



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

LUIS FERNANDO BATISTA DA ROCHA

**DESIDROGENAÇÃO PARCIAL DE BUTANOL POR FLUXO
CONTÍNUO CATALISADA POR ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS
MODIFICADOS COM Cu^{+2}**

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

2021

LUIS FERNANDO BATISTA DA ROCHA

**DESIDROGENAÇÃO PARCIAL DE BUTANOL POR FLUXO
CONTÍNUO CATALISADA POR ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS
MODIFICADOS COM Cu^{+2}**

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

Orientador: Prof. Dr. Maurício Boscolo.

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

2021

R672d

Rocha, Luis Fernando Batista da

Desidrogenação parcial de butanol por fluxo contínuo catalisada por óxidos metálicos mistos modificados com Cu+2 / Luis Fernando Batista da Rocha. -- São José do Rio Preto, 2021

71 f. : il., tabs., fotos

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

1. 1-Butanol. 2. Hidróxidos Duplos Lamelares. 3. Óxidos Metálicos Mistos. 4. Reação de Guerbet. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor.

Essa ficha não pode ser modificada.

LUIS FERNANDO BATISTA DA ROCHA

**DESIDROGENAÇÃO PARCIAL DE BUTANOL POR FLUXO
CONTÍNUO CATALISADA POR ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS
MODIFICADOS COM Cu^{+2}**

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP - São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
UFMA – Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP - São José do Rio Preto

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO
08 de outubro de 2021

Dedico a Deus, meus pais, minha família e amigos que me apoiaram nessa trajetória tão importante para a minha carreira profissional e realização de um sonho.

Dedico ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Boscolo por toda a atenção concedida, paciência e apoio durante esse período do curso, não medindo esforços em disseminar conhecimento a fim de colaborar para o processo ensino-aprendizagem.

RESUMO

Nos últimos anos tem aumentado o interesse pela obtenção de energia e produtos químicos de maior valor agregado a partir de matérias-primas renováveis, que substituam os produtos derivados de petróleo devido seus problemas ambientais. Entre os processos existentes como por exemplo a biorrefinaria de substratos renováveis, a reação de Guerbet também tem sido muito utilizada na síntese de produtos orgânicos a partir de álcoois de cadeia curta. Para essas reações são utilizados catalisadores com propriedades ácido/básicas e grande capacidade de desidrogenação/hidrogenação, como podemos citar principalmente os óxidos metálicos mistos (OMM) derivados de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Neste trabalho foi realizado a desidrogenação parcial de 1-butanol empregando OMM substituindo 10% dos íons Mg^{+2} por íons Cu^{+2} , utilizando um reator de fluxo contínuo ajustado a $500^{\circ}C$ durante 3 horas de reação. Os HDL foram sintetizados pelo método de co-precipitação mediante variação do pH (8, 10 e 13) e proporções entre M^{+2}/M^{+3} (3:1 e 5:1), visando modificar a morfologia e as propriedades físico-químicas dos OMM finais. A caracterização físico-química dos HDL e seus respectivos OMM foram realizadas através de diferentes técnicas analíticas: Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Área Superficial Específica (MÉTODO BET) e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR-ATR). Os ensaios catalíticos foram realizados mediante fluxo contínuo de 1-butanol de 0,2 mL/min com aquecimento a $500^{\circ}C$ em colunas reacionais devidamente empacotadas, obtendo como resultados reacionais um consumo de 1-butanol de até 92,3%. Foram também coletados e quantificados os gases gerados nas reações catalíticas, obtendo volumes que chegaram até 6,7 litros desses gases, considerando que as quantidades de gases coletados são correspondentes a matéria perdida nas reações. Através da Cromatografia Gasosa Acoplada com Espectrometria de Massas (GC-MS), foram identificados e quantificados os produtos orgânicos obtidos nas reações e suas respectivas classes orgânicas. Os produtos com maior seletividade obtidos nas reações catalíticas foram: butiraldeído, n-butil éter e o 2-buteno, produtos estes com maior valor agregado que o 1-butanol, fato que demonstra sucesso reacional e qualidade dos catalisadores derivados de HDL sintetizados em diferentes pH e proporções molares.

