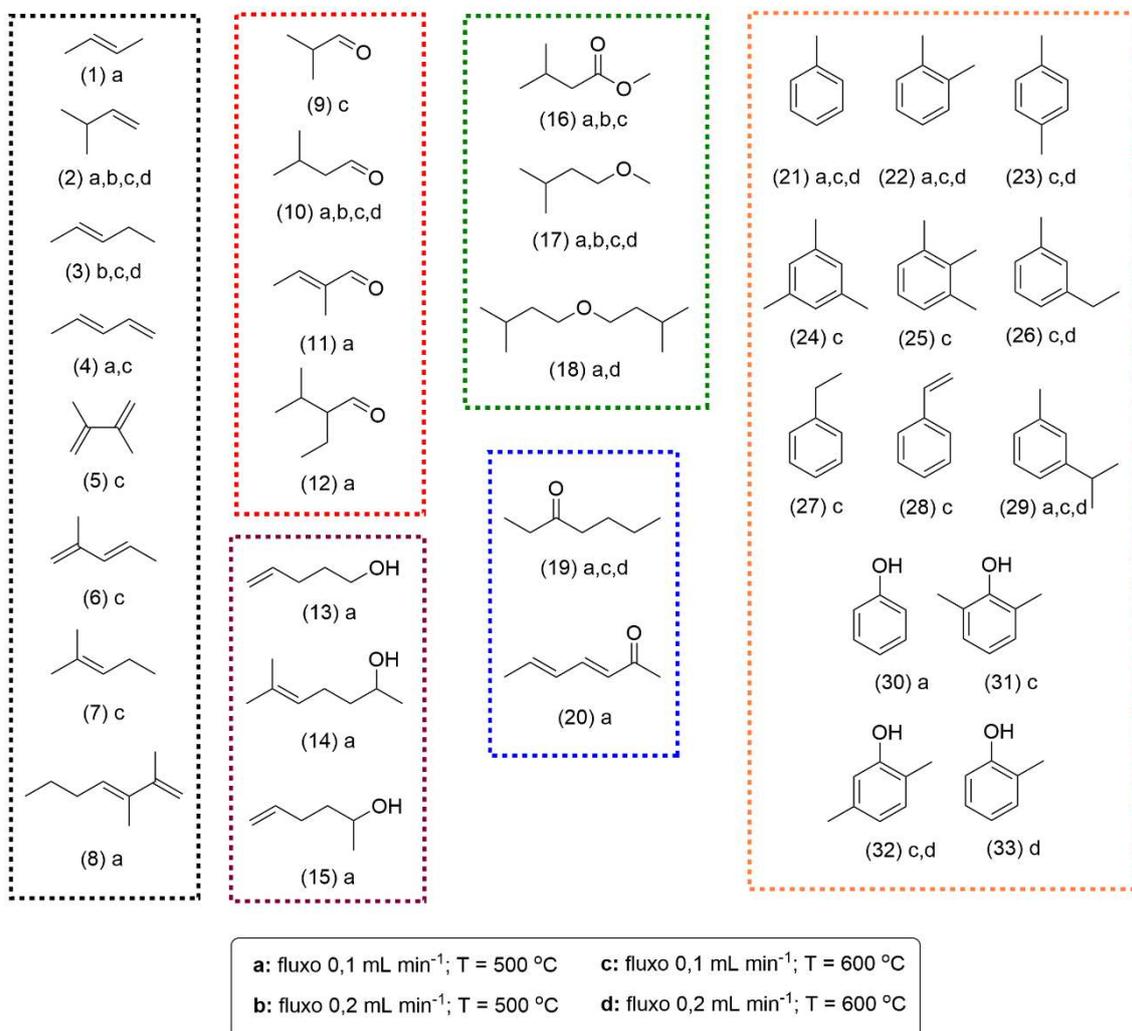
Para todas as temperaturas e fluxos, o bombeamento de álcool isoamílico não levou a formação de nenhum produto condensado, gerando somente produtos gasosos. Além disso, houve uma rápida desativação do catalisador (1 hora de reação). Uma possível explicação para essa observação pode estar relacionada ao favorecimento da reação de reforma do álcool isoamílico ao invés da desidrogenação e posterior condensação. A reação de reforma em temperaturas relativamente baixas e sem a presença de água na mistura reacional pode levar a produção de espécies carbonáceas que se depositam sobre o catalisador causando o seu envenenamento.

Dada a não reatividade do álcool isoamílico, optou-se por uma nova abordagem adicionando metanol na solução modelo na proporção de 30% (v/v). Esta abordagem já havia sido testada em trabalho prévio do grupo sobre a reatividade do 1-butanol.

A adição do metanol à solução modelo permitiu que em todas as temperaturas e fluxos anteriormente testados se observasse a formação de novos produtos. No entanto, não houve grande variação em relação ao consumo do álcool isoamílico nas diferentes temperaturas e fluxos, sendo a conversão álcool isoamílico maior que 98% em todos os casos.

A análise dos produtos de reação em ambas as temperaturas e fluxos foi executado por GC-MS. A **Figura 9** mostra os principais produtos obtidos em função da temperatura e dos fluxos empregados.

**Figura 9.** Principais produtos formados na reação do álcool isoamílico com o catalisador Zn<sub>20</sub>OMM. As condições de reação estão mostradas na parte inferior da Figura.



Fonte: Autoria Própria.

As principais classes de produtos observadas foram alcenos, com 8 diferentes compostos identificados. A formação de alcenos (1-8) passa possivelmente por duas reações distintas: a desidrogenação e a hidrodexigenação. Portanto, é plausível supor que o catalisador esteja agindo de forma bifuncional, promovendo a desidrogenação do álcool isoamílico e que posteriormente haja a reação de hidrogenólise para a remoção do oxigênio da estrutura resultante. Observa-se, também, nas estruturas dos alcenos, destacadas na **Figura 9**, que foram encontrados compostos com menor e maior número de carbonos (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>

e C9) em relação ao álcool isoamílico (C5). Uma hipótese para a diminuição da cadeia carbônica pode estar relacionada com a quebra homolítica das ligações C-C, promovidas pelo catalisador de Zn, uma vez que uma reação de descarboxilação é altamente improvável haja vista o ambiente redutor do reator. No entanto, não é possível afirmar que este seja o mecanismo de reação em operação, dada a ausência de outros experimentos *in operando*.

O aumento da cadeia carbônica poderia se dar de forma radicalar, onde fragmentos de cadeia carbônica gerados pela quebra homolítica das ligações C-C se recombinariam. Uma outra possibilidade seria através da condensação aldólica envolvendo duas moléculas de aldeído geradas a partir da desidrogenação do álcool isoamílico via reação de Guerbet. No entanto, caso esse último mecanismo estiver operando no reator, seria esperado a formação de compostos com 10 carbonos na estrutura dos produtos. Como estes produtos não foram identificados, a hipótese da condensação aldólica fica menos provável.

Outra classe de compostos encontrada foi a dos aldeídos (9-12), formados a partir da desidrogenação do carbono  $\alpha$  ao grupo álcool. A formação do aldeído é a primeira etapa para o mecanismo de Guerbet, porém como já foi discutido anteriormente, não foi identificado produtos cujo o número de carbonos fosse dez. Como pode ser observado na **Figura 2**, ao contrário dos alcenos, foram identificados somente 3 aldeídos. O 3-metil butanal, produto direto da desidrogenação do álcool isoamílico. Também foi identificado o 2-metil-2-butenal. A formação deste aldeído não era esperada, pois para que tal estrutura fosse formada é necessário que houvesse uma migração da metila da posição 3 para a posição 2 da cadeia carbônica. A comparação dos fragmentogramas dos picos cromatográficos extraídos dos cromatogramas de íons totais (TIC) das análises confirmaram a presença deste composto. Portanto, uma hipótese para a formação deste aldeído seria a migração da metila da posição 3 para a posição 2, posteriormente, a reação de desidrogenação para a formação da olefina. Também foi identificado a formação de um aldeído de cadeia carbônica menor (C4) em relação ao álcool isoamílico. Novamente, conforme discutido anteriormente para os alcenos, a diminuição da cadeia carbônica pode estar relacionada a reações radicalares ocorrendo na superfície do catalisador. A mesma hipótese se aplica para a formação do aldeído de cadeia ramificada contendo 7 carbonos.

