

DAVI DOMINGOS PETROLINI

**Catalisadores com poros estruturados derivados de hidrotalcitas
sintetizados por uso combinado de química sol-gel, tensoativos e emulsão**

Tese apresentada no Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

P497c Petrolini, Davi Domingos
Catalisadores com poros estruturados derivados de hidrotalcitas sintetizados por uso combinado de química sol-gel,tensoativos e emulsão / Davi Domingos Petrolini. – Araraquara : [s.n.], 2019
131 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Leandro Martins

1. Porosidade. 2. Emulsões. 3. Desidratação.
4. Catalisadores. 5. Etanol. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO DA TESE: "Catalisadores com poros estruturados derivados de hidrotalcitas sintetizados por uso combinado de química sol-gel, tensoativos e emulsão"


AUTOR: DAVI DOMINGOS PETROLINI

ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS


Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. LEANDRO MARTINS
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. MIGUEL JAPELICCI JUNIOR
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. JOSÉ GERALDO NERY
Departamento de Física / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto


Prof.ª Dr.ª ELISABETE MOREIRA ASSAF
Departamento de Físico Química / Instituto de Química - USP - São Carlos


Prof. Dr. WELLINGTON HENRIQUE CASSINELLI
Campus Avaré / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Avaré

Araraquara, 08 de março de 2019

DADOS PESSOAIS

Nome: Davi Domingos Petrolini.

Filiação: Carlos Roberto Petrolini
Elsa Domingos

Data de nascimento: 05/12/1989

Naturalidade: Araraquara/SP

Nacionalidade: Brasileiro

Endereço: Instituto de Química, UNESP - Univ. Estadual Paulista, R. Prof. Francisco Degni 55, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil.

DADOS CURRICULARES

- **Formação acadêmica**

Ensino fundamental: Escola Estadual “Florestano Libutti”, 1997-2000, Araraquara/SP; Escola Estadual “Professor Victor Lacorte”, 2001, Araraquara/SP e Escola “Externato Santa Terezinha”, 2002-2004.

Ensino médio: Escola “Externato Santa Terezinha”, 2005-2007.

Ensino superior: Graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Unesp, Instituto de Química, 2008-2012, Araraquara-SP.

Pós graduação: (1) Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Unesp, Instituto de Química, 2013-2015, Araraquara/SP. Título da dissertação: “Controle da porosidade e das características ácido-base de óxidos mistos derivados da hidrotalcita para aplicação em catálise”. Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

(2) Doutorado em Química (em andamento) pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Unesp, Instituto de Química, 2015-2018, Araraquara/SP. Título da tese: “Síntese de catalisadores com poros estruturados derivados da hidrotalcita por uso combinado de química sol-gel, tensoativos e emulsão”. Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins.

- **Formação complementar**

1. “Analogias no ensino de química: Solução ou Problema? ”, Carga horária de 4 horas, IX Evento de Educação em Química, IQ-UNESP, Araraquara, 2011.

2. “Atividades de um profissional de química inserido no contexto de perfuração e completação de poços de Petróleo e Gás”, Carga horária de 20 horas, XXXX Semana da Química, IQ-UNESP, Araraquara, 2010.
3. “As atividades experimentais investigativas e seu potencial na avaliação contínua da aprendizagem”, Carga horária de 4 horas, VII Evento de Educação em Química, IQ-UNESP, Araraquara, 2010.
4. “Química e Investigação em Criminalística”, Carga horária de 32 horas, XXXVIII Semana da Química, IQ-UNESP, Araraquara, 2008.

- **Estágios, experiência profissional, bolsas e auxílios**

(1) Bolsa de Apoio Acadêmico e Extensão II, BAAE II: Desenvolveu atividades de extensão junto ao Projeto de Extensão Acadêmica “Centro de Ciências de Araraquara – CCA”, sob orientação do Prof. Dr Luiz Antonio de Oliveira, 2008.

(2) Bolsa de Apoio Acadêmico e Extensão II, BAAE II: Exerceu atividades de monitoria na disciplina Cálculo I ministrada a alunos do curso de Licenciatura em Química sob orientação da Prof^a. Dr^a. Sidnéia Barrozo, no primeiro semestre de 2009.

(3) Bolsa de Iniciação Científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (processo nº. 2009/10426-0): Trabalhou no Grupo Físico-Química de Materiais, sob orientação da Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, e co-orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no qual desenvolveu o projeto “Preparação e caracterização de alumina porosas hierarquicamente ordenadas a partir de moldes de cristais líquidos e emulsões”, 2009-2012.

(4) Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES: Foi financiado durante o mestrado realizado no Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), orientado pelo Prof. Dr. Leandro Martins, no qual desenvolveu o projeto “Controle da porosidade e das características ácido-base de óxidos mistos derivados da hidrotalcita para aplicação em catálise”, 2013-2015.

(5) Bolsa de Doutorado da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (processo nº. 2015/05321-5): Foi financiado durante o doutorado realizado no Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), orientado pelo Prof. Dr. Leandro Martins, no qual desenvolveu o projeto “Síntese de catalisadores com poros estruturados derivados da hidrotalcita por uso combinado de química sol-gel, tensoativos e emulsão”, 2015-2018.

(6) Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE), FAPESP (processo nº. 2016/12702-8): Realizou estágio de 6 meses, durante o doutorado, no Departamento de Engenharia Química e Biológica, na Universidade de Wisconsin-Madison, Estados Unidos, no Grupo de pesquisa Dumesic, liderado pelo Prof. James A. Dumesic (“Dumesic Research Group”), 2017.

- **Apresentação de trabalhos**

1. Petrolini, D. Davi, Wellington H. Cassinelli, Cristiane A. Pereira, Ernesto A. Urquieta-González, Leandro Martins. “Desidrogenação do etanol sobre catalisadores de cobre suportados em óxidos de Al-Mg porosos”, 2018 (Congresso, Apresentação de Trabalho). Home page: <http://cicat2018.eventos.chemistry.pt/>; Local: Faculdade de Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra-Portugal; Evento: XXVI Congresso Iberoamericano de Catálise; Departamento de Química da Universidade de Coimbra.
2. Petrolini, D. Davi; Martins, Leandro. “Influência das propriedades superficiais de óxidos mistos derivados da hidrotalcita com estrutura de poros para aplicação em catálise”, 2016. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Meio de divulgação: Oral. Home page: <http://www.cicat2016.org/>; Local: Hotel Radisson; Cidade: Montevideú; Evento: XXV Congresso Iberoamericano de Catálise; Inst.promotora/financiadora: FISOCat; UDELAR, Facultad de Química; Universidad de la República Uruguay.
3. Petrolini, D. Davi; Martins, Leandro. Síntese de óxidos mistos derivados da hidrotalcita na presença de tensoativos e emulsão para aplicação em catálise, 2015. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Meio de divulgação: Oral. Local: Arraial D'Ajuda; Cidade: Porto Seguro; Evento: XVIII Congresso Brasileiro de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise.
4. Petrolini, D. Davi; Martins, Leandro. North American Catalysis Society Meeting (NAM), realizado em Pittsburgh, PA, EUA 14-19 de junho de 2015. P-Tu-B-6 “Emulsion Mediated Synthesis of Porous Hydrotalcite like Materials”.
5. Petrolini, D. Davi; Martins, Leandro. Controle da porosidade de óxidos mistos a base de alumina para aplicação em catálise, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Brasil; Cidade: Campinas; Evento: XI Encontro Regional de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Unicamp.
6. Petrolini, D. Davi; Santilli, V. Celso, Pulcinelli, H. Sandra, Martins, Leandro. Estruturas de aluminas hierarquicamente porosas controladas pela variação do tipo de tensoativo, 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho). Local: Gramado; Cidade: Gramado; Evento: XVII Congresso Brasileiro de Catálise; Instituição promotora/financiadora: UFRGS.
7. Petrolini, D. Davi; Santilli, V. Celso, Pulcinelli, H. Sandra, Martins, Leandro. Desenvolvimento de aluminas hierarquicamente porosas resistentes ao processo de secagem, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho) Trabalho apresentado no X Encontro Regional de Catálise, Regional 3; Local: Centro Internacional de Convenção de Araraquara; Cidade:

Araraquara/SP; Evento: X Encontro Regional de Catálise; Instituição promotora/financiadora: Unesp.

8. Petrolini, D. Davi; Santilli, V. Celso, Martins, Leandro. Controle da porosidade e morfologia de aluminas com estruturas hierárquicas de poros, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho) Trabalho apresentado na 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, Cidade: Águas de Lindóia/SP, Evento: 35ª RASBQ, Instituição promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

- **Participação de eventos**

1. XXVI Congresso Iberoamericano de Catálise, 2018. Coimbra, Portugal.
2. XXV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2016. Montevideú, Uruguai.
3. XVIII Congresso Brasileiro de Catálise, 2015. Porto Seguro/BA, Brasil
4. 24th North American Catalysis Society Meeting, 2015. Pittsburgh/PA, Estados Unidos.
5. XI Encontro Regional de Catálise, 2014. Campinas/SP, Brasil.
6. XVII Congresso Brasileiro de Catálise, 2013. Gramado/RS, Brasil.
7. X Encontro Regional de Catálise, 2012. Araraquara/SP, Brasil.
8. 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012. Águas de Lindóia/SP, Brasil.

- **Publicações**

1. Davi D. Petrolini, Wellington H. Cassinelli, Cristiane A. Pereira, Ernesto A. Urquieta-González, Celso V. Santilli, Leandro Martins. “Ethanol dehydrogenative reactions catalyzed by copper supported on porous Al-Mg mixed oxides”. *RCS Advances. Fator de Impacto (2016 JCR): 3,108, v. 9, p. 3294-3302, 2019.*
2. Davi D. Petrolini, Alano V. da Silva Neto, Ernesto A. Urquieta-González, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Leandro Martins. “Catalytic performance of texturally modified Al-Mg mixed oxides derived from emulsion-synthesized hydrotalcites”. *RCS Advances. Fator de Impacto (2016 JCR): 3,108, v. 8, p. 6039–6046, 2018.*
3. Davi D. Petrolini, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Leandro Martins. “Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous-macroporous Al-Mg hydrotalcites”. *Microporous and Mesoporous Materials. Fator de Impacto (2016 JCR): 3,615, v. 240, p. 149-158, 2017.*

4. Davi D. Petrolini, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Leandro Martins. “Textured macro- and mesoporous alumina samples designed in the presence of different surfactant types”. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Fator de Impacto (2016 JCR): 1,575, v. 71, n. 1, p. 9-15, 2014.

Dedico a Deus, por sempre me mostrar os melhores caminhos.

*A minha mãe, Elsa Domingos, a quem sou muito grato por me oferecer total apoio e me
ajudar em todos os momentos.*

A minha avó, Dorci, e tias, Elaine e Eliana, pelo apoio e por participarem da minha criação.

A minha noiva Elaine Cristina, pelo amor e por ser minha grande companheira.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Martins, pelos conselhos e apoio durante o período de pós-graduação.

A Universidade de Wisconsin-Madison, na pessoa do Prof. James A. Dumesic, por me aceitar como aluno de doutorado visitante.

Aos integrantes do Grupo de Pesquisa em Catálise.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, assim como os integrantes do grupo, nas pessoas do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli e da Prof^a Dr^a Sandra Helena Pulcinelli.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e servidores técnicos do Instituto de Química de Araraquara, pela paciência e compreensão durante as análises.

Aos meus grandes amigos e minha família que me incentivaram e proporcionaram momentos de lazer, indispensáveis ao bom andamento deste trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo nº. 2015/05321-5 e BEPE (Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior) processo nº. 2016/12702-8, pelo apoio financeiro durante o período. FAPESP (#2015/05321-5 e #2016/12702-8, BEPE).

Errata

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo nº. 2015/05321-5 e BEPE (Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior) processo nº.2016/12702-8, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro durante o período. FAPESP (#2015/05321-5 e #2016/12702-8, BEPE).

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

RESUMO

Esta tese apresenta o desenvolvimento e o estudo de um novo método que permite a síntese de óxidos mistos porosos derivados da hidrotalcita. Com base nas propriedades estruturais e catalíticas únicas das hidrotalcitas, a tese mostra que modificações na síntese destes materiais permitem explorar ainda mais as suas potencialidades. O método baseia-se no uso combinado de química supramolecular dos tensoativos e emulsões para a produção de hidrotalcitas com poros hierarquicamente estruturados em diferentes escalas de tamanho. O interessante no desenvolvimento de catalisadores porosos é que a criação e desenho dos poros não somente interfere na difusão facilitada de reagentes e produtos, como também surgem algumas propriedades singulares de atividade da superfície. A presença de moléculas anfipáticas e moléculas apolares alteraram a força dos sítios existentes no catalisador, decorrentes das interações dos moldes com a superfície dos óxidos metálicos. Desta forma, a eficiência do material foi ampliada modificando-se sua propriedade estrutural e química, ou seja, a composição e organização dos átomos da superfície em microdomínios diferenciados. Junto com as propriedades porosas, outro fator emergente importante que foi estudado foi o uso de óxidos mistos de alumínio e magnésio, como, por exemplo, óxidos derivados da hidrotalcita, que são largamente difundidos em catálise. Neste contexto, a tese explorou a síntese de catalisadores e suporte de catalisadores derivados da hidrotalcita com propriedades bem definidas. Cada etapa de preparação (precursores da mistura reacional, sistema coloidal emulsionado e transição sol-gel) possui certo número de fatores que influenciam na propriedade final do sólido, e cujo controle se faz necessário para que haja reprodutibilidade nas preparações. A preparação exigiu conhecimentos muito diversos, como os fenômenos que regem a formação de gel, a química de coloides e operações de secagem, que foram acompanhados por técnica de caracterização de estrutura, textura e superfície para estabelecer as condições de operação da síntese e da atividade catalítica otimizada. A atividade catalítica dos óxidos mistos foi avaliada na reação de desidratação e desidrogenação de álcoois secundários, como o 2-propanol, em que a conversão de 2-propanol sob condições de massa controlada e difusão de calor nos óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados evidenciou a preparação de um catalisador mais eficaz do que o de referência que possuía baixa porosidade. O material preparado foi avaliado também como suporte de catalisador para impregnação de metais, a partir disso, impregnou-se cobre e a atividade catalítica foi avaliada na desidrogenação do etanol e na reação de acoplamento de álcoois, ou também conhecida como reação de Guerbet. Para a reação de desidrogenação do etanol, o catalisador poroso foi cerca de 3 vezes mais ativo do que o de referência, devido à formação na superfície de suporte de Cu^0 juntamente com as espécies de Cu^+ mais ativas. De fato, a presença simultânea de Cu^+ e Cu^0 foi vantajosa para o desempenho catalítico, uma vez que os *TOF* (“turnover frequency”) foram de 122 e 166 h^{-1} para o catalisador de referência não poroso e para o poroso, respectivamente. E por fim, a reação de Guerbet em que os catalisadores de Cu mostraram rendimentos e seletividades melhorados a pressões de H_2 elevadas. Sem o Cu, os catalisadores AlMgO foram mais seletivos para o éter dietílico (45-55% C) do que os álcoois e aldeídos superiores (30-40% C). A adição de Cu inibiu a produção de éter dietílico enquanto promoveu a desidrogenação para acetaldeído, o passo inicial no acoplamento de etanol por Guerbet. A adição de cobre aumentou a atividade e a seletividade para álcoois e aldeídos superiores (até 55 C% de seletividade) para todos os catalisadores.

Palavras-chave: Óxidos mistos porosos. Emulsões. Desidratação e desidrogenação do 2-propanol. Desidrogenação do etanol. Reação de Guerbet.

ABSTRACT

This thesis presents the development and the study of a new method that allows the synthesis of porous mixed oxides derived from hydrotalcite. Based on the unique structural and catalytic properties of the hydrotalcites, the thesis shows that modifications in the synthesis of these materials allow to explore their potential. The method is based on the combined use of supramolecular chemistry of surfactants and emulsions for the production of hydrotalcites with hierarchically structured pores in different size scales. What is interesting in the development of porous catalysts is that the creation and design of the pores not only interfere with the facilitated diffusion of reagents and products, but also some unique properties of surface activity arise. The presence of amphipathic molecules and apolar molecules altered the strength of the sites in the catalyst, due to the interactions of the templates with the surface of the metallic oxides. In this way, the efficiency of the material was amplified by modifying its structural and chemical properties, where the composition and organization of the surface atoms in differentiated microdomains. In addition to the porous properties, another important emerging factor that has been studied was the use of mixed oxides of aluminum and magnesium, such as oxides derived from hydrotalcite, which are widely diffused in catalysis. In this context, the thesis explored the synthesis of catalysts and support of catalysts derived from hydrotalcite with well-defined properties. Each stage of preparation (precursors of the reaction mixture, emulsified colloidal system and sol-gel transition) has a number of factors that influence the final property of the solid, and whose control is necessary for reproducibility in the preparations. The preparation required very different knowledge, such as the phenomena that govern gel formation, the colloid chemistry and drying operations, which were accompanied by technique of characterization of structure, texture and surface to establish the conditions of operation of synthesis and activity catalytic optimization. The catalytic activity of the mixed oxides was evaluated in the dehydration and dehydrogenation reaction of secondary alcohols, such as 2-propanol, wherein the conversion of 2-propanol under controlled mass and diffusion heat conditions in the mixed oxides of Al-Mg texturally improved evidenced the preparation of a catalyst more efficient than the reference having low porosity. The prepared material was also evaluated as catalyst support for impregnation of metals, from which copper was impregnated and the catalytic activity was evaluated in the dehydrogenation of ethanol and in the coupling reaction of alcohols, or also known as the Guerbet reaction. For the dehydrogenation reaction of ethanol, the porous catalyst was about 3 times more active than the reference, due to formation Cu^0 along with the more active Cu^+ species on the support surface. In fact, the simultaneous presence of Cu^+ and Cu^0 was advantageous for the catalytic performance, since the *TOF* (“turnover frequency”) were 122 and 166 h^{-1} for the non-porous and porous reference catalysts, respectively. And finally, the Guerbet's reaction in which the Cu catalysts show improved yields and selectivities at elevated H_2 pressures. Without Cu, AlMgO catalysts were more selective to diethyl ether (45-55 C%) than higher alcohols and aldehydes (30-40 C%), while AlCaO catalysts had no activity for ethanol conversion. The addition of Cu inhibited production of diethyl ether while promoting dehydrogenation to acetaldehyde, the initial step in Guerbet coupling of ethanol. Copper addition increased the activity and the selectivity to higher alcohols and aldehydes (up to 55 C% selectivity) for all catalysts. Olefins and paraffins comprised the majority of the side products formed with Cu-doped.

Keywords: Mixed porous oxides. Emulsions. Dehydration and dehydrogenation. Guerbet reaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema da estrutura cristalina da hidrotalcita.	29
Figura 2- Difração de raios X: a) hidrotalcita tal como sintetizada, (b) hidrotalcita calcinada a 450 °C e (c) hidrotalcita reidratada com água.	32
Figura 3- a) Perfis de TPD de CO ₂ em MgO, Al ₂ O ₃ , MgO-Al ₂ O ₃ r = Al/(Al+Mg) e b) Espectros infravermelho de CO ₂ pré-adsorvido em amostras de MgO, Mg ₉ AlO _x , Mg _{0.2} AlO _x após dessorção a temperaturas crescentes (a) 25 °C, (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C. Adsorção de CO ₂ a 25 °C.....	35
Figura 4- Etapas da reação de acoplamento do etanol com o catalisador de cobre suportado em óxidos misto de Al e Mg.	41
Figura 5- a) Diagrama de fases de emulsões de n-dodecano. A região da microemulsão é indicada por L1 (■), enquanto que a região L2 indica a formação de emulsão. Os símbolos pretos preenchidos indicam maior estabilidade cinética (● >3 min) e a baixa estabilidade não preenchida (○ <3 min). b) Imagens das emulsões nas regiões L1, L2 (alguns segundos após a agitação) e L2 com flotação de n-dodecano devido à separação de fases após 3 min. c) n-hexano; e d) n-octadecano.	58
Figura 6- a) Evolução do diâmetro hidrodinâmico; b) condutividade específica da emulsão em função da % em massa de n-dodecano, sendo os teores de tensoativo e etanol mantidos constantes em 50% de acordo com as isopletas indicadas na Figura 5a.	59
Figura 7- Distribuição de tamanho (símbolos abertos) e volume (símbolos fechados) de poros determinado por porosimetria de intrusão de mercúrio das amostras de hidrotalcita preparadas com emulsões de n-dodecano. Para a amostra Al _{0.5} -P60, a ampla distribuição de mesoporos foi deconvoluída em várias famílias de mesoporos de tamanhos distintos (em vermelho).	60
Figura 8- Volumes de poros das hidrotalcitas em função da porcentagem em massa de (a) n-C ₁₂ H ₂₆ ; (b) n-C ₆ H ₁₄ e n-C ₁₈ H ₃₈	60
Figura 9- a) Difrátogramas de raios-X das amostras de Al _x -P60 sintetizadas utilizando diferentes frações molares de alumínio. b) Medidas <i>in situ</i> de difração de raios X da amostra Al _{0.5} -ref aquecida da temperatura ambiente até 500 °C. As temperaturas entre 200 e 300 °C, a estrutura em camadas de hidrotalcita colapsa em óxidos mistos de Al-Mg, devido à liberação de água e dióxido de carbono. A estrutura é reconstruída após contato prolongado com o ar, devido à propriedade conhecida como "efeito de memória".	61

Figura 10- Distribuições do tamanho de poros (símbolos abertos) e volumes acumulado de poros (símbolos fechados), determinados por porosimetria de intrusão de mercúrio, para hidrotalcitas preparadas utilizando diferentes frações em mol de alumínio.....	63
Figura 11- a) Volumes de poros das hidrotalcitas e b) difração de raios X a baixo ângulo das amostras com diferentes frações molares de alumínio.	66
Figura 12- Representação idealizada do arranjo de poros resultando em um tactóide após síntese mediada por emulsão das hidrotalcitas porosas.....	66
Figura 13- a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das hidrotalcitas porosas com diferentes frações molares de alumínio; b) distribuições de tamanho de poros pelo método BJH.	67
Figura 14- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons das hidrotalcitas Al _{0.5} -ref e Al _{0.5} -P60.	68
Figura 15- Imagens de microscopia eletrônica de varredura das hidrotalcitas de alumínio e magnésio preparadas na ausência ou presença de 60% em massa de n-dodecano.....	69
Figura 16- a) Curvas termogravimétricas; b) derivada em massa das amostras de hidrotalcitas sintetizadas Al _{0.5} -ref, Al _{0.5} -P0 e Al _{0.5} -P60.....	71
Figura 17- Distribuições do tamanho de poros (símbolos abertos) e volumes acumulado de poros (símbolos fechados), determinados por porosimetria de intrusão de mercúrio, para hidrotalcitas preparadas utilizando diferentes frações molares de alumínio.	72
Figura 18- Difratogramas de raios-X dos óxidos mistos de Al-Mg com diferentes frações de mol de alumínio: (a) amostras das hidrotalcitas reconstruídas expostas ao ambiente atmosférico; (b) amostras calcinadas a 500 °C e medidas imediatamente.....	74
Figura 19- a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras de referência de óxidos mistos Al-Mg; (b) Óxidos mistos Al-Mg porosos com diferentes frações molares de alumínio	75
Figura 20- Isotermas de fisissorção de N ₂ (a) e as distribuições de tamanho de poro correspondentes (b) das amostras Al _{0.5} -ref, Al _{0.5} -P0 e Al _{0.5} -P60.	75
Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras calcinadas Al _{0.5} -ref e Al _{0.5} -P60.....	76
Figura 22- Espectros referentes ao O1s de XPS dos óxidos mistos Al-Mg derivados das hidrotalcitas hierárquicas, preparadas na ausência ou na presença de 60% em massa de n-dodecano.....	77

Figura 23- a) perfis de DTP-NH ₃ dos óxidos mistos de Al-Mg derivados das hidrotalcitas hierárquicas preparados na ausência ou na presença de 60% em massa de n-dodecano; (b) efeito da variação da fração de alumínio.	78
Figura 24- a) perfis de DTP-CO ₂ de óxidos mistos de Mg-Al derivados das hidrotalcitas hierárquicas preparadas na ausência ou na presença de 60% em massa de n-dodecano; (b) efeito da variação da fração de alumínio.	79
Figura 25- Produtos esperados da desidratação e desidrogenação de 2-propanol em um catalisador com sítios ácidos e base.	80
Figura 26- Rendimentos dos produtos resultantes da conversão de 2-propanol a 400 °C (sob condições controladas pela difusão de massa e calor) nos óxidos Al-Mg porosos e sem poros derivados das hidrotalcitas: a) acetona; b) propileno.	82
Figura 27- Rendimentos a produtos resultantes da conversão de 2-propanol a 400 °C (sob condições controladas pela difusão de massa e calor) nos catalisadores Al _{0.5} -ref, Al _{0.5} -P0 e Al _{0.5} -P60 durante 6 horas de reação: a) acetona; b) propileno.	83
Figura 28- a) Porosimetria por intrusão de mercúrio (símbolos abertos e preenchidos representam os suportes e os catalisadores contendo cobre, respectivamente), (b) difração de raios X, (c) fisissorção de nitrogênio (símbolos abertos e preenchidos representam os ramos de dessorção e adsorção, respectivamente) e (d) distribuição do tamanho do poro de BJH dos ramos de dessorção para amostras de Cu/AlMgO e imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes (e) AlMgO e (f) AlMgO-P.	86
Figura 29- Determinação da dispersão de cobre: perfis de RTP de catalisadores de (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P como amostra antes (catalisador fresco) e após reação de desidrogenação de etanol realizada a 300 °C e WHSV de 31,1 h ⁻¹ (resultados são, também, apresentados na Tabela 8).....	87
Figura 30- Espectros XANES da borda K do Cu registrados durante a redução de catalisadores (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P.	89
Figura 31- Espécies de cobre ao longo da redução com H ₂ até 250 °C para os catalisadores Cu/AlMgO e Cu/AlMgO P, obtidos a partir das medidas XANES na borda K do Cu (os espectros estão na Figura 30).....	89
Figura 32- Espectros de FTIR com adsorção de CO em catalisadores reduzidos (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P na região de 2160-2020 cm ⁻¹ ; (c) intensidade relativa vs. temperatura de dessorção de CO.	90

Figura 33- FTIR dos espectros de adsorção de CO deconvoluídos em regiões de baixa frequência (LF) em amostras reduzidas de (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P.....	91
Figura 34- Espectros de FTIR da adsorção de CO nas regiões de alta (HF) e baixa frequência (LF) ($2200-1150\text{ cm}^{-1}$) em amostras reduzidas de (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P.....	92
Figura 35- a) perfis de DTP-NH ₃ e (b) DTP-CO ₂ dos suportes e catalisadores de Cu/AlMgO.	93
Figura 36- Reações de desidrogenação do etanol para acetaldeído e acetato de etilo como produtos principais. O caminho tracejado corresponde ao mecanismo de Tischenko que pode ocorrer na interface de suporte/cobre.	94
Figura 37- a) Conversão de etanol a 300 °C e WHSV de 31,1 h ⁻¹ e (b) seletividade sobre os catalisadores Cu/AlMgO-P e (c) Cu/AlMgO. As seletividades de acetato de etila, eteno, éter dietílico, butanal, crotonaldeído, metil-etil-cetona, acetona e butanol foram inferiores a 2%. 95	95
Figura 38- a) Conversão de etanol a 300 °C e WHSV de 4,7 h ⁻¹ e (b) seletividade sobre catalisadores de Cu/AlMgO-P e (c) Cu/AlMgO, antes e após regeneração por calcinação a 500 °C e redução a 250 °C . O éter dietílico, butanal, crotonaldeído, metil-etil-cetona, acetona e butanol foram inferiores a 2%.	96
Figura 39- (a, c, e, g) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b, d, f, h) distribuições de tamanho de poro pelo método BJH dos catalisadores sem e com Cu em AlMgO e AlCaO.	98
Figura 40- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e distribuições de tamanho de partícula.	99
Figura 41- Deconvoluções dos perfis de (a, c) DTP-NH ₃ e perfis de (b, d) DTP-CO ₂ dos catalisadores sem e com Cu.....	102
Figura 42- a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada da massa para catalisadores calcinados e expostos ao ambiente atmosférico, AlMgO-P e AlCaO-P.	102
Figura 43- Espectros de IV de piridina adsorvida em catalisadores de Cu.....	103
Figura 44- - Principais produtos e vias de reações envolvidas na conversão de alta pressão de etanol sobre óxidos de metais mistos com metais de transição.	104
Figura 45- Conversão de etanol sobre Cu/AlMgO em pressões totais de 1, 10, 24 e 31 bar. Condições de reação: 325 °C, 225 mg de catalisador, 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de etanol, 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H ₂ . Aldeídos C ₄₊ Ald / Alc = C ₄₊ e álcoois (produtos desejados), AcAl = acetaldeído, EtOAc = acetato de etila, DEE = éter dietílico, EtEn/EtAn = etileno e etano.	105

Figura 46- Conversão e seletividade para os produtos principais na conversão de etanol sobre catalisadores impregnados com Cu. Condições: 325 °C, 225 mg de catalisador, 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ de etanol, 30 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.	107
Figura 47- Conversão e seletividade para os produtos principais na conversão de etanol sobre catalisadores impregnados com Cu. Condições: 325 °C, 225 mg de catalisador, 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ de etanol, 30 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.	108
Figura 48- Conversão e rendimentos na conversão de etanol sobre Cu/AlMgO-P em diferentes WHSV. Condições: 325 °C, 675 mg de catalisador, 10-30 $\mu\text{L min}^{-1}$ de etanol, 30-90 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.	110
Figura 49- Conversão de etanol sobre Cu/AlMgO-P com quantidades variáveis de água adicionadas a alimentação de etanol. Condições: 325 °C, 675 mg de catalisador, 30-33 $\mu\text{L min}^{-1}$ de alimentação líquida (0-11,3% em massa de água em etanol), 86-90 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.	111
Figura 50- Taxa de conversão de etanol versus a pressão parcial média de água no leito do catalisador, calculada com base nos produtos observados. O gráfico log-log fornece uma ordem de taxa para a água de -0.23 em relação a conversão de etanol.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Quantidade de CO ₂ adsorvido em óxidos mistos MgO, Al ₂ O ₃ e MgO-Al ₂ O ₃ [13].	36
Tabela 2- Valores de área específica e os parâmetros de rede das hidrotalcitas sintetizadas na ausência e na presença dos agentes orgânicos de orientação de estrutura porosa (PSDA = n-dodecano e tensoativo). As porosidades ϵ_P medidas das amostras selecionadas são indicadas entre parêntesis.	64
Tabela 3- Área BET, volume de poros, porosidade e análises de superfície por XPS dos óxidos mistos Al-Mg.	73
Tabela 4- Distribuição dos espectros referentes ao O1s do XPS dos óxidos mistos de Al-Mg demonstrados na Figura 22.	77
Tabela 5- Sítios ácidos e básicos obtidos a partir dos perfis de DTP de NH ₃ e CO ₂ , respectivamente; Taxas de conversão de 2-propanol e taxas de formação de acetona e propileno a 270 °C (para conversão de 2-propanol abaixo de 10%) nos óxidos mistos de Al-Mg.	81
Tabela 6- Distribuição das forças dos sítios ácidos e básicos obtidos a partir dos perfis de DTP de NH ₃ e CO ₂ , respectivamente.	81
Tabela 7- Área específica BET, volume dos poros, acidez e basicidade e distribuição das forças dos sítios.	85
Tabela 8- Dispersão de cobre, área metálica e tamanho de partícula para cobre impregnado em AlMgO, antes (A) e depois (D) da reação de desidrogenação de etanol realizada a 300 °C e com WHSV de 31,1 h ⁻¹	88
Tabela 9- Área BET, quantidade de Cu, tamanho de partícula de Cu, densidade de sítios de Cu ⁰ e distribuição das forças dos sítios ácidos e básicos de superfície.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

n-C₆H₁₄: n-hexano

n-C₁₂H₂₆: n-dodecano.

n-C₁₈H₃₈: n-octadecano.

PSDAs: Pluronic P123 e os alcanos lineares são agentes conhecidos como direcionadores orgânicos de estrutura de poros

QELS: *Quasi-Elastic Light Scattering*, espalhamento quase-elástico de luz

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

DRX: Difração de raios X

SAXRD: Difração de raios X a baixo ângulo

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

DTP-NH₃: Dessorção programada de temperatura de amônia

DTP-CO₂: Dessorção programada por temperatura do dióxido de carbono

RTP: Redução a temperatura programada

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

FTIR: Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

EtOH: etanol

nButOH: n-butanol

nHexOH: n-hexanol

EtButOH: 2-etil-1-butanol

CrOH: álcool crofílico

AcAl: acetaldeído

ButAl: butanal

DEE: éter dietílico

EtEn: etileno

CrAl: crotonaldeído

EtOAc: acetato de etila

AlcEn/An: alceno/alcano

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	27
1.1	Estrutura da hidrotalcita	28
1.2	Métodos de síntese da hidrotalcita	29
1.2.1	<i>Método de coprecipitação</i>	30
1.2.2	<i>Método Sol-gel</i>	31
1.2.3	<i>Método sol-gel mediado por emulsão</i>	31
1.3	Decomposição térmica da hidrotalcita	31
1.4	Reidratação da hidrotalcita calcinada	32
1.5	Aplicação de materiais derivados da hidrotalcita na catálise	33
1.5.1	<i>Catálise realizada por óxidos mistos derivados da hidrotalcita</i>	33
1.5.2	<i>Catálise realizada por hidrotalcita reidratada</i>	36
1.6	Exemplos de aplicação de hidrotalcita e derivados como catalisador ou suporte de catalisador.	
	37	
1.6.1	<i>Reação desidrogenação e desidratação do 2-propanol</i>	37
1.6.2	<i>Desidrogenação do etanol</i>	38
1.6.3	<i>Acoplamento do etanol ou reação de Guerbet</i>	39
2.	OBJETIVOS	41
2.1	Objetivo geral	41
2.2.	Objetivos específicos	42
3.	EXPERIMENTAL	42
3.1	Síntese de hidrotalcitas de Al-Mg, mediada por emulsão, com estrutura hierárquica meso e macroporosa.	42
3.1.1	<i>Preparação dos catalisadores</i>	42
3.1.2	<i>Caracterização dos materiais</i>	43
3.1.2.1	Dispersão de luz quase-elástica (QELS)	43
3.1.2.2	Condutividade elétrica	44
3.1.2.3	Picnometria de He e fluido seco	44
3.1.2.4	Porosimetria de intrusão de mercúrio	44
3.1.2.5	Fisissorção de N ₂	44
3.1.2.6	Difração de raios X	45
3.1.2.7	Microscopia eletrônica de varredura	45

3.1.2.8	Microscopia eletrônica de transmissão	45
3.2	Desempenho catalítico de óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados derivados de hidrotalcitas sintetizadas por método de emulsão.....	46
3.2.1	<i>Preparação dos catalisadores</i>	46
3.2.2	<i>Caracterização dos materiais</i>	46
3.2.2.1	Termogravimetria	46
3.2.2.2	Picnometria de He e fluido seco	46
3.2.2.3	Porosimetria de mercúrio	46
3.2.2.4	Difração de raios X	46
3.2.2.5	Fisissorção de N ₂	46
3.2.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	47
3.2.2.7	Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃).....	47
3.2.2.8	Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO ₂).....	47
3.2.3	<i>Avaliação catalítica</i>	48
3.3	Desidrogenação do etanol sobre catalisadores de cobre suportados em óxidos de Al-Mg porosos. 49	
3.3.1	<i>Preparação dos catalisadores</i>	49
3.3.2	<i>Caracterização dos materiais</i>	49
3.3.2.1	Porosimetria de mercúrio	49
3.3.2.2	Difração de raios X	49
3.3.2.3	Fisissorção de N ₂	49
3.3.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão.	49
3.3.2.5	Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃).....	50
3.3.2.6	Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO ₂).....	50
3.3.2.7	Redução a temperatura programada (RTP).....	50
3.3.2.8	Quimissorção com N ₂ O	50
3.3.2.9	Absorção de raios X	50
3.3.2.10	Espectroscopia infravermelho com CO como molécula sonda.	51
3.3.3	<i>Avaliação catalítica</i>	51
3.4	Catalisadores de cobre suportados em óxidos mistos porosos de AlMgO e AlCaO aplicados no desempenho catalítico na reação de acoplamento com etanol.....	52
3.4.1	<i>Preparação dos catalisadores</i>	52
3.4.2	<i>Caracterização dos materiais</i>	53
3.4.2.1	Fisissorção de N ₂	53

3.4.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
3.4.2.3	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) ...	53
3.4.2.4	Quimissorção com N ₂ O	53
3.4.2.5	Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH ₃).....	54
3.4.2.6	Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO ₂).....	54
3.4.2.7	Espectroscopia infravermelho com piridina como molécula sonda.	55
3.4.3	<i>Avaliação catalítica</i>	55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	Síntese de hidrotalcitas de Al-Mg, mediada por emulsão, com estrutura hierárquica meso e macroporosa.	56
4.1.1	<i>Estudo preliminar da formação de emulsão e de sua estabilidade cinética</i>	56
4.1.2	<i>Efeitos da quantidade de parafina e das frações molares de alumínio e magnésio nas características porosas das hidrotalcitas</i>	59
4.2	Desempenho catalítico de óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados derivados de hidrotalcitas sintetizadas por método de emulsão.	70
4.2.1	<i>Efeito da emulsão na criação de óxidos mistos porosos</i>	70
4.2.2	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos óxidos mistos Al-Mg</i>	76
4.2.3	<i>Desidrogenação e desidratação de 2-propanol sobre os óxidos mistos de Al-Mg</i>	80
4.3	Reações de desidrogenação de etanol catalisadas por cobre suportado em óxidos mistos de Al-Mg porosos.	83
4.3.1	<i>Características texturais dos suportes porosos e especiação química dos sítios de cobre dispersos.</i>	83
4.3.3	<i>Desidrogenação do etanol.</i>	93
4.4	Cobre suportado em óxido mistos porosos de AlMgO e AlCaO aplicados no desempenho catalítico na reação de acoplamento de etanol.....	97
4.4.1	<i>Características estruturais dos catalisadores.</i>	97
4.4.2	<i>Desempenho catalítico do acoplamento Guerbet com alta pressão de etanol.</i>	103
5.	CONCLUSÃO	112
5.1	Síntese de hidrotalcitas de Al-Mg, mediada por emulsão, com estrutura hierárquica meso e macroporosa.	112
5.2	Desempenho catalítico de óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados derivados de hidrotalcitas sintetizadas por método de emulsão.	113

5.3	Desidrogenação do etanol sobre catalisadores de cobre suportados em óxidos de Al-Mg porosos.	114
5.4	Cobre suportados em óxido mistos porosos de AlMgO e AlCaO aplicados no desempenho catalítico na reação de acoplamento de etanol.....	114
6.	REFERÊNCIAS.....	116
	APÊNDICE.....	130

1. INTRODUÇÃO

O uso de óxidos mistos derivados da hidrotalcita são largamente difundidos em catálise por causa de algumas propriedades importantes destes materiais, tais como: área específica considerável, propriedades ácido-base diferenciadas e estabilidade estrutural em reações químicas que necessitem de temperaturas elevadas [1].

As hidrotalcitas possuem várias propriedades interessantes o que as tornam aplicáveis em diversas áreas. Possuem excelente flexibilidade por compressão, maior do que qualquer outro material já estudado. São também melhores lubrificantes que o talco, evitando a sua retenção em moldes. Quando comprimidos em pastilhas sob altas pressões (1 a 2 ton/cm²), tornam-se transparentes, podendo ser aplicados como filtros de radiação ultravioleta. Quando estes materiais são ligeiramente umedecidos, podem ser moldados em diversas formas, sendo mais facilmente manejados que qualquer outro material. Os granulados produzidos por extrusão apresentam excelente resistência mecânica, comparável à da alumina ativada, estável mesmo após a calcinação, o que aumenta o interesse na utilização dos mesmos como catalisadores [1].

Outro fator importante na composição das camadas tipo brucita é a razão M^{2+}/M^{3+} que equivale à quantidade de íons M^{2+} substituídos por M^{3+} . Esta razão afeta as características físico-químicas e catalíticas do sólido. A redução nesta razão implica num aumento da densidade de carga na lamela, visto que cada cátion trivalente produz uma carga positiva, sendo assim implica também na intercalação de quantidades maiores de ânions. O número, o tamanho, a orientação dos ânions e a força das ligações entre ânions e os grupos hidroxila das camadas tipo brucita determinam a espessura das intercamadas [2].

Com base nas propriedades estruturais e catalíticas únicas das hidrotalcitas, esta tese propõe modificações na síntese destes materiais com o objetivo de explorar ainda mais as suas potencialidades. O método baseia-se no uso combinado de química supramolecular dos tensoativos e emulsões para a produção de hidrotalcitas com poros hierarquicamente estruturados em diferentes escalas de tamanho. Estes tamanhos de poros incluem os meso (entre 2 e 50 nm) e macroporos (acima de 50 nm).

É sabido em catálise heterogênea que existem três regimes difusionais, o configuracional, o Knudsen e o molecular. Os dois primeiros dependem dos tamanhos dos poros do catalisador e estão limitados a poros que tenham aproximadamente o mesmo tamanho cinético das moléculas. Ou seja, poros na faixa dos mesoporos extrapolam em muito o tamanho das moléculas e qualquer aumento adicional em seu tamanho pouco contribuiriam para o processo difusional ordinário. No entanto, o controle da estrutura porosa em diferentes escalas de tamanho favorece o desenvolvimento de materiais cerâmicos construídos sob medida para elevado desempenho em

aplicações específicas. O interessante no desenvolvimento de catalisadores porosos é que a criação e desenho dos poros não somente interfere na difusão facilitada de reagentes e produtos, como também surgem algumas propriedades singulares de atividade da superfície. Na prática, o catalisador não possui sua superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente. Se fosse possível obter um sólido com alta área de superfície completamente homogênea, a área específica seria diretamente proporcional à atividade do catalisador. Adicionalmente, a presença de moléculas anfipáticas (tensoativos) e moléculas apolares poderiam alterar a força dos sítios ácidos e básicos existentes no catalisador, decorrentes das interações dos moldes com a superfície dos óxidos metálicos. Desta forma, a eficiência do material poderia ser ampliada modificando-se sua propriedade estrutural e química, ou seja, a composição e organização dos átomos da superfície.

O ideal no desenvolvimento destes sólidos é que os poros estejam regularmente distribuídos em toda a dimensão do grão de catalisador mantendo o mesmo tamanho. No entanto, é de grande interesse na engenharia de catalisadores o desenvolvimento de materiais com poros interconectados em diferentes escalas de tamanho, o que origina o termo sólidos hierarquicamente estruturados.

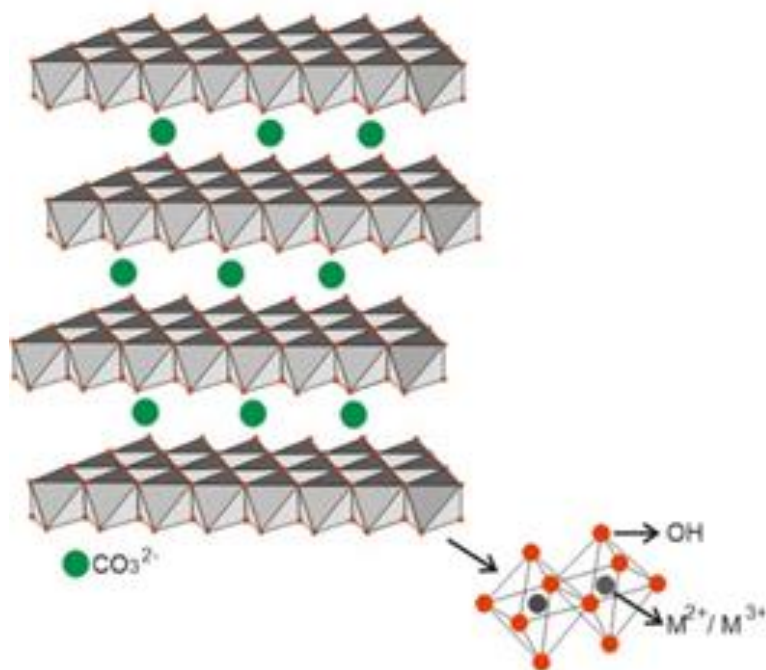
Os métodos comuns de preparação de hidrotalcitas envolvem a coprecipitação dos precursores, em alguns casos com a adição de tensoativos ou com diferentes solventes orgânicos [3–10]. Entretanto, muito desses procedimentos não produzem materiais com alta área de superfície específica e o controle da atividade catalítica da superfície se dá por modificação na composição da mistura reacional. Além disso, esses métodos de preparo não permitem a formação de materiais de poros em grandes escalas. O processo sol-gel é citado como um dos métodos de preparação de hidrotalcita, e a combinação com química supramolecular e emulsões parece ser um método promissor para se obter propriedades singulares [7, 8].