Palavras-chave: 1-BUTANOL. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES. ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS. REAÇÃO DE GUERBET.

ABSTRACT

In recent years, interest has increased in obtaining energy and chemical products with greater added value from renewable raw materials, which replace petroleum-derived products due to their environmental problems. Among existing processes such as the biorefinery of renewable substrates, the Guerbet reaction has also been widely used in the synthesis of organic products from short-chain alcohols. For these reactions, catalysts with acid/basic properties and great dehydrogenation/hydrogenation capacity are used, as we can mention mainly the mixed metallic oxides (MMO) derived from Double Lamellar Hydroxide (HDL). In this work the partial dehydrogenation of 1-butanol was carried out using OMM replacing 10% of the Mg^{+2} ions by Cu^{+2} ions, using a continuous flow reactor set at $500^{\circ}C$ for 3 hours of reaction. HDL were synthesized by the co-precipitation method by varying the pH (8,10 and 13) and proportions between M^{+2}/M^{+3} (3:1 and 5:1), aiming to modify the morphology and physicochemical properties of the Final OMM. The physicochemical characterization of HDL and its respective OMM were performed using different analytical techniques: X-Ray Diffraction (DRX), Thermogravimetric Analysis (TGA), Specific Surface Area (BET METHOD) and Infrared Vibrational Spectroscopy (FTIR-ATR). The catalytic tests were carried out by means of a continuous flow of 1-butanol at 0.2 mL/min with heating at $500^{\circ}C$ in properly packed reaction columns, obtaining as reaction results a consumption of up to 92.3% of 1-butanol. The gases generated in the catalytic reactions were also collected and quantified, obtaining volumes that reached up to 6.7 liters of these gases, considering that the quantities of collected gases correspond to the matter lost in the reactions. Through Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (GC-MS), the organic products obtained in the reactions and their respective organic classes were identified and quantified. The products with greater selectivity obtained in the catalytic reactions were: butyraldehyde, n-butyl ether and 2-butene, these products with greater added value than 1-butanol, a fact that demonstrates the reaction success and quality of the HDL-derived catalysts synthesized in different pH and molar ratios.

Keywords: 1-Butanol. Double Lamellar Hydroxides. Mixed Metallic Oxides. Guerbet Reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reações de Guerbet em fase líquida para Álcoois Primários.....	19
Figura 2	Reações de Guerbet do 1-butanol para obtenção de Álcoois de cadeia longa e ramificada.....	20
Figura 3	Estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL).....	21
Figura 4	Síntese dos Catalisadores pelo método de Coprecipitação.....	25
Figura 5	Reações Catalíticas realizadas em reator caseiro por fluxo contínuo.....	28
Figura 6	Termogramas típicos de decomposição de HDL pH (8 , 10 e 13) na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} utilizando Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao magnésio (Mg^{+2}) com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.....	30
Figura 7	Termogramas típicos de decomposição de HDL pH (8 , 10 e 13) na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} utilizando Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao magnésio (Mg^{+2}) com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa.....	31
Figura 8	Área Superficial dos OMM Cu^{+2} nas proporções 3:1 e 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	34
Figura 9	Difratogramas de Raios X para os HDL- Cu^{+2} em 10% sintetizados e maturados mediante variação de pH na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}	35
Figura 10	Difratogramas de Raios X para os HDL- Cu^{+2} em 10% sintetizados e maturados mediante variação de pH na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	35
Figura 11	Difratogramas de Raios X dos OMM obtidos a partir de HDL- Cu^{+2} em 10% com variação de pH na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}	36
Figura 12	Difratogramas de Raios X dos OMM obtidos a partir de HDL- Cu^{+2} em 10% com variação de pH na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	36