Além dos alcenos e aldeídos, foi identificado a formação do álcool contendo 5 carbonos (13), porém de cadeia linear com uma instauração. A hipótese mais provável para a formação deste álcool seria a reação de migração da metila do álcool isoamílico com a posterior reação de desidrogenação. No entanto, este tipo de migração é descrito na literatura na direção oposta da reação observada (migração da metila de compostos carbônicos com cadeia linear para a formação de compostos com cadeia ramificada). Dada as condições relativamente drásticas de reação, pode-se supor que a reação observada possa ocorrer. Pode-se tentar explicar a formação de álcoois de cadeia maior que C5 (C6 (14) e C8 (15)) via formação de radicais na superfície do catalisador. Também foram identificados dois éteres (17 e 18) gerados a partir da reação do álcool isoamílico com o metanol e o próprio álcool isoamílico, respectivamente. O único éster identificado foi o isoamilato de metila provavelmente proveniente da reação entre o 3-metil butanal e o metanol formando o hemiacetal correspondente (não identificado) e com a posterior reação de desidratação.

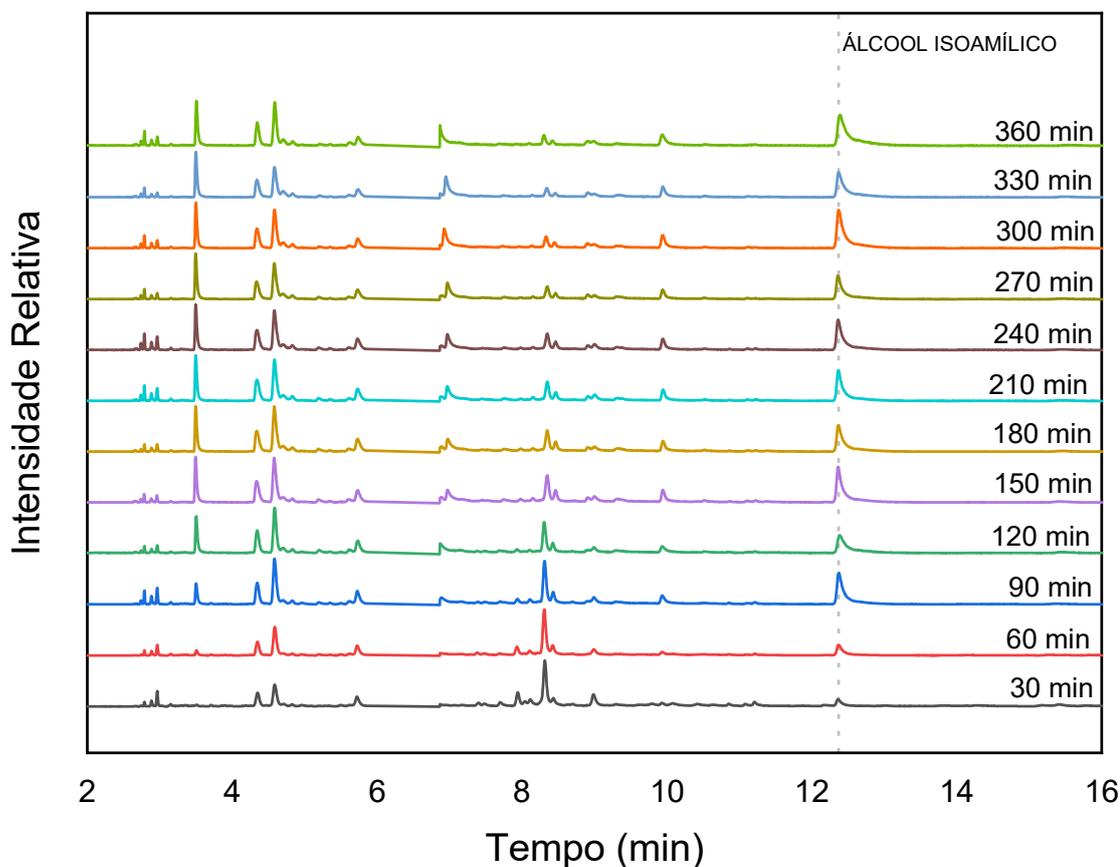
Os últimos dois grupos de compostos identificados foram as cetonas (19 e 20) e compostos aromáticos (alquilbenzenos e fenóis, 21-33). As cetonas podem ser formadas a partir da reação de aldeídos e álcoois presentes no meio reacional, enquanto que os compostos aromáticos a partir de 2,4-dienais. Portanto, é possível que as cetonas possam ser intermediários para a formação dos compostos aromáticos

Analisando o papel da temperatura (500 e 600°C) e do fluxo de álcool isoamílico (0,1 e 0,2 mL min<sup>-1</sup>), nota-se que maiores temperaturas com menores fluxos levam a formação de uma gama maior de compostos de todas as classes, enquanto que em fluxos maiores com menores temperaturas, o número de compostos das classes dos alcenos e dos compostos aromáticos são sensivelmente menores. Esta correlação entre a temperatura e o fluxo indica que a maior energia fornecida ao sistema possibilita o alcance de estados de transição mais energéticos e que o tempo de residência do álcool isoamílico e dos compostos reativos formados a partir de suas reações é de fundamental importância para a formação de compostos mais complexos que envolvem, principalmente, a reação de hidroxidação.

Independente da temperatura e do fluxo, comparando os cromatogramas ao decorrer das reações o consumo de álcool isoamílico diminui gradativamente devido à desativação do catalisador. A **Figura 10** ilustra os cromatogramas dos produtos coletados da reação de álcool

isoamílico com fluxo 0,1 e temperatura 600°C nos tempos de 30 à 360 min de reação. No tempo de retenção de 12,37 é detectado o pico referente ao álcool isoamílico, que perde intensidade no decorrer da corrida. Observa-se também que os demais picos referentes aos produtos de reação diminuem, confirmando a perda de reatividade do catalisador.

**Figura 10.** Cromatogramas de íons totais (TIC) dos produtos das reações do álcool isoamílico em temperatura de 600°C e fluxo 0,1 para os tempos de reação de 30 à 360 minutos.



Fonte: Autoria Própria.