1.1 Estrutura da hidrotalcita

A hidrotalcita é um mineral natural com a fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Os compostos do tipo hidrotalcita são formados por lamelas com estruturas do tipo da brucita, ou seja, $Mg(OH)_2$, como ilustra a Figura 1. As lamelas da brucita apresentam neutralidade de cargas, com cátions bivalentes localizados no centro dos octaedros e que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Os diferentes octaedros compartilham lados para formar uma camada plana e infinita. As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo ligação de hidrogênio [2, 9]. No entanto, com a substituição parcial e isomórfica

dos cátions divalentes por trivalentes, obtém-se então, lamelas positivamente carregadas, mas com estruturas idênticas as da brucita [10–12]. O excesso de carga positiva lamelar gerado pelos cátions trivalentes é compensado por ânions interlamelares, que em geral são carbonatos. Nas estruturas dos compostos do tipo hidrotalcita, os cátions devem apresentar coordenação octaédrica.

Figura 1- Esquema da estrutura cristalina da hidrotalcita.



Fonte: Do autor

A composição da hidrotalcita pode ser modificada de várias maneiras. A composição da razão $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Al})$ pode variar entre 0,1 e 0,6 [13]. Assim, a composição pode ser expressa como $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{CO}_3^{2-}]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Os materiais, também, são frequentemente chamados de hidróxidos duplos lamelares. Por síntese, o Mg pode ser substituído isomorficamente por Zn, Fe, Co, Ni, Cu, enquanto o Al pode ser substituído por Cr, Fe, In [14].

1.2 Métodos de síntese da hidrotalcita

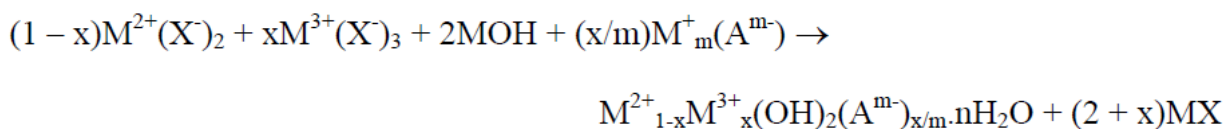
As várias formas de preparar materiais do tipo hidrotalcita foram revisadas [15,16]. A forma mais comum é a coprecipitação seguida do tratamento hidrotérmico. Um método de precipitação homogêneo que utiliza a hidrólise de ureia também é proposto para controlar o tamanho de partículas [17–21]. A produção de hidrotalcita em modo contínuo foi demonstrada por Abello [22]. A preparação pelo método de sol-gel também é um método muito útil [23–26]. Petrolini e

colaboradores [7, 8] realizaram as sínteses das hidrotalcitas mediadas por emulsão, que são consideradas por muitos autores como uma ótima ferramenta para o controle estrutural, pois possibilita preparar o material em diferentes escalas de tamanhos de poros [27–29]. Os exemplos dos métodos de preparação são apresentados a seguir.

1.2.1 Método de coprecipitação

Este método pode ser empregado de duas formas diferentes, tais como: coprecipitação em pH variável e em pH constante.

A reação química que ocorre pode ser representada por:



onde M^+ é um cátion monovalente, normalmente sódio ou potássio, e X^- é um ânion (NO_3^- , ClO_4^- ou Cl^-) e A^{m-} é o ânion de compensação das cargas positivas das camadas bidimensionais de hidróxido de Mg e/ou Al [30].

A coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions di e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Para este tipo de síntese, além da concentração das soluções, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa), e a temperatura da mistura (geralmente realizada a temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35 °C). Esta precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como, por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. Então, normalmente opta-se por uma precipitação a baixa temperatura, seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material [31-36].

Na síntese por coprecipitação a pH constante, utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação a coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais complexo a ser utilizado, entretanto obtém-se maior homogeneidade dos materiais sintetizados e a maior versatilidade quanto ao controle das condições [30,35].

Em ambos os casos, o tempo de cristalização do precipitado, a temperatura controlada e a temperatura de cristalização determinam a morfologia, o tamanho e a perfeição dos cristais, bem como sua área específica.

1.2.2 Método Sol-gel [23]

A preparação do catalisador consiste na reação entre uma solução alcoólica do alcóxido dos metais, por exemplo, de Al e Mg, ou que pelo menos um dos precursores seja alcóxido. Em seguida, adiciona-se tensoativo que atuam como direcionadores moles para a formação de poros. A mistura, então, é agitada durante a formação do gel e, posteriormente, ajusta-se o pH para 10. Os resultados mostraram que foram produzidos compostos do tipo hidrotalcita com uma cristalinidade satisfatória.

Devido a homogeneidade do método sol-gel, observou-se materiais mais cristalinos em comparação ao método de coprecipitação. Entretanto, este método não se mostrou eficiente para produzir um catalisador com estrutura hierárquica de poros, em que é possível controlar o tamanho e volume de macro e mesoporos.

1.2.3 Método sol-gel mediado por emulsão [7, 8]

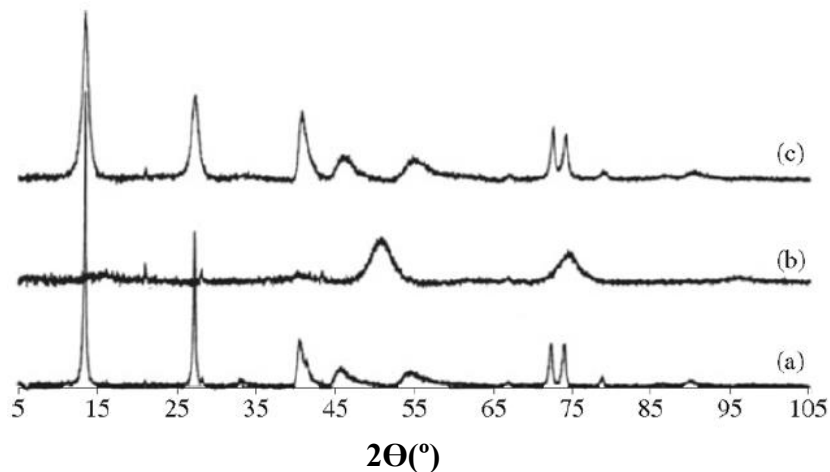
Uma característica importante da síntese mediada por emulsão de materiais é que em uma emulsão do tipo fase apolar em fase polar, é possível utilizar uma dispersão aquosa de sólidos em combinação com a transição sol-gel. O aprisionamento das gotículas de fase apolar dispersas pela fase contínua ocorre durante a transição sol-gel do sistema, induzido, por exemplo, por um aumento do pH. Além disso, a adição de um tensoativo na emulsão auxilia no controle dos tamanhos das gotículas e aumenta a estabilidade cinética da emulsão, devido a sua presença entre as interfaces das fases apolar e polar, evitando a aglomeração das gotículas isoladas [7,8]. Assim, o método oferece um meio de produzir poros em diferentes escalas de tamanho, a partir do controle da quantidade de fase apolar adicionada na síntese. Após a remoção das gotículas de óleo via calcinação, o catalisador de óxidos de Al-Mg com arranjo hierárquico de poros poder ser obtido.

1.3 Decomposição térmica da hidrotalcita

A decomposição térmica da hidrotalcita tem sido amplamente estudada. Durante o processo de calcinação (ativação) do catalisador tem-se que abaixo de 200 °C, apenas a água intersticial é perdida. Em cerca de 227 °C, começa a desidroxilação das camadas da brucita. Entre 250 °C e 400 °C, ocorrem as perdas de dióxido de carbono e mais hidroxilas. Na calcinação de

350 °C a 700 °C, a estrutura da periclase (MgO) é formada, provavelmente contendo Al na solução sólida [37]. Na calcinação a 1000 °C, a difração de raios X (DRX) demonstra a presença de $MgAl_2O_4$ em conjunto com periclase e a estrutura de $MgAl_2O_4$ não pode ser reconstruída na estrutura de hidrotalcita por reidratação (Figura 2).

Figura 2-Difração de raios X: a) hidrotalcita tal como sintetizada, (b) hidrotalcita calcinada a 450 °C e (c) hidrotalcita reidratada com água.



Fonte: F. Winter *et al.*[37]

A área específica aumenta por calcinação de $\sim 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ da hidrotalcita tal como sintetizada. A área de superfície mostra o máximo na temperatura de calcinação de 450-500 °C ($200\text{-}270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Os óxidos mistos derivados de hidrotalcita pelo método de sol-gel exibem uma área superficial de 10 a 25% superior a do método de coprecipitação [24].

1.4 Reidratação da hidrotalcita calcinada

Embora a hidrotalcita seja convertida na estrutura da periclase por calcinação, esta reação é reversível, desde que a temperatura máxima não exceda 500-600 °C [37].

Por meio do uso de DRX, a hidratação do material calcinado resulta na reconstrução da estrutura original [37] (Figura 2). Esse fenômeno é conhecido como efeito de memória.

A reidratação pode ser realizada expondo a hidrotalcita calcinada em nitrogênio saturado com vapor de água ou por imersão de hidrotalcita calcinada em água descarbonatada. A taxa de reidratação depende da temperatura de calcinação da hidrotalcita original e da temperatura de reidratação [38]. A hidrotalcita reconstruída contém íons OH^- entre as lamelas. Quando a reidratação é realizada em ar ou água não-descarbonizada, os íons CO_3^{2-} são incorporados nas entre as lamelas.

Vários ânions podem ser incorporados utilizando o efeito de memória [39]. Quando a hidrotalcita calcinada é reidratada em solução aquosa contendo ânions, a estrutura original de hidrotalcita é reconstruída e os ânions correspondentes são incorporados entre as lamelas. Por este método podem ser incorporados ânions grandes tais como p-toluenossulfonato e polioxometalato ($V_{10}O_{28}$)⁶⁻ ou (Mo_7O_{24})⁶⁻.

1.5 Aplicação de materiais derivados da hidrotalcita na catálise.

A hidrotalcita é geralmente usada como catalisador básico para muitas reações orgânicas. Os catalisadores básicos derivados da hidrotalcita podem ser divididos em duas categorias. No primeiro grupo, os catalisadores mantêm a estrutura da hidrotalcita. Na segunda categoria, os catalisadores são óxidos mistos, que são obtidos por calcinação dos materiais com a estrutura da hidrotalcita.

1.5.1 Catálise realizada por óxidos mistos derivados da hidrotalcita

Em 1971, Miyata e colaboradores mostraram os efeitos da calcinação da hidrotalcita na sua área específica, estrutura e propriedades de acidez e basicidade [40]. A calcinação de hidrotalcita a 227 a 527 °C fornece o óxido com a estrutura da periclase. A área específica e a quantidade de sítios básicos mostram valores máximos em torno de 500 °C [41-53].

Trabalhos sobre a catálise básica dos óxidos mistos derivados das hidrotalcitas incluem a polimerização de óxido de propileno [54] e propiolactona, [55] condensação aldólica de acetona [56] e condensação aldólica entre acetona e formaldeído [57]. Posteriormente, as reações foram estendidas para uma variedade de reações catalisadas por bases, tais como condensação de Knoevenagel, condensação aldólica, adição de Michael, epoxidação de alcenos, hidrogenação de transferência, transesterificação e alquilação de fenol e anilina.

A calcinação de materiais do tipo hidrotalcita é um dos métodos padrão para a preparação de óxidos mistos devido à sua alta área de superfície e homogeneidade química, embora a presença de outras espécies, como aluminato de magnésio na superfície, não seja negligenciada.

A força básica da hidrotalcita calcinada em 450 °C foi estimada em $18,0 > H_{-} \geq 17,2$ por um método indicador [55]. Por outro lado, Shaper relatou que a força básica estava entre 17,2 e 26,5 para a amostra com razão Mg/Al de 5 obtida por calcinação a 500 a 600 [58]. Corma estimou a força básica da hidrotalcita calcinada realizando a condensação de benzaldeído com grupos de metileno ativados com diferentes valores de pK_a na presença de $MgO-Al_2O_3$ e, concluiu que, este material mostrou sítios básicos com valor H até 16,5 [59].

Os perfis de DTP (dessorção à temperatura programada) de CO₂ nas amostras de óxidos mistos MgO, Al₂O₃ e MgO-Al₂O₃ preparados por calcinação da hidrotalcita com a relação variável de Mg/Al foram estudados por Diez e colaboradores [13]. As superfícies de MgO e os óxidos mistos não são uniformes e contêm vários tipos de CO₂ adsorvido. Os perfis de TPD são deconvoluídos em três picos de dessorção: um pico de baixa temperatura (pico L) a 97 - 127 °C, um pico de temperatura média (pico M) a 187 °C e um pico de alta temperatura (pico H) a 277 °C (Figura 3a, Tabela 1). O pico M e o pico H são dominantes nas amostras de MgO e Mg_yAlO_x com $y \geq 1$. Nas amostras ricas em Al ($y < 1$), as contribuições relativas dos picos de temperatura M e H diminuem com o aumento da quantidade de Al. As amostras puras de Al₂O₃ e Mg_{0.11}AlO_x não mostraram contribuição do pico de alta temperatura nos perfis de DTP. Estudos realizados a partir de espectroscopia infravermelho com CO₂ adsorvido nos catalisadores, demonstraram bandas referentes as várias espécies de CO₂ na superfície presentes na superfície dos óxidos (Figura 3b). A partir da estabilidade térmica de cada banda, os autores atribuíram os picos L, M e H ao hidrogenocarbonato formado em grupos OH básicos, carbonatos bidentados em pares metal-oxigênio e carbonatos não identificados em ânions de oxigênio de baixa coordenação, respectivamente.

Os óxidos mistos também possuem sítios ácidos. Um estudo de espectroscopia infravermelho de piridina adsorvida mostra que a acidez é devida ao sítio ácido de Lewis (devido aos íons de superfície Mg²⁺ e Al³⁺) e os sítios ácidos de Brønsted não foram observados [47]. A maioria da piridina desorve por aquecimento a 200 °C, com exceção da amostra de rica em Al (fração de Al= 0,6).

As atividades catalíticas dos óxidos mistos preparados a partir de uma variedade de compostos semelhantes a hidrotalcita foram avaliadas. A atividade foi maior para o MgO-Al₂O₃ na maioria dos casos. Os ânions na hidrotalcita precursora também influenciam a atividade.

Para oxidação Oppenauer de ciclo-hexanol com benzofenona, [60]

Mg, Al > Co, Al > Fe, Ni > Mn, Al > Mg, Fe > Mg, Fe, Ni > Zn, Al

CO₃²⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻

Para condensação aldólica em fase de vapor de acetona e formaldeído, [57]

Mg, Al > Li, Al > Zn, Cr > Ni, Al

CO₃²⁻ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > CrO₄²⁻

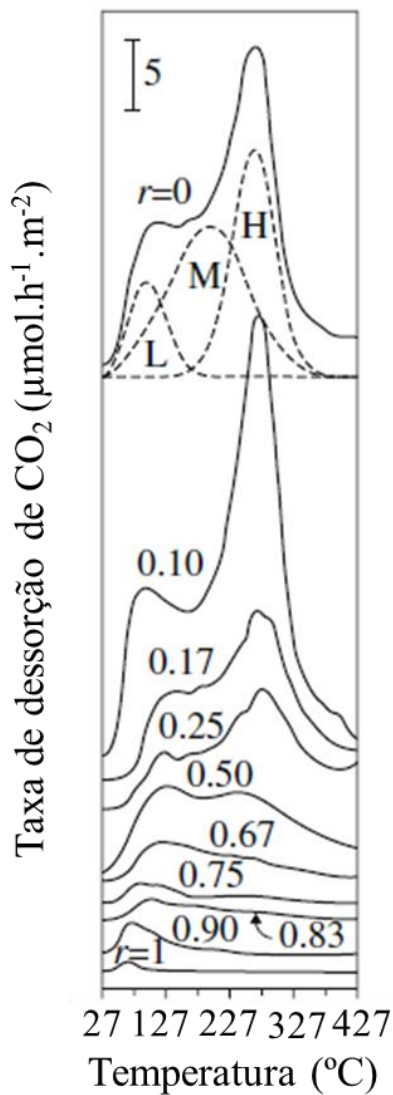
Para desidratação redutora de propiofenona com 2-propanol, [61]

Mg, Al > Co, Al > Ni, Al > Cu, Al

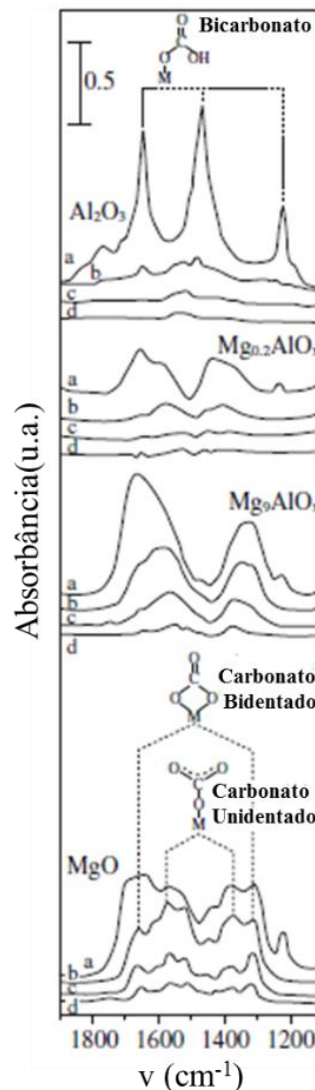
CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻

Figura 3-a) Perfis de TPD de CO₂ em MgO, Al₂O₃, MgO-Al₂O₃ r = Al/(Al+Mg) e b) Espectros infravermelho de CO₂ pré-adsorvido em amostras de MgO, Mg₉AlO_x, Mg_{0.2}AlO_x após dessorção a temperaturas crescentes (a) 25 °C, (b) 100 °C (c) 200 °C (d) 300 °C. Adsorção de CO₂ a 25 °C.

a)



b)



Fonte: V. K. Díez *et al* [13]

Para o MgO-Al₂O₃, o caráter básico e a atividade catalítica dependem da relação Mg/Al. O número de sítios básicos, conforme determinado por um método de titulação, tem o valor máximo em Mg/Al = 3 (x = 0,25). A basicidade também depende da temperatura de calcinação e o valor máximo foi obtido a uma temperatura de calcinação de 500 °C. A atividade catalítica da metanólise do óleo de soja mostrou valor máximo quando a hidrotalcita com Mg/Al = 3 foi calcinada a 500 °C [62]. Para a alquilação de fenol com metanol, a atividade mais alta também foi observada em Mg/Al = 3 [63]. Na isomerização de 1-penteno a 300 °C, a amostra com Mg/Al = 5 é mais ativa do que aquelas com relação de 3 à 10 [58]. Para a transferência de hidrogênio de fenilacetofenona com 2-propanol, a atividade diminui na ordem Mg/Al = 5 > 4 > 3 [61].

Tabela 1- Quantidade de CO₂ adsorvido em óxidos mistos MgO, Al₂O₃ e MgO-Al₂O₃ [13]

Amostra	Densidade dos sítios básicos (μmol.m ⁻²)			
	Pico-L	Pico-M	Pico-H	CO ₂ total
MgO	0,79	2,68	2,27	5,74
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,9)	0,81	3,72	2,87	7,40
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,83)	0,33	1,95	1,30	3,58
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,75)	0,29	1,40	0,90	2,59
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,5)	0,37	1,16	0,95	2,48
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,33)	0,25	0,38	0,28	0,91
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,25)	0,14	0,14	0,12	0,40
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,17)	0,26	0,23	0,15	0,64
MgO-Al ₂ O ₃ (r = 0,10)	0,16	0,10	0,00	0,26
Al ₂ O ₃	0,04	0,02	0,00	0,06

$$r = \text{Mg}/(\text{Al} + \text{Mg})$$

Outra forma de modificar as propriedades de acidez e basicidade dos materiais do tipo hidrotalcita é a mudança do MgO por CaO. Ao realizar tal modificação, tem-se a estrutura denominada de hidrocalmita, que é muito semelhante à da hidrotalcita. Estudos realizados a partir da calcinação de hidrocalmita sintética [Ca₂Al(OH)₆]NO₃mH₂O a 300, 500 e 600 °C forneceram a estrutura de CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃, respectivamente, proporcionando áreas específicas de 116, 180 e 184 m²g⁻¹, respectivamente. A dessorção a temperatura programada com CO₂ demonstrou sítios básicos mais fortes conforme o aumento da temperatura de calcinação. O material obtido por calcinação a 700 °C apresentou-se atividade muito elevada para a isomerização de 1-buteno a 200 °C [64].

1.5.2 Catálise realizada por hidrotalcita reidratada

Conforme descrito anteriormente, a hidrotalcita produz óxido misto de MgO-Al₂O₃ com estrutura periclase quando calcinada de 400 °C a 500 °C. O óxido misto pode recuperar a estrutura de hidrotalcita quando reidratado. A reidratação ocorre mesmo em condições ambientais. Neste caso, os íons CO₃²⁻ são incorporados entre as lamelas adsorvendo dióxido de carbono do ar. Quando a reidratação é realizada sem exposição ao ar, materiais reidratados contêm íons OH⁻ nas intercalações das lamelas [65-67]. A estrutura reidratada é chamada de mexielita e o mineral possui a composição Mg₆Al₂(OH)₁₆(OH)₂.4H₂O [65]. A área específica desses materiais, geralmente, diminui significativamente após a reidratação.

Em 1998, Figueras e colaboradores relataram que a hidrotalcita reidratada era um catalisador ativo para as reações catalisadas por bases, como a condensação aldólica, a reação de Knoevenagel e a cianoetilação de álcoois [48, 65]. O melhor desempenho para a condensação aldólica de benzaldeído e acetona foi obtido quando a hidrotalcita foi calcinada a 450 °C e

reidratada sob nitrogênio em fluxo saturado com água durante 7 h. O material assim obtido foi quatro vezes mais ativo do que o MgO-Al₂O₃ obtido por calcinação [65]. O número de sítios básicos e sua força, conforme determinado por calorimetria para adsorção de CO₂, no entanto, apresentaram menor basicidade após a reidratação[65].

Roelofs e colaboradores também verificaram que a hidrotalcita reidratada é cerca de seis vezes mais ativa do que a hidrotalcita calcinada para a condensação de citral e acetona [68]. A adsorção de CO₂ a 0 °C é apenas 5% da quantidade de Al³⁺ (ou a quantidade esperada de OH⁻). Os autores sugeriram que apenas os íons OH⁻ situados nas bordas das lamelas da hidrotalcita estão disponíveis e altamente ativos para a condensação. Conclusões semelhantes também foram alcançadas na auto condensação da acetona [69].

Abello e colaboradores estudaram as condições de reidratação e seus efeitos na morfologia e atividade catalítica dos materiais reidratados: (1) a reidratação em fase líquida levou a uma área específica maior (200-400 m²g⁻¹) e a uma atividade catalítica maior do que a da fase gasosa (15 m²g⁻¹), (2) na reidratação em fase líquida, a velocidade de agitação mostra um efeito considerado na superfície dos materiais reidratados, (3) a ultrassonografia também foi útil para a obtenção do material de área específica elevada (440 m²g⁻¹), (4) o alto valor de área específica foi devido a esfoliação e formação de defeitos na estrutura lamelar durante a reidratação, (5) as taxas das reações catalisadas por base, como a condensação de citral com acetona ou metiletilcetona e a epoxidação de estireno com peróxido de hidrogênio, foram maiores com as amostras reidratadas de maior área superficial [70, 71]. A eficácia do ultrassom durante a reconstrução foi confirmada pela atividade catalítica melhorada na epoxidação do estireno com peróxido de hidrogênio [72]. O alto desempenho catalítico foi atribuído a formação de defeitos na estrutura lamelar das pequenas partículas da hidrotalcita.

1.6 Exemplos de aplicação de hidrotalcita e derivados como catalisador ou suporte de catalisador.

1.6.1 Reação desidrogenação e desidratação do 2-propanol

O 2-propanol pode ser convertido via reações de eliminação como desidrogenação e desidratação, através de diferentes mecanismos que dependem das propriedades ácido-base do catalisador [13]. Por exemplo, os sólidos com acidez de Brønsted desidratam o 2-propanol para a formação do éter di-isopropílico via mecanismo E₁. No caso dos óxidos anfotéricos o 2-propanol é transformado também no mesmo produto, porém ocorre, concomitantemente, o mecanismo de

eliminação E_2 na superfície dos sítios ácidos e básicos com forças proporcionais, resultando na formação de propileno. A desidrogenação do 2-propanol para formação de acetona pode ser realizada por catalisadores básicos contendo pares de sítios ácidos e básicos com forças desbalanceadas via mecanismo E_1 . Por outro lado, catalisadores fortemente básicos desidrogenam o 2-propanol com formação exclusiva de acetona [13].

Os catalisadores de misturas de óxidos Al-Mg que foram estudados por Diez e colaboradores desativaram durante os experimentos catalíticos, perdendo aproximadamente 50 % de atividade após 10 h de reação. Por este motivo, os dados na forma de taxa de conversão inicial de 2-propanol (R^0) e taxa de formação de produtos (R^{0i}) foram obtidos pela extrapolação para o tempo zero [13].

O valor de R^0 dependeu fortemente da quantidade relativa da fração em mol (r) de Al e o comportamento do catalisador foi dividido em 2 grupos: um com predominância de sítios ácidos e outro de sítios básicos. Para os valores próximos a fração em mol de 0,5 de Al, há um mínimo na atividade do catalisador, devido ao equilíbrio entre as forças dos sítios ácidos e básicos do material. Os catalisadores de MgO e enriquecido em MgO na mistura Al-Mg ($r \leq 0,5$) tem maior seletividade para formar acetona (produto da desidrogenação), enquanto que os catalisadores de Al_2O_3 e enriquecido de Al_2O_3 na mistura dos óxidos ($r > 0,5$) tem alta seletividade para formar propileno e éter di-isopropílico (produtos da desidratação).

1.6.2 Desidrogenação do etanol

O etanol obtido da fermentação da biomassa é um material renovável, que quando desidrogenado produz hidrogênio de alta pureza que pode ser usado em células de combustível. O outro produto da desidrogenação é o acetaldeído, que pode ser utilizado como intermediário na produção de ácido acético, anidrido acético, acetato de etila, butiraldeído, crotonaldeído, n-butanol, combustíveis e muitos outros produtos de química fina. Os catalisadores de cobre revelaram ser excelentes para a desidrogenação de etanol devido à sua capacidade de manter a ligação C-C intacta enquanto se desidrogena a ligação C-O [73].

Apesar de ter um rendimento a hidrogênio menor quando comparado as reações de reforma do etanol, a reação de desidrogenação do etanol (1) é realizada em temperaturas menores e pode utilizar catalisadores à base de cobre (possuem menor custo em relação aos catalisadores, geralmente, utilizados nas reações de reforma do etanol). Além disso, a reforma do etanol operada

a menores temperaturas (< 350 °C) gera uma quantidade muito elevada de monóxido de carbono [74], que causa perda de eficiência e envenenamento precoce de células a combustível.



(1) Desidrogenação do etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$; $\Delta H^0 = 60,9 \text{ KJ/mol}$; $\Delta S^0 = 0,11 \text{ KJ/mol}$; $\Delta G^0 = 33 \text{ KJ/mol}$

Posteriormente à reação de desidrogenação, ocorre o acoplamento desidrogenativo entre o aldeído e etanol e, então, o acetato de etila (2) é produzido. A chance de obter ésteres diretamente de álcoois é uma estratégia muito atraente, já que evita o uso de derivados de ácido ou haleto como intermediários.



(2) Acoplamento desidrogenativo do etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$
 $\Delta H^0 = -43,45 \text{ KJ/mol}$; $\Delta S^0 = 0,054 \text{ KJ/mol}$; $\Delta G^0 = -27,4 \text{ KJ/mol}$

Esta segunda reação de acoplamento desidrogenativo é exotérmica e termodinamicamente espontânea. Por ser exotérmica, a possível ocorrência de pontos quentes no reator resultaria na aglomeração das partículas de Cu, o que afetaria na atividade catalítica do catalisador [75]. A alternativa de usar os óxidos mistos derivados da hidrotalcita preparados pelo método mediado por emulsão, tornam-se interessantes para melhorar a dispersão do cobre e, assim, diminuir o efeito de aglomeração de partículas.

Estudos feitos *in situ* mostraram que as taxas de reação catalítica são otimizadas de forma significativa alterando o tamanho das partículas de metal. Além disso, o tamanho de partícula em catalisadores de cobre afetou a razão de Cu^0 e Cu^+ presentes na superfície e, conseqüentemente, a atividade em reações envolvendo intermediários oxigenados [73,76]. Sabe-se que os catalisadores suportados com Cu^0 são os mais ativos para a desidrogenação do etanol, mas estudos posteriores mostraram que o Cu^+ parcialmente oxidado influenciou benéficamente a atividade para a formação de acetato de etila [73,77].

1.6.3 Acoplamento do etanol ou reação de Guerbet

A reação de Guerbet envolvendo o acoplamento de duas moléculas de álcool é nomeada após Marcel Guerbet estudar o auto-acoplamento de butanol, para produzir o álcool saturado ramificado, 2-etilhexan-1-ol, na década de 1890 [78]. Dependendo dos tipos de álcoois utilizados na reação (primário versus secundário, cadeia longa versus cadeia curta), serão formados produtos ramificados ou não ramificados. Além disso, quando diferentes álcoois estão presentes na reação, podem ocorrer reações de auto acoplamento e de acoplamento cruzado[78].

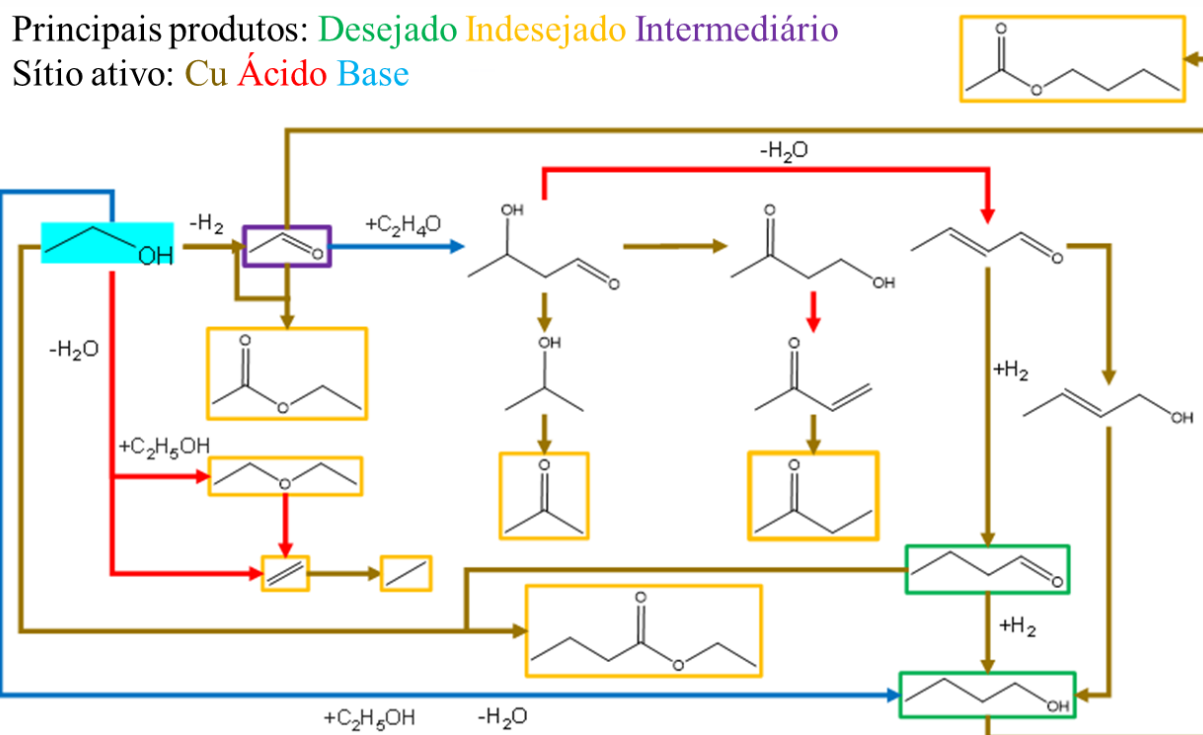
Tipicamente, a referência aos "álcoois de Guerbet" é muitas vezes aos álcoois saturados altamente ramificados preparados pela condensação de dois álcoois primários, e estes produtos são importantes na produção de tensoativos. Grande parte do trabalho sobre as reações de Guerbet sobre os catalisadores heterogêneos, no entanto, se concentra na conversão de álcoois de cadeia curta (moléculas com 4 carbonos).

Segundo a literatura de patentes, são necessárias duas características do catalisador para realizar o acoplamento de álcool. A primeira característica está relacionada à acidez e basicidade do catalisador. Os sistemas de acoplamento de álcool, geralmente possuem materiais básicos sob a forma de metal alcalino, hidróxido ou sal dissolvido no meio de reação ou, no caso de catalisadores heterogêneos, que possuem um sólido básico como a magnésia (MgO). A segunda característica desse catalisador é a capacidade de facilitar a desidrogenação do álcool a temperatura de reação. Alguns metais típicos utilizados como agentes desidrogenadores incluem a platina [78], o níquel [79], e o cobre [79–81]. Alguns não-metals, como MgO, podem catalisar a desidrogenação de álcoois, entretanto em temperaturas consideravelmente altas (<350) [82].

Muitas publicações recentes sobre as reações de Guerbet e os catalisadores heterogêneos utilizados envolvem o acoplamento de álcoois de cadeia curta em álcoois saturados de cadeia longa, como o auto acoplamento de etanol para produzir butanol [78]. Este é um processo atrativo, uma vez que as propriedades do butanol aliviam alguns dos problemas com o etanol, que é atualmente usado como combustível ou aditivo de combustível. O butanol tem uma densidade de energia mais próxima da gasolina do que o etanol e não tem a mesma propensão que o etanol para absorver a água. Contudo, ao contrário do etanol, o butanol é produzido principalmente a partir de recursos fósseis [78]. O butanol tem muitos usos comerciais, como aditivo de perfume, agente aromatizante, solvente e intermediário químico [78].

O acoplamento de álcool acontece via duas rotas reacionais distintas (Figura 4). A primeira rota consiste na aplicação de catalisadores básicos sem metais de transição, conforme indicado abaixo pela flecha azul mais longa. No entanto, o rendimento da formação para butanol (produto desejado, retângulo verde) é baixo quando comparado com um catalisador contendo um metal de transição. O outro caminho de reação é realizado na presença de metal de transição e esta rota inclui quatro diferentes tipos de reações: desidrogenação, aldolização, desidratação e hidrogenação.

Figura 4-Etapas da reação de acoplamento do etanol com o catalisador de cobre suportado em óxidos misto de Al e Mg.



Fonte: Do autor.

A primeira etapa é a desidrogenação do etanol para produzir um aldeído intermediário (retângulo roxo). O passo seguinte está relacionado às reações aldólicas que ocorrem devido a basicidade do catalisador e, provavelmente, ocorrem a partir de um enolato. Depois disso, é possível ocorrer a desidratação do produto da condensação aldólica, que ocorre muito rápido, uma vez que, os produtos dessa condensação geralmente não são observados [78]. Esta etapa ocorre devido à acidez do catalisador.

As duas etapas finais referem-se às reações de hidrogenação e são realizadas com catalisadores que facilitam a transferência de hidrogênio, como os que possuem cobre ou níquel na composição[78].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta tese é desenvolver um método de síntese para se obter catalisadores e suporte de catalisadores de óxidos mistos derivados da hidrotalcita, contendo diferentes famílias de poros

para aplicação catalítica em diferentes reações químicas, em que a porosidade, os microdomínios cristalinos e acidez-basicidade são fatores controladores da eficiência do processo catalítico.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar as propriedades singulares de óxidos mistos de alumínio e magnésio com estrutura hierárquica de poros, composta por diferentes famílias de poros a partir da combinação de métodos utilizados na formação de materiais porosos, que utilizam moléculas anfipáticas (tensoativos, co-polímeros em bloco etc.), emulsões e química sol-gel;
- Verificar a eficiência catalítica desses materiais na reação modelo de conversão do 2-propanol. Pretende-se estabelecer um método de síntese dos catalisadores e avaliação catalítica de forma que indiquem efeito do sistema poroso, dos microdomínios lamelares e da acidez-basicidade dos óxidos mistos;
- Avaliar o material como suporte de catalisador, a partir da impregnação com cobre e verificar a eficiência catalítica nas reações de desidrogenação e acoplamento do etanol.
- Avaliar as propriedades básicas do suporte de catalisador suportado com cobre, trocando o magnésio por cálcio, e verificar a influência desse parâmetro na reação de acoplamento do etanol.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de hidrotalcitas de Al-Mg, mediada por emulsão, com estrutura hierárquica meso e macroporosa.

3.1.1 Preparação dos catalisadores

A síntese das hidrotalcitas hierárquicas envolveu a utilização de tri-sec-butóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{i-But})_3$) e nitrato de magnésio como fontes da estrutura de hidrotalcita. A montagem do sistema emulsionado empregou alcanos lineares ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, ou $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$), o copolímero em bloco Pluronic P123 (20 EO: 70 PO: 20 EO, 5826.38 g/mol) e etanol como solvente. Pluronic P123 e os alcanos lineares são agentes conhecidos como direcionadores orgânicos de estrutura de poros (PSDAs). A água não era um solvente adequado, pois provocava uma elevada hidrólise exotérmica do tri-sec-butóxido de alumínio, resultando numa separação rápida das fases de hidrotalcita/emulsão.

A dispersão da fase apolar em etanol foi conduzida à temperatura ambiente para C_6H_{14} e $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ e perto do ponto de fusão de 30 °C para o $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$. A composição molar final do sol foi: 0,01 Pluronic: x ($\text{Al}(\text{O-i-But})_3$): 1-x $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: 15 etanol. A adição gota a gota de uma solução a 29%

em massa de hidróxido de amónio, sob agitação, conduziu à transição sol-gel e ao aprisionamento definitivo das gotas de parafina no gel.

Em um procedimento de síntese típico; 3,05 g de Pluronic P123 em 3,62 g de etanol a temperatura ambiente (utilizando a parafina n-C₁₂H₂₆), seguido pela adição de 0,65 g de tri-sec-butóxido de alumínio. A emulsificação ocorreu por adição de quantidades de n-C₁₂H₂₆ variando de 30 a 80% em massa. Esta foi a melhor fase apolar usada para obter as hidrotalcitas porosas, após a obtenção das informações fornecidas pelos diagramas ternários (presente no resultados e discussão). Subsequentemente, após dissolução completa dos reagentes e homogeneização da mistura reacional, iniciou-se o crescimento das camadas da hidrotalcita em torno das gotículas dispersas adicionando 0,67 g de nitrato de magnésio. Os frascos contendo as misturas reacionais foram cobertos com filme de polietileno e mantidos sob agitação por 5 horas. A gelificação instantânea ocorreu por ajuste do pH para 10 com uma solução de NH₄OH. O gel formado foi seco sob uma pressão de 100 mPa utilizando vácuo, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Os géis precursores da hidrotalcita tal como sintetizada foram calcinados durante 2 horas sob um fluxo de ar, utilizando dois platôs de temperatura, o primeiro em 220 °C (correspondente ao ponto de ebulição de n-C₁₂H₂₆) e o segundo a 500 °C. Após calcinação, a estrutura de hidrotalcita entrou em colapso, dando origem a óxidos mistos de Al e Mg. Posteriormente, a estrutura da hidrotalcita foi reconstruída, devido ao efeito de memória por exposição do material calcinado sob atmosfera de ar saturada com vapor de água. As caracterizações referem-se à estrutura de hidrotalcita reconstruída [7].

Para efeitos de comparação, foram também utilizadas as hidrotalcitas sintetizadas sem direcionadores orgânicos de estrutura. A nomenclatura das amostras foi de acordo com a razão molar de alumínio (Mg²⁺_{1-x}Al³⁺_x) e a porcentagem em massa de parafina, na forma Al_x-Pwt.%. Por exemplo, Al_{0.5}-P60 refere-se à amostra com fração molar de Al³⁺ de 0,5 e 60% em massa de n-C₁₂H₂₆.

3.1.2 Caracterização dos materiais

3.1.2.1 Dispersão de luz quase-elástica (QELS)

O efeito de n-C₁₂H₂₆ sobre as propriedades da emulsão foi investigada utilizando medidas do tamanho hidrodinâmico das gotículas de fase apolar e da condutividade iônica. O tamanho hidrodinâmico das gotículas de fase apolar dispersas foi determinado a partir da dispersão de luz quase-elástica (QELS), utilizando uma fonte de luz laser (25 mW) com um comprimento de onda de 532 nm, um goniômetro (Brookhaven BI200SM) com um fotodetector em 90° do feixe

incidente, e um fotocorrelador (PCS100). O diâmetro hidrodinâmico (d_h) foi calculado a partir da constante de difusão medida (D) usando a equação de Stokes: $D = kT/3\pi\eta d_h$, em que k , T , e η são as constantes de Boltzmann, a temperatura absoluta e a viscosidade do solvente, respectivamente.

3.1.2.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da emulsão foi medida a temperatura ambiente (≈ 25 °C) usando um condutivímetro Marconi CA-150, constituído por uma célula de condutividade equipada com eletrodos de Pt. A calibração do condutivímetro foi realizada usando uma solução 0,01 mol/L de KCl.

3.1.2.3 Picnometria de He e fluido seco

A estrutura porosa da hidrotalcita foi analisada por medidas de densidade do esqueleto (ρ_s) e bulk (ρ_b), empregando picnometria de He (AccuPyc 1330, Micromeritics) e fluido seco (GeoPyc 1360, Micromeritics), respectivamente. A porosidade aberta (ϵ_p) foi calculada a partir desses valores de densidade usando a relação $\epsilon_p = (1 - \rho_s/\rho_b)$.

3.1.2.4 Porosimetria de intrusão de mercúrio

A distribuição do tamanho dos poros foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio, usando um equipamento AutoPore III (Micromeritics). A degaseificação das amostras antes da análise foi realizada sob vácuo abaixo 0,05 mPa. O diâmetro dos poros foi calculado por meio da equação de Washburn [83], usando uma tensão superficial de 0,489 N/m e ângulo de contato de 135°.

3.1.2.5 Fisissorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras estudadas foram obtidas na temperatura de -195 °C e variando a pressão relativa P/P_0 entre 0,001 e 0,998, usando um equipamento ASAP 2010 (Micromeritics). Antes das medidas, as amostras foram degaseificadas a 200 °C por 12 h sob um vácuo de 0,01 mPa, a área específica foi calculada de acordo com a equação de BET e a distribuição do tamanho de poros foi determinada usando o método BJH.

3.1.2.6 Difração de raios X

As amostras foram analisadas por difração de raios X convencional usando um difratômetro Siemens D5000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, selecionado por um monocromador de cristal único de grafite curvado. O passo foi 0.02° a cada 1 s com 2θ de 3° e 80° . A análise de fase foi realizada pelo método de Rietveld, usando o software GSAS-EXPGUI [84,85]. O refinamento permitiu a definição dos parâmetros da célula unitária trigonal das hidrotalcitas ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Os fatores de escala, deslocamentos zero e fundos dos perfis de pico e dos parâmetros de rede foram refinados usando um polinômio de Chebyshev de sexto grau. As funções de Pseudo-Voigt foram empregadas para os refinamentos do perfil do pico.