Figura 13	Espectros FTIR-ATR de HDL-Cu ⁺² 10% sintetizados com variação de pH na proporção 3:1 entre M ⁺² /M ⁺³	37
Figura 14	Espectros FTIR-ATR de HDL-Cu ⁺² 10% sintetizados com variação de pH na proporção 5:1 entre M ⁺² /M ⁺³	38
Figura 15	Espectros FTIR-ATR de OMM-Cu ⁺² 10% obtidos com variação de pH na proporção 5:1 entre M ⁺² /M ⁺³	38
Figura 16	Cromatografia Gasosa Acoplada com Espectrometria de Massas (GC–MS) com resultado dos produtos orgânicos obtidos em maior seletividade mediante proporção 3:1 entre M ⁺² /M ⁺³	40
Figura 17	Cromatografia Gasosa Acoplada com Espectrometria de Massas (GC–MS) com resultado dos produtos orgânicos obtidos em maior seletividade mediante proporção 5:1 entre M ⁺² /M ⁺³	41
Figura 18	Reação de Guerbet incompleta do 1-butanol para obtenção de 2-buteno.....	43
Figura 19	Reação de Guerbet incompleta do 1-butanol para obtenção de butiraldeído.....	43
Figura 20	Reação de Guerbet incompleta do 1-butanol para obtenção de n-butil éter.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comportamento termogravimétrico das hidrotalcitas 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}	31
Tabela 2	Comportamento termogravimétrico das hidrotalcitas 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	32
Tabela 3	Área Superficial dos Óxidos Metálicos Mistos (OMM).....	33
Tabela 4	Resultados Reacionais dos Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}	44
Tabela 5	Resultados Reacionais por Classes de Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}	45
Tabela 6	Resultado Reacional de Balanço de Massas de Butiraldeído obtido a partir de 100g de 1-Butanol catalisado por OMM na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}	45
Tabela 7	Resultados Reacionais dos Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	46
Tabela 8	Resultados Reacionais por Classes de Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	46
Tabela 9	Resultado Reacional de Balanço de Massas de n-butil éter obtido a partir de 100g de 1-Butanol catalisado por OMMCu ⁺² 10% na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}	47
Tabela 10	Conversão de 1-butanol durante 3 horas de reação em fluxo contínuo a 500°C, Rendimento de Condensação e produtos gasosos utilizando OMMCu ⁺² 10% na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} (%).....	47

Tabela 11	Conversão de 1-butanol durante 3 horas de reação em fluxo contínuo a 500°C, Rendimento de Condensação e produtos gasosos utilizando OMMCu ⁺² 10% na proporção 5:1 entre M ⁺² /M ⁺³ (%).....	48
-----------	--	----