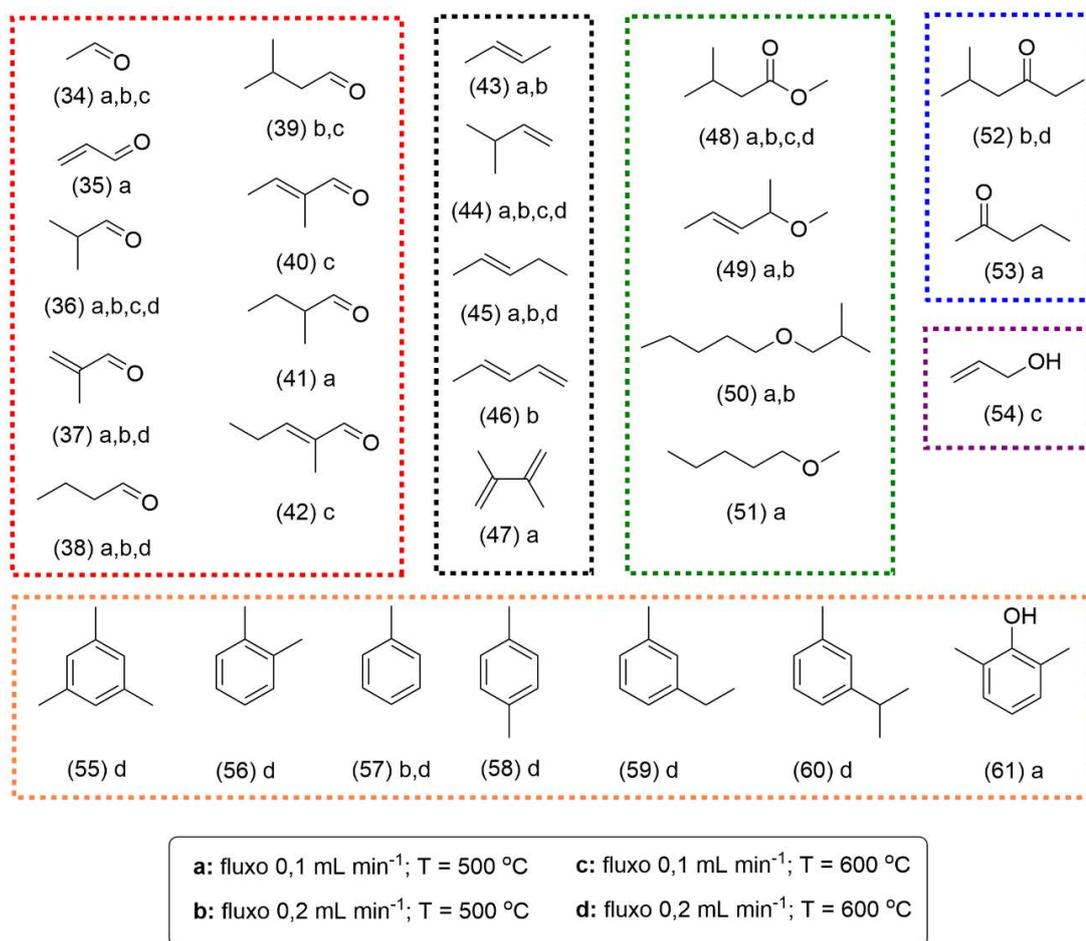
### 5.2.2 Reação Com Óleo Fúsel

Após a reação com o álcool isoamílico (contendo 30% v/v de metanol), foram executadas as reações, nas mesmas temperaturas e fluxos, para o óleo fúsel. Para tanto, foi mantida a proporção acima mencionada de metanol na mistura reacional.

A análise prévia do óleo fúsel mostrou a seguinte composição de álcoois em porcentagem: isoamílico (86,4), isobutílico (9,1), etanol (2,8), propílico (1,2) e butanol (0,5). Não foi identificada a presença de outros compostos.

Em todas as condições de temperatura e fluxo empregadas, a conversão dos componentes do óleo fúsel foi superior a 98%, comportamento semelhante ao apresentado pelo álcool isoamílico. A **Figura 11** mostra os principais produtos obtidos.

**Figura 11.** Principais produtos formados na reação do óleo fúsel com o catalisador Zn<sub>20</sub>OMM. As condições de reação estão mostradas na parte inferior da Figura.

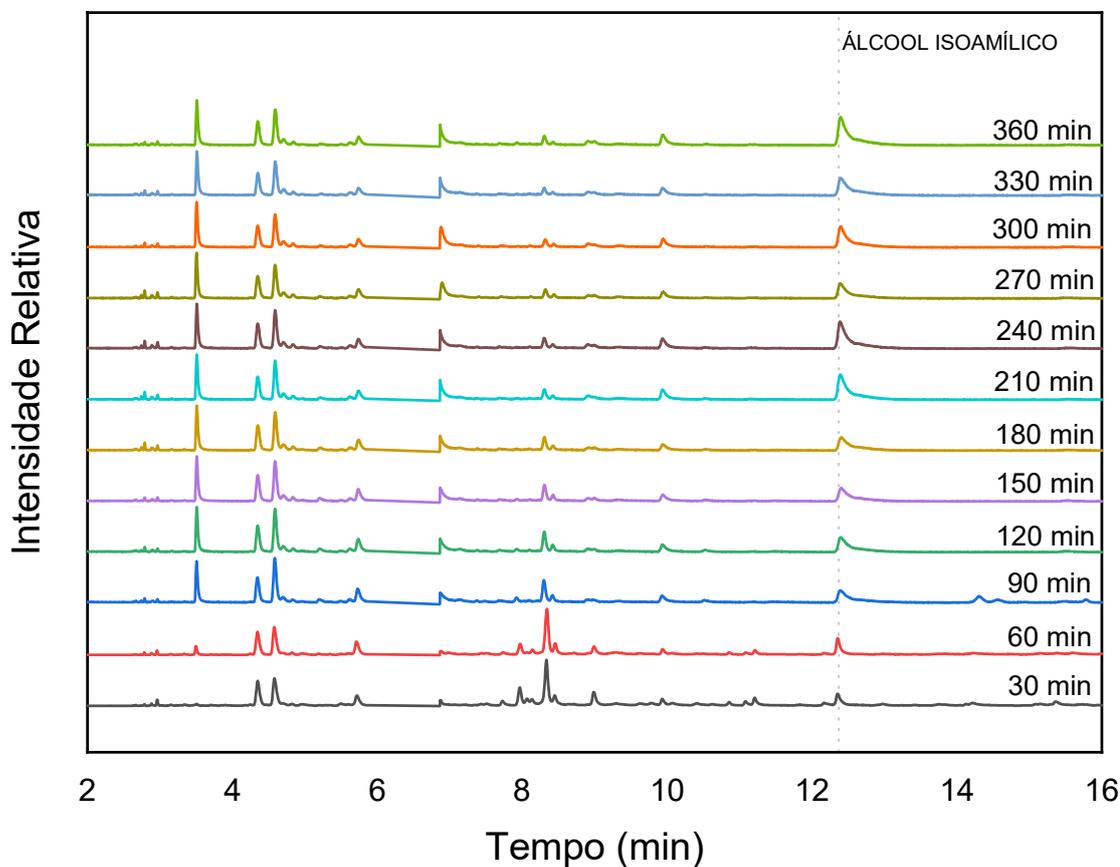


Fonte: Autoria Própria.

De forma geral, os compostos identificados guardam semelhanças com aqueles obtidos na reação do álcool isoamílico. No entanto, o número de compostos identificados foi menor, possivelmente devido ao maior número de álcoois presentes no óleo fúsel. Uma vez que o catalisador empregado foi o mesmo, os vários álcoois presentes no óleo fúsel reagem com o mesmo número de sítios ativos do catalisador, não permitindo que uma vez formado os intermediários reativos (principalmente os aldeídos) estes pudessem continuar reagindo. Os aldeídos foi a classe com o maior número de compostos identificados (35 a 43), formados a partir da reação de desidrogenação dos álcoois correspondentes. Também foram identificados alcenos (44 a 48), ésteres (49), éteres (50 a 52), álcoois insaturados (53) e cetonas (54 e 55), compatíveis com as possíveis combinações das estruturas dos álcoois de partida. Também foram identificados compostos aromáticos (54 a 60), porém na sua maioria alquilbenzenos. Dentre os compostos aromáticos, somente um composto fenólico foi identificado (60), comportamento distinto do encontrado quando foi analisado os produtos oriundos da reação do álcool isoamílico. Vale também ressaltar que o comportamento do óleo fúsel foi semelhante ao encontrado para o álcool isoamílico em se tratando da temperatura e fluxo de reação.

Os cromatogramas da reação do óleo fúsel a 600°C e fluxo 0,1 até 6 horas de reação apresentam semelhanças àqueles mostrados na Figura 10 para o álcool isoamílico. A diminuição do consumo do álcool isoamílico presente no óleo fúsel ao longo do tempo de reação, observado na **Figura 12**, é um indicativo da desativação do catalisador.

**Figura 12.** Cromatogramas de íons totais (TICs, no método scan) dos produtos das reações do óleo fúsel em temperatura de 600°C e fluxo 0,1 para o tempo de reação de 30 à 360 minutos.



Fonte: Autoria Própria.