A fim de seguir a transição das camadas de hidrotalcita para a estrutura de óxido de Al-Mg de baixa cristalinidade, devido à liberação de água e descarbonatação entre as lamelas, realizou-se a análise de difração raios X *in situ* (XRD) durante aquecimento até 500°C , uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sob um fluxo de He, na linha de luz XPD do Laboratório Brasileiro de Luz Síncrotron (LNLS). A linha de luz XPD tinha um círculo difratômetro Huber 4 + 2 equipado com um berço Euleriano (Model 513), colocado em ≈ 13 m, a partir do monocromador Si (111) de salto duplo ($\lambda = 0.1377$ nm) [86]. Os dados foram recolhidos em modo de alta resolução utilizando um cristal analisador Si(111) e um detector Mythen.

3.1.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Philips XL 30. As amostras foram depositadas sobre suporte de amostra de alumínio e pulverizadas com ouro.

3.1.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um equipamento TECNAI G² F20 operado a 200 kV. As amostras foram dispersas em metanol e deixadas num banho de ultra-som durante 2 h, após isto, a suspensão foi derramada sobre grades de cobre.

3.2 Desempenho catalítico de óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados derivados de hidrotalcitas sintetizadas por método de emulsão.

3.2.1 Preparação dos catalisadores

Para esta parte do trabalho, utilizaram-se as amostras do item 3.1.1, entretanto, essas foram pré-tratadas termicamente a 500°C, para obter-se os óxidos mistos de Al e Mg e, logo, posteriormente, efetuaram-se as medidas e os testes catalíticos [8]. Manteve-se a nomenclatura das amostras, porém apenas algumas amostras foram selecionadas para este estudo.

3.2.2 Caracterização dos materiais

3.2.2.1 Termogravimetria

O comportamento térmico das hidrotalcitas sintetizadas foi investigado por análise termogravimétrica, realizada a partir da temperatura ambiente até 600 °C sob uma vazão de ar (50 mL.min⁻¹), utilizando um SDT600 TA Instruments a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.2.2.2 Picnometria de He e fluido seco

O procedimento de análise de picnometria de He e fluido seco foi de acordo com o item 3.1.2.3.

3.2.2.3 Porosimetria de mercúrio

O procedimento de análise de porosimetria de mercúrio foi de acordo com o item 3.1.2.4.

3.2.2.4 Difração de raios X

Os padrões de difração de raios-X foram coletados usando um instrumento Rigaku Multiflex operado a 30 kV e 15 mA, com radiação Cu-K α filtrada em Ni ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As análises de raios X foram realizadas usando ângulos 2θ de 3 a 80° e uma taxa de passo de goniômetro de 0,5° (2θ) min⁻¹.

3.2.2.5 Fisissorção de N₂

O procedimento de análise de fisissorção de N₂ foi de acordo com o item 3.1.2.5.

3.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas utilizando um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). Utilizou-se a linha Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) e a energia passada do analisador foi ajustada para 10 eV. O background inelástico dos espectros de nível central C1s, O1s, Al2p e Mg2p foi subtraído usando o método de Shirley [87]. As energias de ligação dos espectros foram corrigidas usando o componente hidrocarboneto do carbono “*adventitious*” fixado em 285,0 eV. A composição da camada de superfície foi determinada a partir das proporções relativas das áreas do pico, corrigidas por fatores de sensibilidade para os elementos correspondentes. Os componentes espectrais deconvoluídos foram obtidos usando múltiplos perfis Voigt (70% gaussiano e 30% Lorentziano) sem colocar restrições. A largura a meia altura (FWHM) variou entre 1,5 e 2,2 eV, e a precisão das posições de pico foi de $\pm 0,1$ eV. O menor componente de energia de ligação elevada do espectro de O1s, atribuído a grupos carboxílicos fisissorvidos, foi subtraído de todos os espectros de envelope.

3.2.2.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH₃)

A força dos sítios ácidos e a acidez total dos óxidos mistos de Al-Mg foram determinados por dessorção programada de temperatura de amônia (DTP-NH₃), utilizando um aparelho Micromeritics AutoChem II 2920. As amostras foram pré-aquecidas a 500°C sob uma vazão de He durante 45 min e depois arrefecidas a 120°C para a adsorção de NH₃. Introduziu-se uma vazão contendo 10% em volume de NH₃ em He (30 mL.min⁻¹) durante 30 min, até se obter o equilíbrio de adsorção. O excesso e o NH₃ fisicamente adsorvido foram então purgados a 120°C sob uma vazão de He durante 60 min. Finalmente, o NH₃ foi desorvido em uma vazão de 30 mL.min⁻¹ de He, com aquecimento de 120 a 600°C a uma taxa de 15°C.min⁻¹. A dessorção de NH₃ foi monitorada online por um detector de condutividade térmica (TCD).

3.2.2.8 Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO₂)

A força dos sítios básicos e a basicidade total das amostras foram determinadas por dessorção programada por temperatura do dióxido de carbono (DTP-CO₂), as amostras foram pré-tratadas em He (30 mL.min⁻¹) a 500 °C durante 2 h, para remover a água adsorvida e as espécies de carbonato. Após resfriar a amostra até 50 °C em He, a amostra foi exposta a CO₂, puro, (30 mL.min⁻¹), durante

1 h e, em seguida, submetida a uma vazão de He por 1 h para remover o CO₂ fisissorvido. A dessorção de CO₂ foi monitorada usando um detector de condutividade térmica.

3.2.3 Avaliação catalítica

A atividade catalítica dos óxidos mistos de Al-Mg gerados a partir de hidrotalcitas calcinadas a 500°C foi avaliada na conversão de 2-propanol em acetona e propeno, empregando um sistema de referência de microatividade (PID Eng & Tech) operado em fluxo contínuo a pressão atmosférica. O reator de vidro de leito fixo foi colocado dentro de um sistema fechado e aquecido a 180°C, para evitar a condensação de produtos líquidos.

Antes da reação, a hidrotalcita foi tratada termicamente *in situ* a 500°C durante 1 h, sob uma vazão de 30 mL.min⁻¹ de N₂. As reações catalíticas foram realizadas a 270 °C (pois pretendia-se manter a conversão de 2-propanol abaixo de 10% para excluir os efeitos de difusão de massa ou calor) ou a 400°C (para uma condição operacional real envolvendo altas conversões, onde a transferência de massa e a difusão do calor podem ser importantes), utilizando 150 mg dos catalisadores em pó.

O 2-propanol líquido (99% em massa) foi introduzido no reator a uma vazão de 0,1 mL.min⁻¹, utilizando uma bomba de HPLC (Modelo 307, Gilson), juntamente com N₂ (30 mL.min⁻¹) como gás de arraste. Antes de atingir o leito catalítico, esta mistura foi completamente vaporizada e homogeneizada em compartimento quente (“hot box”) mantido a 180°C. Durante a reação, o efluente do reator foi analisado em linha utilizando um cromatógrafo a gás (Modelo 2014, Shimadzu) equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 µm). A conversão de 2-propanol (X%), a seletividade para produtos contendo carbono (S%) e a taxa de reação normalizada pela área específica (R, em mol de n-propanol convertido/m².h) foram calculadas de acordo com Equações (1), (2) e (3), respectivamente, onde F_{entra} e F_{sai} são as vazões molares (mol.h⁻¹) de 2-propanol entrando e saindo do reator, respectivamente, e F_{produtos} é a vazão (mol.h⁻¹) de produtos.

$$X(\%) = \frac{F_{entra} - F_{sai}}{F_{sai}} \times 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{F_{produto\ P}}{\sum_{i=1}^n F_{produtos}} \times 100 \quad (2)$$

$$R = \frac{F_{in} - F_{out}}{A_{BET}} \left(\frac{\text{propanol convertido}}{m^2 \cdot h} \right) \quad (3)$$

3.3 Desidrogenação do etanol sobre catalisadores de cobre suportados em óxidos de Al-Mg porosos.

3.3.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de cobre, contendo o teor de 10 % em massa, foram obtidos por impregnação úmida dos óxidos mistos calcinados (preparados conforme o item 3.2.1) usando uma solução aquosa de nitrato de cobre. Após a impregnação, as amostras foram calcinadas a 500 °C durante 3 horas em um forno mufla convencional. Foram estudados dois conjuntos de amostras: a) sintetizadas pelo método mediado com emulsão: Cu/AlMgO-P e b) a referência, obtida na ausência de emulsão: Cu/AlMgO. A fração em mol de Al e Mg foi de 0,5.

3.3.2 Caracterização dos materiais

3.3.2.1 Porosimetria de mercúrio

O procedimento de análise de porosimetria de mercúrio foi de acordo com o item 3.1.2.4.

3.3.2.2 Difração de raios X

O procedimento de análise de difração de raios X foi de acordo com o item 3.1.2.6.

3.3.2.3 Fisissorção de N₂

O procedimento de análise de fisissorção de N₂ foi de acordo com o item 3.1.2.5.

3.3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um equipamento TECNAI G² F20 operado a 200 kV. As amostras foram dispersas em metanol e deixadas num banho de ultra-som durante 2 h, após isto, a suspensão foi derramada sobre grades de níquel.

3.3.2.5 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH₃)

O procedimento de análise de dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH₃) foi de acordo com o item 3.2.2.7.

3.3.2.6 Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO₂)

O procedimento de análise de dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO₂) foi de acordo com o item 3.2.2.8

3.3.2.7 Redução a temperatura programada (RTP)

Os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores de cobre foram realizados utilizando um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705. Uma vazão de 10% H₂/He (30 ml.min⁻¹) foi passada através da amostra e a temperatura foi aumentada da temperatura ambiente para 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O consumo de H₂ foi registrado usando um detector de condutividade térmica (TCD).

3.3.2.8 Quimissorção com N₂O

Usando o mesmo aparelho RTP descrito acima (item 3.3.2.6), realizou-se experimentos de titulação de N₂O para determinar a área de superfície metálica de espécies de cobre dispersas (Cu⁰). As amostras foram previamente reduzidas até 400 °C por 2 horas. Em seguida, a amostra foi resfriada a 30 °C e exposta a uma vazão de 1% N₂O/He (30 ml.min⁻¹) durante 10 minutos. Um segundo H₂-TPR foi realizado aumentando a temperatura até 500°C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob uma vazão de 5% H₂/He. O consumo de hidrogênio foi utilizado para calcular a quantidade de oxigênio depositada após a quimissorção com N₂O. Foi utilizado um total de 1,46 x 10¹⁹ átomos de Cu.m⁻² de amostra e uma estequiometria de 2Cu/H₂. Não foi observada oxidação significativa em massa para as amostras. A área de superfície de Cu⁰ foi calculada usando a seguinte relação: SA_{Cu} = 6.4955 x 10⁻² x C x D, onde C é a quantidade de Cu (%) e D é dispersão de Cu⁰ (%).

3.3.2.9 Absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) foi realizada *in situ* na borda K do Cu (8979 eV). As medidas foram realizadas na linha

de luz D06A-DXAS do Laboratório Brasileiro de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP, Brasil. A linha de luz D06A-DXAS é equipada com um monocromador de Si (111) curvo de focagem, operando no modo Bragg, para seleção da faixa desejada de comprimentos de onda de raios X (8900 - 9400 eV). As amostras foram preparadas na forma de pastilha contendo 25 mg de catalisador e colocados em um forno de quartzo tubular ($d= 20$ mm e comprimento do trajeto de raio X= 440 mm) selados com janelas refrigeradas com kapton para as medidas de transmissão. Os espectros de XANES com resolução de temperatura na borda de Cu K foram adquiridos durante os ensaios de RTP sob uma vazão de H_2/He a 5% ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), realizou-se o aquecimento de temperatura ambiente até $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A informação sobre a proporção de espécies de cobre (Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0) durante os ensaios de H_2 -RTP com amostras de Cu/AlMgO foi obtida pelo método de combinação linear combinada (LCF). No método LCF, o espectro de absorção de raios X é modelado por ajuste dos mínimos quadrados usando uma combinação linear (LCF) de espécies conhecidas (padrões) para se adequar a um espectro desconhecido (amostras).

3.3.2.10 Espectroscopia infravermelho com CO como molécula sonda.

A espectroscopia infravermelho por refletância difusa com adsorção de CO foi realizada para os catalisadores de cobre. Usou-se um espectrofotômetro Thermo Nicolet iS50 FTIR equipado com um detector MCT e uma célula Harrick de espectroscopia infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS). Foram coletados 40 espectros com resolução de 4 cm^{-1} usando 150 mg de amostra. Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sob uma vazão de He de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e então, resfriadas e reduzidas a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sob uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 (5% em He, v/v). Posteriormente, as amostras foram resfriadas até $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os catalisadores reduzidos foram expostos a $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO (2% em He, v/v), durante 30 minutos até a saturação, e foram purgados com $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He antes que os espectros DRIFTS fossem coletados. A temperatura foi, então, aumentada para $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em He ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Os espectros de CO apresentaram dois sinais localizados em 2099 cm^{-1} (correspondente a espécie Cu^0) e $2105\text{-}2107 \text{ cm}^{-1}$ (correspondente as espécies $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^0$)

3.3.3 Avaliação catalítica

Os testes catalíticos para a reação de desidrogenação do etanol foram realizados usando um sistema de referência de microatividade (PID Eng & Tech) operando em modo de fluxo contínuo a pressão atmosférica. O reator de vidro com leito fixo foi colocado dentro de um compartimento

aquecido (“hot box”) a 180 °C para evitar a condensação de produtos líquidos. Antes da reação, as amostras foram reduzidas *in situ* a 250 °C sob uma vazão de 30 mL.min⁻¹ de uma mistura a 5% de H₂ em N₂ durante 30 minutos. As medidas foram realizadas a 300° C por 6 horas, utilizando 150 mg de catalisador. O etanol líquido (99 %) foi alimentado ao reator a uma vazão de 0,1 mL.min⁻¹, utilizando uma bomba de HPLC (Modelo 307, Gilson), juntamente com N₂ (30 mL.min⁻¹) como o gás de arraste. Antes de entrar no leito catalítico, esta mistura foi completamente vaporizada e homogeneizada no compartimento quente mantido a 180°C. Durante a reação, o efluente do reator foi analisado *on-line* usando um cromatógrafo de gás (Modelo 2014, Shimadzu) equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1 mm). A conversão de etanol (X), a seletividade para produtos contendo carbono (S), foram calculadas de acordo com Equações (4) e (5), respectivamente. Nas equações acima, F_{in} e F_{out} são as vazões em mol de etanol nas correntes de entrada e saída (mol.h⁻¹), respectivamente.

$$X_{ethanol}(\%) = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \times 100 \quad (4)$$

$$S(\%) = \frac{F_{product\ P}}{\sum_{i=1}^n F_{products}} \times 100 \quad (5)$$

3.4 Catalisadores de cobre suportados em óxidos mistos porosos de AlMgO e AlCaO aplicados no desempenho catalítico na reação de acoplamento com etanol.

3.4.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados conforme o item 3.1.1. A síntese dos óxidos porosos envolveu o uso de tri-sec-butóxido de alumínio (Al(i-But)₃) e nitrato de magnésio ou nitrato de cálcio. As amostras sintetizadas foram calcinadas a 700 °C durante 6 horas sob fluxo de ar. Os óxidos mistos foram dispersos em água de Milli-Q e adicionou-se tetraamina sulfato de cobre (II) monohidratado Cu(NH₃)₄SO₄·H₂O, (Sigma-Aldrich) na suspensão sob mistura contínua a temperatura ambiente. O pH foi ajustado para 9 através da adição gota a gota de soluções diluídas de ácido nítrico (HNO₃, Sigma-Aldrich). A mistura foi envelhecida durante 20 horas enquanto se agitou a temperatura ambiente, e o material sólido foi então filtrado e lavado com água deionizada. A amostra foi seca durante a noite a 110 °C no ar. O catalisador seco foi pré-tratado em uma célula de fluxo a uma temperatura de 500 °C (com uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹) sob uma vazão de hélio (30 mL.min⁻¹) durante 3 horas, seguido de uma vazão de ar, depois reduzido sob hidrogênio e, finalmente, passivado à temperatura ambiente com 1% de O₂ em He.

Foram estudados dois conjuntos de catalisadores: a) sintetizados pelo método com emulsão:

Cu/AlMgO-P e Cu/AlCaO-P, enquanto P significa suporte poroso; e b) e as referências, obtidas na ausência de emulsão: Cu/AlMgO e Cu/AlCaO; ambos com fração molar Al 0,5.

3.4.2 Caracterização dos materiais

3.4.2.1 Fisissorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram registradas na temperatura de -195 °C e com a pressão relativa P/P_0 variando entre 0,001 e 0,998, usando um instrumento ASAP 2020 fabricado pela Micromeritics. A degaseificação realizada antes das medidas ocorreu a 200 °C durante 6 h sob vácuo de 10 μPa. A área de superfície específica foi calculada de acordo com a equação BET, e a distribuição do tamanho dos poros foi determinada usando a equação BJH.

3.4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

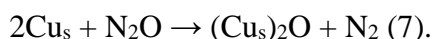
A microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) foi realizada utilizando um instrumento FEI Titan STEM com um corretor de sonda Cs operando a 200 kV com uma resolução espacial de <0,1 nm. Um modo de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) com um ângulo de detector HAADF variando de 54 a 270 mrad, um ângulo de convergência de sonda de 24,5 mrad e uma corrente de sonda de aproximadamente 25 pA foram utilizados para gravar as imagens. As amostras de catalisadores foram suspensas em etanol e depois colocadas em uma grade de Au. As amostras foram limpas com plasma antes de serem colocadas no microscópio.

3.4.2.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)

A espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) dos catalisadores suportados com Cu foi determinada usando um Espectrômetro de emissão PerkinElmer Plasma 400 ICP. Tipicamente, 20 mg de amostra de catalisador foram dissolvidas com uma mistura de 3 mL de ácido nítrico (Fischer, 65%) e 7 mL de ácido clorídrico (Fischer, 37%) em um copo de Teflon a 120 °C. O padrão de Cu para a análise ICP foi preparado a partir do padrão Cu ICP (Fluka, 1000 ± 2 mg/L). A mistura foi arrefecida até a temperatura ambiente, diluída em água, filtrada e analisada com um espectrômetro de emissão ICP.

3.4.2.4 Quimissorção com N₂O

O número de sítios de Cu na superfície foi determinado usando a quimissorção de N₂O [88]. Antes da medida, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 500 °C (com uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹) sob um fluxo de H₂ durante 2 horas. Após a redução, as amostras foram arrefecidas a 90 °C e a célula foi evacuada para 10⁻⁵ Torr. Em seguida, introduziu-se N₂O e o cobre na superfície metálica reagiu com N₂O para produzir gás N₂ e O sobre a superfície de Cu. A estequiometria para a adsorção de O na superfície de Cu foi assumida como sendo 1/2 com base na eq.7.



Onde Cu_s são sítios de Cu na superfície. A quantidade de O depositado na superfície foi quantificada monitorando a pressão de N₂ usando um sistema de tratamento de gás e um sistema volumétrico empregando manômetros de capacitância de Baratron, para medição de pressão de precisão (5 × 10⁻⁵ Torr), após condensação de N₂O em uma armadilha fria usando nitrogênio líquido.

3.4.2.5 Dessorção a temperatura programada de amônia (DTP-NH₃)

A força dos sítios ácidos e a acidez total das amostras foram determinadas por dessorção programada por temperatura de amônia (DTP-NH₃), utilizando um aparelho Micromeritics AutoChem II 2920. As amostras foram pré-aquecidas a 500 °C (1 °C.min⁻¹) sob uma vazão de H₂ durante 2 horas e depois arrefecidas a 150 °C, em He (50 mL.min⁻¹) para a adsorção de NH₃. Uma vazão contendo 1% em volume de NH₃ em He (50 mL.min⁻¹) foi aplicada durante 30 minutos, até o equilíbrio de adsorção ser alcançado. O excesso e o NH₃ adsorvido fisicamente foram então purgados a 150 °C sob uma vazão de He durante 60 minutos. Finalmente, o NH₃ foi dessorvido em uma vazão de 50 mL.min⁻¹ de He, com aquecimento de 150 a 500 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. A dessorção de NH₃ foi monitorada *on-line* por um espectrômetro de massa (Mettler Toledo TGA-DSC1).

3.4.2.6 Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO₂).

A força dos sítios básicos e a basicidade total das amostras foram determinadas por dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO₂), as amostras foram pré-tratadas em H₂ (30 mL.min⁻¹) a 500 °C (1 °C.min⁻¹) durante 2 horas, para remover espécies de água e carbonato adsorvidos e reduzir o cobre, em um aparelho Micromeritics AutoChem II 2920. Após o resfriamento a 50°C em He, a amostra foi exposta a CO₂ (30 mL.min⁻¹), 50% de CO₂ em He, durante 1 hora e purgada com He por 1 hora para remover o CO₂ fisissorvido. A temperatura foi então aumentada para 500 °C (10°C.min⁻¹) com gás He (30 mL.min⁻¹) e a evolução do CO₂ foi monitorada por um espectrômetro de massa (Mettler Toledo TGA-DSC1).

3.4.2.7 Espectroscopia infravermelho com piridina como molécula sonda.

Os sítios ácidos da superfície foram determinados por espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando um espectrofotômetro Shimadzu Prestige 21 e piridina como molécula de sonda. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} e 40 espectros foram acumulados. A medida foi realizada com 15 mg de catalisador pressionado em um disco de 13 mm de diâmetro sem diluição. Todos os catalisadores foram reduzidos sob $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com 4% H_2/N_2 a $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 500°C , durante 2 horas. Depois foram arrefecidos a 100°C , em uma vazão N_2 por uma hora, para remover o H_2 fissorvido. E, posteriormente, arrefecido até a temperatura ambiente, passou-se N_2 através de um borbulhador com piridina sobre catalisador durante 5 minutos. Finalmente, alternou-se para a vazão de N_2 sem piridina. Os catalisadores foram aquecidos a $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a 150°C , durante 1 h e esfriou-se para obter o espectro final. Os espectros foram gravados a temperatura ambiente, com subtração do espectro background previamente registrado. As contribuições relativas dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted após a evacuação da piridina foram obtidas pela integração das bandas a 1440 cm^{-1} (sítios de Lewis) e 1540 cm^{-1} (sítios de Brønsted). A concentração relativa $c_{\text{Brønsted}}/c_{\text{Lewis}}$ de ambos os sítios ácidos foi determinada por meio da Lei de Beer-Lambert $A = \epsilon \times c \times T$, onde A representa a área de pico de absorção integrada, ϵ é o fator de extinção molar de Emeis ($1,67\text{ cm}\cdot\text{mol}^{-1}$ para banda a 1540 cm^{-1} e $2,22\text{ cm}\cdot\text{mol}^{-1}$ para banda a 1450 cm^{-1}), c é a concentração dos sítios em mol/dm^3 e T a espessura da amostra em cm.

3.4.3 Avaliação catalítica

As reações de acoplamento de etanol foram realizadas em reatores de fluxo tubular de aço inoxidável de leito fixo (40 cm de comprimento, 0,46 cm de diâmetro interno), aquecidos com um forno em tubo (Lindberg Blue M Mini-Mite) com uma região aquecida de 30 cm. Os reatores foram embalados com 225-675 mg de catalisador com miçangas e lã de quartzo em ambos os lados. Foi utilizado um bloco de alumínio entre as bobinas do forno e o reator, para manter a uniformidade da temperatura em toda a região aquecida. A temperatura foi medida por meio de um termopar colocado ao longo do reator. Antes da reação, todas as amostras foram pré-tratadas em H_2 ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 500°C ($1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, por 2 horas) com a taxa de fluxo controlado através de um controlador de fluxo mássico (SLA 5850, Brooks Instrument). Durante a reação, o etanol puro (Decon's Pure Ethanol, 200 proof) foi alimentado ($10\text{-}30\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) através de uma bomba de seringa (Teledyne Isco 500D) em uma corrente de H_2 ($30\text{-}90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) que flui para baixo em uma região pré-aquecida mantida a 175°C para evaporar totalmente o etanol. A mistura foi alimentada para baixo no forno a 325°C . Abaixo, os produtos do forno foram alimentados através de um condensador de 300 mL mantido a 0°C . Os

gases leves passaram através de um regulador de contrapressão ajustado em 32 bar para um GC em linha (Shimadzu GC-2014) equipado com um detector de ionização de chamas (FID) e um detector de condutividade térmica. O gás foi analisado a cada 4-12 horas diretamente antes da coleta de líquido. O conteúdo do condensador foi coletado diretamente em 1,4-dioxano. As amostras foram então diluídas com uma solução de 1,4-dioxano contendo um marcador de n-decano (1,5% em massa) e analisadas através de GC FID (Shimadzu GC-2010). A identificação do produto foi validada usando GC MS para amostras selecionadas. A quantificação foi realizada usando fatores de resposta de curvas de calibração externas. Os compostos para os quais os padrões não poderiam ser facilmente obtidos foram quantificados usando seus números de carbono efetivos de acordo com Scanlon e Willis [89]. Todos os principais componentes foram quantificados usando padrões. As reações foram realizadas durante 32-80 h. Os rendimentos, conversões e seletividades são definidos utilizando o número de átomos de carbono na molécula. A conversão foi calculada como a soma dos rendimentos, em vez de diretamente da mudança na taxa de fluxo de etanol para minimizar o erro. Os balanços de carbono para os dados relatados estão na faixa de 95-105%. Os valores tabulados são as médias em pontos de tempo com balanços de carbono dentro desse intervalo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese de hidrotalcitas de Al-Mg, mediada por emulsão, com estrutura hierárquica meso e macroporosa.

4.1.1 Estudo preliminar da formação de emulsão e de sua estabilidade cinética.

Estudou-se uma série de emulsões preparadas utilizando diferentes proporções em massa de Pluronic P123, fase apolar (n-hexano, n-dodecano e n-octadecano) e etanol para determinar as proporções mais adequadas para a síntese de hidrotalcitas (Figura 5). Como pode ser visto a partir da Figura 5, a região L1 transparente ocorreu nos extremos dos diagramas obtidos, correspondendo a condições pobres em fase apolar (<20%) e ricas em fase apolar (> 80%). A área da região L2 opaca aumentou de acordo com o aumento da hidrofobicidade das fases apolares, devido ao aumento da cadeia carbônica de C6 para C18 (Figura 5). A emulsão com n-hexano, mostrou a menor região L2. Embora os dados experimentais indicassem que a utilização de n-octadecano resultou em uma maior área emulsionada, era a emulsão mais difícil de manusear devido à sua elevada viscosidade.

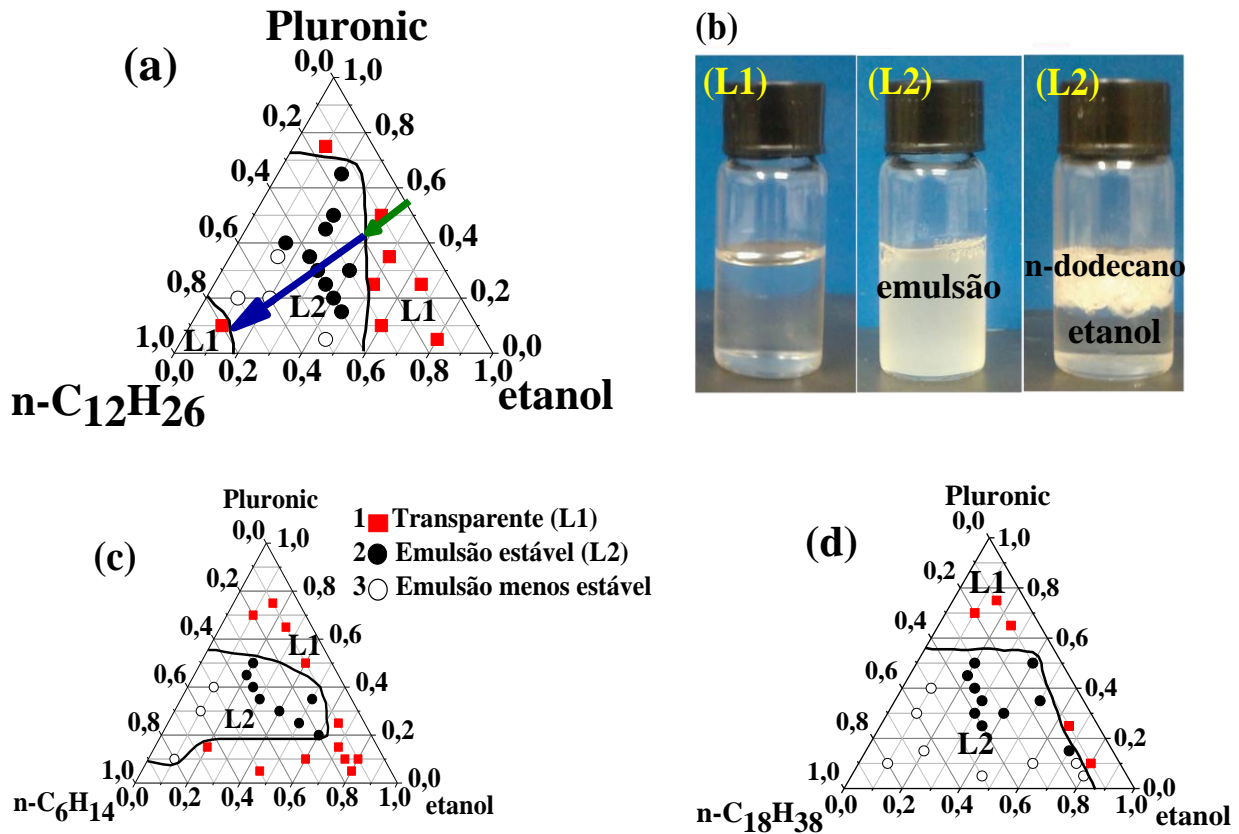
A utilização de etanol foi necessária para assegurar a preparação bem-sucedida das hidrotalcitas porosas. Contudo, é sabido da literatura que os álcoois de cadeia curta são

prejudiciais à estabilidade cinética das emulsões [37]. Portanto, nas primeiras experiências, os diagramas de fase ternários foram utilizados para identificar a região estável do sistema emulsionado etanol/fase apolar/Pluronic. Os passos subsequentes empregaram composições correspondentes às regiões do diagrama ternário, em que as gotículas de fase apolar produziram um sistema estável e emulsionado.

Os resultados apresentados na Figura 6a, ilustram a evolução da distribuição hidrodinâmica do tamanho das gotículas de n-dodecano (indicadas pela seta verde na Figura 5a) e a condutividade específica (seta azul), suportam a interpretação visual das regiões L1 e L2 em função da quantidade de n-dodecano. Estes experimentos foram realizados utilizando uma proporção em massa constante de Pluronic P123 e etanol (50:50), de forma semelhante a utilizada na síntese das hidrotalcitas. Na região L1, com baixa concentração de n-dodecano, ocorreu a formação de uma microemulsão estável, na escala de 1-2 μm , que deu a transparência característica deste tipo de sistema (Figura 5b). Observou-se uma distribuição monomodal estreita do diâmetro hidrodinâmico para emulsões contendo menos de 15% em massa de n-dodecano. Contudo, um alargamento substancial do diâmetro hidrodinâmico a 15% em massa indicou a presença de domínios interligados maiores e arbitrariamente distribuídos, causados pelo alongamento de gotículas isoladas de n-dodecano. Isto correspondeu à transição entre uma microemulsão e uma emulsão.

O diâmetro hidrodinâmico medido na região L2 foi influenciado, provavelmente, por múltiplos efeitos de dispersão. No entanto, os resultados confirmaram a transição entre os sistemas. Além disso, é importante ressaltar que a aparência opaca do sistema, assim como sua instabilidade observada, são características da formação da emulsão. Os diagramas ternários da Figura 5a mostram também (símbolos abertos) a região de formação de emulsão com baixa estabilidade cinética (<3 min). A separação de fases foi favorecida em três situações: (1) condições ricas em parafina e pobre no tensoativo Pluronic P123 (região inferior do diagrama); (2) com o uso de n-octadecano, devido à sua maior hidrofobicidade; e (3) onde o tensoativo estava ausente (Figura 5).

Figura 5- a) Diagrama de fases de emulsões de n-dodecano. A região da microemulsão é indicada por L1 (■), enquanto que a região L2 indica a formação de emulsão. Os símbolos pretos preenchidos indicam maior estabilidade cinética ($\bullet > 3$ min) e a baixa estabilidade não preenchida ($\circ < 3$ min). b) Imagens das emulsões nas regiões L1, L2 (alguns segundos após a agitação) e L2 com flotação de n-dodecano devido à separação de fases após 3 min. c) n-hexano; e d) n-octadecano.

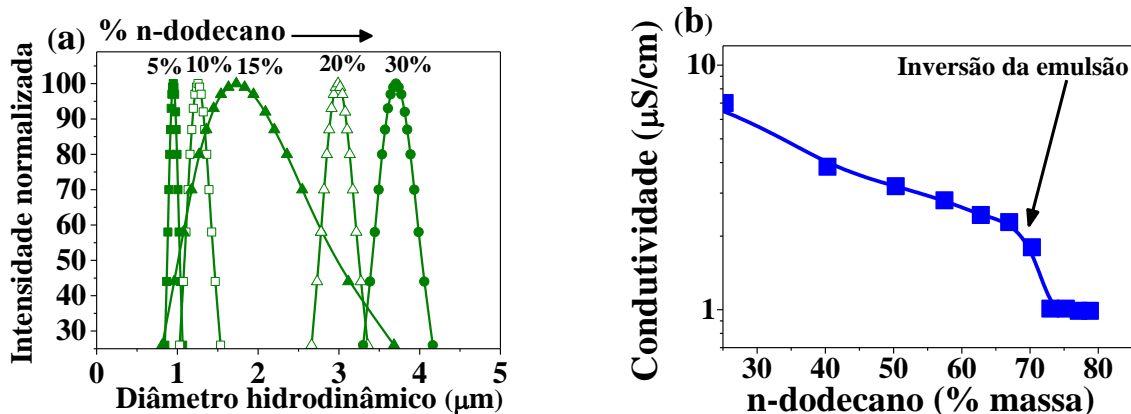


Fonte: Do autor.

Os domínios de composição da formação de emulsão de n-dodecano foram também investigados utilizando medidas de condutividade elétrica, revelando a ocorrência de duas regiões diferentes, abaixo e acima de 80% em massa de n-dodecano (Figura 6b). Para concentrações $< 80\%$, a condutividade específica declinou continuamente, refletindo a menor quantidade da fase contínua de etanol (que é mais condutora do que o n-dodecano) na emulsão. A quantidade de n-dodecano, adicionada a cerca de 70% em massa, provocou uma diminuição acentuada na condutividade específica, indicando que a fase de etanol ficou descontínua devido à inversão da emulsão.

Com base nestes experimentos iniciais e nos resultados obtidos com os diagramas ternários, o n-dodecano foi adotado como a parafina mais adequada para a preparação das emulsões.

Figura 6- a) Evolução do diâmetro hidrodinâmico; b) condutividade específica da emulsão em função da % em massa de n-dodecano, sendo os teores de tensoativo e etanol mantidos constantes em 50% de acordo com as isopletras indicadas na Figura 5a.

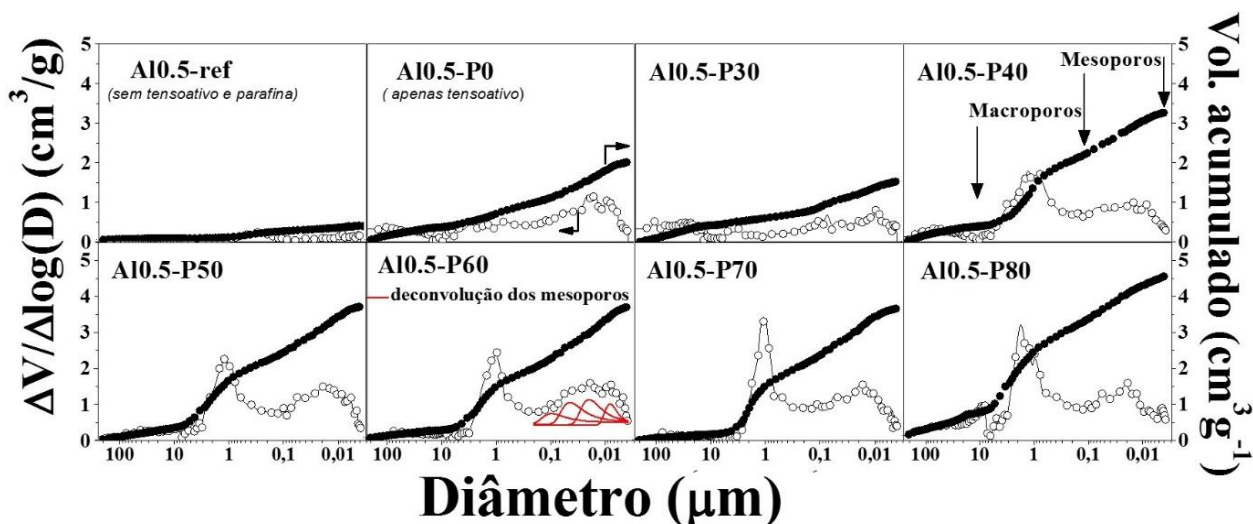


Fonte: Do autor

4.1.2 Efeitos da quantidade de parafina e das frações molares de alumínio e magnésio nas características porosas das hidrotalcitas

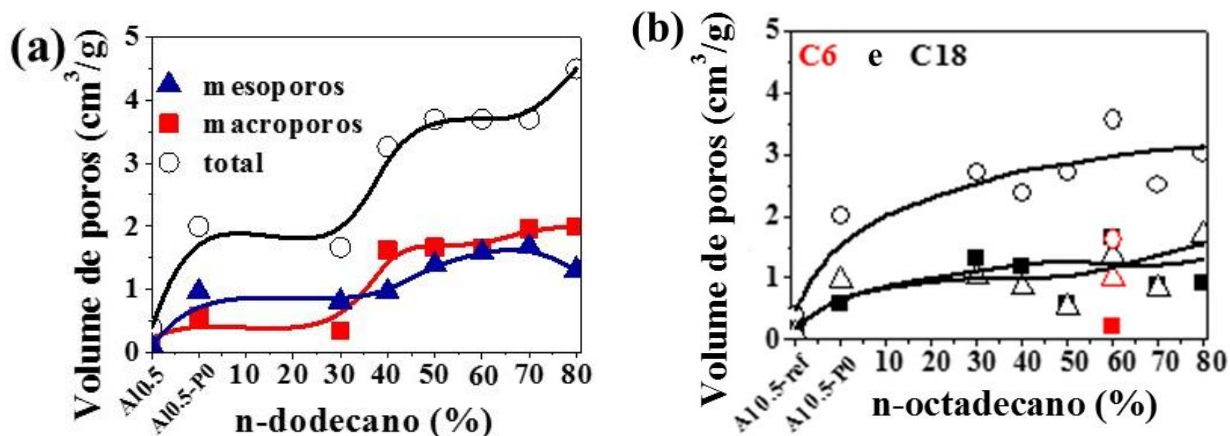
O método sol-gel combinado com a emulsão de n-dodecano produziu as hidrotalcitas porosas (Figuras 7 e 8) isentas de impurezas de fase, tais como MgO ou Al₂O₃ residuais. A Figura 9, mostra os picos de difração das amostras produzidas utilizando uma quantidade fixa de n-dodecano (Al_x-P60), com a estrutura da hidrotalcita consistindo em oxihidróxidos misturados em camadas com camadas tipo brucita. Os difratogramas apresentados na Figura 9a correspondem a amostras calcinadas a 500°C que foram submetidas a reconstrução, após vários dias de exposição ao ar e ao vapor de água. O uso de DRX *in situ* para monitorar a decomposição térmica da amostra de hidrotalcita Al_{0.5}-P60 (Figura 9) revelou mudanças na microestrutura, com uma camada ordenada transformando-se em uma estrutura altamente desordenada, desidratada, em camadas e, finalmente, o óxido misto Al-Mg de baixa cristalinidade com estrutura periclase (MgO). Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 9a indicaram a presença da estrutura cristalina da hidrotalcita para valores de $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ entre 0,2 e 0,6. Fora deste intervalo de composição, foram também detectadas fases cristalinas correspondendo, principalmente, ao óxido de magnésio ($x < 0,2$) ou alumínio ($x > 0,6$). Os parâmetros das células unitárias "a" e "c" foram calculados para as estruturas da hidrotalcita com simetria 3R hexagonal (onde "a" é igual a "b").

Figura 7- Distribuição de tamanho (símbolos abertos) e volume (símbolos fechados) de poros determinado por porosimetria de intrusão de mercúrio das amostras de hidrotalcita preparadas com emulsões de n-dodecano. Para a amostra Al0.5-P60, a ampla distribuição de mesoporos foi deconvoluída em várias famílias de mesoporos de tamanhos distintos (em vermelho).



Fonte: Do autor.

Figura 8- Volumes de poros das hidrotalcitas em função da porcentagem em massa de (a) n-C₁₂H₂₆; (b) n-C₆H₁₄ e n-C₁₈H₃₈



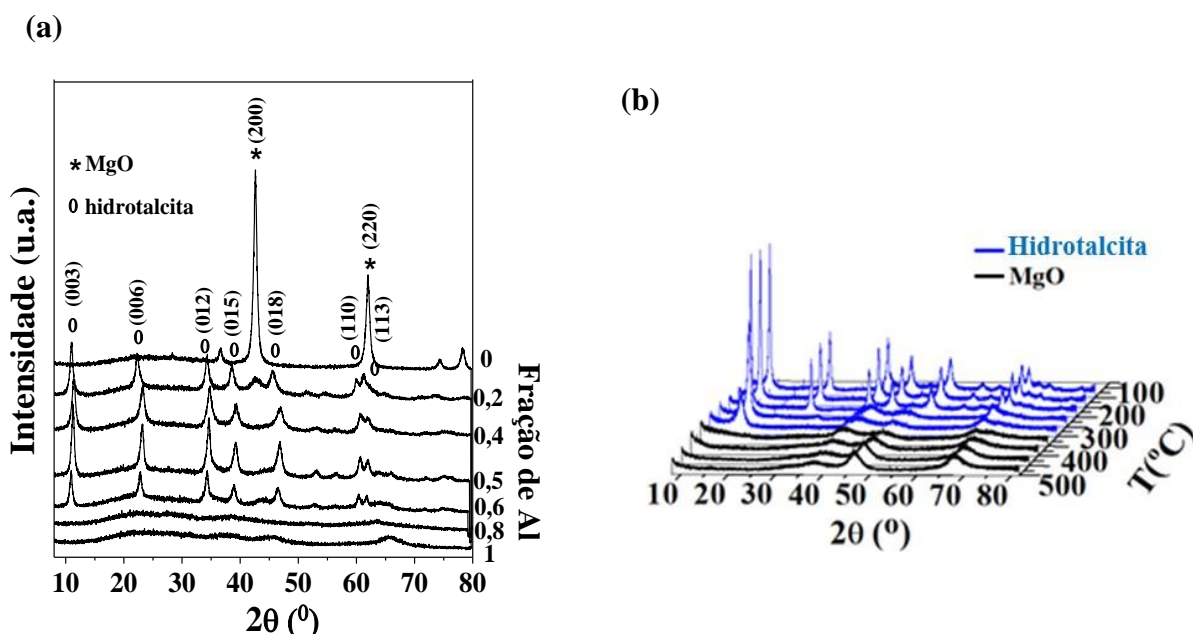
Fonte: Do autor.

Os resultados (Tabela 2) mostraram que o valor de "c" diminuiu gradualmente com o aumento do teor de alumínio, o que consiste com a substituição isomórfica de Mg-O (comprimento de ligação 0,1963 nm) por Al-O (comprimento de ligação 0,1809 nm) na estrutura brucita. As mudanças puderam ser monitoradas pelo deslocamento visual dos picos de difração. Para a mesma fração de alumínio, todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento em termos do parâmetro cristalográfico "c", independente da presença do PSDA na mistura de síntese. Todas as

estruturas de hidrotalcita tinham impressões digitais cristalográficas semelhantes, com base na distribuição de átomos de magnésio e alumínio em toda a estrutura.