LISTA DE SIGLAS

OMM	Óxidos Metálicos Mistos
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar (Hydrotalcite)
Ni ⁺²	Íons Níquel
Cu ⁺²	Íons Cobre
M ⁺²	Metal Bivalente Positivo
M ⁺³	Metal Trivalente Positivo
Mg ⁺²	Íons Magnésio
Al ⁺³	Íons Alumínio
(Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Nitrato de Alumínio Nona Hidratado
Mg(N O ₃) ₂ .6 H ₂ O	Nitrato de Magnésio hexa hidratado
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Nitrato de Cobre tri hidratado
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
pH	Potencial de Hidrogênio Ionizável
TGA	Análises Termogravimétricas (Thermogravimetric analysis)
FTIR-ATR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy)
DRX	Difratometria de Raios X (X-Ray Diffractometry)
CO ₂	Dióxido de Carbono
OH ⁻	Íons Hidroxila
Δ _{m1}	Variação de perda de massa de água
Δ _{m2}	Variação de perda de massa de CO ₂ e OH ⁻
Δ _{mt}	Variação total de perda de massa na amostra
Onset	Início do evento de perda de massa
Endset	Término do evento de perda de massa
u.a	Unidade Arbitrária
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massas (Gas chromatography – mass spectrometry)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	DESIDROGENAÇÃO PARCIAL DO 1-BUTANOL	17
2.2	ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS.....	20
3.	OBJETIVOS.....	23
3.1	GERAL	23
3.2	ESPECÍFICOS.....	23
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	24
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	24
4.2	SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E OMM.....	24
4.2.1	PREPARAÇÃO DAS HIDROTALCITAS POR COPRECIPITAÇÃO	24
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS TIPO HDL E OMM	26
4.2.2.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	26
4.2.2.2	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET)	26
4.2.2.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR) 26	
4.2.2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	26
4.2.2.5	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS).....	27
4.3	CONVERSÃO CATALÍTICA DE BUTANOL.....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	30
5.1.1.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	30
5.1.2.	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET).....	32
5.1.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	34
5.1.4.	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR) 37	
5.1.5	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS).....	39
5.2	CONVERSÃO CATALÍTICA DE 1-BUTANOL	41
6.	ETAPAS FUTURAS.....	49

SUMÁRIO

7. CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS DAS REAÇÕES CATALÍTICAS UTILIZANDO OS OMM	54

1. INTRODUÇÃO

Há uma imensa preocupação quanto a disponibilidade de combustíveis fósseis e seus derivados para atender as necessidades de uma demanda populacional cada vez maior, devido aos impactos ambientais causados e a escassez desses recursos. Sendo assim, a busca por novas alternativas na obtenção de produtos de maior valor agregado a partir de matéria-prima renovável e que sejam de menor impacto ao meio ambiente tem aumentado, de modo a proporcionar a população melhores condições econômicas, de saúde e meio ambiente, tendo em vista a substituição dos combustíveis fósseis (VAN WYK et al., 2018).

Os biocombustíveis obtidos através de diferentes tecnologias têm sido amplamente utilizados na substituição dos combustíveis fósseis por se tratar de uma fonte de energia renovável, não geradora de poluentes com impactos ambientais ligados a fatores climáticos, aquecimento global, associados a doenças respiratórias de ordem aguda/crônica e também pelo fato de serem sustentáveis para atender as necessidades humanas sem comprometer as necessidades das gerações futuras (ARANSIOLA et al., 2014).

Os biocombustíveis mais aplicados, atualmente, em escala industrial, são encontrados na forma gasosa ou líquida, como: metano, etanol, metanol, 1-butanol e biodiesel, gerados a partir da biomassa (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016).

Dentre os biocombustíveis citados anteriormente, o 1-butanol tem sido sugerido como a alternativa mais promissora para substituição dos combustíveis fósseis, pois possui maior cadeia carbônica, maior temperatura de ebulição, menor taxa de vaporização, apresenta melhor miscibilidade em gasolina e diesel, é menos corrosivo e menos sujeito a absorção de água, comparado com outros biocombustíveis de moléculas menores como metanol e etanol. Ressaltamos também que o 1-butanol pode ser gerado a partir de uma série de fontes renováveis como fibra de milho, palha de trigo, grãos secos, palha de cevada e outros materiais. Além de combustível, o 1-butanol também pode ser empregado em inúmeras atividades industriais como matéria-prima para a síntese de produtos com maior valor agregado (MANISH S. Et al., 2019).