### 5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

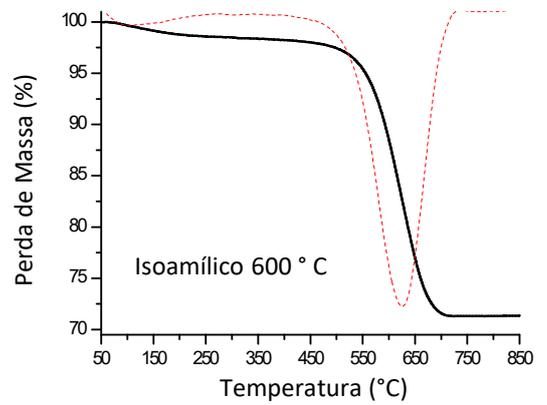
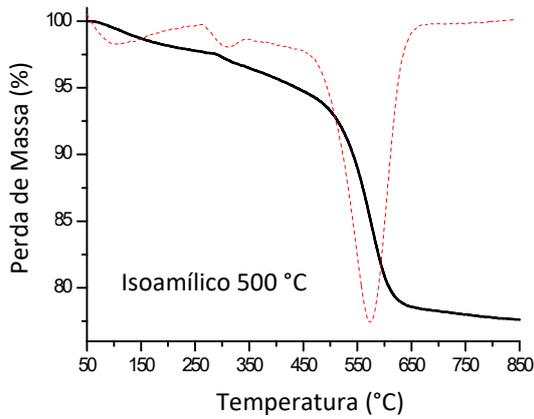
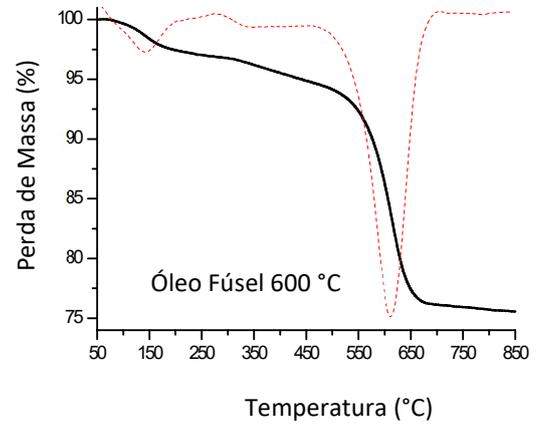
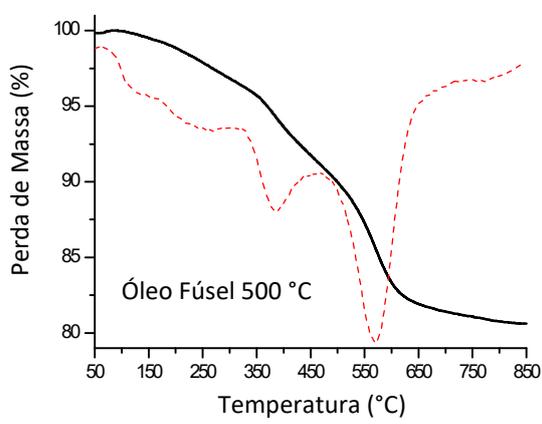
Após as reações catalíticas, os catalisadores foram caracterizados por análise térmica (TGA) a fim de verificar se houve deposição de carbono em sua superfície durante a reação.

A análise de TGA para a quantificação de carbono na superfície de catalisadores heterogêneos tem sido utilizada por ser uma técnica simples e acessível. Além disso, dependendo da temperatura onde se dá a perda de massa, é possível inferir o tipo de carbono

que foi depositado. Temperaturas entre 250 e 400°C estão relacionadas a deposição de carbono amorfo, enquanto temperaturas maiores que 400°C são indicativos de deposição de carbono nanoestruturado na superfície.

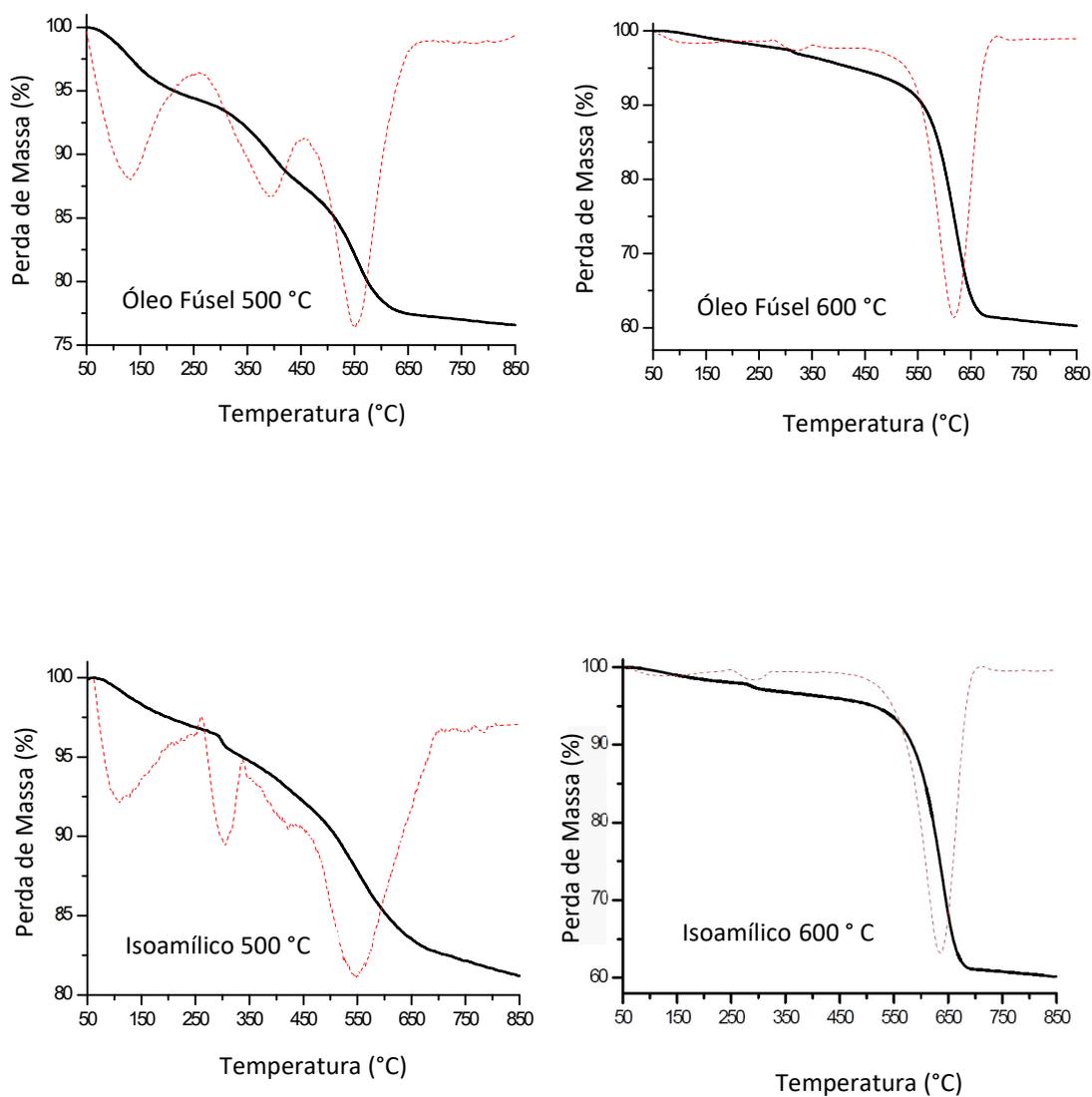
De forma geral, em todas as condições de temperatura e fluxo empregadas, após 6 horas de reação, houve a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, conforme pode ser observado pela perda de massa presente nos termogramas mostrados nas **Figuras 13 e 14**.

**Figura 13.** Termogramas do catalisador Zn20MMO em função da temperatura de reação.  
Fluxo da reação: 0,1 mL min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 14. Termogramas do catalisador Zn20MMO em função da temperatura de reação.  
Fluxo da reação: 0,2 mL min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autoria Própria.