A capacidade do n-dodecano para gerar poros nas hidrotalcitas pode ser observada a partir das curvas de porosimetria de intrusão de mercúrio (Figura 7) e os dados na Tabela 2. As amostras Al0.5-ref (sem tensoativo e n-dodecano) e Al0.5-P0 (apenas tensoativo) foram utilizadas para demonstrar o efeito da adição das emulsões. A presença do tensoativo no gel levou a volumes de poros totais de 0,5 a 1,9 cm³/g e finalmente a 3,1 cm³/g na amostra emulsionada Al0.5-P40. As Figuras 7 e 8 ilustram as origens das duas famílias de poros (macroporos e mesoporos) resultantes da retenção dos moldes dentro da estrutura gelificada. Os diâmetros típicos de meso e macroporo permaneceram centrados em ≈ 0.02 and ≈ 1 μm , respectivamente, mesmo quando o teor de n-dodecano foi aumentado de 30 para 80%. Estes resultados apoiaram a conclusão de que uma porcentagem aumentada de fase apolar levou a um maior número de gotículas de fase apolar na emulsão.

Figura 9- a) Difratomogramas de raios-X das amostras de Al_x-P60 sintetizadas utilizando diferentes frações molares de alumínio. b) Medidas *in situ* de difração de raios X da amostra Al0.5-ref aquecida da temperatura ambiente até 500 °C. As temperaturas entre 200 e 300 °C, a estrutura em camadas de hidrotalcita colapsa em óxidos mistos de Al-Mg, devido à liberação de água e dióxido de carbono. A estrutura é reconstruída após contato prolongado com o ar, devido à propriedade conhecida como "efeito de memória".



Fonte: Do autor.

A partir da síntese mediada por emulsão das hidrotalcitas porosas, é razoável esperar que os macroporos sejam originados a partir dos vazios deixados após a remoção das gotículas de n-

dodecano após ao tratamento térmico. No caso dos mesoporos, existem dois mecanismos possíveis: 1) a partir das micelas cilíndricas do tensoativo (como poros cilíndricos) e 2) a partir do empacotamento não combinado das camadas de hidrotalcita em torno de gotículas da emulsão (como poros em forma de fenda). Como mencionado anteriormente, o principal objetivo da utilização do tensoativo não era proporcionar um molde para a geração de mesoporos, mas sim modificar o estado de energia na interface de modo a estabilizar as emulsões. Se a quantidade de tensoativo na mistura exceder a quantidade necessária para formar monocamadas nas interfaces de gotículas de etanol-fase apolar, parte dela poderia migrar para a fase contínua de etanol, formando micelas que poderiam atuar como moldes para mesoporos.

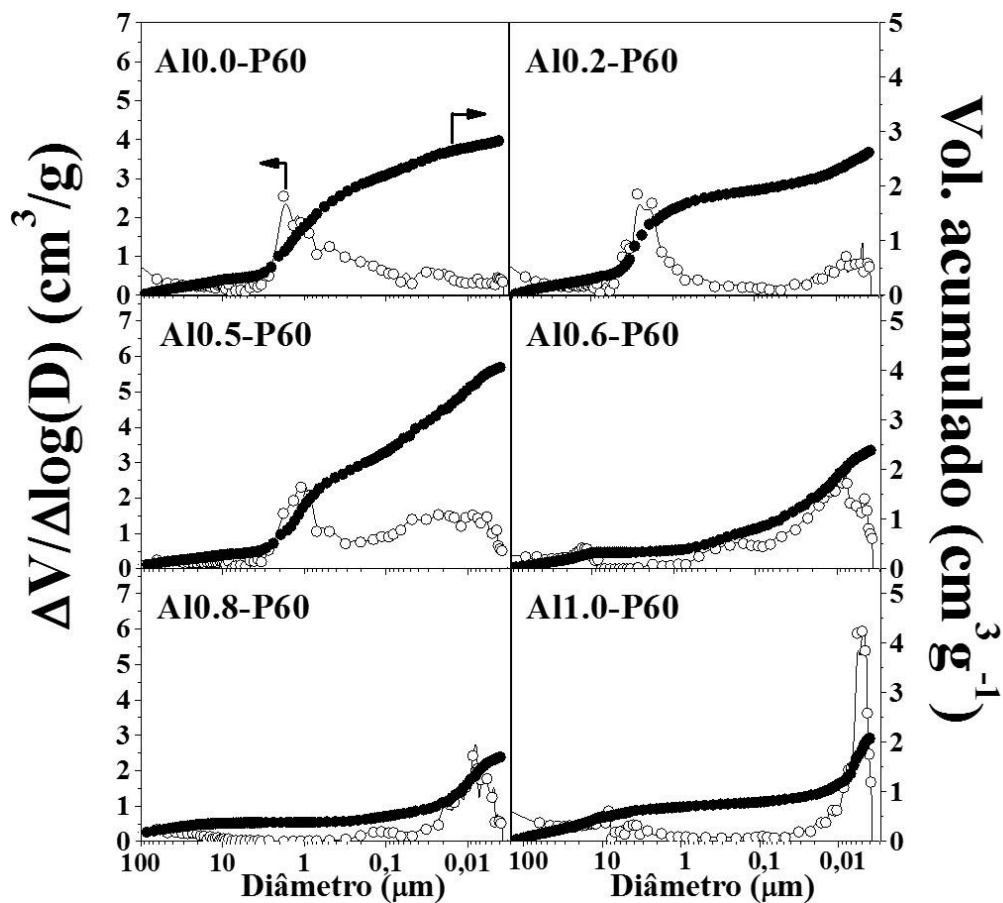
Neste estudo, a baixa proporção em mol de tensoativo/etanol de 0,01/15 parece improvável levar a saturação da interface fase apolar/etanol. Portanto, os mesoporos provavelmente surgiram a partir do empacotamento desordenado das camadas de hidrotalcita. A deconvolução dos picos de mesoporos da amostra Al0.5-P60 (destacada em vermelho na Figura 7) revelou a presença de várias famílias de poros, como esperado para vazios em forma de fenda formados a partir do empilhamento irregular de lamelas. A Figura 8a mostra o crescimento quantitativo nos volumes dos mesoporos e macroporos, em função da porcentagem de n-dodecano. Os resultados resumidos na Tabela 2 mostram que a adição de n-dodecano na síntese não só aumentou a porosidade, mas também aumentou a área de superfície específica. Por exemplo, entre as amostras Al0.5-ref e Al0.5-P50, a porosidade aumentou de 70,2 para 75,4%, enquanto a área específica aumentou de 7 para 201m²/g.

A síntese das hidrotalcitas porosas também ocorreu na presença de n-hexano e n-octadecano (Figura 8b). Contudo, devido às características das emulsões anteriormente descritas, as porosidades eram inferiores as das amostras sintetizadas na presença de n-dodecano. Por exemplo, no caso da amostra Al0.5-P60 sintetizada na presença de n-hexano, n-dodecano ou n-octadecano, os volumes de poros totais foram de 1,5; 3,6 e 3,0 cm³/g, respectivamente.

O tamanho médio de mesoporos e macroporos das hidrotalcitas porosas foram 0,02 e 1 µm. Contudo, observou-se uma mudança notável nas estruturas porosas das hidrotalcitas quando a fração de alumínio foi alterada (Figura 10). Para as amostras Al0.6-P60 e Al0.8-P60, os macroporos desapareceram completamente, enquanto ao mesmo tempo a distribuição de tamanho do mesoporos tornou-se mais fina. Dada a informação anterior baseada no diagrama ternário, que confirmou a formação de uma emulsão utilizando 60% em massa de n-dodecano, uma possível explicação para o desaparecimento de macroporos é a ocorrência de uma alteração na forma como as partículas sólidas de Mg²⁺ e Al³⁺ no sol foram organizadas em torno da interface entre as duas fases. Os difratogramas de DRX (Figura 9) mostraram que a

estrutura do tipo hidrotalcita lamelar não estava mais presente. Adicionalmente, a alteração na composição da espécie Al-Mg no gel não apenas provocou o desaparecimento das camadas de hidrotalcita, mas também conduziu à adsorção na camada de partículas sólidas formando um revestimento mais rígido em torno das gotículas, resultando em compressão das gotículas e uma redução no tamanho dos poros. A reorganização de materiais de superfície em torno de gotículas de líquido é prevista pela físico-química das emulsões de Pickering [90].

Figura 10- Distribuições do tamanho de poros (símbolos abertos) e volumes acumulado de poros (símbolos fechados), determinados por porosimetria de intrusão de mercúrio, para hidrotalcitas preparadas utilizando diferentes frações em mol de alumínio.



Fonte: Do autor.

Tabela 2- Valores de área específica e os parâmetros de rede das hidrotalcitas sintetizadas na ausência e na presença dos agentes orgânicos de orientação de estrutura porosa (PSDA = n-dodecano e tensoativo). As porosidades ϵ_P medidas das amostras selecionadas são indicadas entre parêntesis.

Amostras sem PSDA e Diferentes razões Al/(Al+Mg)			Amostras com diferentes quantidades de PSDA e Al/(Al+Mg) = 0.5			Amostras com diferentes razões Al/(Al+Mg) e 60.% em massa de n-dodecano		
Amostra	Área BET (m ² /g) e ϵ_P (%) ^a	Parâmetros de rede a e c (nm)	Amostra	Área BET (m ² /g)	Parâmetros de rede a e c (nm)	Amostra	Área BET (m ² /g) e ϵ_P (%)	Parâmetros de rede a e c (nm)
Al0.0-ref	15 (57,6)	-	Al0.5-P0	119	0,3026; 2,2572	Al0.0-P60	29 (86,1)	-
Al0.2-ref	7	0,3076; 2,3946	Al0.5-P30	191	0,3029; 2,2599	Al0.2-P60	33	0,3076; 2,3733
Al0.4-ref	7	0,3045; 2,3202	Al0.5-P40	231	0,3032; 2,2634	Al0.4-P60	147	0,3036; 2,2790
Al0.5-ref	7 (70,2)	0,3034; 2,2648	Al0.5-P50	201	0,3035; 2,2656	Al0.5-P60	176 (75,4)	0,3033; 2,2624
Al0.6-ref	21	0,3031; 2,2598	Al0.5-P60	176	0,3033; 2,2624	Al0.6-P60	252	0,3030; 2,2606
Al0.8-ref	195	-	Al0.5-P70	162	0,3043; 2,2750	Al0.8-P60	416	-
Al1.0-ref	362 (75,4)	-	Al0.5-P80	262	0,3033; 2,2676	Al1.0-P60	468 (80,4)	-

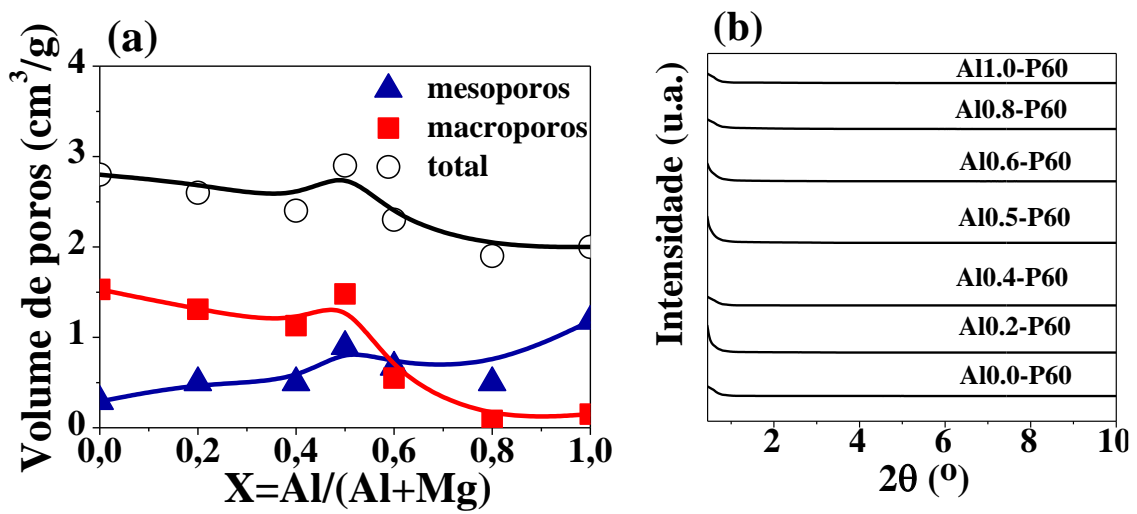
a. ϵ_P significa porosidade das amostras.

As alterações nas estruturas dos poros das hidrotalcitas também podem ser vistas na Figura 11a, com diminuições consideradas no volume de macroporos para frações de alumínio acima de 0,6. Com base nestes resultados, a Figura 12 mostra uma representação idealizada da disposição de poros nas hidrotalcitas porosas hierárquicas sintetizadas, com um empilhamento bem organizado de camadas bem como um posicionamento aleatório em torno das gotículas. O esquema mostra os macroporos deixados pelas gotículas de n-dodecano, juntamente com a disposição em forma de fenda de mesoporos. Com o objetivo de elucidar a regularidade e ordenação dos mesoporos gerados, foram realizadas análises de difração de raios X a baixo ângulo (SAXRD) e os resultados são mostrados na Figura 11b. Como pode ser observado nos difratogramas obtidos, não foram gerados picos de difração a partir das amostras analisadas nessa região, o que indicou a inexistência de uma estrutura mesoporosa ordenada nos sólidos estudados.

Evidências adicionais referentes a textura mesoporosa das hidrotalcitas foram obtidas por fisissorção de nitrogênio e as curvas de distribuição do tamanho de poros obtidas pelo método BJH da dessorção das isotermas (Figura 13a). A histerese entre as curvas de adsorção e de dessorção é típica da existência de mesoporos. No entanto, a falta de um platô na região P/P_0 perto de 1 foi característica das isotermas de tipo II frequentemente observadas para sólidos em que macroporos estão também presentes. De acordo com a classificação IUPAC, as inclinações pouco intensas das isotermas para as amostras de hidrotalcita, juntamente com o comportamento não paralelo das curvas de adsorção e dessorção, indicaram histerese do tipo H3. Além disso, para P/P_0 entre 0,20 e 0,55, a distribuição dos mesoporos (Figura 13b) foi muito ampla, devido às diferentes seções transversais dos poros em forma de fenda. Finalmente, para P/P_0 superior a 0,6, a Figura 13b mostra um aumento no estreitamento das curvas para valores abaixo de 10 nm (ou 0,01 μm nas medidas de porosimetria de intrusão), o que indica a formação de poros cilíndricos.

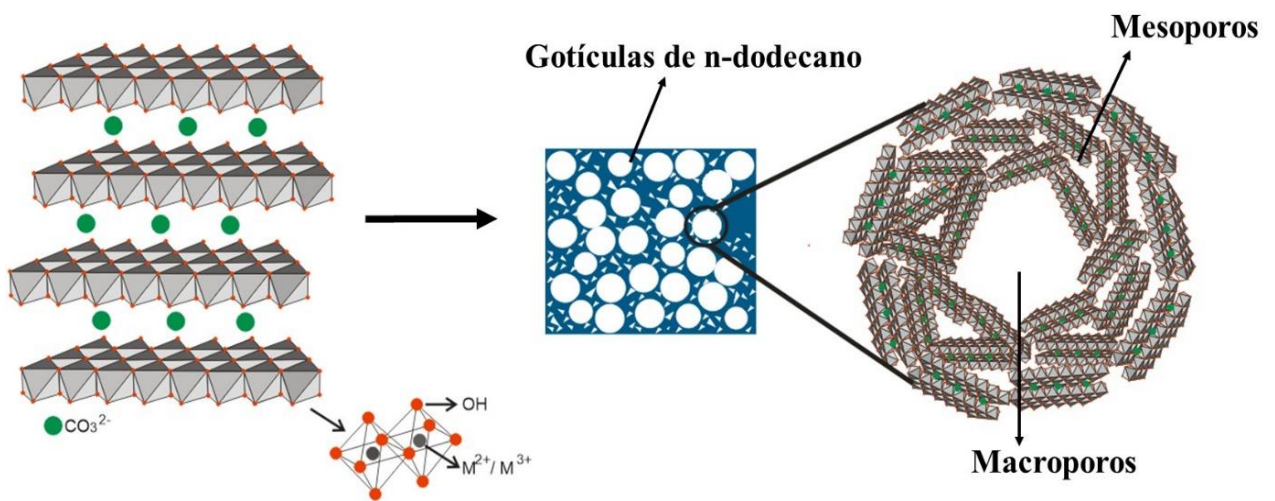
Um aspecto interessante dessas hidrotalcitas porosas é a hierarquia estrutural apresentada, com lamelas (de acordo com os resultados de DRX), enquanto que no nível microscópico havia o empacotamento aleatório de camadas. Nos sólidos que exibem tal característica textural, podem ser denominados como tactóides, que é um composto de pacotes de lamelas paralelas, tais como plaquetas, juntamente com seções de poros localizados nos espaços inter- tactóidais. Neste tipo de estrutura, um aumento no número de lamelas atua para diminuir a área superficial específica. Caso contrário, uma cerâmica composta de lamelas altamente esfoliadas não mostraria padrões de DRX.

Figura 11- a) Volumes de poros das hidrotalcitas e b) difração de raios X a baixo ângulo das amostras com diferentes frações molares de alumínio.



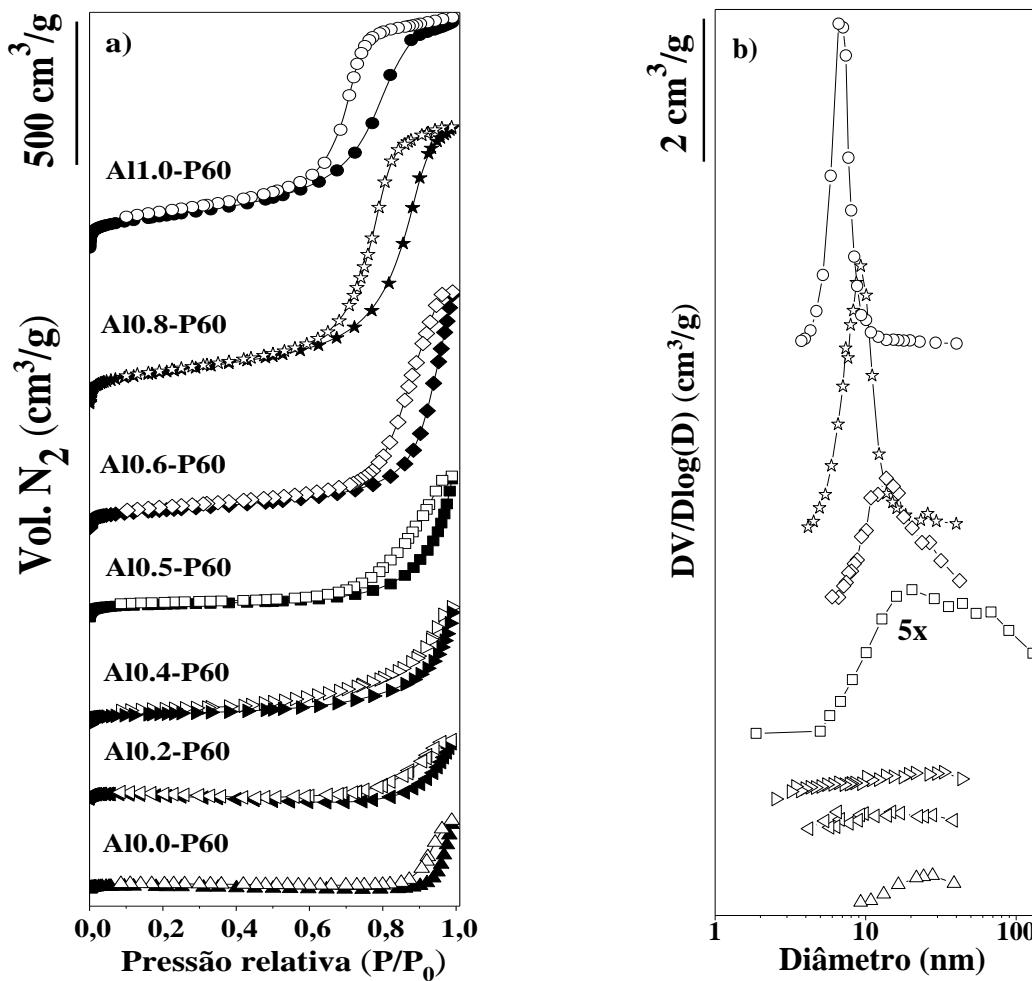
Fonte: Do autor.

Figura 12- Representação idealizada do arranjo de poros resultando em um tactóide após síntese mediada por emulsão das hidrotalcitas porosas.



Fonte: Do autor.

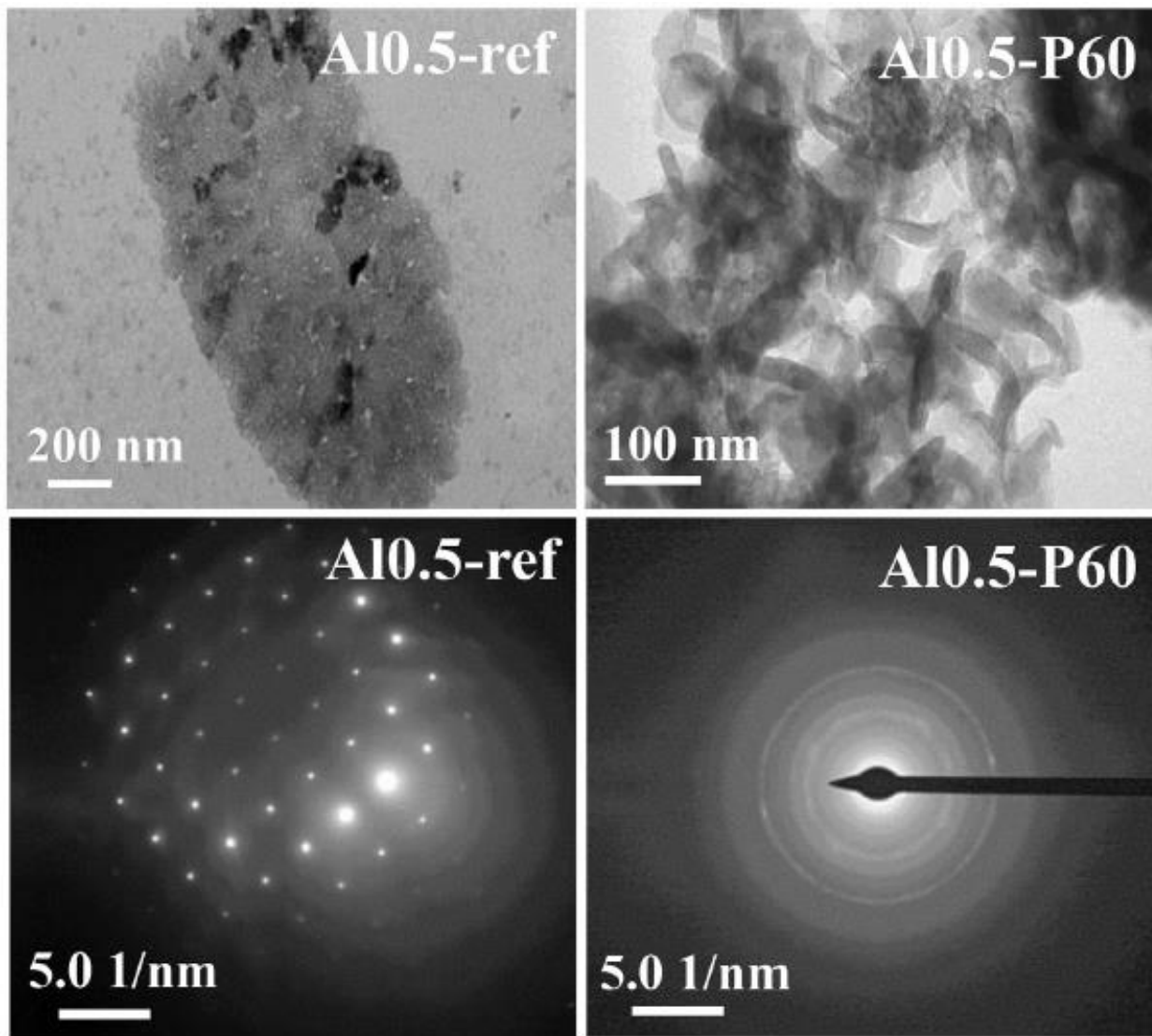
Figura 13- a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das hidrotalcitas porosas com diferentes frações molares de alumínio; b) distribuições de tamanho de poros pelo método BJH.



Fonte: Do autor.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e padrões de difração de elétrons das amostras de hidrotalcita são mostradas na Figura 14. De fato, a amostra Al105-P60 apresenta um arranjo aleatório das camadas da hidrotalcita, confirmadas por um padrão de difração de anéis concêntricos, devido à orientação aleatória de pequenos cristais do material policristalino para produzir uma distribuição angular contínua. Por outro lado, a amostra Al105-ref tinha uma única orientação das partículas o que deu origem aos pontos de difração resultantes de lamelas empilhadas da hidrotalcita.

Figura 14- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons das hidrotalcitas Al_{0.5}-ref e Al_{0.5}-P60.

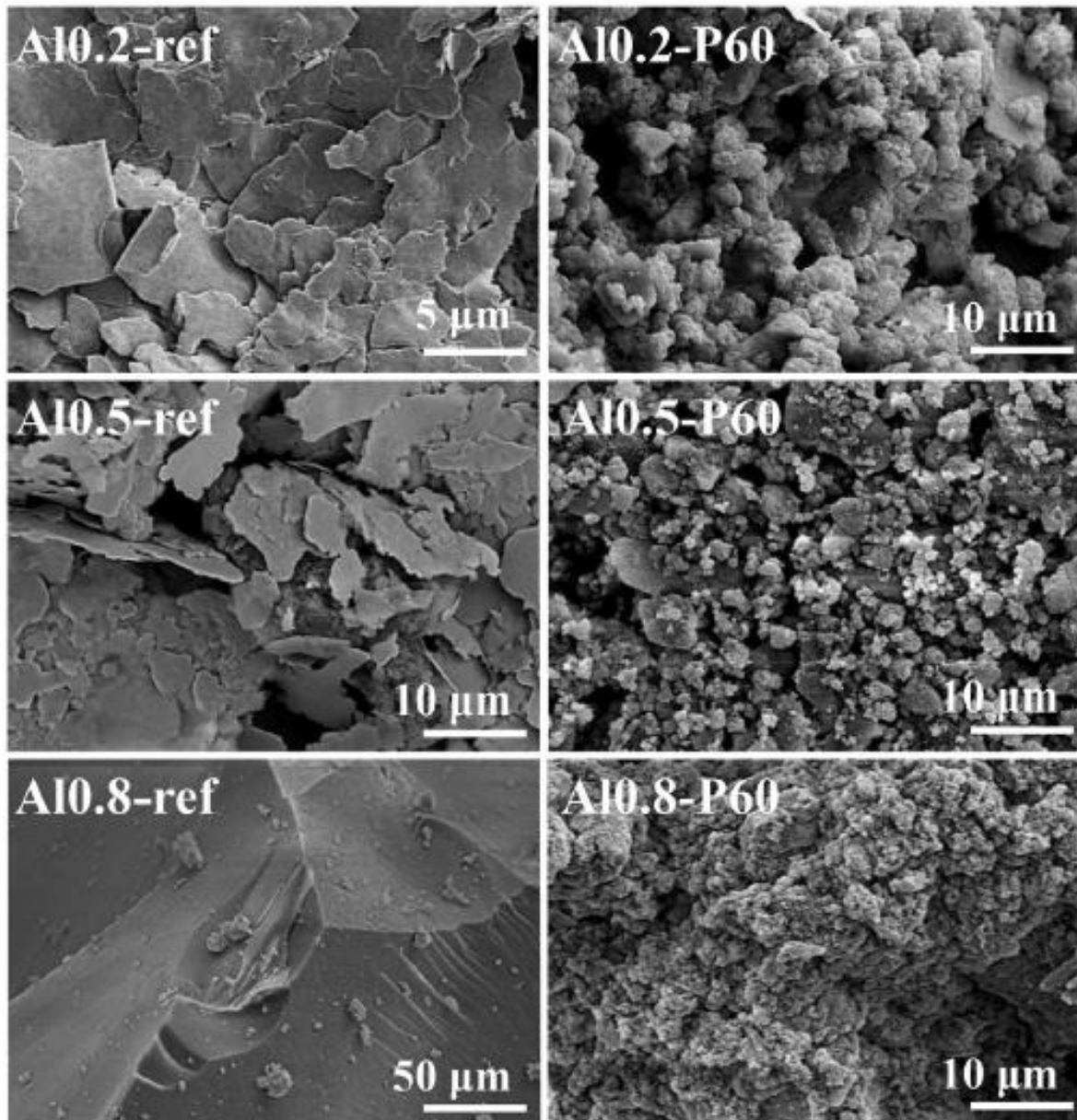


Fonte: Do autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das hidrotalcitas (Figura 15) forneceram a evidência da influência do n-dodecano na morfologia das amostras. As amostras da hidrotalcita de referência foram inicialmente constituídas por folhas empilhadas. A microestrutura e a topografia superficial não foram significativamente diferentes para Al_{0.2}-ref e Al_{0.5}-ref. Para a amostra Al_{0.8}-ref (estrutura não-hidrotalcita), a superfície quase lisa da partícula sugeriu uma ausência de poros. Por outro lado, as amostras preparadas com adição de n-dodecano apresentaram estrutura granular, com coexistência de menor quantidade de cavidades (resultantes do empilhamento aleatório das estruturas lamelares) e vazios entre as partículas granulares. Estas morfologias alteradas foram consistentes com a mudança esperada no crescimento das

hidrotalcitas, associada a um crescimento de agregação diminuído, sob o efeito da emulsificação por adição de n-dodecano ao sol.

Figura 15- Imagens de microscopia eletrônica de varredura das hidrotalcitas de alumínio e magnésio preparadas na ausência ou presença de 60% em massa de n-dodecano.



Fonte: Do autor.

O uso de tensoativo e emulsão na síntese destes materiais permitiu a geração de um novo arranjo de poros. No caso das hidrotalcitas, o uso de tensoativo e emulsão provocou um tipo diferente de empilhamento na interface etanol/n-dodecano, onde os grupos OH que se encontram voltados para a superfície das hidrotalcitas não estavam sobrepostos como esperado para a região da camada intermediária. A interface sólido-líquido das gotículas modificou substancialmente a disposição tridimensional das camadas. É provável que os grupos de superfície OH interajam com

as partes hidrofílicas das moléculas do tensoativo posicionadas nas interfaces das gotículas, formando estruturas locais de hidrotalcita/tensoativo/n-dodecano. A combinação de resultados sugere, portanto, que a disposição de poros ilustrada na Figura 12 foi devido ao empilhamento de camadas sucessivas, que foram separadas perto da interface emulsão-hidrotalcita. As camadas bem ordenadas nas paredes compunham parte da estrutura porosa da hidrotalcita. Esta explicação é razoável, considerando os grandes tamanhos dos poros (1 μm) e a escala nanométrica dos parâmetros da rede.

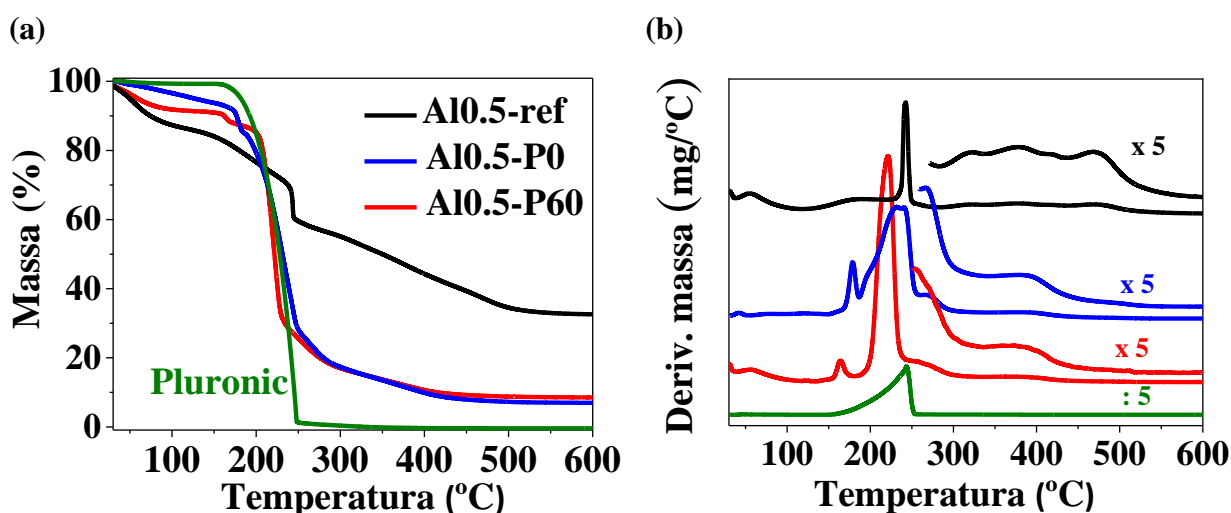
4.2 Desempenho catalítico de óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados derivados de hidrotalcitas sintetizadas por método de emulsão.

4.2.1 Efeito da emulsão na criação de óxidos mistos porosos

No capítulo anterior, a síntese das hidrotalcitas por meio da transição sol-gel em combinação com n-dodecano, como emulsão, foi eficaz na produção de um material com estrutura hierárquica de poros. Neste capítulo, utilizamos as hidrotalcitas reidratadas que foram tratadas termicamente para dar origem aos óxidos mistos de Al-Mg. A Figura 16 mostra as curvas termogravimétricas e a derivada da perda de massa para as hidrotalcitas sintetizadas e secas sob vácuo. A perda de massa de 150-200 °C corresponde à evaporação de água intersticial [14]. O processo de calcinação foi realizado com sucesso, pois o n-dodecano, que possui um ponto de ebulição de 216 °C, estava ausente. No entanto, entre 200-250 °C houve uma grande perda de massa para as amostras Al_{0.5}-P0 e Al_{0.5}-P60 devido à decomposição do Pluronic 123 não volátil. Finalmente, entre 300 e 490 °C os carbonatos entre a estrutura lamelar e a água resultante da desidroxilação de grupos hidroxilas vicinais são perdidas. Al_{0.5}-P0 e Al_{0.5}-P60 foram as amostras com a menor perda de massa nesta faixa de temperatura, devido à menor concentração de grupos hidroxilas de superfície, provavelmente, suprimidos durante a síntese, como consequência da condensação dos precursores da hidrotalcita em torno das gotículas não-polares da emulsão e do tensoativo.

A Figura 17 e a Tabela 3 apresentam os resultados da porosimetria por intrusão de mercúrio dos óxidos mistos Al-Mg porosos calcinados em comparação com amostras de referência, *i.e.*, Al_{0.5}-P0 e Al_{0.5}-ref. Pluronic P123 e n-dodecano tiveram um efeito benéfico sobre as características porosas dos óxidos mistos, como revelado pelo aumento na área específica BET e no volume de poros. As amostras Al_x-P60 tiveram uma contribuição considerável na intrusão de mercúrio na faixa correspondente a meso e macroporos. O volume de macroporos diminuiu com a incorporação de alumínio de 2,0 a 0,5 cm³/g, enquanto o volume de mesoporos aumentou de 0,8 a 1,6 cm³/g.

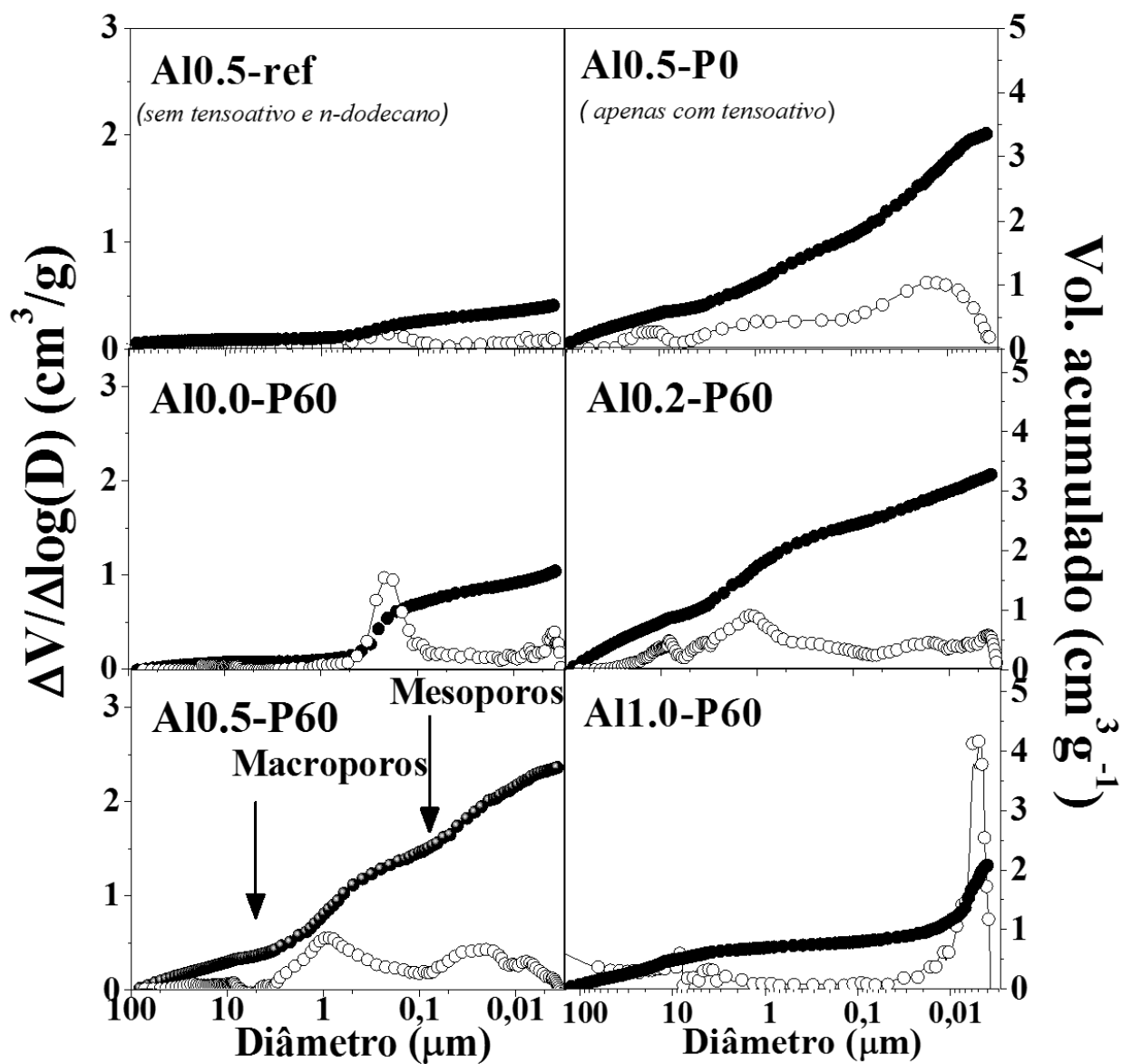
Figura 16- a) Curvas termogravimétricas; b) derivada em massa das amostras de hidrotalcitas sintetizadas Al0.5-ref, Al0.5-P0 e Al0.5-P60.



Fonte: Do autor.

O Pluronic P123 é um copolímero em bloco não iônico usado na síntese de vários materiais mesoporosos, que consiste em cadeias de óxido de polietileno hidrofílicas e cadeias de óxido de polipropileno hidrofóbicas [26, 38, 86, 90–95]. Esse polímero é muito útil na síntese de materiais mesoporosos, pois em solventes polares forma micelas que atuam como molde de poros durante a condensação de óxidos metálicos em torno das micelas, por meio de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio. Na síntese mediada por emulsão, o Pluronic P123 desempenha um papel importante ao contribuir na estabilidade cinética das gotículas da emulsão entre a interface polar e não polar. No caso da amostra Al0.5-P0, claramente há um aumento no volume de poros em comparação com Al0.5-ref, no entanto acompanhado de uma distribuição de volume de poros muito larga. Isto é devido à calcinação das micelas Pluronic P123 presas nos poros do material sintetizado, que produz gases que atravessam o sólido condensado. A adição de n-dodecano nas amostras Alx-P60 deu origem a uma estrutura porosa que dependia da fração de alumínio. De fato, como descrito no item anterior, as hidrotalcitas preparadas pelo método com emulsão, que precedem a formação dos óxidos mistos Al-Mg porosos, apresentam um arranjo em forma de fenda das lamelas na fração de alumínio entre 0,2 e 0,6, mas para uma maior fração de alumínio, a estrutura da hidrotalcita colapsa levando a um arranjo diferente de poros.

Figura 17- Distribuições do tamanho de poros (símbolos abertos) e volumes acumulado de poros (símbolos fechados), determinados por porosimetria de intrusão de mercúrio, para hidrotalcitas preparadas utilizando diferentes frações molares de alumínio.



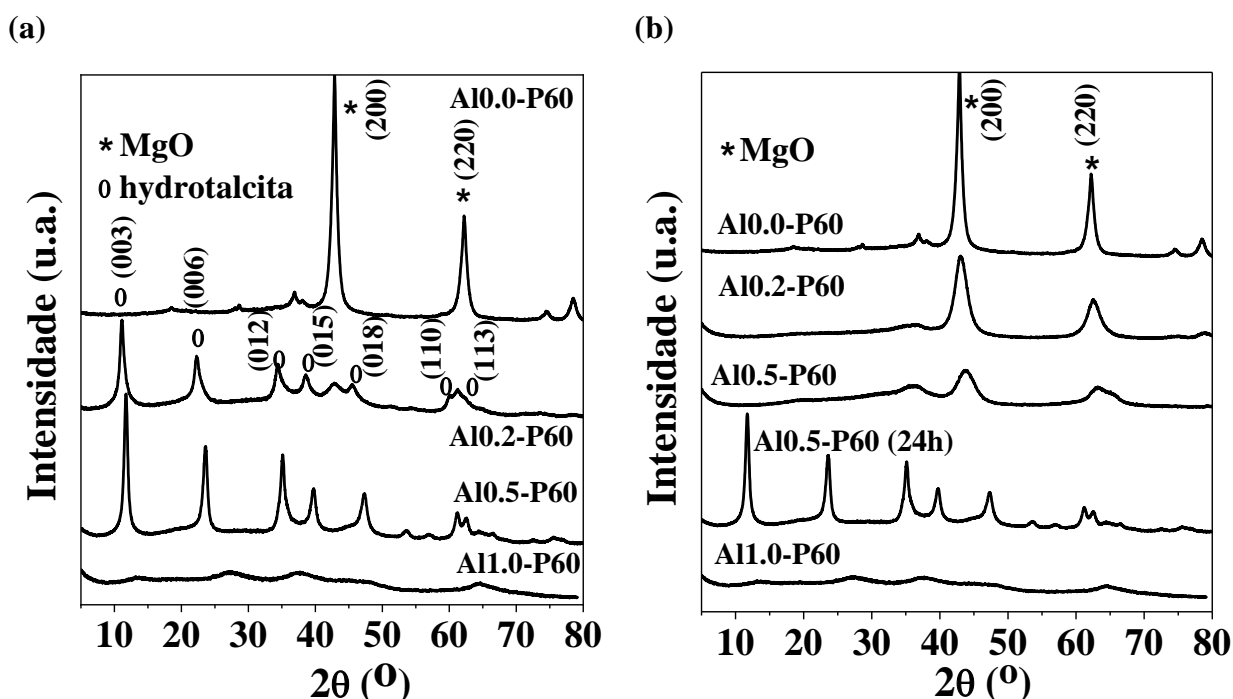
Fonte: Do autor.

Tabela 3- Área BET, volume de poros, porosidade e análises de superfície por XPS dos óxidos mistos Al-Mg.

Condições de síntese	Amostra	Área BET (m²/g)^a	Porosidade ε_P (%)	Volume de mesoporos (cm³/g)	Volume de macroporos (cm³/g)	Volume total (cm³/g)	XPS Al/(Al+Mg)
Sem emulsão	Al0.5-ref	166 (7)	75,3	0,1	0,3	0,4	0,41
	Al0.5-P0	260 (119)	82,5	0,9	0,8	1,7	0,37
	Al0.0-P60	92 (29)	86,8	0,8	2,0	2,8	...
Com emulsão	Al0.2-P60	235 (33)	86,1	0,8	1,3	2,1	...
	Al0.5-P60	260 (176)	83,0	1,1	1,2	2,3	0,46
	Al1.0-P60	468 (468)	76,2	1,6	0,5	2,1	...

a. Amostras calcinadas a 500 °C e medidas imediatamente; os valores entre parênteses referem-se às amostras da hidrotalcitas correspondentes.