A utilização do 1-butanol tem sido bastante explorada no ramo de biocombustíveis alternativos mas há necessidade de ser melhor aproveitado como matéria-prima para outras finalidades, como por exemplo, na fabricação de plastificantes, indústrias de tintas e vernizes, visando a obtenção de produtos de maior valor agregado através de conversões catalíticas, principalmente através da reação de Guerbet (DRIES et al., 2015). Para esse tipo de reação, são geralmente empregados catalisadores que possuem alta área superficial de caráter básico e também, catalisadores com caráter anfóteros, ou seja, substâncias com comportamento ácido/básico inversamente proporcional ao meio reacional, que possuem grande capacidade de desempenho nas conversões catalíticas nas mais distintas classes de compostos orgânicos e que são capazes de desidrogenar/hidrogenar simultaneamente. Entre os catalisadores testados nas reações, encontram-se os óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcitas (HDLs) (NISHIMURA et al., 2013).

As hidrotalcitas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL), são argilas aniônicas encontradas nas formações das rochas ígneas ou metamórficas, constituídas estruturalmente por empilhamento de camadas no estilo brucitas $Mg(OH)_2$, com presença de metais bivalentes e trivalentes nas camadas e compensados por moléculas de água e ânions carbonatos - ou outras moléculas orgânicas e inorgânicas - entre as lamelas (KUTLU et al, 2013).

Nesse trabalho, as hidrotalcitas contendo Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao metal bivalente, foram sintetizadas e maturadas pelo método de coprecipitação com base em soluções aquosas dos nitratos correspondentes mediante variação de pH 8, 10 e 13 e também razão molar entre M^{+2}/M^{+3} nas proporções 3:1 e 5:1. Segundo a literatura, a razão molar influencia amplamente na estrutura e no desempenho catalítico dos materiais derivados de hidrotalcita (KHADIJEH SHEKOOHI et al, 2017).

Tanto a estrutura quanto a morfologia das hidrotalcitas e seus respectivos óxidos obtidos, foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), área superficial específica (MÉTODO BET), espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR-ATR) e análise termogravimétrica (TGA). O aquecimento controlado das hidrotalcitas origina os óxidos metálicos mistos com elevada área superficial, capazes de atuar como catalisadores em diferentes processos (NISHIMURA et al., 2013). A identificação e quantificação dos compostos orgânicos condensados obtidos nas

reações catalíticas do 1-butanol foram realizadas através da cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC–MS) (KHADIJEH SHEKOOHI et al, 2017).

Foram analisados os desempenhos reacionais dos óxidos derivados de hidrotalcitas sintetizadas e maturados com variação de pH e proporção entre M^{+2}/M^{+3} e a seletividade dos compostos orgânicos obtidos nas reações, de modo a verificar qual é o melhor pH e proporção de síntese dos materiais precursores de catalisadores para esses tipos de reações com 1-butanol (KHADIJEH SHEKOOHI et al, 2017).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - DESIDROGENAÇÃO PARCIAL DO 1-BUTANOL

A busca por novas tecnologias para a produção de produtos químicos de maior valor agregado e que sejam, ambientalmente, menos impactantes, está aumentando globalmente, enfatizando assim, a necessidade de substituir os combustíveis fósseis, visto que estes são fontes não renováveis de energia que geram poluentes e que estão ligados ao aquecimento global, as mudanças climáticas e até mesmo, à algumas doenças graves (ARANSIOLA et al., 2014).

Diferentemente dos combustíveis fósseis, os biocombustíveis são sustentáveis e renováveis. Podem ser gasosos ou líquidos, como metano, etanol, metanol, 1-butanol e biodiesel, gerados a partir de biomassa (SAJJADI et al., 2016).

O 1-butanol surgiu como uma das opções para substituir, totalmente ou parcialmente, os combustíveis fósseis, diminuindo assim, o impacto ambiental. Apresenta algumas vantagens em relação aos combustíveis fósseis derivados do petróleo: sua produção é mais segura, renovável, biodegradável e não contém enxofre (ARANSIOLA et al., 2014). O 1-butanol é considerado um dos combustíveis alternativos favoráveis devido à sua alta temperatura de ebulição, baixa volatilidade, menos higroscópico e alta viscosidade. Pode ser obtido via processos químicos por conversão catalítica de etanol - reação de Guerbet - ou mediante a fermentação de biomassas (VAN WYK et al., 2018).