A análise dos termogramas permitiu quantificar a massa de carbono depositada (transformada em porcentagem relativa à massa inicial de catalisador analisada) e, pela temperatura em que houve a perda de massa, inferir o tipo de carbono depositado. A **Tabela 2** resume os dados obtidos utilizando-se o fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 2.** Dados relativos à deposição de carbono sobre o catalisador Zn20MMO em fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup>.

Matriz	T. Reação (°C)	T. TGA <sup>a</sup> (°C)	Fluxo 0,1 mL min <sup>-1</sup>		
			Dep. Carb. (%)	Prop. Relat. <sup>c</sup> (%)	Tipo
Álcool Isoamílico	500	301,9	1,2	5,6	Amorfo
		572,0	20,4	94,4	Nanoestruturado
		Total <sup>b</sup>	21,6		
	600	303,2	2,4	15,9	Amorfo
		405,0	4,6	30,5	Nanoestruturado
		544,6	8,1	53,6	Nanoestruturado
Total <sup>b</sup>	15,1				
Óleo Fúsel	500	380,2	5,3	33,8	Amorfo
		569,4	10,4	66,2	Nanoestruturado
		Total <sup>b</sup>	15,7		
	600	609,9	21,0	100,0	Nanoestruturado
		Total <sup>b</sup>	21,0		

a. Temperatura do processo térmico; b. Porcentagem total de carbono relativa a massa inicial de catalisador pesada; c. Proporção relativa entre o carbono amorfo e o nanoestruturado.

Fonte: Autoria Própria.

A deposição de carbono nos catalisadores empregando-se o fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup> apresentou comportamento distinto em função da matriz (álcool isoamílico ou óleo fúsel) e da temperatura (500 ou 600°C). Para o álcool isoamílico, foi observada uma deposição de 21,6 e 15,1 % de carbono a 500 e 600°C, respectivamente. Sendo a maior porcentagem relativa à carbono nanoestruturado. Quando a matriz foi trocada para óleo fúsel, observou-se uma deposição de carbono de 15,7 e 21,0% a 500 e 600°C, respectivamente. Até o presente, não foi possível explicar a maior deposição a 500°C para o álcool isoamílico em relação a temperatura de 600°C e em relação as duas temperaturas, quando a matriz utilizada foi o óleo fúsel. Uma hipótese, a ser confirmada, é a de quem em maiores temperaturas, o carbono depositado poderia ser parcialmente oxidado a CO e CO<sub>2</sub>. No entanto, para o óleo fúsel esta hipótese não se sustenta, visto que a deposição é maior a 600°C. A diferença de composição das matrizes possivelmente está influenciando esse processo.

Aumentando o fluxo para 0,2 mL min<sup>-1</sup>, foi observado uma mudança na deposição de carbono nos catalisadores. A **Tabela 3** resume os dados obtidos.

**Tabela 3.** Dados relativos à deposição de carbono sobre o catalisador Zn<sub>20</sub>MMO em fluxo de 0,2 mL min<sup>-1</sup>.

Matriz	T. Reação (°C)	T. TGA <sup>a</sup> (°C)	Fluxo: 0,2 mL min <sup>-1</sup>		
			Dep. Carb. (%)	Prop. Relat. <sup>c</sup> (%)	Tipo
Álcool Isoamílico	500	303,2	2,4	15,9	Amorfo
		405,0	4,6	30,5	Nanoestruturado
	544,6	8,1	53,6	Nanoestruturado	
	Total <sup>b</sup>	15,1			
	600	634,7	38,7	100,0	Nanoestruturado
		Total <sup>b</sup>	38,7		
Óleo Fúsel	500	394,5	3,1	18,1	Amorfo
		550,2	14,0	81,9	Nanoestruturado
	Total	17,1			
		600	616,5	35,2	100,0
Total <sup>b</sup>			35,2		

a. Temperatura do processo térmico; b. Porcentagem total de carbono relativa à massa inicial de catalisador pesada; c. Proporção relativa entre o carbono amorfo e o nanoestruturado.

Fonte: Autoria Própria.

O aumento do fluxo de álcool isoamílico e óleo fúsel aumentaram a deposição de carbono, principalmente na temperatura de 600°C. Diferentemente do observado para o fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup>, tanto para o álcool isoamílico, quanto para o óleo fúsel, as reações conduzidas a 500°C levaram a um menor depósito de carbono se comparadas as reações a 600°C. Nota-se, portanto, que a hipótese levantada para o menor depósito de carbono observado a 600°C no fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup> não é aplicável ao fluxo de 0,2 mL min<sup>-1</sup>.

Em ambos os fluxos, a porcentagem de carbono depositada sobre a superfície do catalisador não é desprezível, levando a crer que, em tempos de reação maiores que 6h, o catalisador será envenenado. Portanto, um ponto importante a ser explorado será estratégias para diminuir a deposição de carbono ou removê-lo da superfície do catalisador por oxidação.

## 5.4 ANÁLISE DO VOLUME DE GÁS

Os gases liberados durante as reações foram coletados e seus volumes são apresentados na **Tabela 4**, para as temperaturas 500 e 600°C com fluxo 0,1 para óleo fúsel e álcool isoamílico. Os volumes são um indicativo da atividade do catalisador, pois estão diretamente relacionados com o tempo de reação e temperatura. Em 600°C a conversão dos componentes em gases foi maior tanto para isoamílico e óleo fúsel do que a 500°C.

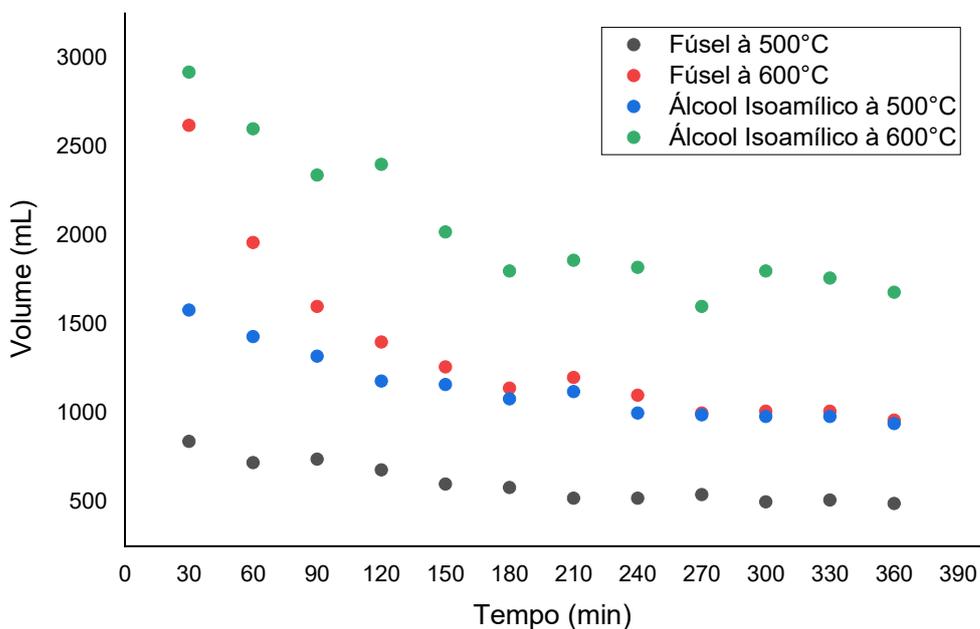
**Tabela 4.** Volume de gás liberado nas reações com mistura de metanol / óleo fúsel 70% e isoamílico 70%, para 6 horas de reação com amostragem de 30 em 30 min com variação de temperatura de 500 e 600°C.

Temperatura °C	Tempo de Reação com Óleo Fúsel 70% (min)												Total ml
	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	
500	840	720	740	680	600	580	520	520	540	500	510	490	7240
600	2620	1960	1600	1400	1260	1140	1200	1100	1000	1010	1010	960	16260
Reação com Isoamílico 70%													
500	1580	1430	1320	1180	1160	1080	1120	1000	990	980	980	840	13660
600	2920	2600	2340	2400	2020	1800	1860	1820	1600	1800	1760	1680	24600

Fonte: Autoria própria.