Figura 18- Difratogramas de raios-X dos óxidos mistos de Al-Mg com diferentes frações de mol de alumínio: (a) amostras das hidrotalcitas reconstruídas expostas ao ambiente atmosférico; (b) amostras calcinadas a 500 °C e medidas imediatamente.

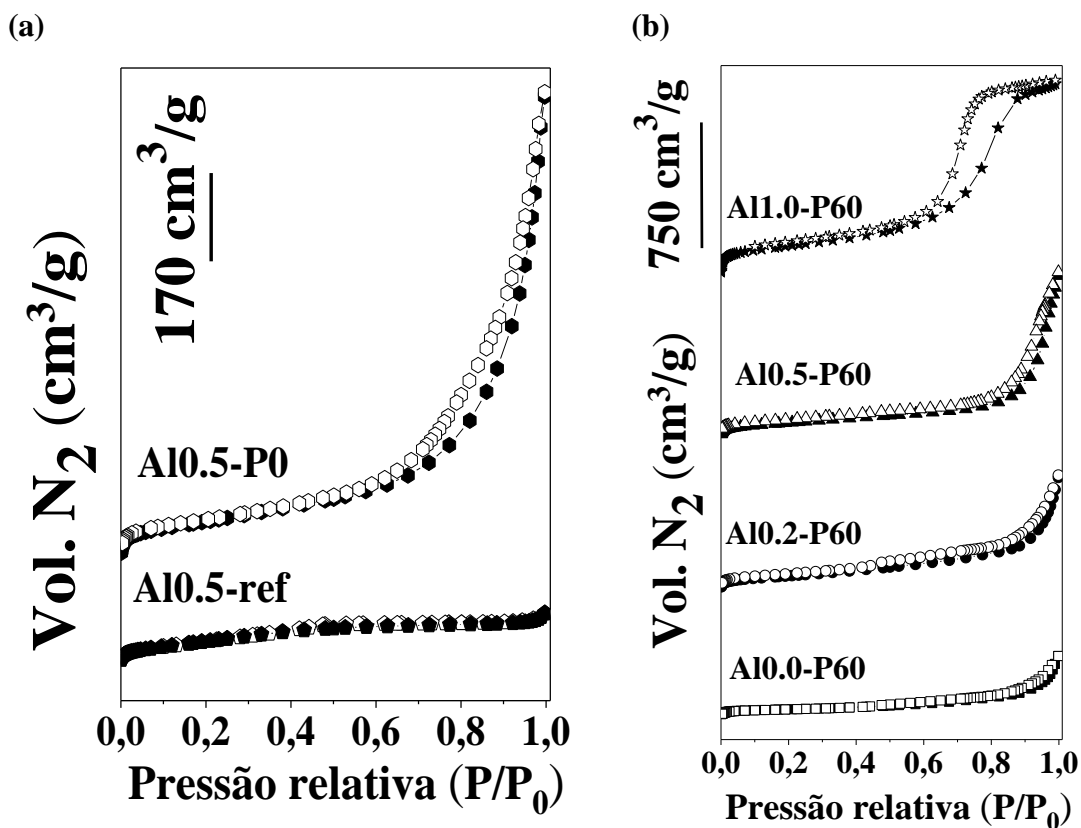


Fonte: Do autor.

Nos difratogramas de raios-X dos óxidos mistos mostrados na Figura 18b, demonstram que todas as amostras apresentaram uma estrutura cúbica derivada da fase MgO. A Figura 18a apresenta as hidrotalcitas precursoras antes do tratamento térmico. Além disso, as amostras que possuem apenas alumina pura (Al1.0-P60) apresentaram uma estrutura típica de γ -Al₂O₃.

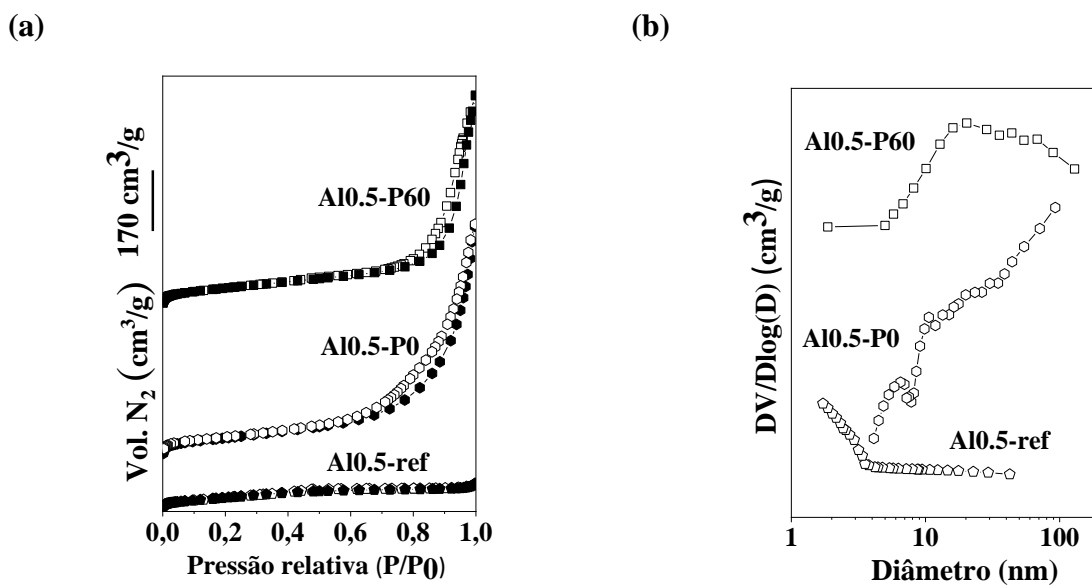
Nas medidas de fisissorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de tamanho de poro BJH, obtidas a partir da dessorção (Figura 19), podemos notar que a adição dos componentes direcionadores de poros, promove uma melhoria na área específica BET (Tabela 3) e a geração de histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção, em relação à presença de uma estrutura mesoporosa nos óxidos mistos. A distribuição de mesoporos foi ampla (Figura 20), devido às secções transversais de poros do tipo fenda. Os macroporos também estão presentes, o que é evidenciado pela falta de um platô na região P/P₀ perto de 1. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras Al0,5-ref e Al0,5-P60 (Figura 21), reforçam o efeito da síntese mediada por emulsão no aprimoramento textural do material.

Figura 19- a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de referência de óxidos mistos Al-Mg; (b) Óxidos mistos Al-Mg porosos com diferentes frações molares de alumínio



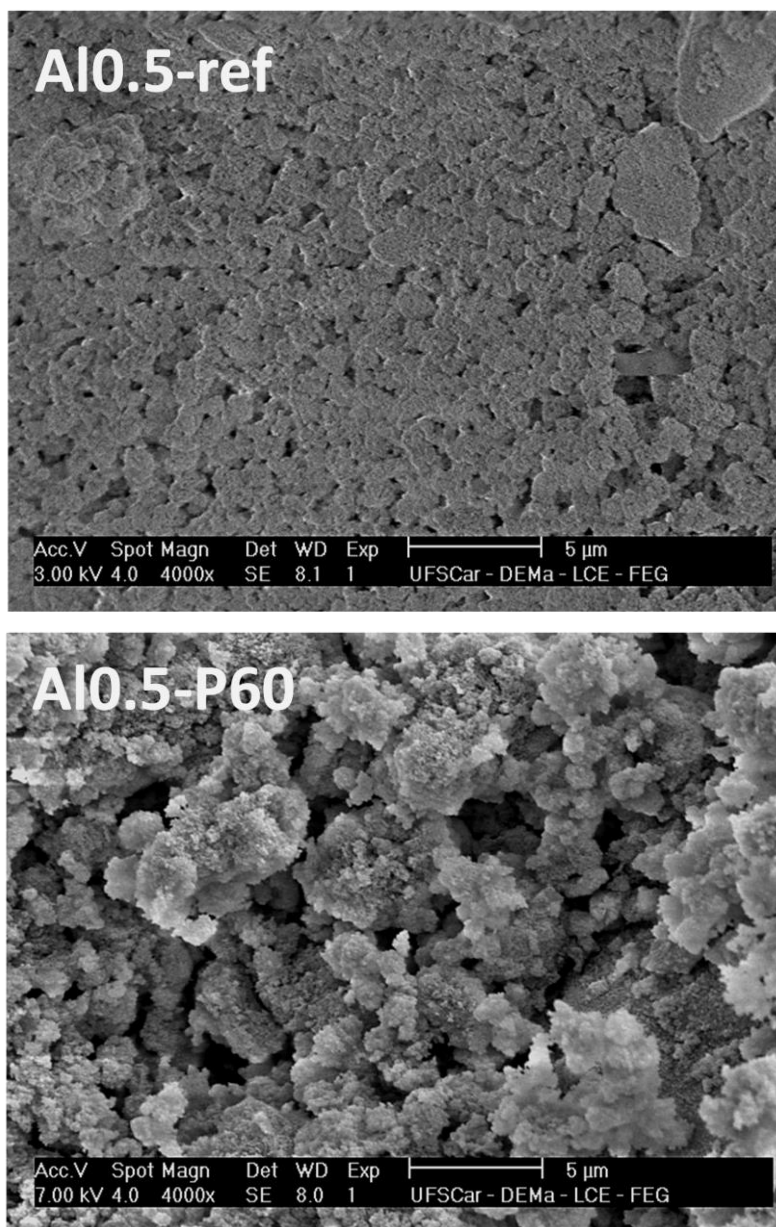
Fonte: Do autor

Figura 20- Isotermas de fisissorção de N₂ (a) e as distribuições de tamanho de poro correspondentes (b) das amostras Al0.5-ref, Al0.5-P0 e Al0.5-P60.



Fonte: Do autor

Figura 21- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras calcinadas Al_{0.5}-ref e Al_{0.5}-P60.



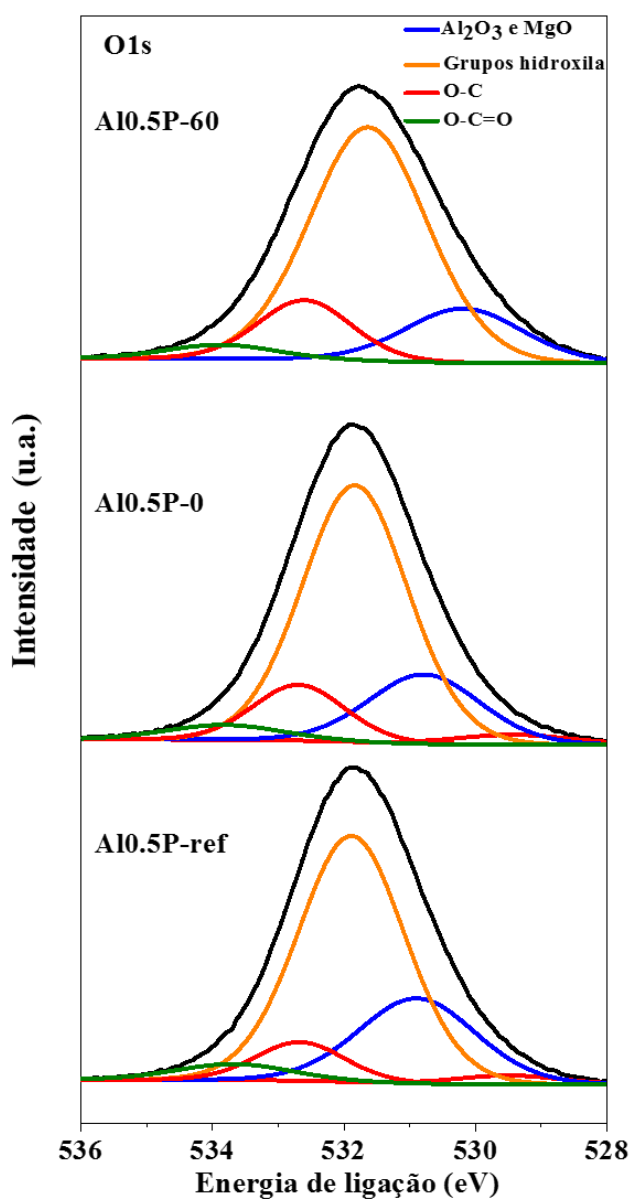
Fonte: Do autor.

4.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos óxidos mistos Al-Mg

Os espectros de XPS para a região do O1s dos óxidos mistos Al-Mg são mostrados na Tabela 4 e na Fig. 22. A Tabela 3 também demonstra as análises de superfície para Mg2p e Al2p. A deconvolução e o ajuste permitiram obter informações sobre a quantidade relativa de oxigênio ligado em três ambientes diferentes, na forma de óxido de alumínio ou óxido de magnésio ou grupos

hidroxilas [96].

Figura 22- Espectros referentes ao O1s de XPS dos óxidos mistos Al-Mg derivados das hidrotalcitas hierárquicas, preparadas na ausência ou na presença de 60% em massa de n-dodecano.



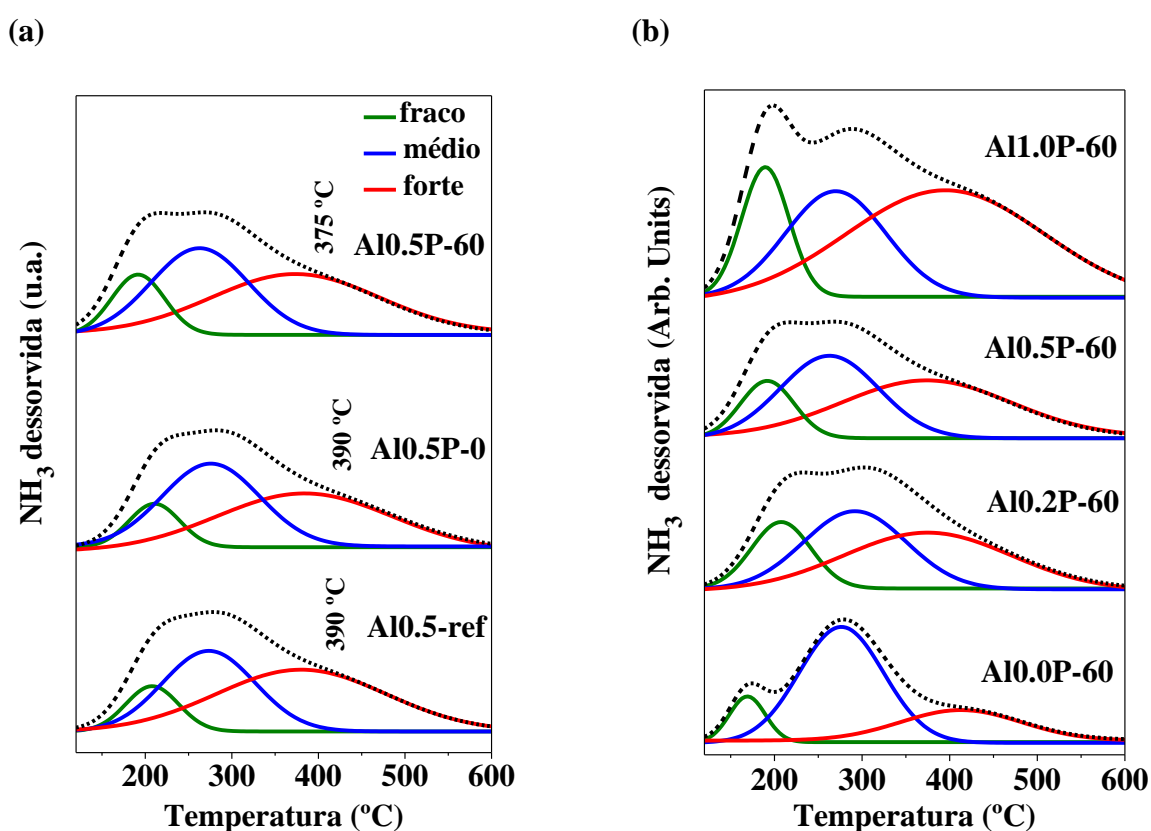
Fonte: Do autor.

Tabela 4- Distribuição dos espectros referentes ao O1s do XPS dos óxidos mistos de Al-Mg demonstrados na Figura 22.

Condição de síntese	Amostra	Grupos hidroxilas		O1s - Al ₂ O ₃ e MgO	
		Energia (eV)	%	Energia (eV)	%
Sem emulsão	Al0.5-ref	531,9	69,0	530,9	31,0
	Al0.5-P0	531,9	68,8	530,8	31,2
Com emulsão	Al0.5-P60	531,7	67,4	530,2	32,6

Os principais aspectos a serem mencionados são a posição relativa da energia de ligação (BE em eV) do ambiente de oxigênio nos grupos hidroxilas de magnésio e sua abundância relativa. A energia de ligação diminui de $531,9 \pm 0,1$ para $531,6 \pm 0,1$ eV a medida que o tensoativo e a emulsão são adicionados nas amostras Al0.5-ref, Al0.5-P0 e Al0.5P-60. Por outro lado, os sinais referentes ao O1s para Al₂O₃ e MgO, foram invariantes em 530,2 eV. Esse comportamento é explicado pela redução na densidade de grupos hidroxilas na superfície dos óxidos, que interagem com a emulsão durante a síntese [5, 96–99], bem como demonstrado pelas análises termogravimétricas (Figura 16).

Figura 23-a) perfis de DTP-NH₃ dos óxidos mistos de Al-Mg derivados das hidrotalcitas hierárquicas preparados na ausência ou na presença de 60% em massa de n-dodecano; (b) efeito da variação da fração de alumínio.

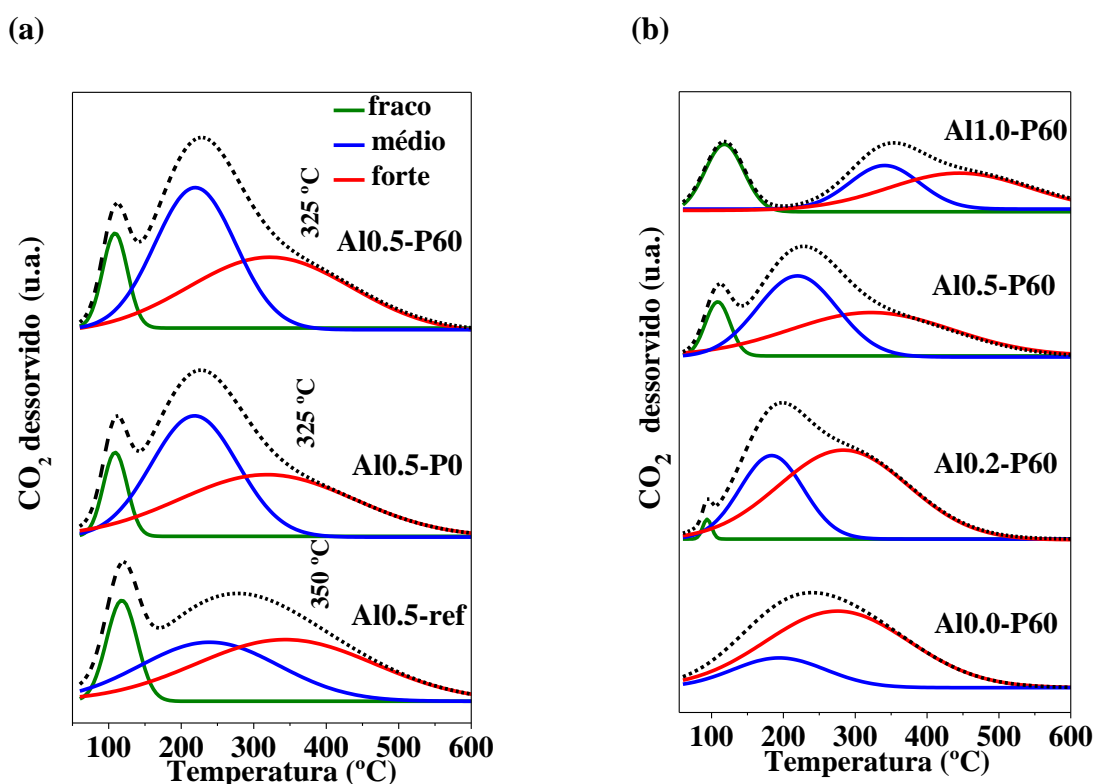


Fonte: Do autor.

Mais evidências relacionadas ao uso dos agentes direcionadores de poros, sobre as propriedades dos óxidos mistos de Al-Mg foram observadas pelas propriedades ácidas e básicas, determinadas a partir da dessorção programada por temperatura com NH₃ e CO₂ como moléculas de sonda, respectivamente. A deconvolução utilizando uma função gaussiana foi utilizada para quantificar os curvas de dessorção para os sítios fracos, médios e fortes (Tabela 5 e Tabela 6). Os amplos perfis de dessorção a temperatura programada de NH₃ (Figura 23) e CO₂ (Figura 24)

quimissorvidos sugerem que, diferentes sítios de ligação estavam disponíveis nas superfícies das amostras. Di Cosimo e colaboradores [13] descobriram que a superfície dos óxidos mistos de Al-Mg não era uniforme e continham sítios com força básica variável. A quantidade de NH_3 desorvido foi menor para MgO puro (Al0.0-P60), mas a força dos sítios ácidos aumentou consideravelmente com maiores proporções de alumínio, de acordo com os resultados relatados anteriormente. O uso dos agentes direcionadores de poros diminuiu a quantidade e a força dos sítios ácidos associados a grupos hidroxilas residuais, variando significativamente de 0,78 a 0,51 mmol/g para Al0.5-ref , Al0.5-P0 e Al0.5-P60 . Os grupos hidroxilas contribuíram para a forte acidez do material, enquanto os sítios ácidos fracos foram associados com cátions Mg^{2+} - O^{2-} - Al^{3+} na estrutura do óxido misto [13, 100–103].

Figura 24- a) perfis de DTP- CO_2 de óxidos mistos de Mg-Al derivados das hidrotalcitas hierárquicas preparadas na ausência ou na presença de 60% em massa de n-dodecano; (b) efeito da variação da fração de alumínio.



Fonte: Do autor

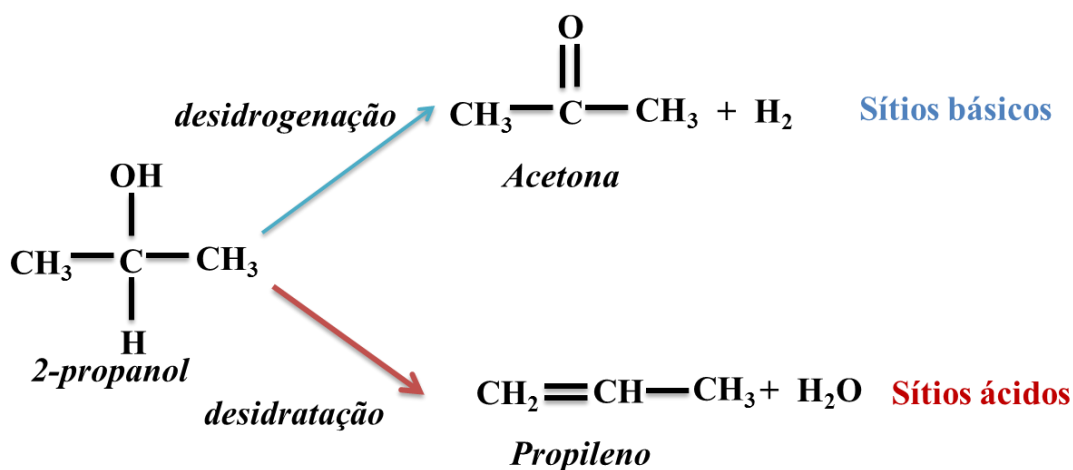
As características de acidez e basicidade dos óxidos mistos Al-Mg são antagônicas, uma vez que a quantidade e a força dos sítios ácidos aumentam continuamente com a fração de alumínio,

enquanto a basicidade diminui. A amostra Al0.5-P60, que tinha quantidades iguais de Al e Mg, apresentou quantidades e forças intermediárias dos dois tipos de sítios e, além disso, foi a amostra que apresentou maior porosidade. Para algumas reações catalíticas, especialmente aquelas que utilizam metais suportados [103–106], é necessário utilizar suportes com acessibilidade proporcionada pela estrutura de poros e com menor influência possível de sítios ácidos ou básicos, para evitar a formação de produtos em reações secundárias indesejadas. Portanto, a amostra Al0.5-P60 apresenta características substanciais a serem usadas como suporte de catalisador ou catalisador.

4.2.3 Desidrogenação e desidratação de 2-propanol sobre os óxidos mistos de Al-Mg

A conversão do 2-propanol nos óxidos mistos de Al-Mg forneceu dois produtos majoritários, dependendo da natureza dos sítios catalíticos (Figura 25). A acetona foi formada em sítios básicos na reação de desidrogenação endotérmica com $\Delta H_0 = 100,4$ kJ/mol [107]. O propileno foi formado em sítios ácidos na reação de desidratação exotérmica com $\Delta H_0 = -21,1$ kJ/mol [108]. Quantidades insignificantes de éter di-isopropílico são produzidas devido à desidratação de acoplamento.

Figura 25- Produtos esperados da desidratação e desidrogenação de 2-propanol em um catalisador com sítios ácidos e base.



Fonte: Do autor.

Tabela 5- Sítios ácidos e básicos obtidos a partir dos perfis de DTP de NH₃ e CO₂, respectivamente; Taxas de conversão de 2-propanol e taxas de formação de acetona e propileno a 270 °C (para conversão de 2-propanol abaixo de 10%) nos óxidos mistos de Al-Mg.

Condição de sínteses	Amostra	Total de sítios ácidos NH ₃ (mmol/g)	Total de sítios básicos CO ₂ (mmol/g)	Taxa de conversão de 2-propanol (mmol/h.m ²)	Taxa de formação de acetona (mmol/h.m ²)	Taxa de formação de propileno (mmol/h.m ²)
Sem emulsão	Al0.5-ref	0,78	0,45	0,24 ± 0,01	0,05 ± 0,03	0,19 ± 0,05
	Al0.5-P0	0,45	0,45	0,16 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Com emulsão	Al0.0-P60	0,40	0,47	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	Al0.2-P60	0,54	0,49	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	Al0.5-P60	0,51	0,43	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	Al1.0-P60	0,99	0,39	0,82 ± 0,20	0,01 ± 0,01	0,81 ± 0,06

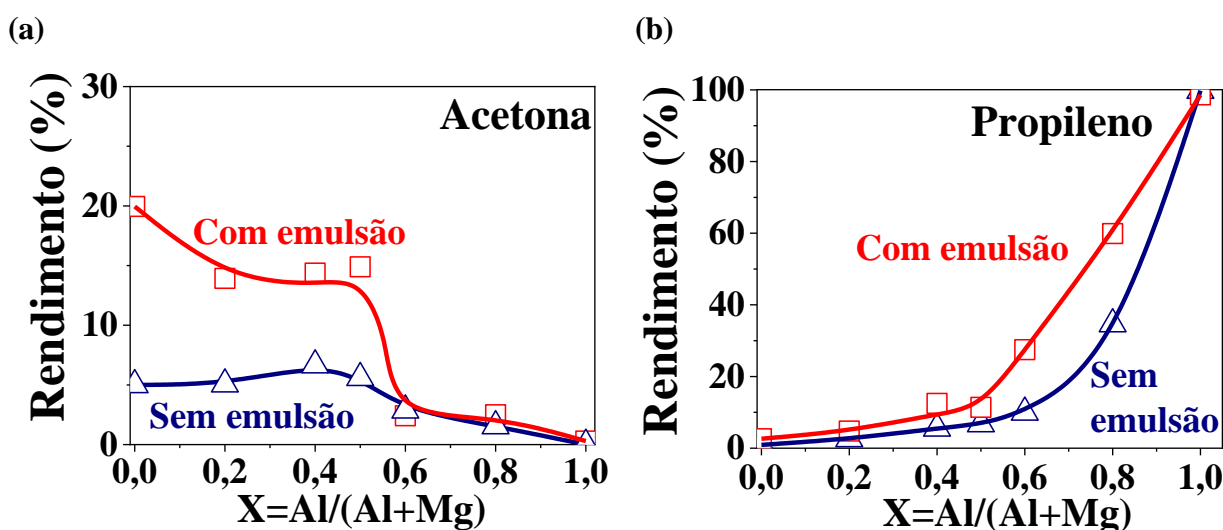
Tabela 6- Distribuição das forças dos sítios ácidos e básicos obtidos a partir dos perfis de DTP de NH₃ e CO₂, respectivamente.

Condição de síntese	Amostra	Distribuição dos sítios ácidos			NH ₃ total (mmol/g)	Distribuição dos sítios básicos			CO ₂ total (mmol/g)
		Fraco (%)	Médio (%)	Forte (%)		Fraco (%)	Médio (%)	Forte (%)	
Sem emulsão	Al0.5-ref	11,6	36,7	51,7	0,78	13,9	36,7	49,5	0,45
	Al0.5-P0	10,8	39,6	49,6	0,45	8,7	44,9	46,4	0,45
Com emulsão	Al0.0-P60	10,8	64,9	24,2	0,40	0	20,0	80,0	0,47
	Al0.2-P60	18,2	36,9	44,9	0,54	1,0	31,0	68,0	0,49
	Al0.5-P60	14,6	38,6	46,8	0,51	9,0	47,3	43,7	0,43
	Al1.0-P60	15,7	27,5	56,8	0,99	24,0	48,2	27,8	0,39

O desempenho dos catalisadores foi estudado em duas situações. A primeira foi a 270 °C sob condições controladas por superfície, para minimizar os efeitos de transferência de massa e difusão de calor, mantendo a conversão de 2-propanol abaixo de 10%. Os resultados catalíticos fornecidos na Tabela 5 correspondem às médias e desvios padrão de cinco injeções consecutivas dos produtos da saída do reator durante um período de 1 hora.

A taxa de conversão da reação se relaciona ao teor de alumínio no catalisador e pode ser dividida em duas regiões. Na região rica em Mg, houve formação preferencial de acetona, enquanto o propileno foi formado na região rica de Al. Em $Mg/Al = 0,5$, houve um balanço na formação de ambos os produtos e o catalisador Al_{0.5}-P60 foi, conseqüentemente, o menos ativo não só devido à fração em mol de Mg e Al, mas também, devido à interface específica de emulsão/precursores criadas durante o procedimento de síntese, que afetou as propriedades de acidez e basicidade do material. Esses resultados concordaram com os resultados publicados por Diez e colaboradores [13].

Figura 26- Rendimentos dos produtos resultantes da conversão de 2-propanol a 400 °C (sob condições controladas pela difusão de massa e calor) nos óxidos Al-Mg porosos e sem poros derivados das hidrotalcitas: a) acetona; b) propileno.

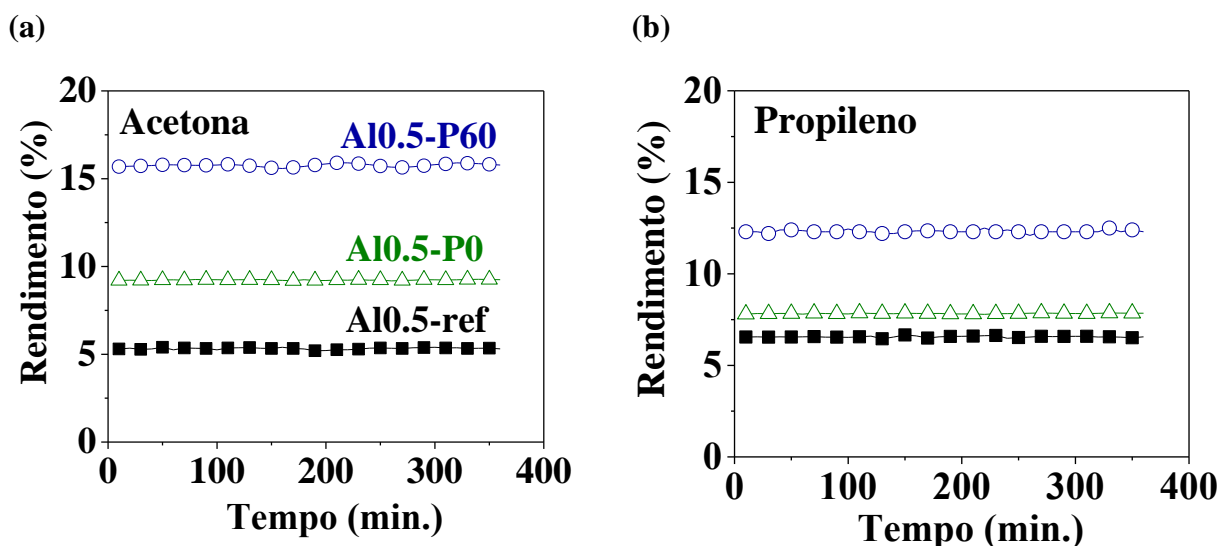


Fonte: Do autor.

Os óxidos mistos Al-Mg porosos também foram estudados a 400 °C, para obter altas conversões em condições próximas as empregadas em processos catalíticos (Figura 26). O aumento da conversão foi associado com rendimentos muito diferentes de acetona e propileno, com os catalisadores porosos mostrando desempenho superior. Embora ambos os produtos tenham sido submetidos ao mesmo regime de difusão em massa, a conversão de 2-propanol em acetona foi altamente favorável em relação ao propileno. Portanto, a difusão do calor pode ter um papel adicional

para a reação endotérmica (100,4 kJ / mol) na formação de acetona. Por outro lado, a formação de propileno procedeu de acordo com uma reação ligeiramente exotérmica (21,1 kJ / mol). A formação de acetona foi claramente favorecida na faixa de 0,2-0,5 de composição de alumínio que foi utilizada para formar as hidrotalcitas porosas hierárquicas. Estes resultados evidenciam claramente que a preparação de óxidos mistos Al-Mg porosos derivados das hidrotalcitas sintetizados pela utilização de um sistema de solvente emulsionado pode levar a um sólido com propriedades texturizadas melhoradas. Não foi observado desativação dos catalisadores durante este período ou mesmo durante um período mais longo de 6 h (Figura 27).

Figura 27- Rendimentos a produtos resultantes da conversão de 2-propanol a 400 °C (sob condições controladas pela difusão de massa e calor) nos catalisadores Al0.5-ref, Al0.5-P0 e Al0.5-P60 durante 6 horas de reação: a) acetona; b) propileno.



Fonte: Do autor.

4.3 Reações de desidrogenação de etanol catalisadas por cobre suportado em óxidos mistos de Al-Mg porosos.

4.3.1 Características texturais dos suportes porosos e especiação química dos sítios de cobre dispersos.

O efeito dos PSDAs nas propriedades texturais dos suportes e, conseqüentemente, dos catalisadores de cobre, foi realizado por meio de porosimetria de intrusão de mercúrio, fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (Figura 28 e Tabela 7). O óxido misto AlMgO-P sintetizada na presença de PSDAs apresentou, consideravelmente, maior volume de poro e área específica BET do que o suporte de referência (AlMgO), como uma consequência dos espaços vazios deixados após a remoção por calcinação do agente emulsionante (n-dodecano) [7,8].

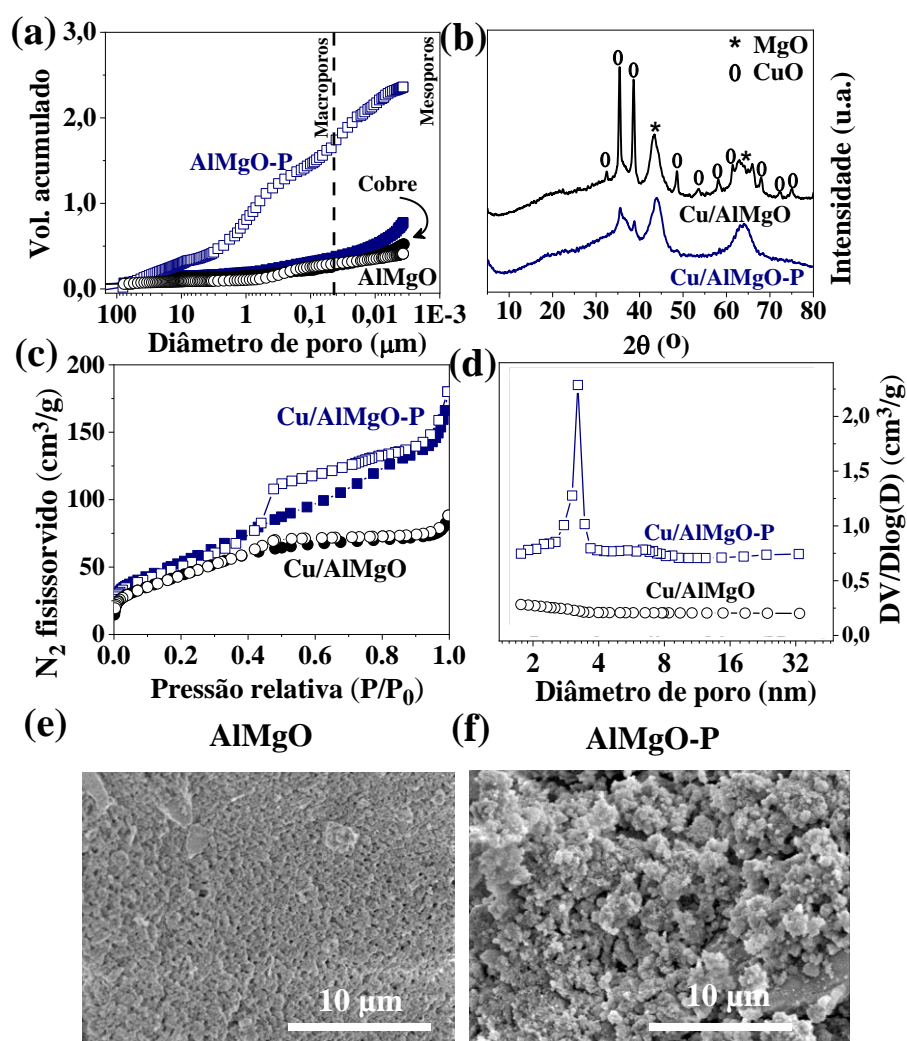
Embora a estrutura das hidrotalcitas não exista mais após a calcinação das amostras, a característica porosa é preservada e pode ser útil para a dispersão de sítios ativos de metal e para uma melhor acessibilidade de produtos químicos. Após a impregnação com nitrato de cobre e a calcinação, a amostra de Cu/AlMgO-P mostrou uma grande diminuição no volume de poros e na área específica. Isso pode estar relacionado ao bloqueio parcial dos poros, bem como ao colapso das paredes dos poros durante o processo de impregnação e secagem. A Tabela 7 apresenta os resultados de um experimento de secagem da amostra AlMgO-P que foi colocada em contato com a água e rotaevaporada, a fim de acompanhar o impacto da secagem da amostra. Os poros encolheram de 3,7 para 1,7 cm³/g apenas devido à ação capilar da evaporação da água. Considerando que para a amostra contendo cobre Cu/AlMgO-P o volume de poros foi muito menor, ou seja, 0,8 cm³/g, tanto o bloqueio de poros quanto as forças capilares foram, possivelmente, responsáveis pela diminuição da porosidade.

A Figura 28b demonstra os padrões de difração de raios X dos catalisadores de cobre. A amostra de referência exibiu principalmente picos de difração a 43,4° (200), 64,3° (220) e a 32,5° (110), 35,4° (002), 38,6° (111), 48,5° (202), 53,6° (021) correspondendo às estruturas de MgO e CuO, respectivamente. Por outro lado, o suporte poroso exibiu apenas picos de difração correspondentes ao MgO, como uma indicação de maior dispersão de óxidos de cobre. Possivelmente, devido aos efeitos de capilaridade e durante a secagem de amostras impregnadas, espécies de óxido de cobre ocuparam os poros vazios do suporte poroso, permitindo uma alta dispersão. De acordo com estudos anteriores realizados com cobre suportado em α -Al₂O₃ [109,110], a formação de monocamada e, conseqüentemente, a saturação da superfície ocorre a uma quantidade de metal entre 4 e 5% em massa por 100 m²/g do suporte. A área específica de Cu/AlMgO da amostra está logo abaixo deste limite (10% em massa de cobre para 160 m²/g) e partículas de óxido de cobre de superfície foram formadas após a saturação da superfície por uma monocamada de cobre. Muito provavelmente, a amostra de referência contém partículas de cobre heterogêneas, feitas de partículas bem dispersas e segregadas.

Tabela 7- Área específica BET, volume dos poros, acidez e basicidade e distribuição das forças dos sítios.

Amostra	Volume de poros (mL)			Área BET (m ² /g)	Distribuição dos sítios ácidos				Distribuição dos sítios básicos			
	Meso	Macro	Total		Fraco (%)	Médio (%)	Forte (%)	NH ₃ total (mmol/g)	Fraco (%)	Médio (%)	Forte (%)	CO ₂ total (mmol/g)
AlMgO	0,1	0,3	0,4	166	11,6	36,7	51,7	0,78	13,9	36,7	49,5	0,45
AlMgO-P	1,8	1,9	3,7	260	14,6	38,6	46,8	0,43	9,0	47,3	43,7	0,43
Cu/AlMgO	0,2	0,3	0,5	120	27,9	42,7	29,4	0,29	12,0	44,4	43,6	0,40
Cu/AlMgO-P	0,4	0,4	0,8	206	19,7	31,1	49,2	0,36	7,1	28,6	64,3	0,37
AlMgO-P com água	0,6	0,9	1,7

Figura 28- a) Porosimetria por intrusão de mercúrio (símbolos abertos e preenchidos representam os suportes e os catalisadores contendo cobre, respectivamente), (b) difração de raios X, (c) fisissorção de nitrogênio (símbolos abertos e preenchidos representam os ramos de dessorção e adsorção, respectivamente) e (d) distribuição do tamanho do poro de BJH dos ramos de dessorção para amostras de Cu/AlMgO e imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes (e) AlMgO e (f) AlMgO-P.



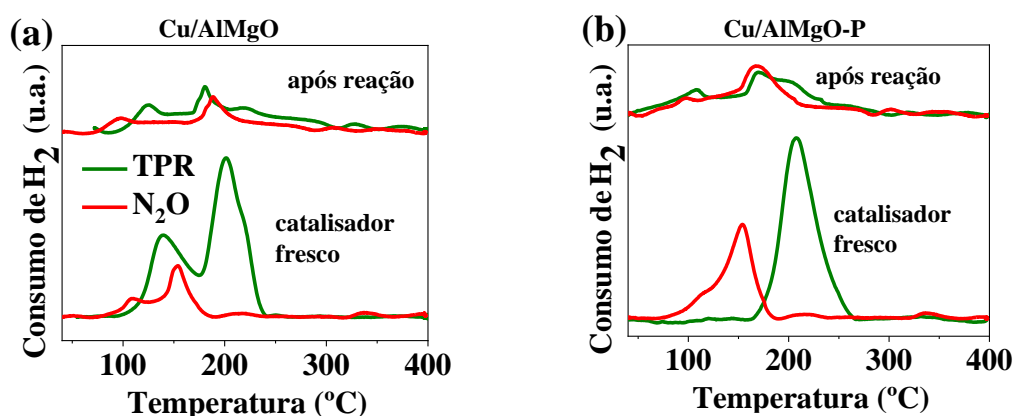
Fonte: Do autor.

Uma evidência adicional na melhora das propriedades texturais do suporte poroso foi proporcionada pela medida de fisissorção de N_2 (Figura 28c) e curvas de distribuição de tamanho de poro utilizando o método BJH (Figura 28d). A histerese entre as curvas de adsorção e dessorção do catalisador Cu/AlMgO-P é típica da existência de mesoporos. Os declives suaves das isothermas, juntamente com o comportamento não paralelo das curvas de adsorção e dessorção, indicaram um ciclo de histerese H3 distinto para poros com ampla distribuição, particularmente para o catalisador

Cu/AlMgO-P com tamanho médio de 3,3 nm de diâmetro. O método de preparação forneceu um catalisador com uma área específica maior que o catalisador de referência.