A reação de Guerbet surgiu em 1899 pelo francês Marcel Guerbet. Consiste na condensação de dois álcoois, tendo como resultado, um único produto, em que esse álcool primário ou secundário com um grupo metileno adjacente ao carbono hidroxilado, liberada água, processo denominado como "auto condensação". Pode também ser realizada através da junção de dois álcoois, obtendo um álcool com maior massa molecular, de cadeia longa, cujo número de carbonos é a soma dos álcoois reagentes (DRIES et al., 2015).

Mesmo sendo um processo sensível e previsível, a reação de Guerbet exige uma sistemática catalítica e, ao mesmo tempo, propriedades ácido-base e também propriedades de desidrogenação e hidrogenação. A proporção e a força dos sítios

ácidos são importantes na reação, pois precisam ser ajustadas para aumentar o rendimento do produto final. Isso tem levado a inúmeras discussões desses tipos de reações com o desenvolvimento de vários catalisadores, cada um com sua função ou utilizar os catalisadores em vários estágios na reação (DRIES et al., 2015).

Além da condensação ocorrida na reação para a produção de álcoois de Guerbet, outros compostos orgânicos podem ser obtidos, a exemplo, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos entre outros. Contudo, esse mecanismo deve ser minimizado por se tratar de produtos indesejáveis, prejudiciais para o sistema catalítico (CHENG et al., 2018).

Os álcoois de Guerbet possuem algumas vantagens em relação aos seus homólogos. São menos viscosos devido as suas ramificações, possuem alta estabilidade de cor e poder oxidante, menor ponto de fusão, são bons surfactantes na fabricação de detergentes, além de serem mais biodegradáveis em relação a outros álcoois sintéticos (DRIES et al., 2015). São utilizados, também, na indústria de cosméticos como matéria-prima na fabricação de cremes hidratantes por apresentar uma boa permeabilidade ao oxigênio, facilitando sua aplicação para hidratação da pele e também por ser menos rançosos (DRIES et al., 2015).

Outras vantagens que eles possuem, em comparação com seus isômeros lineares e álcoois ramificados sintéticos, é o fato de serem melhores surfactante para a fabricação de detergentes e mais biodegradáveis (DRIES et al., 2015).

Diferentes estudos têm utilizado bioetanol como substrato na reação de Guerbet para a obtenção de biobutanol, entretanto, este segundo ainda é pouco estudado como substrato nesta reação (DRIES et al., 2015).

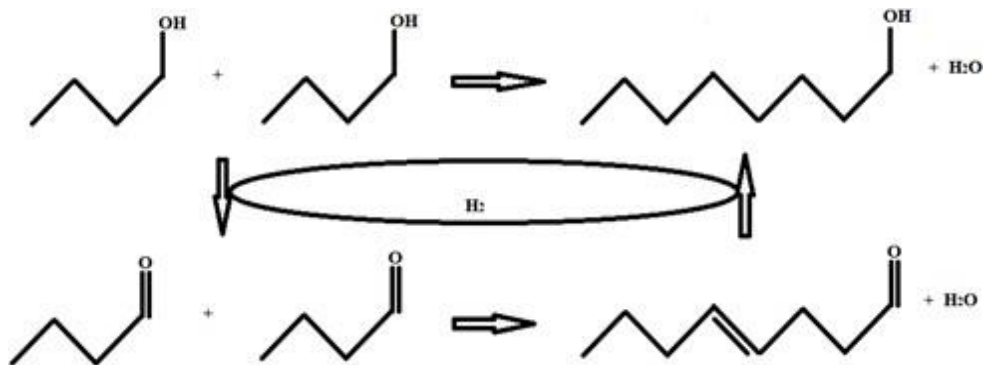
O 1-Butanol é uma importante matéria-prima química, largamente utilizada como solvente e como bloco de construção fundamental para o ácido acrílico e ésteres acrílicos, bem como um aditivo para gasolina (CHENG et al., 2018).