Os dados da Tabela 4 foram graficados para melhor visualização dos resultados na **Figura 15**. Observa-se que com o passar do tempo, o volume de gás gerado diminuiu para todas as temperaturas de reação e composições da mistura reacional no fluxo de 0,1mL min<sup>-1</sup>. Este comportamento corrobora com o observado nos cromatogramas, indicando a desativação do catalisador em função do tempo de reação.

**Figura 15.** Volume de gás liberado nas reações com mistura de metanol / óleo fúsel 70% e isoamílico 70%, para 6 horas de reação com amostragem de 30 em 30 min com variação de temperatura de 500 e 600°C em fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup>



Fonte: Própria autoria.

## 6. CONCLUSÕES

A síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) com a substituição parcial de Mg<sup>2+</sup> por Zn<sup>2+</sup> foram realizadas com sucesso, assim como a obtenção dos respectivos óxidos metálicos mistos (OMMs). Estes materiais foram utilizados como catalisadores para as reações de desidrogenação e Guerbet do óleo fúsel e de soluções modelo contendo álcool isoamílico em reator de fluxo à baixa pressão.

Os compostos gerados nas reações catalíticas foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Nas soluções modelo, maiores temperaturas e menores fluxos levaram a formação de uma gama maior de compostos, distribuídos principalmente dentre aldeídos, cetonas, olefinas e compostos aromáticos, enquanto que em fluxos maiores com menores temperaturas, o número de compostos das classes dos alcenos e dos compostos aromáticos, foi sensivelmente menor. Na reação com

óleo fúsel os compostos identificados guardaram semelhanças com aqueles obtidos na reação do álcool isoamílico. No entanto, o número de compostos identificados foi menor, possivelmente devido ao maior número de álcoois presentes no óleo fúsel. Em geral, o comportamento do óleo fúsel foi semelhante ao encontrado para o álcool isoamílico em se tratando da temperatura e fluxo de reação.

As análises de TGA constataram que, em ambos os fluxos, a porcentagem de carbono depositada sobre a superfície do catalisador não é desprezível, levando a crer que em tempos de reação maiores que 6h, o catalisador será envenenado. Portanto, um ponto importante a ser explorado são estratégias com a finalidade de diminuir a deposição de carbono ou removê-lo da superfície do catalisador por oxidação.

## REFERÊNCIAS

ALCARDE, A. R. **Outros produtos e resíduos da cana-de-açúcar**. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01\\_108\\_22122006154841.html](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html). Acesso em: 18 fev. 2022.

CABRAL, N. M. **“Síntese e caracterização de catalisadores a base de Au e Cu e suas aplicações na desidrogenação do 5hidroximetilfurfural”**. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/15388/Dissertacao-Natalia-vers%c3%a3o-final-corre%c3%a7%c3%b5es-banca.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 jan. 2022.

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

COELHO, J. M. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis apontam a vocação brasileira para a produção de energias renováveis. **Governo do Brasil ANP**, [S. l.], 12 jul. 2021. notícias energia, p. 1. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/07/brasil-avanca-no-setor-de-biocombustiveis>. Acesso em: 26 jan. 2022.

EDUARDO R. P.; DANIEL R. C.; DOUGLAS W. F. **Análise dos Álcoois, Ésteres e Compostos Carbonílicos em Amostras De Óleo Fúsel**. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 10-12, 2001.

F. S. PEREIRAL. J. PEREIRA D. F. A. CRÉDITO L. H. V. GIRÃO A. H. S. IDEHARA E. R. P. GONZÁLEZ. Cycling of waste fusel alcohols from sugar cane industries using supercritical carbon dioxide. **Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances. This journal is The Royal Society of Chemistry 2015**. Disponível em <http://xlink.rsc.org/?DOI=c5ra16346c> Acesso em: 18 fev. 2022.

GOH, K.-H.; LIM, T.-T.; DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review**. *Water research*, 2008, 42, 6-7, 1343–68.

IDRISS, H.; SEEBAUER, E. G. **Reactions of ethanol over metal oxides**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 152, n. 1-2, p. 201–212, 2000.

KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS R. J. **Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols**. *ACS Catal.* 2013, 3, 7, 1588-1600.

M. Guerbet, *CR Acad. Sci. Paris* 128 (1899) 1002–1004.

MACALA, G. S.; MATSON, T. D.; JOHNSON, C. L. **Hydrogen transfer from supercritical methanol over a solid base catalyst: A model for lignin depolymerization**. *ChemSusChem*, v. 2, n. 3, p.215–217, 2009.

MAPA. **Conab estima produção estável de cana e forte destaque para o açúcar na safra atual.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/conab-estima-producao-estavel-de-cana-e-forte-destaque-para-o-acucar-na-safra-atual>. Acesso em: 28 fev. 2022.

METZKER, G.; MORA V.; JORGE A.; LIMA, L. P.; PERRONE, O. M.; SIQUEIRA, M. R.; VARANDA, L., C.; BOSCOLO, M. **First row transition metals on the ethanol Guerbet reaction: products distribution and structural behavior of mixed metal oxides as catalysts.** APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, v. 623, p. 118272, 2021.

METZKER, G.; MORA, J. M. A; LIMA, L. P.; PERRONE, O. M.; SIQUEIRA, M. R.; VARANDA, L. C.; BOSCOLO, M. **First row transition metals on the ethanol Guerbet reaction: products distribution and structural behavior of mixed metal oxides as catalysts.** APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, v. 623, p. 118272, 2021.

PERRONE, O. M. **Hidrotalcitas contendo Ag, Cu, Ni, Fe, La ou Nb como catalisadores para desidrogenação de etanol e hidrogenação do bagaço de cana.** 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/183692> Acesso em: 12 fev. 2022.

PERRONE, O. M.; LOBEFARO, F.; ARESTA, M. ; NOCITO, F. ; BOSCOLO, M.; DIBENEDETTO, A. **Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III).** FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, v. 177, p. 353-357, 2018.

PERRONE, O. M.; LOBEFARO, F.; ARESTA, M.; NOCITO, F.; BOSCOLO, M.; DIBENEDETTO, A. **Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III).** FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, v. 177, p. 353-357, 2018.

PERRONE, O. M.; SIQUEIRA, M. R.; METZKER, G.; LISBOA, D. C. O.; BOSCOLO, M. **Copper and lanthanum mixed oxides as catalysts for ethanol Guerbet coupling: The role of La 3+ on the production of long-chain alcohols.** Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 1, p. 1-2, 2020.

PERRONE, O. M.; SIQUEIRA, M. R.; METZKER, G.; OLIVEIRA L., D. C.; BOSCOLO, M. **Copper and lanthanum mixed oxides as catalysts for ethanol Guerbet coupling: The role of La 3+ on the production of long-chain alcohols.** Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 1, p. 1-2, 2020.

PETROLINI, D. DOMINGOS. **“Controle da porosidade e das características ácido-base de óxidos mistos derivados da hidrotalcita para aplicação em catálise”.** Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/124475>. Acesso em: 25 jan. 2022.

RECHI S., M.; PERRONE, O. M.; METZKER, G.; LISBOA, D. C. O.; THOMÉO, J. C.; Boscolo, M. **Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal oxides: Reaction optimization and catalyst structure behavior.** Molecular Catalysis, v. 476, p. 110516, 2019.

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

SIMSEK, S; OZDALYAN, B. (2018). **Improvements to the composition of fusel oil and analysis of the effects of fusel oil–gasoline blends on a spark-ignited (si) engine’s performance and emissions**. *Energies*, 11(3), 625.

SIQUEIRA, M. R.; PERRONE, O. M.; METZKER, G.; LISBOA, D. C.; THOMÉO, J. C.; BOSCOLO, M. **Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal oxides: Reaction optimization and catalyst structure behavior**. *Molecular Catalysis*, v. 476, p. 110516, 2019.