A dispersão de cobre metálico foi avaliada por quimissorção de óxido nitroso seguida de redução de temperatura programada com hidrogênio (Figura 29). Primeiramente, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de hidrogênio a 250 °C, para redução completa do cobre, seguido de exposição ao fluxo de óxido nitroso diluído, o que causou a oxidação das espécies de cobre na superfície formando uma camada de oxigênio ao redor das partículas metálicas. A estequiometria da redução de óxidos de cobre na superfície permitiu estimar a contribuição relativa das espécies de cobre na superfície. A Tabela 8 demonstra a dispersão, a área metálica e o tamanho médio das partículas de Cu. Como esperado, o catalisador Cu/AlMgO-P teve uma dispersão de cobre superior de 85% em comparação com os 50% da amostra de referência, confirmando assim o efeito positivo da síntese mediada por emulsão na produção de um suporte poroso para dispersão de metais. A dispersão segue o mesmo padrão que a área metálica de Cu, entretanto, o tamanho de partícula, para a alta dispersão de Cu em AlMgO-P, proporciona um tamanho de partícula menor (1,2 nm). Vale a pena notar que, em comparação com dados da literatura obtidos sobre materiais mesoporosos a base de cobre, o catalisador Cu/AlMgO-P demonstra uma melhor dispersão. Por exemplo, a uma quantidade semelhante 10% de Cu em massa suportado em material SBA-15 mesoporoso apresentou apenas 37% de dispersão de cobre [111].

Figura 29- Determinação da dispersão de cobre: perfis de RTP de catalisadores de (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P como amostra antes (catalisador fresco) e após reação de desidrogenação de etanol realizada a 300 °C e WHSV de 31,1 h⁻¹ (resultados são, também, apresentados na Tabela 8).



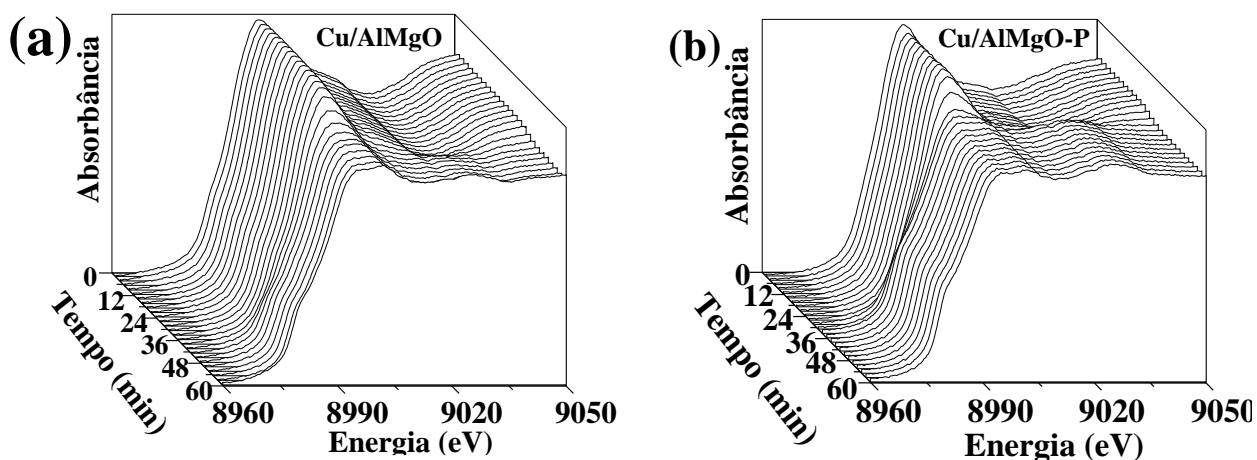
Fonte: Do autor.

Tabela 8- Dispersão de cobre, área metálica e tamanho de partícula para cobre impregnado em AlMgO, antes (A) e depois (D) da reação de desidrogenação de etanol realizada a 300 °C e com WHSV de 31,1 h⁻¹.

	Amostra	Dispersão de Cu (%)	Área metálica (m ² /g)	Tamanho de partícula (nm)
A	Cu/AlMgO	50	29	2,1
	Cu/AlMgO-P	85	55	1,2
D	Cu/AlMgO	42	27	2,5
	Cu/AlMgO-P	50	34	2,1

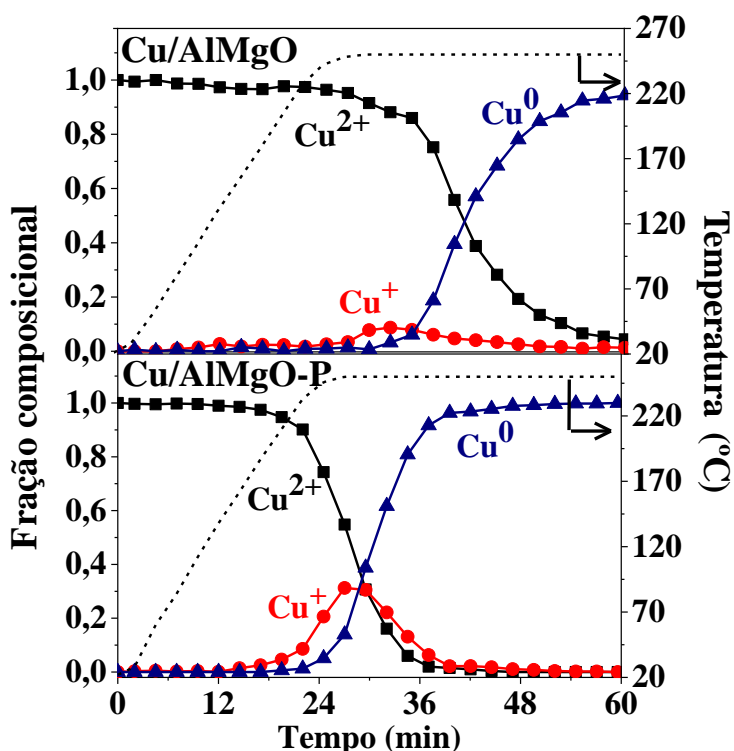
As informações adicionais sobre a distribuição de espécies de cobre nos suportes foram fornecidas pelos espectros XANES (Figura 30) durante a redução de cobre com aquecimento de 25 a 400 °C sob atmosfera de H₂/He. Para o catalisador de referência, a redução de CuO começou aproximadamente 25 minutos após o aquecimento (platô de 220 °C na Figura 31), promovendo apenas uma pequena alteração nos espectros da Figura 30, relacionada à transformação direta de Cu²⁺ → Cu⁰, sem a identificação clara de um ombro na margem ascendente em torno de 9002 eV, a qual é uma impressão digital da presença de Cu⁺ durante o processo de redução [76,105, 112-113]. Por outro lado, as amostras porosas submetidas ao tratamento de redução exibiram um ombro perceptível na margem ascendente do espectro nessa região. O LCF dos espectros XANES na Figura 31 mostra que, de fato, o cobre no catalisador Cu/AlMgO reduz de Cu²⁺ para Cu⁰ com a formação menor do intermediário Cu⁺. Para o catalisador Cu/AlMgO-P, embora a redução de Cu²⁺ para Cu⁺ tenha começado antes, em aproximadamente 20 minutos em atmosfera de H₂, o Cu⁺ atingiu uma quantidade próxima a 25%, o que pode estar associado à redução cineticamente controlada de Cu⁺ a Cu⁰, e, possivelmente, devido à dispersão de monocamadas de espécies de cobre no suporte AlMgO-P. Como as reações de desidrogenação do etanol são sensíveis as espécies de cobre na superfície, a indução da dispersão do cobre pode influenciar na atividade e seletividade de conversão do etanol. De fato, o intermediário Cu⁺ foi previamente considerado a espécie mais ativa para promover a ativação do etanol [76].

Figura 30- Espectros XANES da borda K do Cu registrados durante a redução de catalisadores (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P.



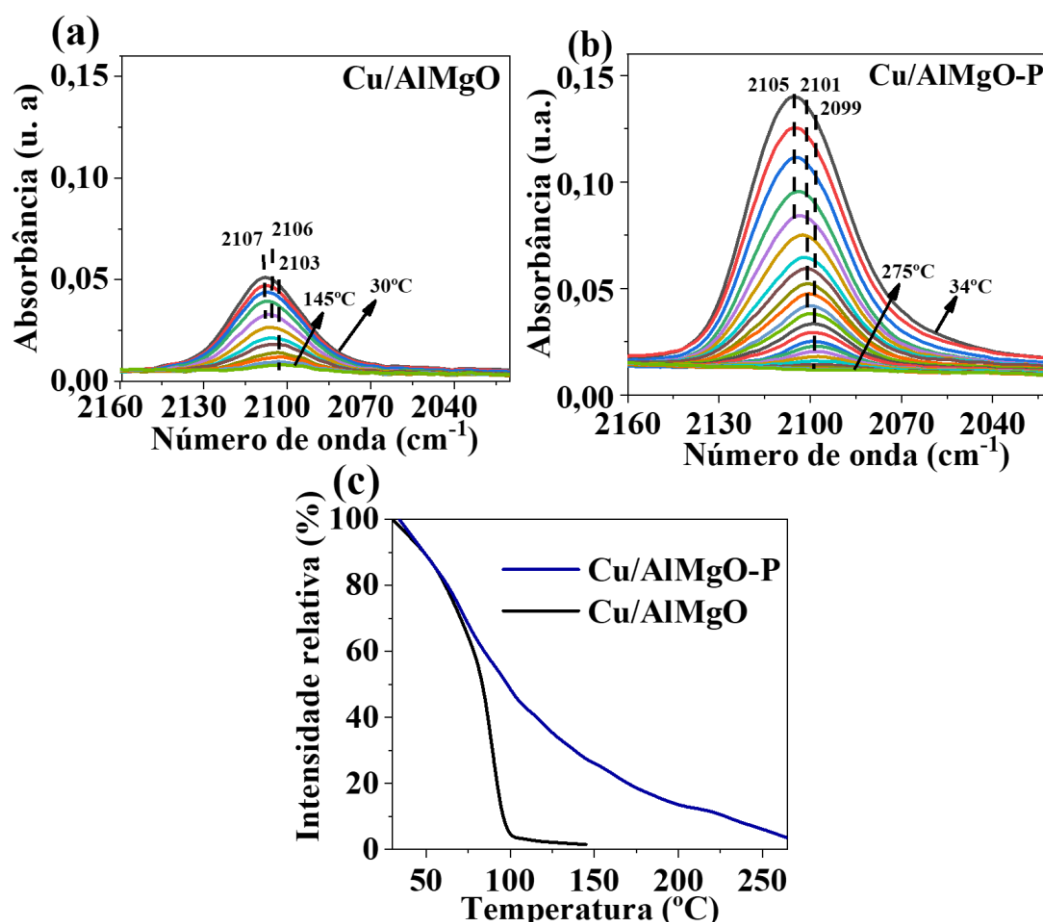
Fonte: Do autor.

Figura 31- Espécies de cobre ao longo da redução com H₂ até 250 °C para os catalisadores Cu/AlMgO e Cu/AlMgO P, obtidos a partir das medidas XANES na borda K do Cu (os espectros estão na Figura 30).



Fonte: Do autor.

Figura 32- Espectros de FTIR com adsorção de CO em catalisadores reduzidos (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P na região de 2160-2020 cm^{-1} ; (c) intensidade relativa vs. temperatura de dessorção de CO.



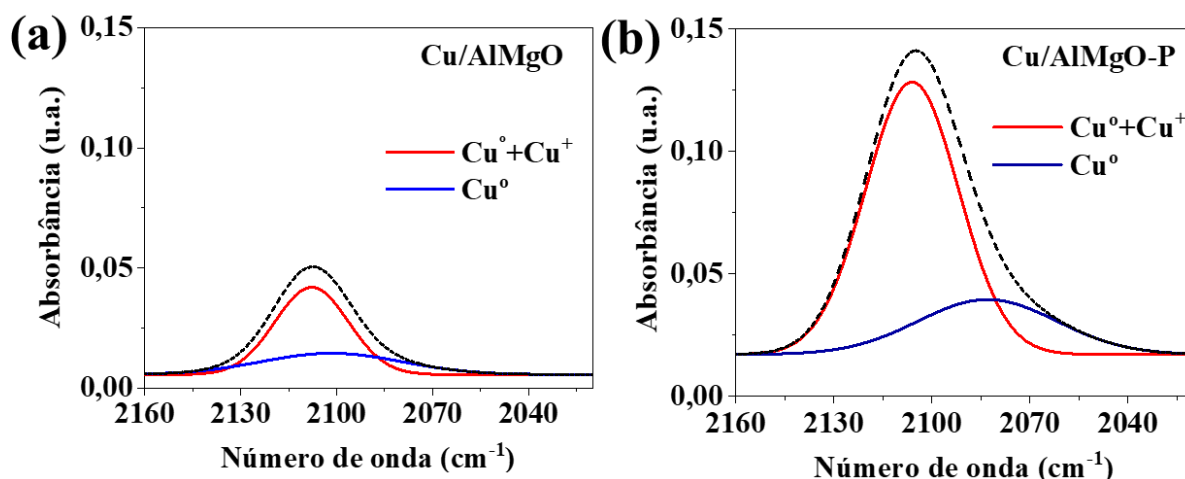
Fonte: Do autor.

Os espectros de FTIR com CO adsorvido em catalisadores de cobre reduzidos na região de alta frequência (HF) de 2160-2020 cm^{-1} e na região de baixa frequência (LF) de 1850-1150 cm^{-1} são mostrados na Figura 32 e Figura 33, respectivamente. Foi relatado [107] que, a adsorção de CO em superfícies de cobre mostra bandas de IR na região espectral de HF associada a espécies de CO lineares ou em ponte interagindo com espécies de cobre, tais como CuO, Cu₂O ou Cu⁰. Entretanto, com base nos resultados de XANES, espécies de CuO são altamente improváveis, e as três bandas sobrepostas com máximo de 2107, 2106 e 2103 cm^{-1} do catalisador de Cu/AlMgO, provavelmente, estão relacionadas à quimissorção de CO sobre Cu⁺ e/ou Cu⁰ (Figura 33). De acordo com Hadjiivanc, as carbonilas lineares Cu⁰-CO podem ser adsorvidas na mesma frequência, como Cu⁺-CO, quando o cobre é altamente disperso na superfície. Estas espécies de cobre distinguem-se melhor pela estabilidade térmica, uma vez que as carbonilas superficiais Cu⁰-CO são mais fáceis de serem destruídas pelo aumento da temperatura, enquanto os cátions Cu⁺ produzem carbonilas superficiais mais estáveis, como resultado da ligação σ mais forte [114,115]. A Figura 32 demonstra a

intensidade relativa máxima de bandas nos espectros das Figuras 32a e 32b. As espécies de carbonila adsorvidas no catalisador Cu/AlMgO estão totalmente ausentes a 150 °C, enquanto que para o catalisador Cu/AlMgO-P a dessorção completa de CO ocorreu a 255 °C, o que pode estar relacionado a maior quantidade de Cu⁺ superficial.

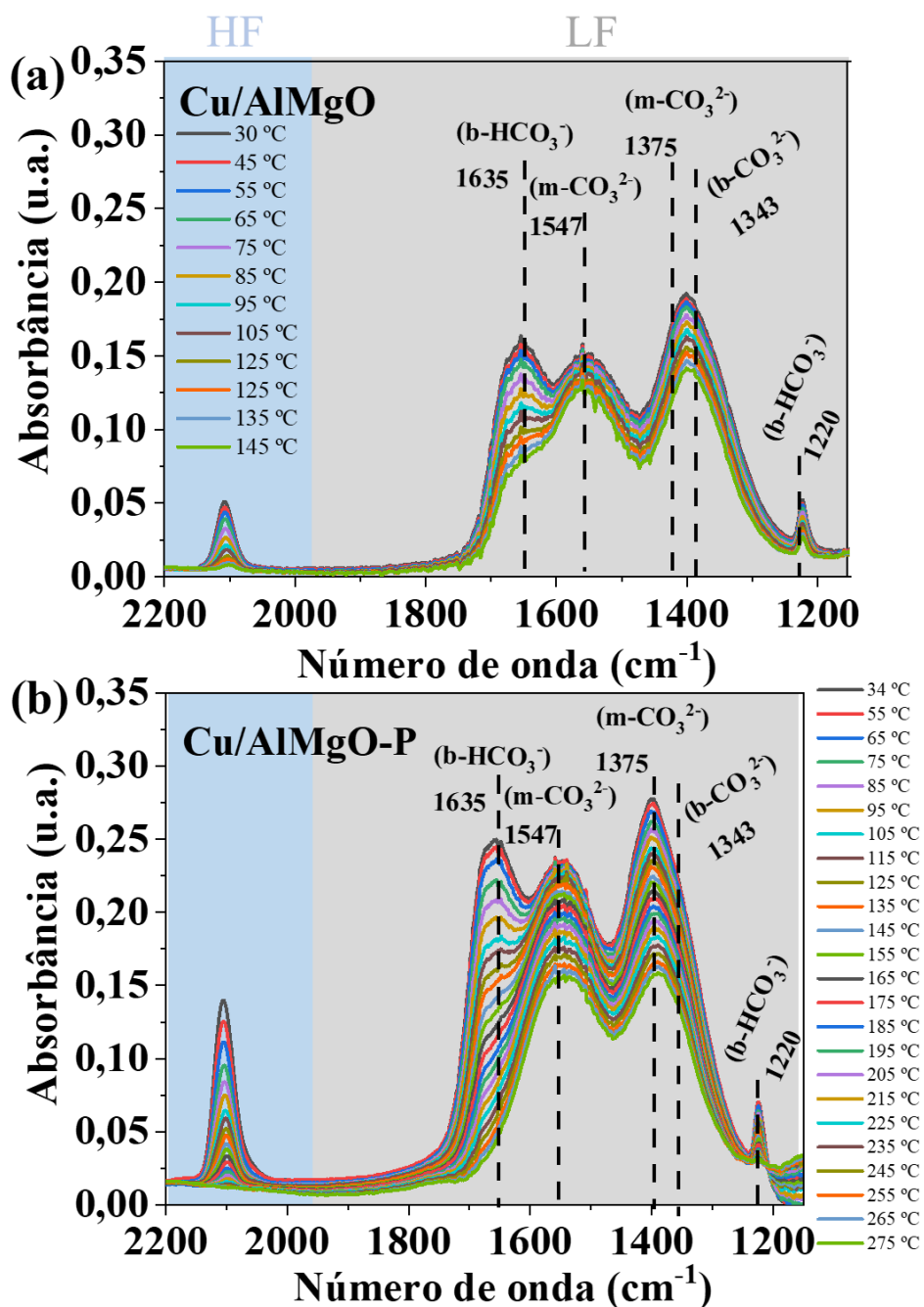
A região LF na Figura 34 apresentou bandas em 1635, 1547, 1375, 1343 e 1220 cm⁻¹, referentes as espécies de carbonatos que interagem com sítios superficiais básicos como grupos OH⁻ e centros de O²⁻ ou mesmo pares ácido-base (devido a Mg²⁺-O²⁻-Al³⁺), que são muito semelhantes para ambas as amostras, como esperado pelo DTP-CO₂, que apresentou pequenas diferenças para as amostras Cu/AlMgO e Cu/AlMgO-P (Tabela 7 e Figura 35). As bandas localizadas em 1635 e 1220 cm⁻¹ são atribuídas aos carbonatos bidentados em ponte (b-HCO³⁻), enquanto as bandas 1547 e 1375 cm⁻¹ e 1343 cm⁻¹ são atribuídas a carbonato monodentado (m-CO₃²⁻) e bidentado (b-CO₃²⁻), respectivamente [13]. Tipicamente, a formação de carbonato monodentado requer ânions de baixa coordenação de oxigênio (sítios básicos fortes), fornecidos pelo MgO. Formas de carbonato bidentado em pares ácido-base, como Mg²⁺-O²⁻-Al³⁺ devem-se aos sítios básicos de força intermediária e fraca [13].

Figura 33- FTIR dos espectros de adsorção de CO deconvoluídos em regiões de baixa frequência (LF) em amostras reduzidas de (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P.



Fonte: Do autor.

Figura 34- Espectros de FTIR da adsorção de CO nas regiões de alta (HF) e baixa frequência (LF) (2200-1150 cm^{-1}) em amostras reduzidas de (a) Cu/AlMgO e (b) Cu/AlMgO-P.

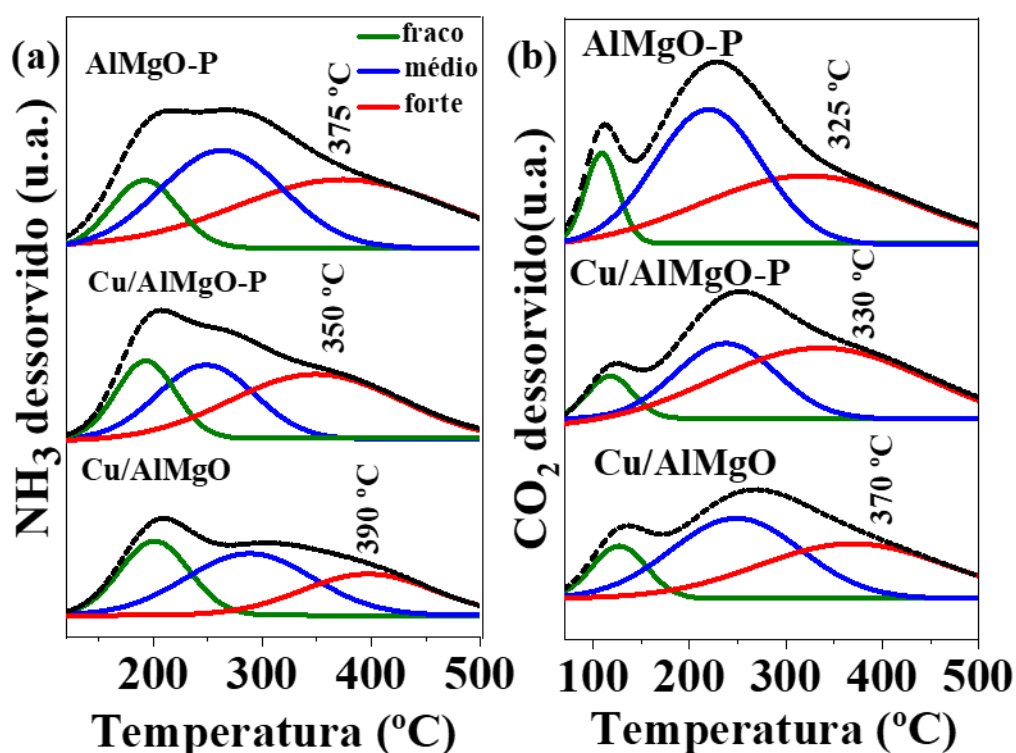


Fonte: Do autor.

As propriedades ácidas e básicas dos catalisadores de cobre foram determinadas a partir da dessorção de temperatura programada (DTP) com NH_3 e CO_2 , respectivamente. A Figura 35 mostra os perfis de DTP da dessorção de NH_3 e CO_2 e a integração dos picos é demonstrada na Tabela 7. A deconvolução por meio de uma função Gaussiana foi usada para discriminar os picos de dessorção para os sítios fracos, médios e fortes (Figura 35), que reflectem os diferentes sítios ácido-base de

ligação disponíveis na superfície. O suporte poroso (AlMgO-P) apresentou menor acidez do que a referência (AlMgO), conforme relatado no estudo anterior [8]. A explicação foi baseada na redução dos grupos hidroxila na superfície da amostra de AlMgO-P, devido à interação com a emulsão não polar durante a síntese que levou a um suporte com uma acidez e basicidade, consideravelmente, baixa. Em comparação com outros suportes encontrados na literatura (veja a coleta de dados na Tabela 1S no Apêndice), os óxidos derivados de hidrotalcitas estão entre aqueles com a menor relação de acidez/basicidade. Ao suportar o cobre, o catalisador teve uma diminuição pronunciada na acidez e uma diminuição mais branda na basicidade devido ao recobrimento da superfície, o que é bastante benéfico para evitar a formação de produtos indesejados, especialmente eteno e éter dietílico que podem ser formados nesses sítios.

Figura 35- a) perfis de DTP-NH₃ e (b) DTP-CO₂ dos suportes e catalisadores de Cu/AlMgO.



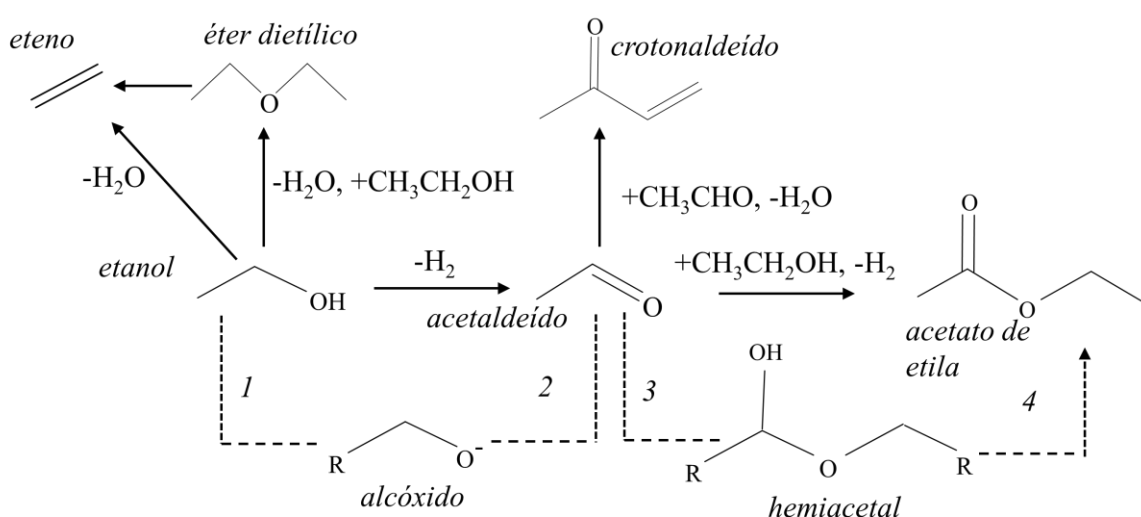
Fonte: Do autor.

4.3.3. Desidrogenação do etanol.

Os catalisadores impregnados com cobre foram investigados na desidrogenação do etanol (Figura 36) a 300 °C sob uma velocidade espacial de 31,1 h⁻¹ (Figura 37) e 4,7 h⁻¹ (Figura 38), e em um período de 6 h para avaliar a atividade e a estabilidade dos catalisadores. Os ensaios catalíticos foram também realizados usando os catalisadores isentos de Cu (Figura 1S do Apêndice) e a conversão de etanol foi insignificante, abaixo de 1%. Os catalisadores de cobre, por outro lado, apresentaram alta atividade na conversão seletiva de etanol em acetaldeído (Figura 37), atingindo

valores de 28 e 61% para as amostras de Cu/AlMgO e Cu/AlMgO-P, respectivamente. O acetato de etila, eteno, éter dietílico, n-butanal, crotonaldeído, metil etil cetona, acetona e butanol foram produtos minoritários, com valor menor que 2%. O catalisador poroso foi 3 vezes mais ativo, devido a maior dispersão de cobre e criação de um ambiente singular que levou a formação de espécies de Cu^+ na superfície do catalisador. De fato, a presença de cobre Cu^+ parcialmente e Cu^0 é vantajosa para o desempenho catalítico, já que os *TOFs* (do inglês “turnover frequency”) iniciais, considerando a superfície de cobre (Tabela 8), foram de 122 e 166 h^{-1} para a referência e para o catalisador poroso, respectivamente.

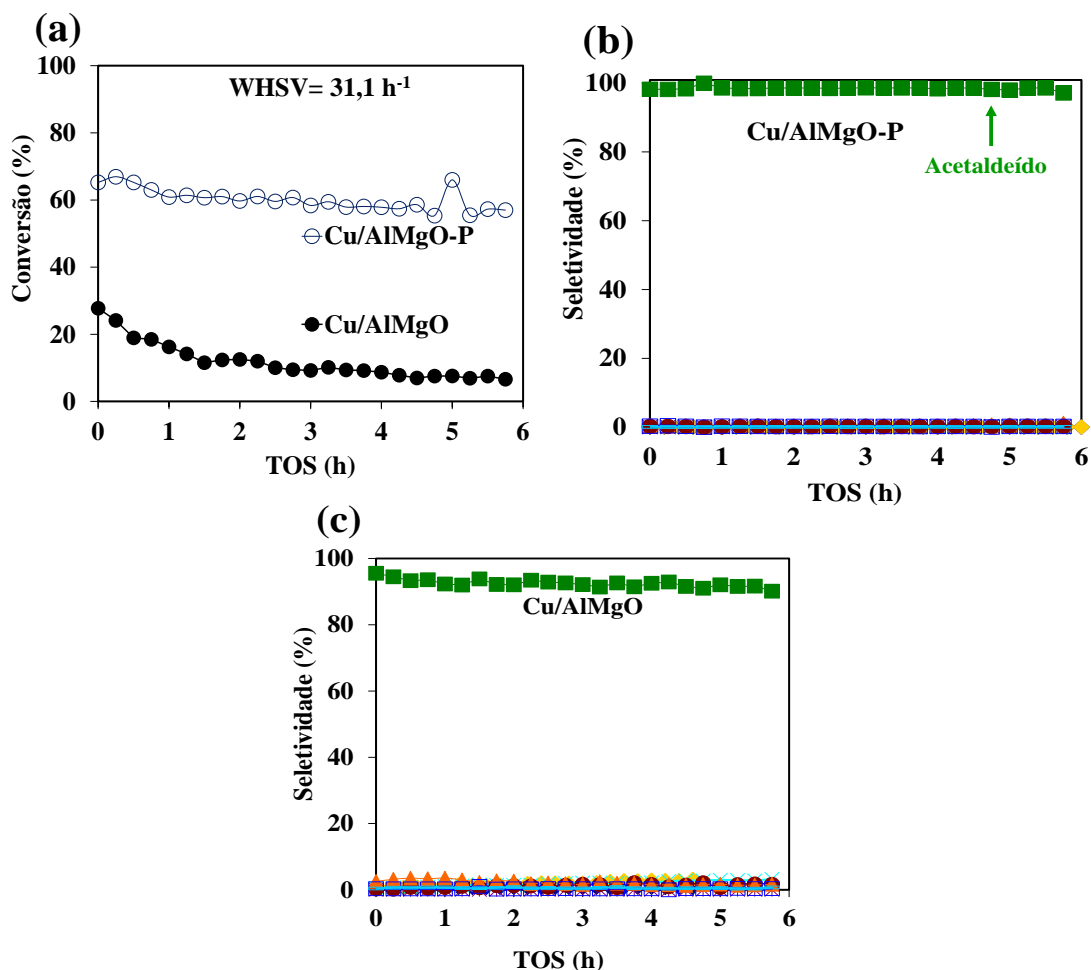
Figura 36- Reações de desidrogenação do etanol para acetaldeído e acetato de etila como produtos principais. O caminho tracejado corresponde ao mecanismo de Tischenko que pode ocorrer na interface de suporte/cobre.



Fonte: Do autor.

Os catalisadores não foram estáveis durante um *TOS* (“time-on-stream”, do inglês) de 6 horas. A notável desativação da amostra de referência Cu/AlMgO foi relacionada a menor dispersão de cobre e a sinterização de partículas de cobre que eram suportadas em uma amostra não porosa. O catalisador poroso, em contraste, desativou menos, devido às partículas de cobre bem dispersas em um sistema macro/mesoporoso do suporte. Ambos os catalisadores sofreram desativação (21,1% para Cu/AlMgO contra 8,2% para Cu/AlMgO-P) como consequência da sinterização, como revelado por experimentos de quimissorção mostrados na Tabela 8, entretanto, seu efeito foi mais pronunciado no catalisador de referência.

Figura 37- a) Conversão de etanol a 300 °C e WHSV de 31,1 h⁻¹ e (b) seletividade sobre os catalisadores Cu/AlMgO-P e (c) Cu/AlMgO. As seletividades de acetato de etila, eteno, éter dietílico, butanal, crotonaldeído, metil-etil-cetona, acetona e butanol foram inferiores a 2%.

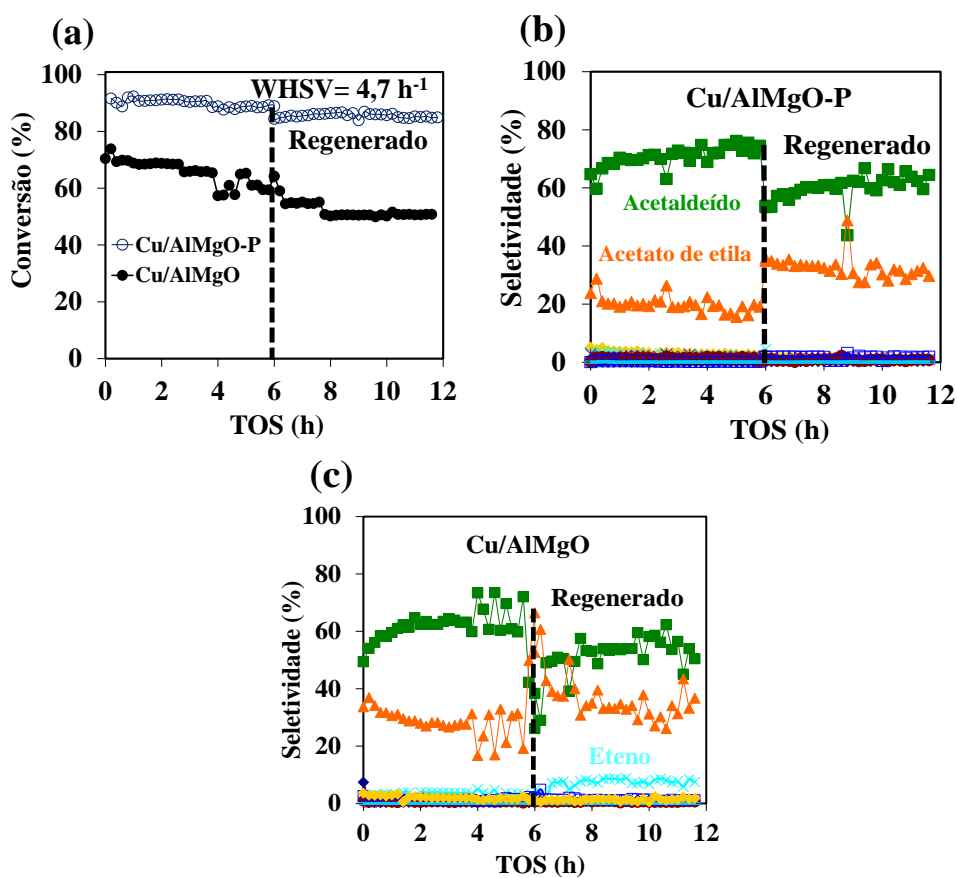


Fonte: Do autor.

A conversão de etanol foi também examinada a um valor de WHSV (do inglês “Weight Hourly Space Velocity”) de 4,7 h⁻¹ (Fig. 38), diminuindo a velocidade espacial, conseqüentemente, aumenta-se o tempo de contato em 6,6 vezes. A conversão e seletividade de etanol para todos os produtos foram, notavelmente, melhoradas. A conversão aumentou em um fator de 3,5 e 1,4, para os catalisadores de referência e poroso, respectivamente. O acetato de etila foi majoritariamente produzido no catalisador de referência (35 contra 20% no catalisador poroso). Já foi revelado que a reação de acoplamento de etanol e acetaldeído é favorecida em catalisadores com partículas de cobre maiores [116]. As diferenças na seletividade ao acetato de etila podem depender da interface suporte/cobre, que difere em partículas de cobre de diferentes tamanhos. O resultado pode ser explicado com base no mecanismo de Tischenko [77,116-119], que consiste em quatro etapas principais descritas na Figura 36 e que envolvem a participação da interface suporte/cobre. Em primeiro lugar, ocorre a formação de um alcóxido (CH₃CH₂O⁻) adsorvido em sítios básicos de

AlMgO (etapa 1) que reage com o aldeído formado na fase de cobre (etapa 2). Nesta etapa, a presença de Cu^+ em combinação com Cu^0 ajuda a promover a formação de acetaldeído (que é mais evidente no catalisador poroso). Então, o alcóxido reage com o aldeído para formar um hemiacetal (etapa 3). Finalmente, os hemiacetal desidrogena na fase de cobre (etapa 4). De acordo com os resultados de Scotti, que estudou os catalisadores de Cu/ZrO_2 [119], podemos prever aqui que as etapas 1 e 4 são promovidas pela interface AlMgO/Cu. Parece que a interface desempenha um papel importante no desempenho global do catalisador, pois a capacidade superior do catalisador poroso para desidrogenar etanol não permitiu obter maior seletividade para o acetato de etila. Por fim, o efeito cooperativo de sítios ácidos e básicos de dos óxidos de Al-Mg foi importante para dar alta seletividade ao acetato de etila, como relatado em outros trabalhos [77,119].

Figura 38- a) Conversão de etanol a 300 °C e WHSV de 4,7 h⁻¹ e (b) seletividade sobre catalisadores de Cu/AlMgO-P e (c) Cu/AlMgO, antes e após regeneração por calcinação a 500 °C e redução a 250 °C . O éter dietílico, butanal, crotonaldeído, metil-etil-cetona, acetona e butanol foram inferiores a 2%.



Fonte: Do autor.

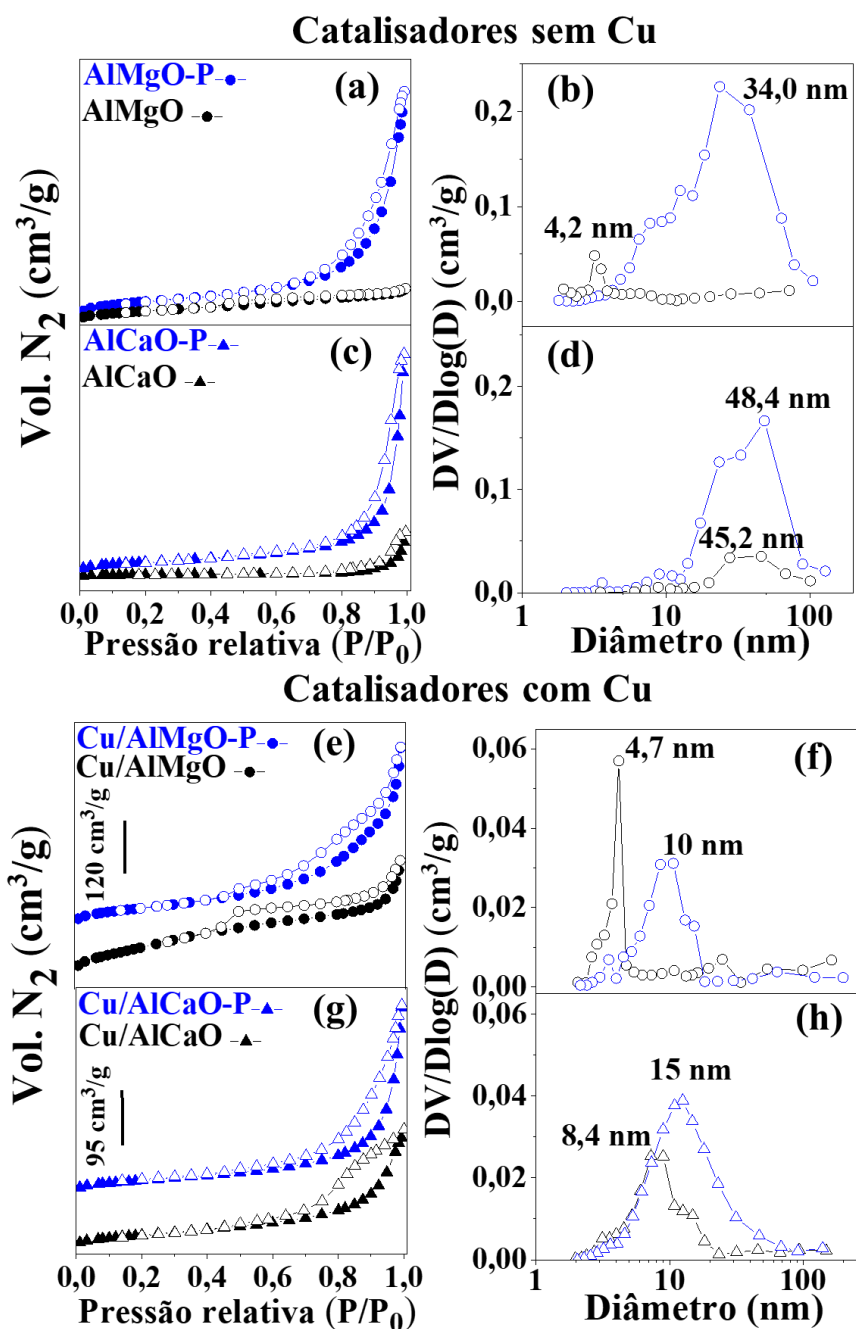
Para confirmar que a desativação do catalisador foi devido à sinterização do cobre e não a deposição de coque, após a desidrogenação do etanol por 6 h, os catalisadores foram calcinados a 500 °C, seguido de redução a 250 °C em H₂. A atividade catalítica não foi totalmente restabelecida e observou-se o aumento de tamanho das partículas de cobre (Figura 38 e Tabela 8). O aumento do tamanho de partícula entre 2-2,5 nm parece favorecer o aumento da seletividade do acetato de etila para ~40% e diminuir o acetaldeído para ~55%. O processo de sinterização é evidente na amostra de Cu/AlMgO (Figura 38 c): após o tratamento térmico a 500 °C e sinterização do cobre, a superfície do suporte se expõe levando a desidratação do etanol para eteno (seletividade aproximadamente 5%).

4.4 Cobre suportado em óxido mistos porosos de AlMgO e AlCaO aplicados no desempenho catalítico na reação de acoplamento de etanol

4.4.1. Características estruturais dos catalisadores.

As propriedades texturais dos mesoporos foram determinadas por medidas de fisissorção de nitrogênio. As curvas de distribuição de tamanho de poros foram obtidas pelo método BJH a partir da dessorção das isotermas (Figura 39). O método de emulsão mostrou-se eficaz para a criação de materiais mais porosos (ver Tabela 9), quando comparado com as amostras de referência (AlMgO e AlCaO). A histerese do tipo H3 entre as curvas de adsorção e dessorção, que também estão presentes nas amostras calcinadas a 700 °C, indica a existência de mesoporos com formato de fendas para as amostras AlMgO-P e AlCaO-P. A ausência de um platô na região P/P₀ perto de 1 é característica das isotermas do tipo II frequentemente observadas para sólidos, nos quais os macroporos também estão presentes.

Figura 39- (a, c, e, g) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b, d, f, h) distribuições de tamanho de poro pelo método BJH dos catalisadores sem e com Cu em AlMgO e AlCaO.



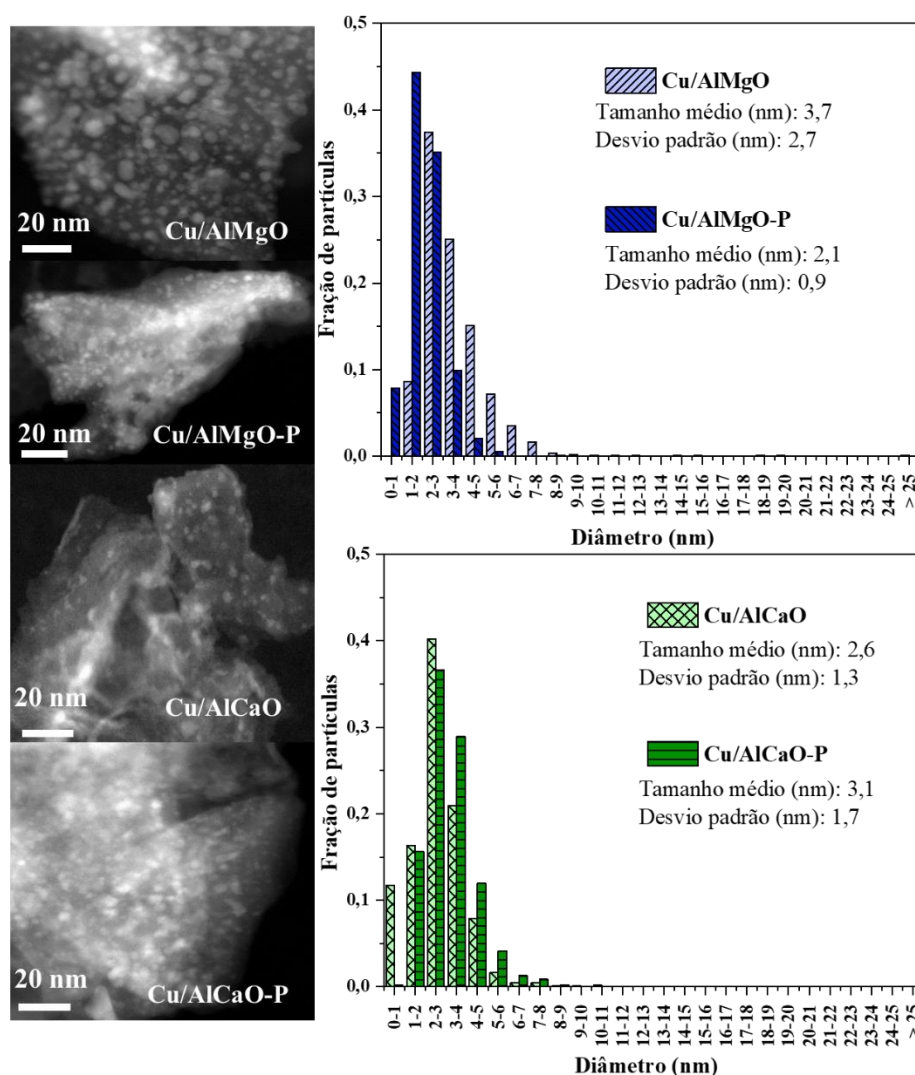
Fonte: Do autor.