Para esta reação, a utilização de catalisadores com grande capacidade de comportamento reacional em meio ácido/básico são necessárias. Entre os catalisadores estudados, encontra-se, catalisadores bifuncionais de cobre, rutênio, níquel e paládio (CARLINI et al., 2004), sais alcalinos suportados em zeólitas

(GOTOH et al., 2000), óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcitas (CHENG et al., 2018), entre outros.

Conforme apresenta na figura 1, as reações de Guerbet realizadas em fase líquida para obtenção de álcoois primários, principalmente quando se utiliza o 1-butanol como substrato, ocasiona a desidrogenação de duas moléculas desse composto orgânico, seguida de reação de adição dos aldeídos formados como compostos intermediários, reação de desidratação, e por último, na reação de hidrogenação, obtendo um álcool de Guerbet de cadeia carbônica longa e linear (DRIES et al., 2015).

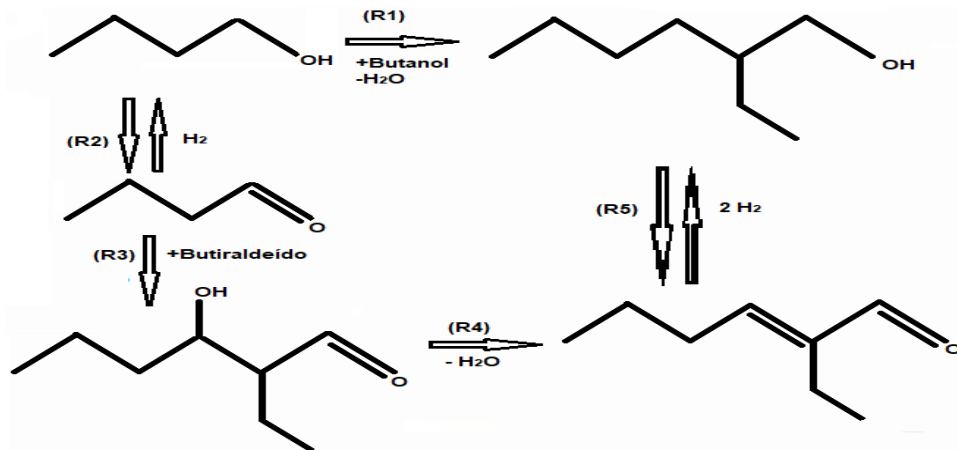
Figura 1 – Reações de Guerbet em fase líquida para Álcoois Primários.



Fonte: Adaptado de DRIES et al., 2015.

É possível, também, realizar a reação de Guerbet em fase líquida, utilizando 1-butanol como substrato reacional para obtenção de um álcool de Guerbet com cadeia carbônica longa e ramificada, conforme mostra a figura 2, respectivamente (R1, R2, R3, R4 e R5) através das etapas de desidrogenação, reação de adição de aldeídos, reação de desidratação e hidrogenação (DRIES et al., 2015).

Figura 2 – Reações de Guerbet do 1-butanol para obtenção de Álcoois de cadeia longa e ramificada.

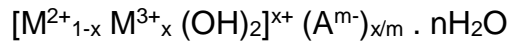


Fonte: Adaptado de DRIES et al., 2015.