TITULAER, M. K.; TALSMA, H.; JANSEN, J. B. H.; GEUS, J. W. **The formation of ice between hydrotalcite particles measured by thermoporometry**. *Clay Minerals*, v. 31, n. 2, p. 263-277, 1996

ÚNICA. **Bioeletricidade da Cana e o Mercado Livre de Energia Elétrica no Brasil**. Disponível em: <https://www.unica.com.br/wp-content/uploads/2019/06/A-Bioeletricidade-da-Cana-e-o-Mercado-Livre-de-Energia-Eletrica-no-Brasil.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2022.

ÚNICA. **Bioeletricidade em números - set/2020**. Disponível em: <https://unica.com.br/wp-content/uploads/2020/10/BoletimUNICABioeletricidadeSETEMBRO2020.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2022.

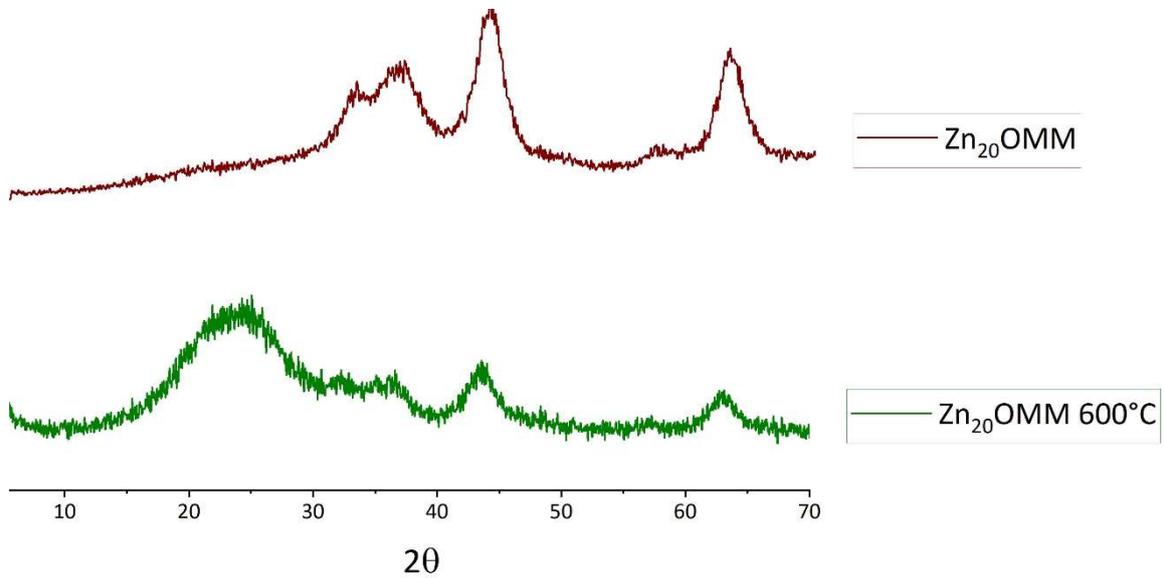
ÚNICA. **Observatório da Cana**. Disponível em: <https://observatoriodacana.com.br/historico-deproducaoemoagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=2493&safr a=2020%2F2021&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>. Acesso em: 18 fev. 2022.

VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. 1994. **Beverages: technology, chemistry and microbiology (Food Products Series)**. London: Chapman & Hall, v. 2. Acribia, Zaragoza. 487

WAN, D.; LIU, Y.; XIAO, S.; CHEN, J.; ZHANG, J. **Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 469, p. 307–314, 2015.

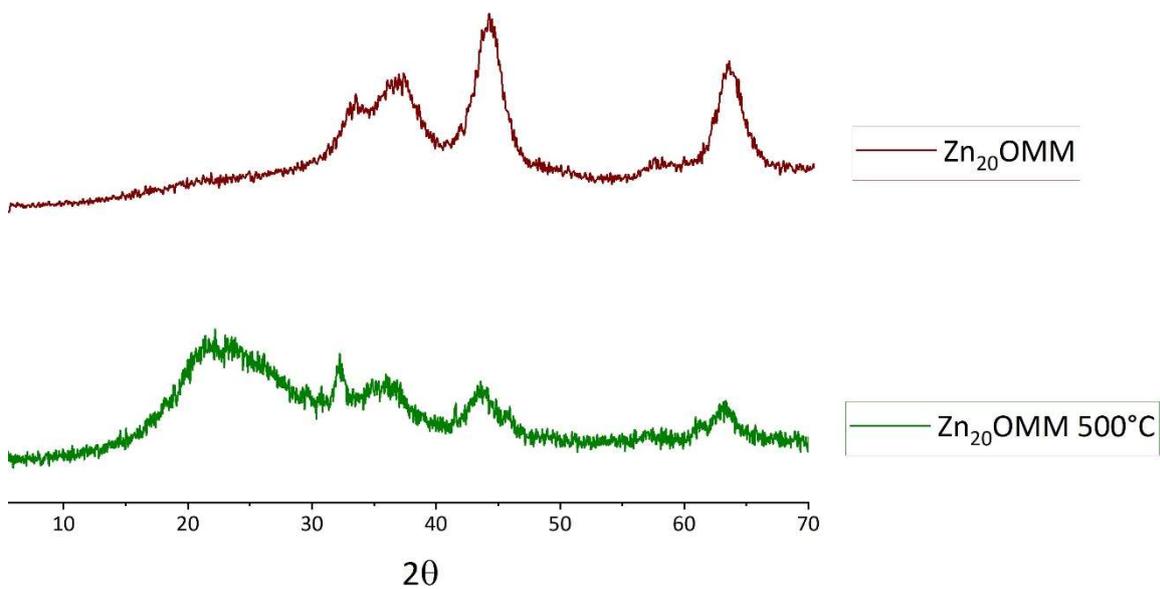
## ANEXO A

**Figura 16.** Difratogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação do álcool isoamílico em fluxo 0,1 mL min<sup>-1</sup> a 600°C.



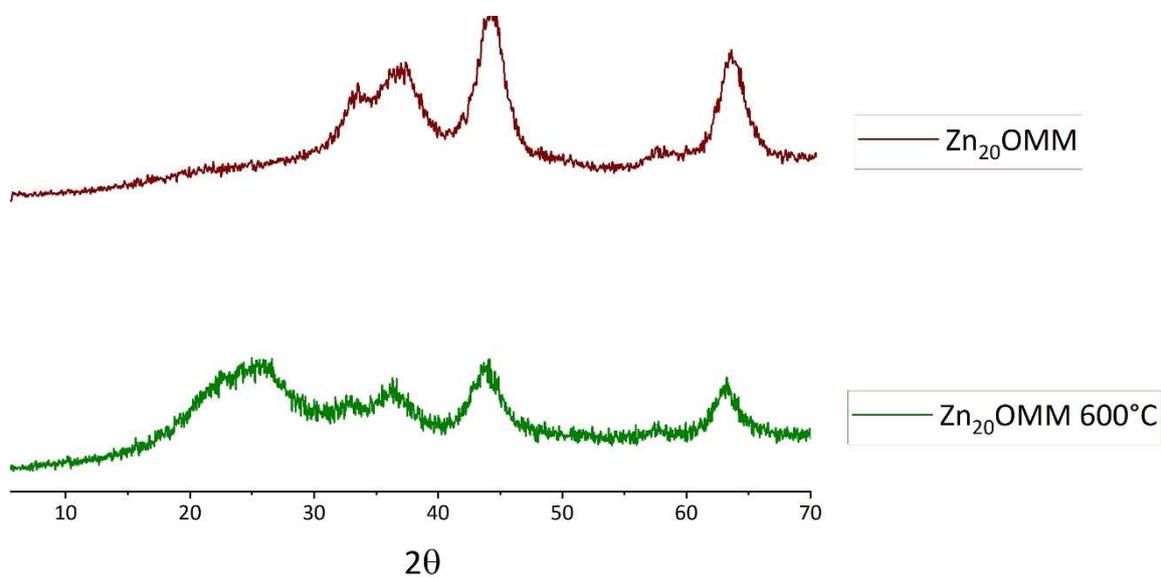
Fonte: Autoria própria.