As medidas de fisissorção de nitrogênio também foram realizadas nos catalisadores com cobre impregnado. A forma da histerese não muda significativamente, no entanto, o diâmetro do poro diminui. A adição de cobre provavelmente bloqueia certos poros do material, o que também leva a menores áreas específica BET. A distribuição de poros demonstra uma estrutura porosa bem definida para os catalisadores porosos com diâmetros de 10 e 15 nm para Cu/AlMgO-P e

Cu/AlCaO-P, respectivamente, de acordo com as Figuras 39 b e d. O método de emulsão aumentou a área específica, em relação aos catalisadores de referência.

As partículas de Cu foram examinadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A Figura 40 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão e a distribuição do tamanho de partícula correspondente para catalisadores de Cu após redução e passivação. A amostra Cu/AlMgO-P exibiu um menor tamanho médio de partícula (2,1 nm) de Cu e uma distribuição mais estreita do que o material de referência não poroso (3,7 nm), indicando uma superfície mais homogênea nos suportes preparados pelo método de emulsão. Este comportamento não foi observado para as amostras com Ca e o método mediado por emulsão resultou em um ligeiro aumento no tamanho de partículas de Cu de 2,6 a 3,1 nm.

Figura 40- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e distribuições de tamanho de partícula.



Fonte: Do autor.

As densidades dos sítios de Cu foram, adicionalmente, quantificadas utilizando quimissorção N_2O . Os valores de sítios metálicos aumentaram para os catalisadores com os direcionadores de poros (Cu/AlMgO-P e Cu/AlCaO-P).

As propriedades ácidas e básicas dos catalisadores foram examinadas por DTP- NH_3 e DTP- CO_2 (dessorção a temperatura programada de NH_3 e CO_2), respectivamente, com os perfis mostrados na Figura 41. A deconvolução dos picos, utilizando funções Gaussianas, foram realizadas para separar os perfis de DTP- CO_2 em sítios fracos, médios e fortes e os perfis de DTP- NH_3 em sítios fracos e fortes (Tabela 9) com base nos métodos utilizados por Di Cosimo com catalisadores MgAlOx [13]. Verificou-se que o método da emulsão aumenta as densidades dos sítios ácidos e básicos para AlMgO, quando calcinados a 700 °C. Os catalisadores AlCaO apresentaram acidez e basicidade reduzidas em comparação com AlMgO com menos de 25% dos sítios básicos dos catalisadores AlMgO e menos de 6% dos sítios ácidos. A menor basicidade do AlCaO pode ser atribuída aos carbonatos superficiais, que permanecem presentes mesmo após a calcinação a 500°C, como demonstrado pelas análises termogravimétricas (Figura 42). Após a calcinação e a exposição a atmosfera, o AlCaO-P continua a perder massa acima de 600°C, enquanto o catalisador AlMgO-P atinge um patamar de perda de massa acima de 500°C. Para todos os catalisadores sem Cu, as forças de sítios ácidos e básicos foram distribuídas uniformemente de acordo com o método de deconvolução baseado nas temperaturas de dessorção.

Após a adição de Cu, para todos os catalisadores, o número de sítios ácidos aumentou com e os catalisadores de Cu/AlMgO permaneceram mais ácidos do que os correspondentes com CaO na composição. Como se espera que o Cu recubra os sítios da superfície, espera-se que o Cu forneça sítios ácidos, seja através da interação com o suporte ou por conta própria, devido à possível presença de espécies de cobre parcialmente oxidada, como o Cu^+ , por exemplo. As tendências gerais entre amostras porosas e não porosas são mantidas. A adição de Cu diminuiu, consideravelmente, o número de sítios básicos disponíveis nos catalisadores AlMgO, enquanto os catalisadores AlCaO mostram um aumento menos significativo. Em todos os casos, a adição de Cu diminuiu a força média dos sítios básicos. A relação da basicidade dos catalisadores com a adição de Cu em AlMgO *versus* AlCaO não é clara, entretanto observou-se a ligação preferencial de Cu aos sítios básicos que estão presentes no primeiro.

Tabela 9- Área BET, quantidade de Cu, tamanho de partícula de Cu, densidade de sítios de Cu⁰ e distribuição das forças dos sítios ácidos e básicos de superfície.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Cu Quantidade de Cu ^a (%)	Tamanho de partícula de Cu ^b (nm)	Sítios de Cu ⁰ ^c (μmol/g)	<u>Distribuição de sítios ácidos</u> ^d			<u>Distribuição de sítios básicos</u> ^e			
					Fraco (%)	Forte (%)	NH ₃ total (μmol/g)	Fraco (%)	Médio (%)	Forte (%)	CO ₂ Total (μmol/g)
Cu/AlMgO	106	8,0	3,7	67	37,1	62,9	92,9	25,9	34,6	39,5	115
Cu/AlMgO-P	171	8,0	2,1	91	36,2	63,8	106	25,1	31,2	43,7	78,6
Cu/AlCaO	102	9,0	2,6	118	28,3	71,7	10,1	26,3	45,4	28,4	52,4
Cu/AlCaO-P	120	9,6	3,1	140	33,6	66,4	12,5	26,3	43,1	30,6	49,7
AlMgO	191	-		-	52,6	47,4	76,9	20,9	31,5	47,6	192
AlMgO-P	315	-		-	42,6	57,4	85,6	20,1	30,7	49,2	238
AlCaO	133	-		-	-	-	-*	16,4	36,9	46,7	43,8
AlCaO-P	202	-		-	52,6	47,4	4,0	28,4	36,5	35,1	46,9

^a Quantidade de Cu determinada por ICP.

^b Tamanhos de partícula de Cu obtidos por TEM.

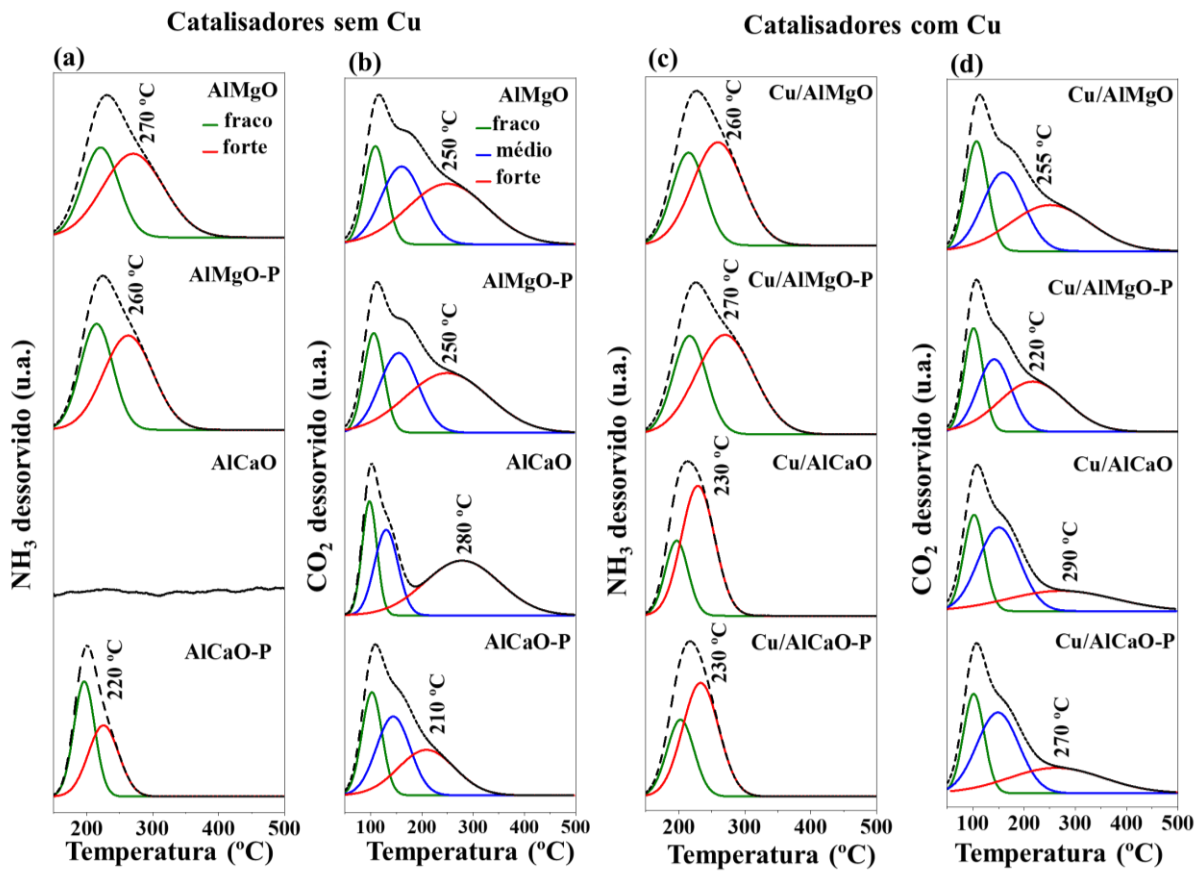
^c Sítios de cobre metálico quantificados por quimissorção de N₂O.

^d Sítios ácidos quantificados a partir dos perfis DTP-NH₃.

^e Sítios básicos quantificados a partir dos perfis de DTP-CO₂.

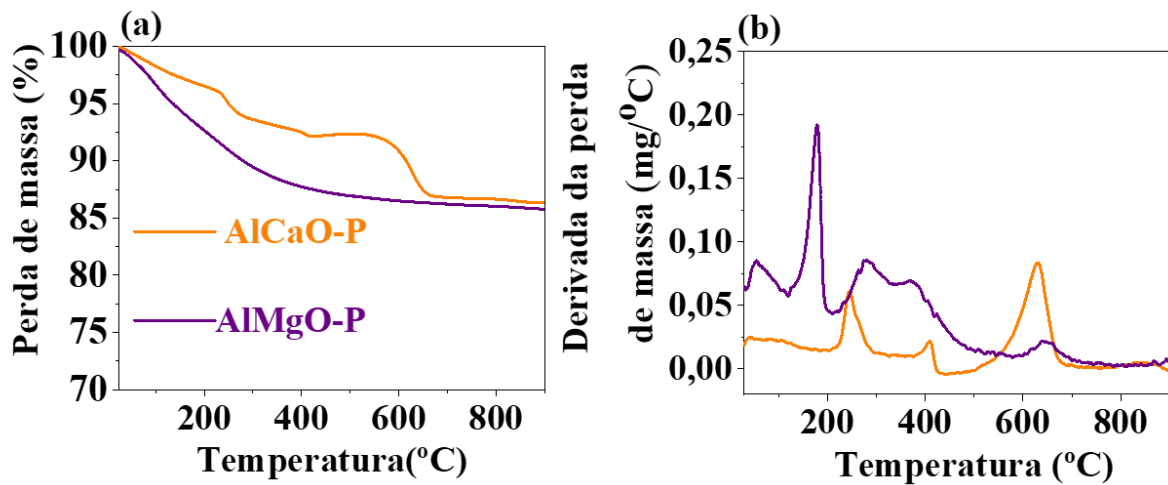
* Sem acidez significativa.

Figura 41- Deconvoluções dos perfis de (a, c) DTP-NH₃ e perfis de (b, d) DTP-CO₂ dos catalisadores sem e com Cu.



Fonte: Do autor.

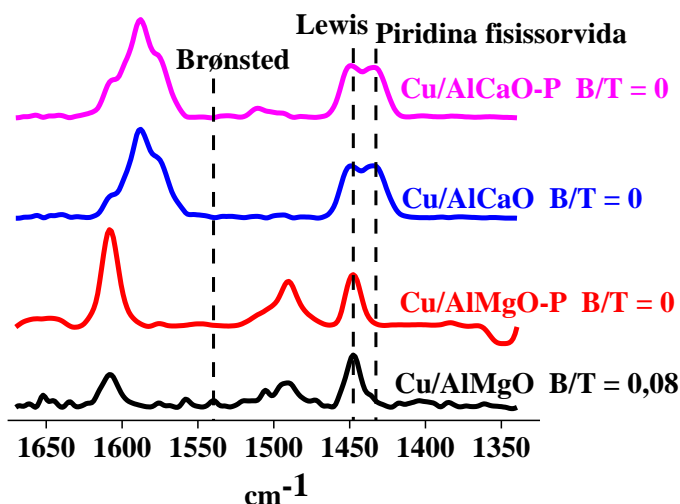
Figura 42- a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada da massa para catalisadores calcinados e expostos ao ambiente atmosférico, AlMgO-P e AlCaO-P.



Fonte: Do autor.

As distribuições de sítios ácidos de Brønsted *versus* Lewis nos catalisadores de Cu foram determinadas por meio de análises de FTIR com piridina na faixa de 1350-1650 cm^{-1} (Figura 43). A ausência de banda na faixa próxima a 1540 cm^{-1} , referente a cátions piridínicos (PyH^+), reflete a ausência de sítios ácidos de Brønsted (B), enquanto que a banda centralizada em 1450 cm^{-1} , correspondente a piridina quimicamente absorvida nos sítios de ácido Lewis (L), foi claramente observada. Verificou-se que, a razão entre os sítios de Brønsted e os sítios ácidos totais (T) é próximo de zero para todos os catalisadores, indicando que apenas a acidez de Lewis está presente. Observa-se apenas a banda de piridina fisissorvida para os catalisadores AlCaO, devido à baixa acidez destes catalisadores, o que está de acordo com as medidas de DTP- NH_3 . Estes resultados estão congruentes com os trabalhos de Prescott e Lercher e colaboradores, [47,120] que observaram apenas a acidez de Lewis em catalisadores de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Figura 43- Espectros de IV de piridina adsorvida em catalisadores de Cu.



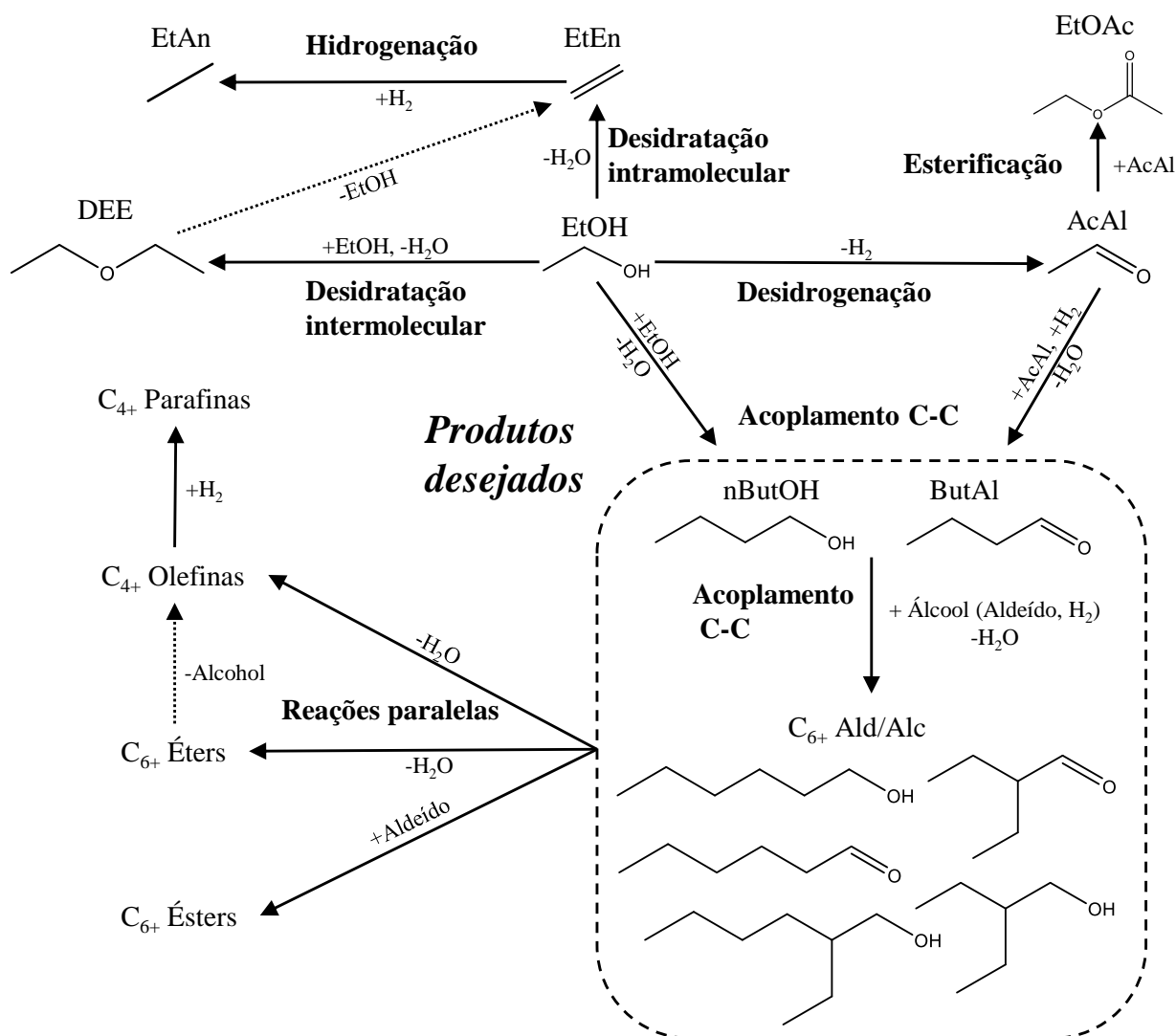
Fonte: Do autor.

4.4.2. Desempenho catalítico do acoplamento Guerbet com alta pressão de etanol.

A conversão de etanol sobre os óxidos mistos com metais de transição produz vários compostos por vias que estão demonstradas na Figura 44. A condensação do etanol (EtOH) produz álcoois e aldeídos com maior cadeia carbônica. Ao mesmo tempo, podem ocorrer reações colaterais, que incluem a desidratação intramolecular para olefinas, desidratação intermolecular para éteres e isomerização de intermediários para produzir cetonas e álcoois secundários e esterificação. A condensação de álcoois (ou acoplamento de Guerbert) ocorre a partir da formação de ligações carbono-carbono devido a aldolização de aldeídos, ou através de mecanismos diretos

de condensação, nos quais os álcoois são diretamente condensados. Em óxidos mistos como $AlMg_xO_y$ e hidroxiapatita, que não possuem metais de transição capazes de dissociar o H_2 , as transferências de hidrogênio envolvidas nos mecanismos de condensação não são facilitadas em atmosfera de H_2 [113,121]. As transferências de hidrogênio ocorrem predominantemente via hidrogenações de transferência intermolecular para esses catalisadores. A adição de Cu permite a ativação de H_2 , proporcionando maior controle sobre o equilíbrio de desidrogenação do etanol, que depende fortemente da pressão de reação e da pressão parcial de H_2 na alimentação do reator [122].

Figura 44- - Principais produtos e vias de reações envolvidas na conversão de alta pressão de etanol sobre óxidos de metais mistos com metais de transição.

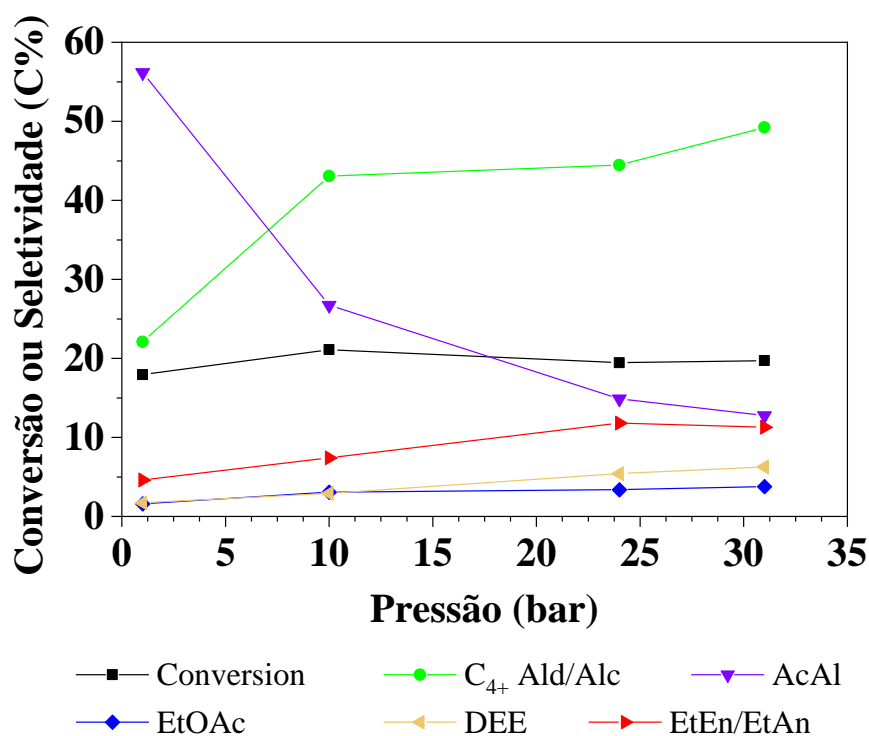


Fonte: Do autor.

O efeito da variação da pressão do sistema sobre o acoplamento do etanol utilizando o catalisador $Cu/AlMgO$, em atmosfera de H_2 (12% de etanol), foi examinado entre 1 e 31 bar de pressão total a $325^\circ C$, como mostrado na Figura 45. A pressão atmosférica, o catalisador produziu

predominantemente acetaldeído com 17,9% de conversão e seletividade de 56%, enquanto os produtos de acoplamento desejados (álcoois e aldeídos com 4 ou mais carbonos) foram produzidos com apenas 22,1% de seletividade. Aumentando a pressão para 10 bar, dobrou-se a seletividade para os produtos desejados (43,1%), enquanto a seletividade do acetaldeído foi reduzida para metade (26,7%) e a conversão foi levemente superior (21,1%). O aumento adicional da pressão para 24 e 31 bar não impactou, consideravelmente, na conversão (19,5 e 19,7%, respectivamente), entretanto as seletividades dos produtos desejados aumentou (de 44,5 para 49,2%, respectivamente) e a seletividade para acetaldeído diminuiu (de 14,9 para 12,8%, respectivamente). A conversão praticamente constante observada nas diferentes pressões deve-se à diminuição simultânea do rendimento de acetaldeído (10,1 a 2,5%) e aumento do rendimento de todos os outros produtos (7,9 a 17,2%).

Figura 45- Conversão de etanol sobre Cu/AlMgO em pressões totais de 1, 10, 24 e 31 bar. Condições de reação: 325 °C, 225 mg de catalisador, 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de etanol, 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 . Aldeídos C_{4+} Ald / Alc = C_{4+} e álcoois (produtos desejados), AcAl = acetaldeído, EtOAc = acetato de etila, DEE = éter dietílico, EtEn/EtAn = etileno e etano.



Fonte: Do autor.

O equilíbrio de etanol-acetaldeído pode ser entendido usando dados termodinâmicos tabulados, para fornecer informações adicionais sobre os efeitos da alteração da pressão de reação (Tabela 2S, Apêndice) [123]. Com uma alimentação de 12% etanol/ H_2 à 325 °C, a razão em mol

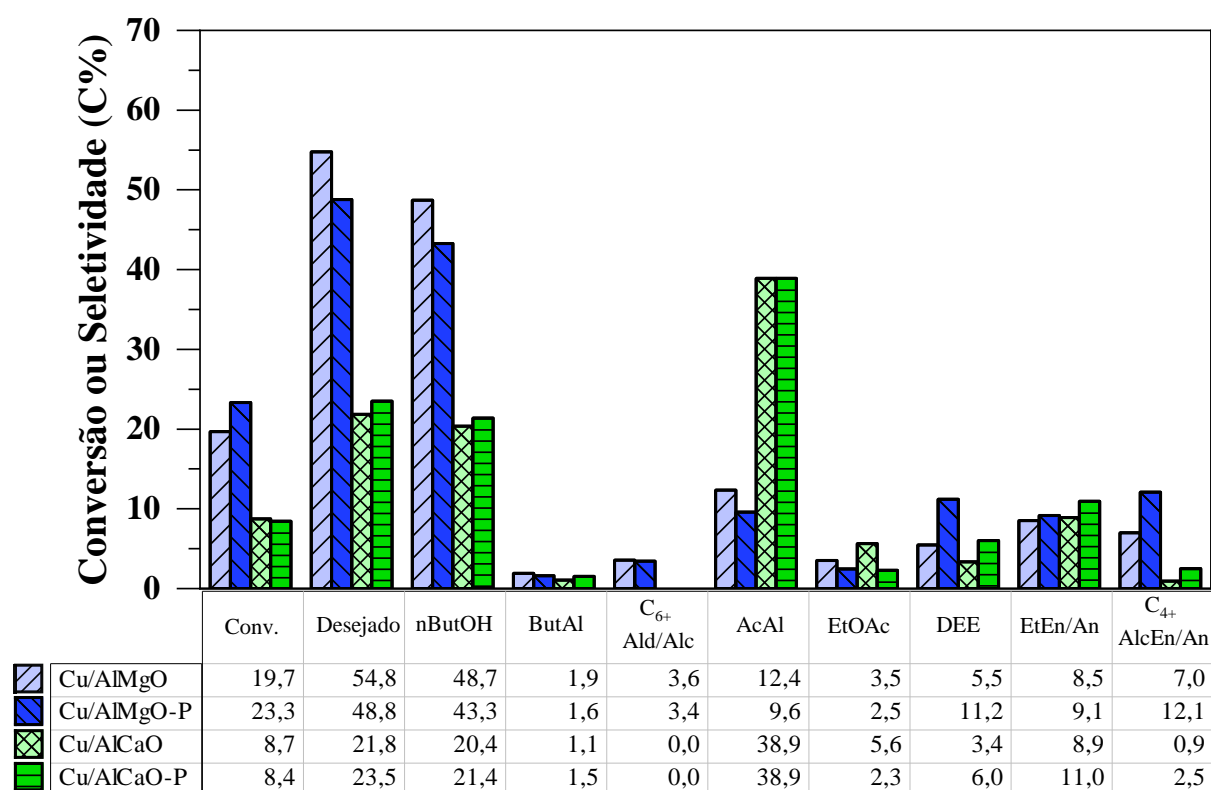
de equilíbrio de acetaldeído para etanol diminui (1,22; 0,11; 0,06; 0,04), a medida que a pressão do sistema aumenta (1, 20, 24, 31 bar). A pressão atmosférica, a razão experimental está muito abaixo do equilíbrio (0,12 *versus* 1,22), embora a razão de equilíbrio seja aproximada em pressões mais altas (0,03 *versus* 0,04, à pressão de 31 bar). Enquanto a fração em mol de acetaldeído, portanto, diminui a medida que a pressão aumenta, já a pressão parcial do acetaldeído ainda aumenta, uma vez que a pressão total do sistema também aumenta. A pressão de equilíbrio do acetaldeído, portanto, aumenta ao longo deste intervalo (6,4; 13,4; 14,5; 14,7 kPa), que se aproxima de ~15 kPa após aumentos adicionais na pressão. Espera-se, portanto, que as taxas de reação que dependem das pressões parciais do acetaldeído, como a aldolização, melhorem com o aumento de pressão da reação, especialmente entre 1 e 15 bar.

A pressão de equilíbrio do acetaldeído pode ser ainda aumentada co-alimentando o sistema com gás inerte. Experimentalmente, operando com alimentação de Ar, produziu-se uma proporção de acetaldeído:etanol de 0,07, o que está muito abaixo do equilíbrio. Isto foi acompanhado por um grande aumento na conversão de 19,7 para 32,5%. Entretanto, o principal produto foi o acetato de etila (34,6% de seletividade), que é produzido em níveis muito mais baixos em atmosfera de H₂ (0,7 *versus* 11,2% de rendimento). Simultaneamente, o rendimento dos produtos desejados diminuiu cerca de 40% (9,7 para 5,7% de seletividade). Essa alta seletividade para a reação de esterificação, também, foi observada anteriormente para as reações em bateladas de AlMg_xO_y com Cu, sob atmosfera de gás inerte [124]. Portanto, as altas pressões de H₂ inibem a esterificação, que é conhecida por ser catalisada por sítios de Cu por meio da reação de Tischenko [113,125]. Em conjunto, estes resultados fornecem uma compreensão geral de como o ambiente, com diferentes gases, pode ser manipulado para promover o acoplamento de Guerbet, ao usar catalisadores capazes de facilitar a desidrogenação do etanol em atmosfera de H₂. O aumento da pressão promoveu a condensação e diminuiu favoravelmente a seletividade para o acetaldeído. Estes efeitos são mais fortes para as pressões ~15 bar, o que está em concordância qualitativa com os cálculos termodinâmicos. Acima dessa pressão, observou-se um benefício catalítico menos pronunciado.

Portanto, os catalisadores foram aplicados no acoplamento de etanol em atmosfera de H₂ e pressão total de 32 bar. Observou-se um desempenho estável para todos os catalisadores entre 10 e 30 horas de reação (TOS do inglês “*time-on-stream*”). As conversões e seletividades para catalisadores impregnados com Cu são mostradas na Figura 46. As amostras Cu/AlMgO e Cu/AlMgO-P mostraram atividades semelhantes com conversões de 19,7 e 23,3%, respectivamente. Estes catalisadores foram mais ativos que seus equivalentes com CaO na composição, apresentando conversões de 8,7 e 8,4% para Cu/AlCaO para Cu/AlCaO-P,

respectivamente. Nessas condições, Cu/AlMgO e Cu/AlMgO-P também foram mais seletivos para os produtos de condensação desejados (54,8 e 48,8%, respectivamente) do que Cu/AlCaO e Cu/AlCaO-P (21,8 e 23,5%, respectivamente). Os catalisadores com CaO foram mais seletivos para o acetaldeído nessas condições, embora o rendimento de acetaldeído tenha sido semelhante para todos os catalisadores.

Figura 46- Conversão e seletividade para os produtos principais na conversão de etanol sobre catalisadores impregnados com Cu. Condições: 325 °C, 225 mg de catalisador, 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ de etanol, 30 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.

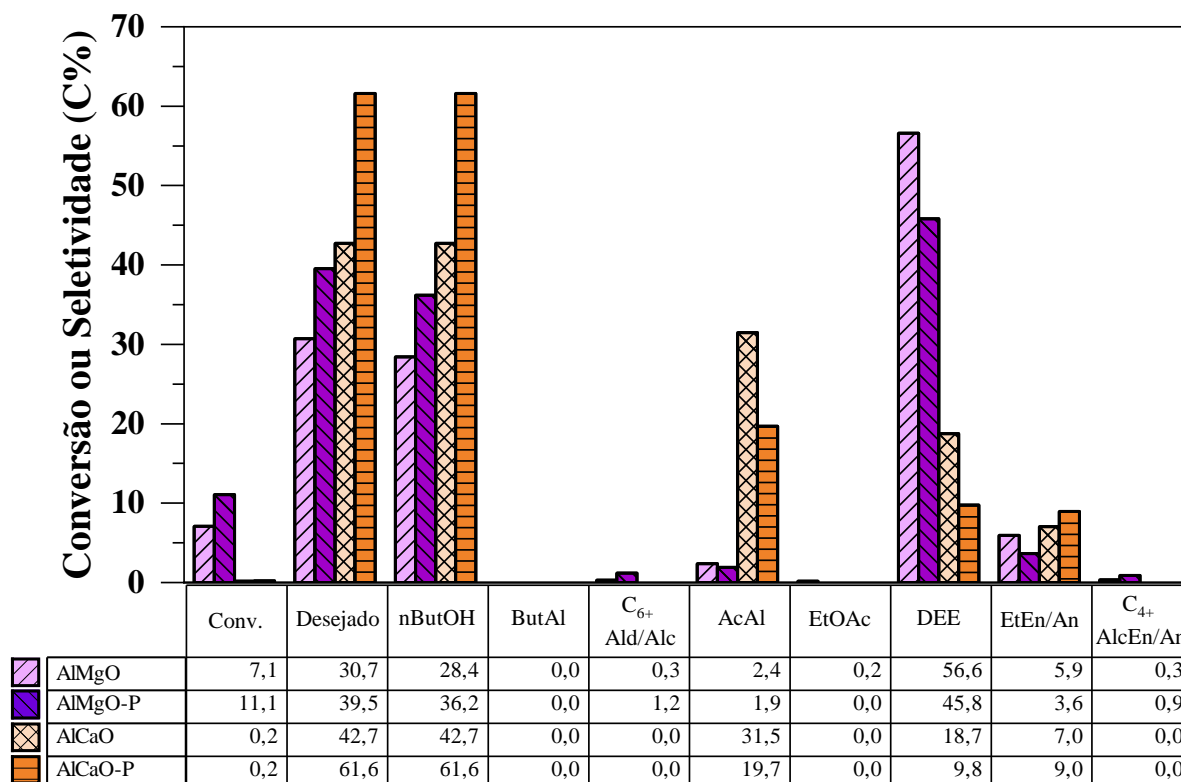


Fonte: Do autor.

Para os catalisadores sem Cu, menores atividades foram observadas nas amostras AlMgO e AlMgO-P com apenas 7.1 e 11.1% de conversão, respectivamente, e AlCaO e AlCaO-P demonstrando praticamente nenhuma atividade (~0.2% de conversão, Figura 47). As atividades baixas dos catalisadores com CaO são consistentes com os seus baixos números de sítios ácidos e básicos, em comparação com os catalisadores de MgO, como demonstrados pelas medidas de DTP. Após a adição de Cu, o rendimento de acetaldeído aumentou 10-15 vezes para os catalisadores com MgO e 70-75 vezes para os catalisadores com CaO, estes resultados são

consistentes com a observação de Gines e colaboradores, que verificou a taxa de desidrogenação do etanol sobre $K-Mg_5CeO_x$, na pressão atmosférica, aumentar em quase duas ordens de grandeza após a adição de 7% em massa de Cu [122]. O rendimento para os produtos desejados, também, aumentou 2-5 vezes para os catalisadores com MgO e 14-30 vezes para os catalisadores com CaO com adição de Cu. Estes aumentos, possivelmente, devem-se: (1) ao aumento das pressões de acetaldeído resultantes da desidrogenação do etanol catalisada por Cu, (2) a adição de sítios que permitem a transferência de H entre o suporte e a fase gasosa ou (3) a adição de sítios de Cu capazes de catalisar reações de condensação independentemente do suporte.

Figura 47- Conversão e seletividade para os produtos principais na conversão de etanol sobre catalisadores impregnados com Cu. Condições: 325 °C, 225 mg de catalisador, 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ de etanol, 30 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.



Fonte: Do autor.

Além do acetaldeído, os principais produtos secundários observados para os catalisadores com Cu foram etileno/etano (EtEn/An, com 8,5-11,0% de seletividade), C₄₊ alcenos/alcenos (C₄₊ AlcEn/An, 0,9-12,1%), éter dietílico (DEE, 3,4-11,2%) e acetato de etila (EtOAc, 2,3-5,6%). Na ausência de Cu, o éter dietílico é o produto secundário dominante nos catalisadores com MgO com ~50% de seletividade. O maior rendimento de éter dietílico e etileno tem sido observado para

catalisadores de AlMg_xO_y [97]. A produção de éter dietílico em catalisadores com MgO é, consideravelmente, inibida com a adição de Cu , uma vez que, as partículas de Cu dispersas podem recobrir sítios que promovem a desidratação intramolecular.

Estudos anteriores sobre a conversão de etanol para eteno, éter dietílico, acetaldeído e/ou acetato de etila, apontaram que a porosidade do suporte desempenhou um papel importante para proporcionar maior seletividade ao produto desejado [8, 76]. Nesses casos, o método de síntese foi satisfatório, pois influenciou na acidez e basicidade do material e a porosidade formada alterou o tamanho das partículas e o estado de oxidação do cobre. A aplicação do método mediado por emulsão, de modo geral, altera as propriedades texturais dos catalisadores e melhora o desempenho catalítico. No entanto, essas mudanças não apresentaram consideráveis melhoras para a reação de Guerbet, devido, provavelmente, a outros parâmetros como a pressão da reação e atmosfera de H_2 , que demonstraram-se mais relevantes para o desempenho catalítico.

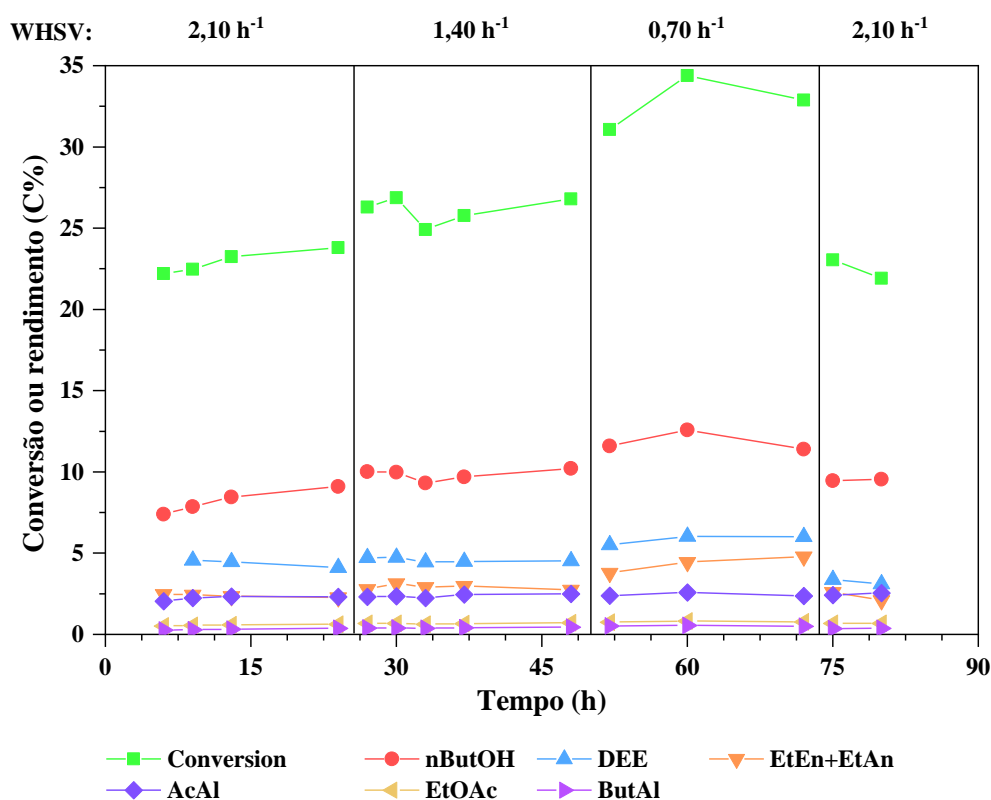
Os catalisadores de AlCaO foram empregados para aumentar a basicidade e diminuir a acidez em relação ao AlMgO , a fim de promover reações de condensação, reduzindo a desidratação do etanol. Embora a desidratação tenha diminuído, o rendimento do n-butanol também diminuiu devido à possível maior carbonatação do CaO em atmosfera ambiente. Granados e colaboradores demonstraram que os carbonatos formados na superfície de CaO , devido à exposição ao ar, não puderam ser totalmente removidos a partir de tratamentos térmicos acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ [126].

Para atingir conversões mais elevadas, o acoplamento de etanol sobre Cu/AlMgO-P foi examinado em função do WHSV (do inglês “*Weight Hourly Space Velocity*”), como demonstrado na Figura 48. Inicialmente, o WHSV de $2,10\text{ h}^{-1}$ foi utilizado para uma comparação direta com os estudos anteriores, a fim de testar as limitações do transporte. Observou-se um aumento desprezível na conversão (22,9 a 23,3%) enquanto a seletividade ao n-butanol diminuiu (43,3 a 35,8%) e a seletividade do éter dietílico aumentou (11,2 a 19,7%). Essas mudanças de seletividade são devidas aos desvios dos diferentes lotes de catalisadores preparados do que as limitações de transporte. Além desses resultados experimentais, os cálculos fornecidos nas informações suplementares (Apêndice) sugerem que tais limitações não estão presentes. Diminuindo o WHSV para $1,40\text{ h}^{-1}$ e depois para $0,70\text{ h}^{-1}$ aumentou-se a conversão para 26,1 e 32,8%, respectivamente. Estes aumentos são inferiores aos esperados assumindo que, a conversão de etanol pode ser aproximada usando uma expressão matemática potencial para reação de até segunda ordem. Reações de primeira, segunda e até terceira ordem preveem que a conversão de etanol aumenta em 140%, 110% e 90%, respectivamente, ao diminuir o WHSV de $2,10$ para $0,70\text{ h}^{-1}$, entretanto a

conversão aumentou apenas para ~40%. Isto sugere, portanto, uma desativação irreversível ou uma inibição reversível por produtos fortemente adsorventes.

A desativação irreversível não se mostra presente, uma vez que, ao retornar para o WHSV inicial, a atividade catalítica não sofreu alterações significativas ao longo de 75 horas. Portanto, a inibição reversível é a mais provável, devido ao bloqueio dos sítios por espécies produzidas durante a reação, limitando a adsorção de etanol através de adsorção competitiva ou alteração reversível do sítio. Foi relatado que a água inibe o acoplamento do etanol sobre as hidrotalcitas $\text{Cu}_x\text{Mg}_y\text{AlO}_z$, possivelmente através da conversão de sítios básicos de O^{2-} de Lewis em sítios mais fracos de OH de Brønsted [127]. Foram observados mínimos desvios na distribuição de produtos ao longo da variação do WHSV, o que sugere que todas as reações são inibidas em extensões semelhantes. Os produtos da condensação de maior cadeia carbônica (isto é, álcoois e aldeídos C_{6+}) aumentam em pequena quantidade a medida que as reações de condensação entre butanol e etanol se tornam mais prevalentes, embora os rendimentos permaneçam baixos demais para produção significativa desses compostos. O rendimento de acetaldeído também é constante ao longo da variação de WHSV, o que indica a proximidade do equilíbrio para sua formação.

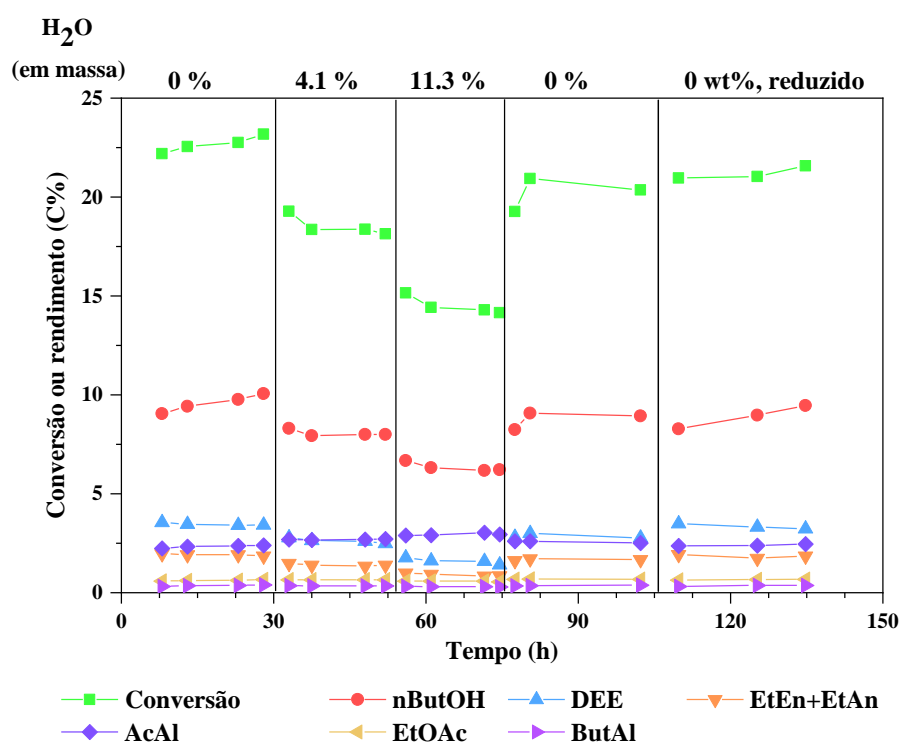
Figura 48- Conversão e rendimentos na conversão de etanol sobre Cu/AlMgO-P em diferentes WHSV. Condições: 325 °C, 675 mg de catalisador, 10-30 $\mu\text{L min}^{-1}$ de etanol, 30-90 mL min^{-1} H_2 , 32 bar de pressão total.