**Figura 17.** Difratogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação com álcool isoamílico em fluxo 0,2 mL min<sup>-1</sup> a 500°C.



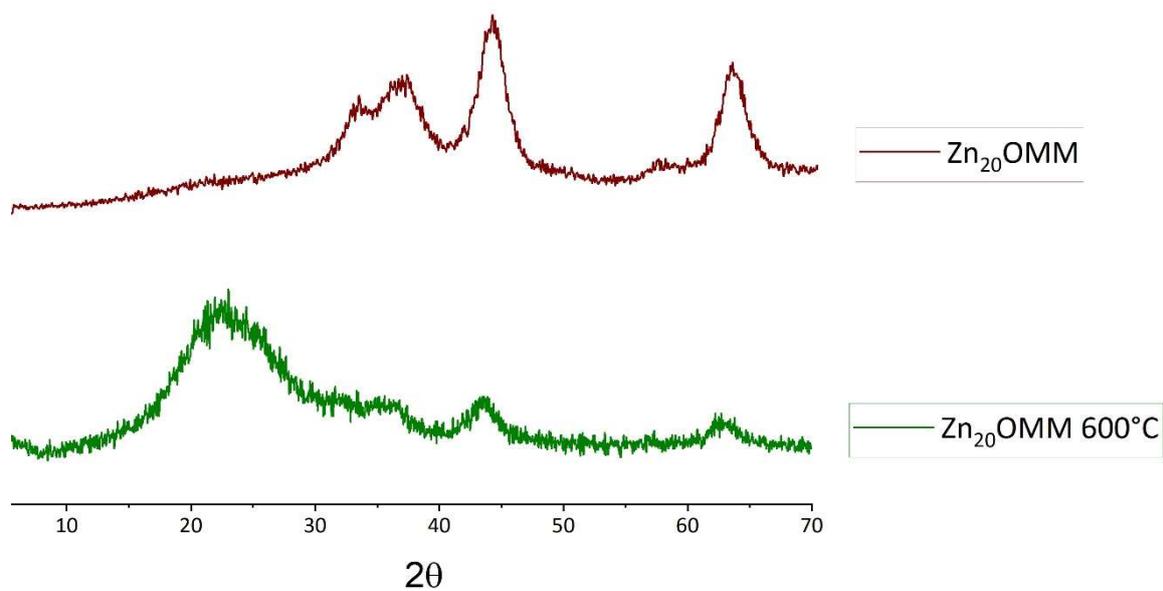
Fonte: Autoria própria.

**Figura 18.** Difratogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação do álcool isoamílico em fluxo 0,1 mL min<sup>-1</sup> a 600°C.



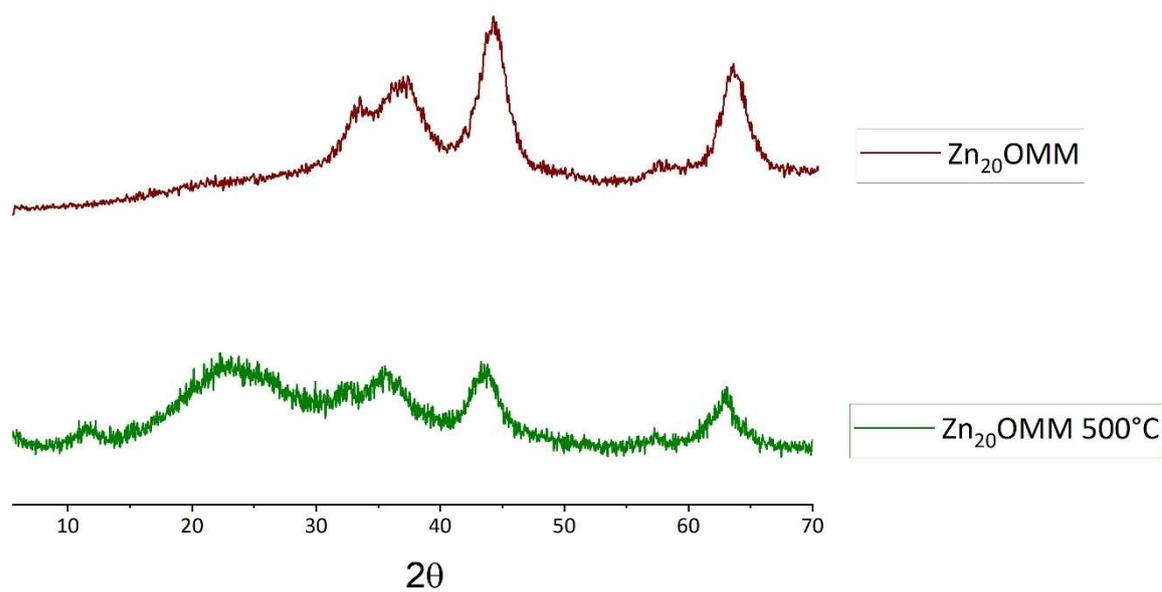
Fonte: Autoria própria.

**Figura 19.** Difratogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,1 mL min<sup>-1</sup> a 600°C.



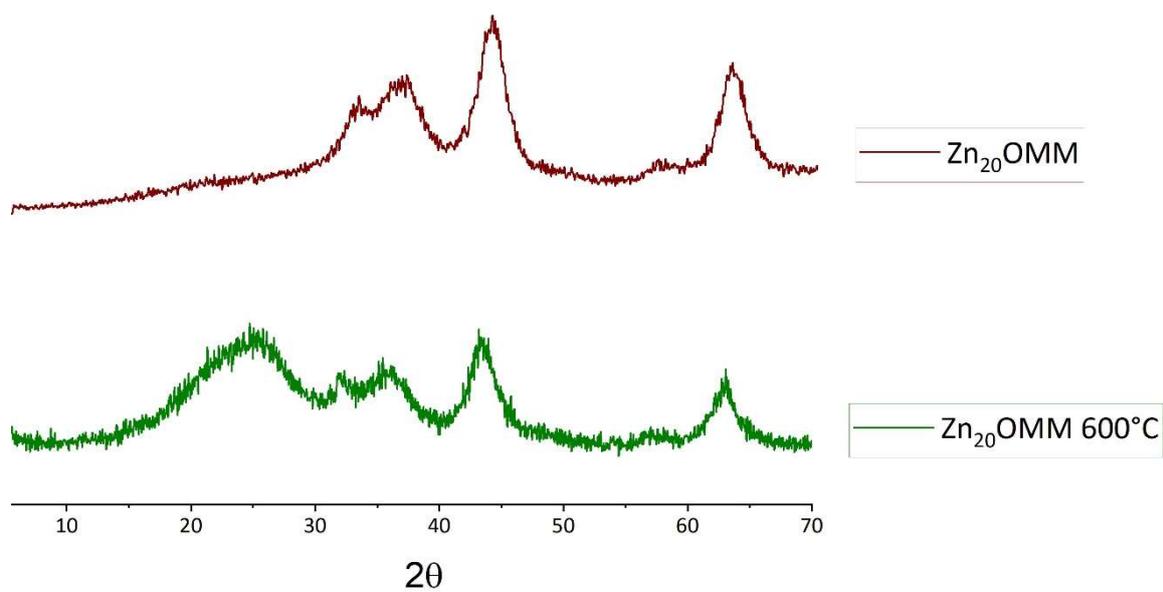
Fonte: Autoria própria.

**Figura 20.** Difratomogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,2 mL min<sup>-1</sup> a 500°C.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 21.** Difratomogramas de raios-X de Zn<sub>20</sub>OMM antes e após reação de desidrogenação do óleo fúsel em fluxo 0,2 mL min<sup>-1</sup> a 600°C.



Fonte: Autoria própria.