Fonte: Do autor.

Para examinar o efeito da água na reação foram feitos testes catalíticos contendo água em níveis entre 0 e 11,3% em massa, em um WHSV constante de $2,10 \text{ h}^{-1}$, como demonstrado na Figura 49. O efeito inibidor foi observado com a co-alimentação de 4,1% em massa de água no sistema, diminuindo a conversão de 22,7 para 18,5%. O aumento do teor de água para 11,3% em massa, diminuiu ainda mais a conversão para 14,6%. Ao retornar as condições iniciais (0% de água) não foi possível restaurar totalmente a atividade catalítica, portanto a desativação irreversível pode ocorrer com altos teores de água ($> 4\%$ em massa).

Figura 49- Conversão de etanol sobre Cu/AlMgO-P com quantidades variáveis de água adicionadas a alimentação de etanol. Condições: $325 \text{ }^\circ\text{C}$, 675 mg de catalisador, $30\text{-}33 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ de alimentação líquida (0-11,3% em massa de água em etanol), $86\text{-}90 \text{ mL min}^{-1} \text{ H}_2$, 32 bar de pressão total.

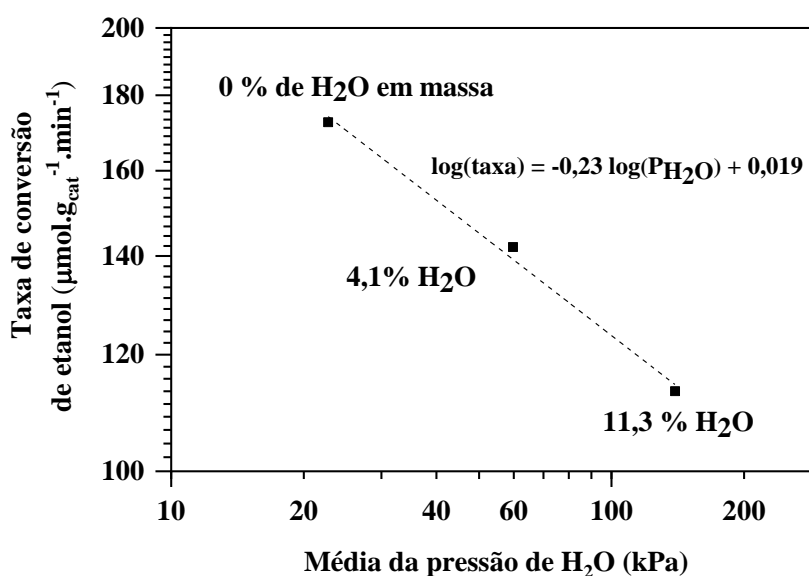


Fonte: Do autor.

Para quantificar esse efeito, realizou-se uma linearização para verificar a ordem de inibição da água. A pressão parcial média de água através do leito de catalisador foi estimada a partir da quantidade de água alimentada e da quantidade esperada de água produzida com base nos outros produtos observados (por exemplo, são esperados dois mols de água por mol de buteno formado). Um gráfico log-log da taxa de conversão do etanol *versus* a pressão média de água (Figura 50) sugere que a ordem da taxa em relação a água é de -0.23 . Embora isso seja consistente com o papel

inibidor da água, o valor não é suficientemente negativo para explicar os aumentos mínimos de conversão observados com o decréscimo de WHSV, sugerindo que outras espécies, provavelmente, também inibem a conversão do etanol. Espécies de carboxilatos derivados de acetaldeído ou ácidos orgânicos também são conhecidas por envenenar os sítios básicos [128,129]. Ainda que os ácidos orgânicos não puderam ser detectados neste estudo, eles podem ser formados em níveis baixos por hidrólise de ésteres [130]. A combinação de água com as espécies produzidas, que se ligam fortemente aos sítios básicos, a partir do acoplamento de etanol ou através de reações secundárias é, provavelmente, responsável por diminuir a atividade catalítica em conversões elevadas, o que dificulta a obtenção de altas conversões com esses catalisadores.

Figura 50- Taxa de conversão de etanol *versus* a pressão parcial média de água no leito do catalisador, calculada com base nos produtos observados. O gráfico log-log fornece uma ordem de taxa para a água de -0.23 em relação a conversão de etanol.



Fonte: Do autor.

5. CONCLUSÃO

5.1 Síntese de hidrotalcitas de Al-Mg, mediada por emulsão, com estrutura hierárquica meso e macroporosa.

As hidrotalcitas mesoporosas e macroporosas de Al-Mg foram obtidas por um novo método de síntese de uma etapa com base na utilização de emulsões de parafina e tensoativo como agentes direcionadores da estrutura porosa (PSDA), combinados com a transição sol-gel. As hidrotalcitas produzidas na síntese mediada por emulsão apresentaram estruturas hierárquicas bem definidas de

mesoporos e macroporos, exibindo altas áreas de superfície específica e volumes de poros, em comparação com as respectivas contrapartes de referência sintetizadas na ausência da PSDA. O estudo do sistema de parafina/tensoativo/etanol emulsionado, juntamente com a informação obtida da porosimetria por intrusão de mercúrio, levou à seleção de n-dodecano para a produção de emulsões adequadas. As medidas da condutividade elétrica e a dispersão de luz quase elástica do sistema constituído por n-dodecano/tensoativo/etanol indicaram que os teores de n-dodecano na faixa de 30 a 80% em massa eram mais adequados para a síntese mediada por emulsão. Essas descobertas foram posteriormente confirmadas usando medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio e isotermas de fisissorção de nitrogênio para as hidrotalcitas sintetizadas.

A alteração da quantidade de n-dodecano utilizada foi eficaz para ajustar a criação de poros e para aumentar a área de superfície específica do material. As informações fornecidas pelo DRX confirmaram um material tipo hidrotalcita poroso (para valores de $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ entre 0,2 e 0,6). A diminuição do parâmetro de célula unitária "c" após aumento na fração de alumínio foi a mesma para os sistemas emulsionados e de referência. As impressões cristalográficas similares, portanto, mostraram que o processo de moldagem alterou a porosidade em massa, mas não afetou os microdomínios de composição. Pode concluir-se que, a partir das medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio e das isotermas de fisissorção de nitrogênio das hidrotalcitas porosas preparadas, que a origem dos macroporos eram as gotículas de parafina aprisionadas, enquanto os mesoporos do tipo fenda derivavam principalmente do empilhamento espacial das lâminas organizadas em torno de as gotas de parafina.

5.2 Desempenho catalítico de óxidos mistos de Al-Mg texturalmente melhorados derivados de hidrotalcitas sintetizadas por método de emulsão.

Os óxidos mistos Al-Mg porosos foram preparados com sucesso a partir das hidrotalcitas sintetizadas a partir do método sol-gel com a adição simultânea de Pluronic P123 e n-dodecano (emulsão). A combinação de técnicas de caracterização de textura, como a porosimetria de mercúrio e a fisissorção de nitrogênio, mostrou a presença de macro e mesoporos amplamente distribuídos. Os óxidos mistos de Al-Mg apresentaram estrutura ordenada de longo alcance, que foi confirmada por padrões de difração de raios-X. A utilização de um sol emulsionado alterou a composição das interfaces não polares das camadas precursoras Al-Mg de emulsão/hidrotalcita, levando a mudanças nas propriedades ácidas/básicas dos óxidos mistos Al-Mg obtidos, devido a uma diminuição na quantidade de grupos hidroxilas de superfície. Os óxidos mistos Al-Mg porosos foram utilizados como catalisadores na conversão de 2-propanol. A uma temperatura de

reação elevada de 400 °C, o desempenho catalítico dos catalisadores porosos derivados da hidrotalcita superaram os dos derivados da hidrotalcita sintetizada na ausência de emulsão.

5.3 Desidrogenação do etanol sobre catalisadores de cobre suportados em óxidos de Al-Mg porosos.

Os óxidos mistos de Al e Mg, derivados de hidrotalcita, impregnados com cobre foram preparados com sucesso pelo método de mediado por emulsão. A combinação de técnicas de caracterização de textura, como porosimetria de mercúrio e fisissorção de nitrogênio, mostrou a produção de um material mais poroso e com maior área BET. A acidez e a basicidade dos catalisadores diminuíram após a impregnação com cobre, devido ao revestimento do metal nesses tipos de sítios. O catalisador poroso exibiu mais sítios metálicos disponíveis e maior dispersão na superfície do material, como demonstrado por RTP-H₂ juntamente com a quimissorção de N₂O. A partir do LCF dos espectros XANES e das medidas de FTIR-CO, foi observada a presença de maior quantidade do intermediário Cu⁺. Com o WHSV de 4,7 h⁻¹ obteve-se uma conversão de 90% com uma seletividade de 20% em acetato de etila. A regeneração do catalisador mostrou seletividade ao acetato de etila em torno de 40% e a conversão se aproximou do valor anterior. O tamanho de partícula apresentou-se importante para a formação de acetato de etila.

5.4 Cobre suportados em óxido mistos porosos de AlMgO e AlCaO aplicados no desempenho catalítico na reação de acoplamento de etanol

Os óxidos mistos porosos AlMgO e AlCaO derivados da hidrotalcita demonstraram-se, mais uma vez, serem suportes eficazes para a preparação de catalisadores de Cu bem dispersos com várias concentrações de sítios de metal, ácidos e básicos, como demonstrado pelas medidas de DTP-NH₃, CO₂ e infravermelho com piridina como molécula sonda. A aplicação do método de preparação mediada por emulsão alterou as propriedades texturais dos catalisadores e melhorou a exposição do Cu na superfície dos suportes. AlMgO e AlCaO com e sem Cu foram avaliados na condensação do etanol. Enquanto os catalisadores de Mg demonstram atividade moderada para conversão de etanol, os catalisadores AlCaO são essencialmente inativos. A adição de Cu acelerou a desidrogenação para todos os catalisadores e aumentou a atividade para conversão em etanol. A seletividade para álcoois e aldeídos superiores aumentou de 30,7 para 54,8% com a adição de Cu a AlMgO. A porosidade teve um pequeno efeito na conversão de etanol com as tendências observadas correlacionando-se com as mudanças na área de superfície. O AlMgO-P demonstrou maior atividade catalítica que o AlMgO para a produção de álcoois superiores com uma taxa de

15,2 *versus* 7,7 $\mu\text{mol gcat}^{-1} \text{ min}^{-1}$, devido a melhor disponibilidade de ambos os sítios ácidos e básicos no catalisador poroso. Além disso, a formação de éter dietílico foi suprimida em catalisadores de Mg, deslocando a desidratação para a produção de olefinas e parafinas. O aumento do tempo de contato em três vezes aumentou a conversão de etanol sobre Cu/AlMgO-P por um fator de apenas 1,4 vezes, o que é atribuído a inibição por espécies produzidas na reação.

6. REFERÊNCIAS

- [1] LEROUX, F.; BESSE, J.. Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3507-3515, 2001.
- [2] OTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 13, p. 6162-6172, 2009.
- [3] ROSA, M. A. MARTINS, L., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. Design of microstructure of zirconia foams from the emulsion template properties. **Soft Matter**, v. 9, n. 2, p. 550-558, 2013.
- [4] GAO, Y. F. NAGAI, M., MASUDA, Y., SATO, F., SEO, W. S., KOUMOTO, K. Surface precipitation of highly porous hydrotalcite-like film on Al from a zinc aqueous solution. **Langmuir**, v. 22, n. 8, p. 3521-3527, 2006.
- [5] CANTRELL, D. G. GILLIE, L. J., LEE, A. F., WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 183-190, 2005.
- [6] MALHERBE, F.; FORANO, C.; BESSE, J. Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds. **Microporous Materials**, v. 10, n. 1-3, p. 67-84, 1997.
- [7] PETROLINI, D. D., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous-macroporous Al-Mg hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 149-158, 2017.
- [8] PETROLINI, D. D., SILVA NETO, A. V., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. Catalytic performance of texturally improved Al-Mg mixed oxides derived from emulsion-synthesized hydrotalcites. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 6039-6046, 2018.

- [9] TICHIT, D., GERARDIN, C., DURAND, R., COQ, B. Layered double hydroxides: precursors for multifunctional catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 39, n. 1-2, p. 89-96, 2006.
- [10] CORMA, A., IBORRA, S., PRIMO, J., REY, F. One-step synthesis of citrionitril on hydrotalcite derived base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 114, n. 2, p. 215-225, 1994.
- [11] MORIOKA, H., SHIMIZU, Y., SUKENOBU, M., ITO, K., TANABE, E., SHISHIDO, T., TAKEHIRA, K. Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni–Ca/Al-layered double hydroxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, n. 1-2, p. 11-19, 2001.
- [12] AKUTU, K. KABASHIMA, H., SEKI, T., HATTORI, H. Nitroaldol reaction over solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 247, n. 1, p. 65-74, 2003.
- [13] DIEZ, V. K.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg₂AlO₄ catalysts for alcohol elimination reactions. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 2, p. 220-233, 2003.
- [14] ONO, Y.; HATTORI, H. Preparation and Catalytic Properties of Solid Base Catalysts—I. Metal Oxides. In: **Solid Base Catalysis**. Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 69-156.
- [15] CAVANI, F., TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.
- [16] REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.
- [17] OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. **Langmuir**, v. 18, n. 11, p. 4240-4242, 2002.
- [18] ADACHI-PAGANO, M.; FORANO, C.; BESSE, J. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction control of size and morphology. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1988-1993, 2003.
- [19] COSTANTINO, U., CURINI, M., MONTANARI, F., NOCCHETTI, M., ROSATI, O. Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel condensation promoted by [Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)₂](CO₃)_{0.135}. **Journal of Molecular Catalysis**

- A:** *Chemical*, v. 195, n. 1-2, p. 245-252, 2003.
- [20] YANG, P., YU, J., WANG, Z., LIU, Q., WU, T. Urea method for the synthesis of hydrotalcites. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 83, n. 2, p. 275-282, 2004.
- [21] REENWELL, H. C., HOLLIMAN, P. J., JONES, W., VELASCO, B. V. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 114, n. 4, p. 397-402, 2006.
- [22] ABELLÓ, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Tuning Nanomaterials' Characteristics by a Miniaturized In-Line Dispersion–Precipitation Method: Application to Hydrotalcite Synthesis. **Advanced Materials**, v. 18, n. 18, p. 2436-2439, 2006.
- [23] PRINETTO, F., GHIOTTI, G., DURAND, R., TICHIT, D. Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 47, p. 11117-11126, 2000.
- [24] PRINETTO, F., GHIOTTI, G., GRAFFIN, P., TICHIT, D. Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 1-2, p. 229-247, 2000.
- [25] BOLOGNINI, M., CAVANI, F., SCAGLIARINI, D., FLEGO, C., PEREGO, C., SABA, M. Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol–gel routes: a comparison of their physico-chemical features and performances in m-cresol methylation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 1, p. 77-89, 2003.
- [26] VALENTE, J. S., CANTU, M. S., CORTEZ, J. G., MONTIEL, R., BOKHIMI, X., LOPEZ-SALINAS, E. Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 2, p. 642-651, 2007.
- [27] ZHANG, H.; COOPER, A. I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. **Soft Matter**, v. 1, n. 2, p. 107-113, 2005.
- [28] GROSS, A. F.; NOWAK, A. P. Hierarchical carbon foams with independently tunable mesopore and macropore size distributions. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 11378-11383, 2010.
- [29] MASON, T. G., WILKING, J. N., MELESON, K., CHANG, C. B., GRAVES, S. M.

- Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 41, p. R635, 2006.
- [30] TICHIT, D. LHOUTY, M. H., GUIDA, A., CHICHE, B. H., FIGUERAS, F., AUROUX, A., GARRONE, E. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 1, p. 50-59, 1995.
- [31] KOVANDA, F. KOLOUŠEK, D., CÍLOVÁ, Z., HULÍNSKÝ, V. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1-4, p. 101-109, 2005.
- [32] MIYATA, S. Hydrotalcites in relation to composition. **Clays Clay Miner**, v. 28, n. 1, p. 50-56, 1980.
- [33] KANNAN, S., JASRA, R. V. Microwave assisted rapid crystallization of Mg-M (III) hydrotalcite where M (III)= Al, Fe or Cr. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 2311-2314, 2000.
- [34] BENITO, P. LABAJOS, F. M., ROCHA, J., RIVES, V. Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1-3, p. 148-158, 2006.
- [35] HIBINO, T., TSUNASHIMA, A. Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 12, p. 4055-4061, 1998.
- [36] DUMITRIU, E. HULEA, V., CHELARU, C., CATRINESCU, C., TICHIT, D., DURAND, R. Influence of the acid-base properties of solid catalysts derived from hydrotalcite-like compounds on the condensation of formaldehyde and acetaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 178, n. 2, p. 145-157, 1999.
- [37] WINTER, F., VAN DILLEN, A. J., DE JONG, K. P. Single-stage liquid-phase synthesis of methyl isobutyl ketone under mild conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 219, n. 2, p. 273-281, 2004.
- [38] PÉREZ-RAMÍREZ, J., ABELLÓ, S., VAN DER PERS, N. M. Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. **Chemistry-A European Journal**, v. 13, n. 3, p. 870-878, 2007.

- [39] SATO, T., WAKABAYASHI, T., SHIMADA, M. Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide of ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$). **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 25, n. 1, p. 89-92, 1986.
- [40] MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays Clay Miner**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.
- [41] CHOUDARY, B. M., KANTAM, M. L., KAVITA, B., REDDY, C. V., FIGUERAS, F. Catalytic C-C bond formation promoted by Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite. **Tetrahedron**, v. 56, n. 47, p. 9357-9364, 2000.
- [42] CHOUDARY, B. M. KANTAM, M. L., NEERAJA, V., RAO, K. K., FIGUERAS, F., DELMOTTE, L. Layered double hydroxide fluoride: a novel solid base catalyst for C-C bond formation. **Green Chemistry**, v. 3, n. 5, p. 257-260, 2001.
- [43] KANTAM, M. L., RAVINDRA, A., REDDY, C., SREEDHAR, B., CHOUDARY, B. M. Layered Double Hydroxides-Supported Diisopropylamide: Synthesis, Characterization and Application in Organic Reactions. **Advanced synthesis & catalysis**, v. 348, n. 4-5, p. 569-578, 2006.
- [44] VIJAIKUMAR, S., DHAKSHINAMOORTHY, A., PITCHUMANI, K. l-Proline anchored hydrotalcite clays: An efficient catalyst for asymmetric Michael addition. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 1, p. 25-32, 2008.
- [45] MARTIN, K. J.; PINNAVAIA, T. J. Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates [$Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O$](X= Cl, I). **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 3, p. 541-542, 1986.
- [46] CONSTANTINO, V. R.L.; PINNAVAIA, T. J. Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a $Mg^{2+}/Al^{3+}/CO_3^{3-}$ layered double hydroxide. **Catalysis Letters**, v. 23, n. 3-4, p. 361-367, 1994.
- [47] PRESCOTT, H.A., LI, Z. J., KEMNITZ, E., TRUNSCHKE, A., DEUTSCH, J., LIESKE, H., AUROUX, A. Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 1, p. 119-130, 2005.

- [48] CHOUDARY, B. M., Kantam, M. L., Reddy, C. R. V., Rao, K. K., Figueras, F. The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 146, n. 1-2, p. 279-284, 1999.
- [49] KISHORE, D.; KANNAN, S. Environmentally benign route for isomerization of safrole—hydrotalcite as solid base catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1-2, p. 225-230, 2004.
- [50] KISHORE, D.; KANNAN, S. Double bond migration of eugenol to isoeugenol over as-synthesized hydrotalcites and their modified forms. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, n. 1-2, p. 227-235, 2004.
- [51] KISHORE, D., KANNAN, S. Catalytic isomerization of estragole to anethole over hydrotalcites and HT-like compounds. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 244, n. 1-2, p. 83-92, 2006.
- [52] ANTONYRAJ, C. A., KANNAN, S. Hantzsch pyridine synthesis using hydrotalcites or hydrotalcite-like materials as solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. 1-2, p. 121-129, 2008.
- [53] CHOUDARY, B. M. KANTAM, M. L., BHARATHI, B., REDDY, C. V. Superactive Mg–Al–Ot–Bu hydrotalcite for epoxidation of olefins. **Synlett**, v. 1998, n. 11, p. 1203-1204, 1998.
- [54] KOHJIYA, S. SATO, T., NAKAYAMA, T., YAMASHITA, S. Polymerization of propylene oxide by calcined synthetic hydrotalcite. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 2, n. 3, p. 231-233, 1981.
- [55] NAKATSUKA, T., KAWASAKI, H., YAMASHITA, S., KOHJIYA, S. The Polymerization of β -propiolactone by calcined synthetic hydrotalcite. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 52, n. 8, p. 2449-2450, 1979.
- [56] CAVANI, F. FELLONI, C., SCAGLIARINI, D., TUBERTINI, A., FLEGO, C., PEREGO, C. Preparation, characterization and reactivity in m-cresol methylation of new heterogeneous materials having basic properties. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 143, p. 953-961, 2000.
- [57] SUZUKI, E.; ONO, Y. Aldol condensation reaction between formaldehyde and acetone

- over heat-treated synthetic hydrotalcite and hydrotalcite-like compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 61, n. 3, p. 1008-1010, 1988.
- [58] SCHAPER, H., BERG-SLOT, J. J., STORK, W. H. J. Stabilized magnesia: a novel catalyst (support) material. **Applied Catalysis**, v. 54, n. 1, p. 79-90, 1989.
- [59] CORMA, A. FORNES, V., MARTIN-ARANDA, R. M., REY, F. Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. **Journal of Catalysis**, v. 134, n. 1, p. 58-65, 1992.
- [60] RAJA, T., JYOTHI, T. M., SREEKUMAR, K., TALAWAR, M. B., SANTHANALAKSHMI, J., RAO, B. S. Calcined layered double hydroxides as basic heterogeneous catalysts for the Oppenauer oxidation of alcohols. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 9, p. 2117-2119, 1999.
- [61] JYOTHI, T. M., Raja, T., Sreekumar, K., Talawar, M. B., Rao, B. S. Influence of acid-base properties of mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors in the transfer hydrogenation of propiophenone. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 157, n. 1-2, p. 193-198, 2000.
- [62] XIE, W., PENG, H., CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1-2, p. 24-32, 2006.
- [63] VELU, S., SWAMY, C. S. Alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 119, n. 2, p. 241-252, 1994.
- [64] LÓPEZ-SALINAS, E., SERRANO, M. E. L., JÁCOME, M. A. C., SECORA, I. S. Characterization of synthetic hydrocalumite-type $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: Effect of the calcination temperature. **Journal of Porous Materials**, v. 2, n. 4, p. 291-297, 1996.
- [65] RAO, K. K., GRAVELLE, M., VALENTE, J. S., FIGUERAS, F. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 115-121, 1998.
- [66] CLIMENT, M. J. CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A. Synthesis of methylpseudoionones by activated hydrotalcites as solid base catalysts. **Green Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 474-480, 2002.

- [67] CLIMENT, M. J. CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A. Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 474-482, 2004.
- [68] FAN, G., LI, F., EVANS, D. G., DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040-7066, 2014.
- [69] PHAM, T. N.; SHI, D.; RESASCO, D. E. Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 10-23, 2014.
- [70] ABELLÓ, S. MEDINA, F., TICHIT, D., PÉREZ-RAMÍREZ, J., GROEN, J. C., SUEIRAS, J. E., CESTEROS, Y. Aldol condensations over reconstructed Mg–Al hydrotalcites: structure–activity relationships related to the rehydration method. **Chemistry-A European Journal**, v. 11, n. 2, p. 728-739, 2005.
- [71] ABELLÓ, S. MEDINA, F., TICHIT, D., PEREZ-RAMIREZ, J., CESTEROS, Y., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. E. Nanoplatelet-based reconstructed hydrotalcites: towards more efficient solid base catalysts in aldol condensations. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1453-1455, 2005.
- [72] CHIMENTAO, R. J. ABELLÓ, S., MEDINA, F., LLORCA, J., SUEIRAS, J. E., CESTEROS, Y., SALAGRE, P. Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions. **Journal of Catalysis**, v. 252, n. 2, p. 249-257, 2007.
- [73] SATO, A. G., VOLANTI, D. P., MEIRA, D. M., DAMYANOVA, S., LONGO, E., BUENO, J. M. C. Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of catalysis**, v. 307, p. 1-17, 2013.
- [74] MORGENSTERN, D. A.; FORNANGO, J. P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated Raney nickel: a new route to sustainable hydrogen for transportation. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1708-1716, 2005.
- [75] B. FRANK, F. C. JENTOFT, H. SOERIJANTO, J. KRÖHNERT, R. SCHLÖGL, AND R. SCHOMÄCKER, Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics. **Journal of Catalysis**, v. 246, n. 1, p. 177-192, 2007.

- [76] CASSINELLI, W. H., MARTINS, L., PASSOS, A. R., PULCINELLI, S. H., ROCHET, A., BRIOIS, V., SANTILLI, C. V. Correlation between structural and catalytic properties of copper supported on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction. **ChemCatChem**, v. 7, n. 11, p. 1668-1677, 2015.
- [77] F. ZACCHERIA, N. SCOTTI, AND N. RAVASIO, The Role of Copper in the Upgrading of Bioalcohols, **ChemCatChem**, pp. 1–11, 2018.
- [78] KOZLOWSKI, J. T., DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1588-1600, 2013.
- [79] PANG, J., ZHENG, M., HE, L., LI, L., PAN, X., WANG, A., ZHANG, T. Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni–MgAlO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 184-193, 2016.
- [80] HOSOGLU, F., FAYE, J., MARESEANU, K., TESQUET, G., MIQUEL, P., CAPRON, M., DUMEIGNIL, F. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites–ethanol reactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 533-541, 2015.
- [81] CAMPISANO, I., RODELLA, C. B., SOUSA, Z. S., HENRIQUES, C. A., SILVA, V. T. Influence of thermal treatment conditions on the characteristics of Cu-based metal oxides derived from hydrotalcite-like compounds and their performance in bio-ethanol dehydrogenation to acetaldehyde. **Catalysis Today**, 2017.
- [82] BRAVO-SUÁREZ, J. J., SUBRAMANIAM, B., CHAUDHARI, Raghunath V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 234-246, 2013.
- [83] WASHBURN, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 7, n. 4, p. 115-116, 1921.
- [84] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
- [85] GUALTIERI, A. F., FERRARI, S., LEONI, M., GRATHOFF, G., HUGO, R., SHATNAWI, M., BILLINGE, S. Structural characterization of the clay mineral illite-1M. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 402-415, 2008.

- [86] CANOVA, H. FONTOURA, A., NEUENSCHWANDER, R. T., DIAZ, B., RODELLA, C. B. Upgrades to the XRD1 beamline optics and endstation at the LNLS. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2014. p. 012004.
- [87] PROCTOR, A., SHERWOOD, P. M. Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 13-19, 1982.
- [88] O'NEILL, B. J., J., JACKSON, D. H., CRISCI, A. J., FARBEROW, C. A., SHI, F., ALBARUBIO, A. C., STAIR, P. C. Stabilization of copper catalysts for liquid-phase reactions by atomic layer deposition. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 51, p. 14053-14057, 2013.
- [89] SCANLON, J. T., WILLIS, D. E. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. **Journal of Chromatographic Science**, v. 23, n. 8, p. 333-340, 1985.
- [90] CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 23-34, 2013.
- [91] XU, Z. P., LU, G. Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 5, p. 1055-1062, 2005.
- [92] SING, Kenneth. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 3-9, 2001.
- [93] ROSA, M.A. A., SANTOS, E. P., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4786-4789, 2008.
- [94] TOKUDOME, Y., FUJITA, K., NAKANISHI, K., MIURA, K., HIRAO, K. Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3393-3398, 2007.
- [95] DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43,

- n. 2, p. 181-192, 2008.
- [96] SANTOS, R. M. M., Tronto, J., Briois, V., Santilli, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9998-10009, 2017.
- [97] DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUIA, C. R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499-510, 1998.
- [98] TOKUDOME, Y., NAKANISHI, K., KANAMORI, K., FUJITA, K., AKAMATSU, H., HANADA, T. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, n. 2, p. 506-513, 2009.
- [99] GARCÍA-SANCHO, C., C., MORENO-TOST, R., MÉRIDA-ROBLES, J. M., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., TORRES, P. M. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 84-90, 2011.
- [100] PÉREZ, C. N., PÉREZ, C. A., HENRIQUES, C. A., MONTEIRO, J. L. F. Hydrotalcites as precursors for Mg, Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1-2, p. 229-240, 2004.
- [101] MARTINS, L., CARDOSO, D., HAMMER, P., GARETTO, T., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1-2, p. 59-65, 2011.
- [102] CASTRO, C. S., FERRETI, C., DI COSIMO, J. I., ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. **Fuel**, v. 103, p. 632-638, 2013.
- [103] DI COSIMO, J. I., APESTEGUIA, C. R., GINÉS, M. J. L., IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on MgyAlOx catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 190, n. 2, p. 261-275, 2000.

- [104] J. I. DI COSIMO, G. TORRES, AND C. R. APESTEGUIA, One-step MIBK synthesis: a new process from 2-propanol. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 1, p. 114-123, 2002.
- [105] CASSINELLI, W. H., MARTINS, L., MAGNANI, M., PULCINELLI, S. H., BRIOIS, V., SANTILLI, C. V. Time-resolved XAS/MS/Raman monitoring of mutual copper self-reduction and ethanol dehydrogenation reactions. **RSC Advances**, v. 6, n. 25, p. 20453-20457, 2016.
- [106] SILVA, C. C. C.M. RIBEIRO, N. F., SOUZA, M. M., ARANDA, D. A. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205-210, 2010.
- [107] SAITO, Y., KAMEYAMA, H., YOSHIDA, K. Catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation/2-propanol dehydrogenation for upgrading low-level thermal energy: Proposal and evaluation. **International Journal of Energy Research**, v. 11, n. 4, p. 549-558, 1987.
- [108] H. KNOZINGER and R. KOHNE, "The dehydration of alcohols over aluminaI. The reaction scheme," *J. Catal.*, vol. 5, no. 2, pp. 264–270, 1966.
- [109] STROHMEIER, B. R. LEVDEN, D. E., FIELD, R. S., HERCULES, D. Surface spectroscopic characterization of CuAl₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 94, n. 2, p. 514-530, 1985.
- [110] R. FRIEDMAN, Characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts, **Journal of Catalysis**, v. 55 , p. 10–28, 1978.
- [111] CHEN, C. S., CHEN, C. C., CHEN, C. T., KAO, H. M. Synthesis of Cu nanoparticles in mesoporous silica SBA-15 functionalized with carboxylic acid groups. **Chemical Communications**, v. 47, n. 8, p. 2288-2290, 2011.
- [112] CALDAS, P. C., GALLO, J. M. R., LOPEZ-CASTILLO, A., ZANCHET, D., C. BUENO, J. M. The structure of the Cu–CuO sites determines the catalytic activity of cu nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2419-2424, 2017.
- [113] RO, I., LIU, Y., BALL, M. R., JACKSON, D. H., CHADA, J. P., SENER, C., DUMESIC, J. A. Role of the Cu-ZrO₂ interfacial sites for conversion of ethanol to ethyl acetate and synthesis of methanol from CO₂ and H₂. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 10, p. 7040-7050, 2016.

- [114] NEUROCK, M., TAO, Z., CHEMBURKAR, A., HIBBITTS, D. D., IGLESIA, E. Theoretical insights into the sites and mechanisms for base catalyzed esterification and aldol condensation reactions over Cu. **Faraday Discussions**, v. 197, p. 59-86, 2017.
- [115] WANG, W. W., YU, W. Z., DU, P. P., XU, H., JIN, Z., SI, R., YAN, C. H. Crystal plane effect of ceria on supported copper oxide cluster catalyst for CO oxidation: importance of metal–support interaction. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 1313-1329, 2017.
- [116] SUN, J., WANG, Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1078-1090, 2014.
- [117] NIELSEN, M., JUNGE, H., KAMMER, A., BELLER, M. Towards a Green Process for Bulk-Scale Synthesis of Ethyl Acetate: Efficient Acceptorless Dehydrogenation of Ethanol. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 23, p. 5809-5811, 2012.
- [118] 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.
- [119] SCOTTI, N., ZACCHERIA, F., EVANGELISTI, C., PSARO, R., RAVASIO, N. Dehydrogenative coupling promoted by copper catalysts: a way to optimise and upgrade bio-alcohols. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 6, p. 1386-1393, 2017.
- [120] PRESCOTT, H. A., LI, Z. J., KEMNITZ, E., TRUNSCHKE, A., DEUTSCH, J., LIESKE, H., AUROUX, A. Application of calcined Mg–Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid–base properties. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 1, p. 119-130, 2005.
- [121] MOTOKI, T.; FLAHERTY, D. W. Mechanistic insight to C–C bond formation and predictive models for cascade reactions among alcohols on Ca- and Sr-hydroxyapatites. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 7, p. 4170-4183, 2016.
- [122] GINES, M. J., IGLESIA, E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 1, p. 155-172, 1998.
- [123] YAWS, C. L. **Chemical properties handbook**, McGraw-Hill, 1999.

- [124] SUN, Zhuohua, COUTO, A. V., BOTTARI, G., STUART, M. C., BONURA, G., CANNILLA, C., BARTA, K.. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper-and nickel-doped porous. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1738-1746, 2016.
- [125] M NEUROCK, M., TAO, Z., CHEMBURKAR, A., HIBBITTS, D. D., IGLESIA, E. Theoretical insights into the sites and mechanisms for base catalyzed esterification and aldol condensation reactions over Cu. **Faraday Discussions**, v. 197, p. 59-86, 2017.
- [126] GRANADOS, M. L., POVES, M. Z., ALONSO, D. M., MARISCAL, R., GALISTEO, F. C., MORENO-TOST, R., FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3-4, p. 317-326, 2007.
- [127] 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.
- [128] CARVALHO, D. L., BORGES, L. E., APPEL, L. G., DE LA PISCINA, P. R., 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.
- [129] SHEN, W., TOMPSETT, G. A., XING, R., CONNER JR, W. C., HUBER, G. W. Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 248-259, 2012.
- [130] GABRIËLS, D., HERNÁNDEZ, W. Y., SELS, B., VAN DER VOORT, P., VERBERCKMOES, A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 3876-3902, 2015.

APÊNDICE

Tabela 1S - Quantificação dos sítios ácidos e básicos por adsorção de NH₃ e CO₂. Dados coletados de catalisadores da literatura.

Catalisador	Sítios ácidos - NH ₃ (mmol/g)	Sítios básicos- CO ₂ (mmol/g)	Ref.
AlMgO	0.78	0.45	Esta tese
AlMgO-P	0.43	0.43	
Cu/AlMgO	0.29	0.40	
Cu/AlMgO-P	0.36	0.37	
CuSiO ₂ # (8.5 wt.%)	-	-	[1]
TiO ₂ (Rutila)	0.02	0.02	[2]
Silica (22SiO ₂ :1Al ₂ O ₃)	0.04	-	[3]
TiO ₂ (Anatase)	0.08	0.04	[2]
Cu ₈ MgAl* (7.8/29.7/21.4 wt.%)	0.12	0.46	[1]
MgO	0.40	0.47	[4]
Cu ₁₁ MgAl* (9.3/60.8/29.9 at.%)	0.58	0.22	[5]
Cu/TiO ₂ ** (10/90 wt.%)	0.63	-	[6]
ZrO ₂	0.67	0.55	[2]
Al ₂ O ₃	0.99	0.39	[4]
MgAlO (49.6/50.4 at.%)	1.07	0.36	[5]
Cu/ZnAl (1:1:1)*	1.26	0.10	[7]
Cu/Al ₂ O ₃ ** (10/90 wt.%)	1.99	-	[6]
ZnO	2.20	-	[8]
H-zeólita ferrerita	≈4.50	-	[9]
Cu ₂₅ MgAl (20.8/37.8/41.4 at.%)	7.90	0.36	[5]

troca iônica

* preparado por coprecipitação

**impregnação com Cu via úmida

Referências

- [1] P.J. Luggren, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Conversion of Biomass-Derived 2-Hexanol to Liquid Transportation Fuels: Study of the Reaction Mechanism on Cu-Mg-Al Mixed Oxides, *Top. Catal.* 59 (2016) 196-206. doi:10.1007/s11244-015-0428-3.
- [2] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement, *Appl. Catal. A Gen.* 295 (2005) 150-156. doi:10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [3] M. Velthoen, S. Nab, B. Weckhuysen, Probing Acid Sites in Solid Catalysts with Pyridine UV-Vis Spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018). doi:10.1039/C8CP03991G.
- [4] D.D. Petrolini, A. V. da Silva Neto, E.A. Urquieta-González, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins, Catalytic performance of texturally improved Al-Mg mixed oxides derived from emulsion-synthesized hydrotalcites, *RSC Adv.* 8 (2018) 6039-6046. doi:10.1039/C7RA13270K.
- [5] J.J. Bravo-Suárez, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 455 (2013) 234-246.

doi:10.1016/j.apcata.2013.01.025.

[6] Y. Feng, H. Yin, L. Shen, A. Wang, Y. Shen, T. Jiang, Gas-Phase Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Cu/MO_x Catalysts, Chem. Eng. Technol. 36 (2013) 73-82.

doi:10.1002/ceat.201200263.

[7] P. Kumar, V.C. Srivastava, I.M. Mishra, Dimethyl carbonate synthesis from propylene carbonate with methanol using Cu-Zn-Al catalyst, Energy and Fuels. 29 (2015) 2664-2675.

doi:10.1021/ef502856z.

[8] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix, Appl. Catal. B Environ. 77 (2007) 46-57.

doi:10.1016/j.apcatb.2007.07.006.

[9] J.H. Flores, M.I. Pais da Silva, Acid properties of the hybrid catalyst CuO-ZnO or CuO-ZnO-Al₂O₃/H-ferrierite: An infrared study, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 322 (2008) 113-123.

Fig. 1S - a) Conversão de etanol sobre catalisadores sem Cu, AlMgO-P e AlMgO, (b) seletividade sobre AlMgO-P e (c) AlMgO a 300 °C e WHSV = 31,1 h⁻¹.

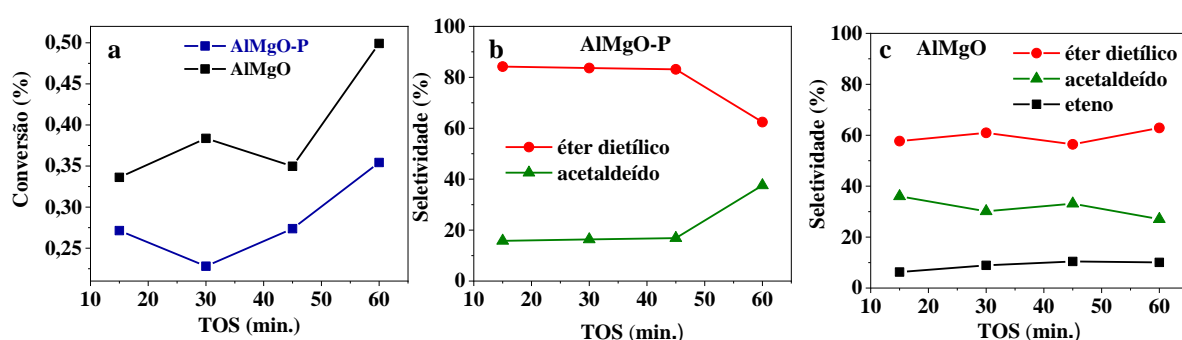


Tabela 2S- Desidrogenação do etanol (EtOH) para o equilíbrio de acetaldeído (AcAl) em função da pressão. y_{AcAl} é a concentração molar de AcAl no gás. Temperatura = 325°C, concentração de EtOH = 12.3 vol%, atmosfera de H₂.

Pressão (bar)	1-H ₂	10-H ₂	24-H ₂	31-H ₂	31-Ar
Equilíbrio					
Rendimento de AcAl (C%)	55,0	11,1	4,9	3,9	42,0
P_{AcAl} (kPa)	6,4	13,43	14,49	14,67	151,7
y_{AcAl} (mol%)	6,3	1,3	0,6	0,5	4,9
AcAl:EtOH (mol/mol)	1,2	0,13	0,05	0,04	0,72
Experimento					
Rendimento de AcAl (C%)	10,1	5,6	2,9	2,5	4,4
P_{AcAl} (kPa)	1,2	6,9	8,4	9,7	17,0
y_{AcAl} (mol%)	1,2	0,7	0,4	0,3	0,5
AcAl:EtOH (mol/mol)	0,12	0,07	0,04	0,03	0,07

Cálculos de transporte:

A possibilidade de que as taxas de reação fossem limitadas pelo transporte de calor ou de massa foi examinada, através da avaliação de vários critérios de transporte que devem ser satisfeitos para garantir que isso não ocorra. Estes critérios foram notavelmente aplicados e discutidos por Shabaker *et al.* Os critérios considerados e suas avaliações são mostrados abaixo. Descrições e aproximações para cada parâmetro também são fornecidas. A condensação do etanol com 1-butanol e água foi assumida como a principal reação para fins de estimativa, tal como para o calor absoluto da reação. Para os parâmetros que não foram medidos, as aproximações de pior caso foram assumidas (por exemplo, uma barreira de alta ativação, condutividade térmica de baixa partícula, ordem de alta taxa). Em todos os casos, os testes foram atendidos por várias ordens de grandeza.

J.W. Shabaker, R.R. Davda, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts, *J. Catal.* 215 (2003) 344-352.

Teste	Equação	Avaliação
Transporte de calor na interfase	$\frac{q \mathcal{R} r_p}{h T_B} < 0,15 \frac{R T_B}{E}$	$3,98 * 10^{-5} \ll 7,46 * 10^{-8}$
Transporte térmico intraparticular	$\frac{q \mathcal{R} r_p^2}{\lambda T_S} < 0,75 \frac{R T_S}{E}$	$3,83 * 10^{-5} \ll 3,73 * 10^{-7}$
Transporte de massa na interfase	$\frac{\mathcal{R} r_p^2}{C_b k_c} < \frac{0,15}{n}$	$3,28 * 10^{-8} \ll 7,50 * 10^{-2}$
Transporte de massa intrapartícula	$\frac{\mathcal{R} r_p^2}{C_s D_{eff}} < 0,3$	$3,33 * 10^{-4} \ll 3,00 * 10^{-1}$

Parâmetro	Definição	Valor aproximado
q	Calor absoluto de reação	$21.517 J mol^{-1} ethanol$
\mathcal{R}	Taxa de reação volumétrica	$8,86 mol m^{-3} s^{-1}$
r_p	Raio da partícula do catalisador	$1,25 * 10^{-4} m$
R	Constante dos gases	$8,314 J mol^{-1} K^{-1}$
T_B	Temperatura Bulk	$598 K$
T_S	Temperatura da superfície do catalisador	$598 K$
h	Coefficiente de transferência de calor	$1000 W m^{-2} K^{-1}$
E	Barreira de ativação	$100.000 J mol^{-1} K^{-1}$
λ	Condutividade térmica da partícula do catalisador	$0,13 W m^{-1} K^{-1}$
C_b	Concentração do etanol Bulk	$79,1 mol ethanol m^{-3}$

C_s	Concentração de superfície de etanol	$79,1 \text{ mol ethanol m}^{-3}$
k_c	coeficiente de transferência de massa superfície-bulk	$5,34 * 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$
n	Ordem da reação	2
D_{eff}	Efeito difusivo	$5,25 * 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$