2.2 - ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS

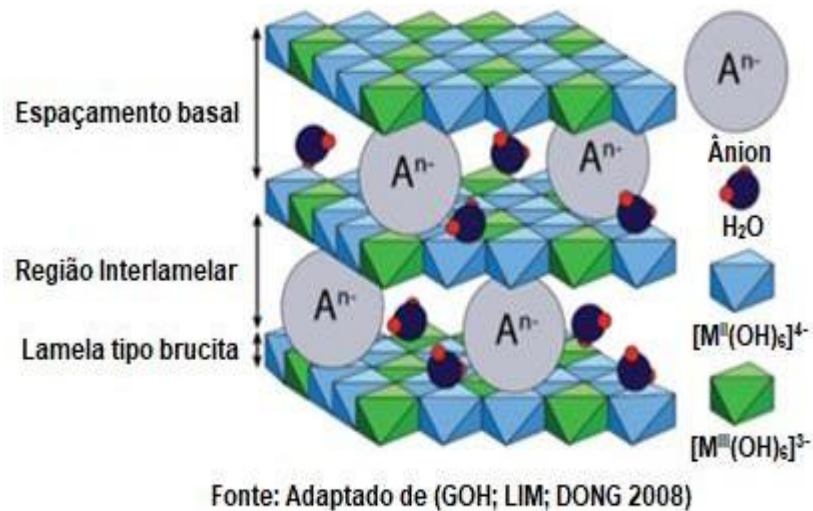
Tem-se recebido atenção crescente na procura de catalisadores ambientalmente benignos em aplicações industriais que possuem elevada área superficial, propriedades ácido-base, e que sejam de fácil preparo, baratos e apresentam estabilidade estrutural. Entre estes catalisadores, encontram-se os óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcitas (MISHRA et al, 2018).

As hidrotalcitas, também chamadas de argilas aniônicas ou hidróxidos duplos lamelares (HDL), são constituídas em sua estrutura por cátions bivalentes e trivalentes (M^{+2} e M^{+3}), geralmente representadas por Mg^{+2} e Al^{+3} em suas lamelas, compensadas por ânions - mais comumente carbonatos - e moléculas de água na região interlamelar formando uma estrutura semelhante à brucita $[Mg(OH)_2]$. (CHENG et al, 2018; BIRGUL et al., 2012). Foram demonstradas por Allman em 1968 e Taylor em 1969 por difração de raios X, o fato que verificou sua estrutura, apresentando geometria octaédrica, cujos cátions metálicos são acomodados no centro do octaédrico, em que cada cátion é ligado por seis grupos hidroxilas voltadas para seus vértices, sendo assim, um composto hexacoordenados construído por lamelas infinitas, como é representado na figura 3. A fórmula geral é dada por:



O M^{2+} equivale a cátions metálicos bivalentes tais como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ; M^{3+} cátions metálicos trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}); A^{m-} o ânion intercalado; m: a carga do ânion e x: indica a razão molar de $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. (Serhal, C. A et al., 2018).

Figura 3 - Estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)



A fim de modificar as propriedades físico-químicas e morfológicas das hidrotalcitas, bem como de seus óxidos metálicos mistos - obtidos por aquecimento controlado - é possível a substituição dos íons metálicos que a constituem, por metais de transição ou terras raras (CHENG et al., 2018), além dos seus ânions, que compensam a carga por outros compostos orgânicos ou inorgânicos (CHENG et al, 2018).

Esses materiais podem apresentar diversas aplicações como catalisadores reacionais (PRESCOTT et al, 2005) ou também em outros tipos de processos industriais, como por exemplo, trocador de ânions (CHENG et al., 2018), adsorventes e aditivos plásticos (CHENG et al, 2018).

Os OMM são muito utilizados como catalisadores nas reações de Guerbet devido as suas propriedades ácido-base, proporcionando na reação, alta atividade

catalítica e seletividade dos produtos obtidos, porém, a composição química dos OMM e os procedimentos de preparação desses OMM também influenciam na qualidade e seletividade dos produtos obtidos (León et al, 2011).

Estes OMM têm sido empregados como catalisadores na conversão catalítica de etanol (CARVALHO et al, 2012; FORANO et al., 2013; BARAHUIE et al., 2015), mas ainda pouco explorados na conversão catalítica de 1-butanol para outros produtos de maior importância comercial (CARVALHO et al, 2012; FORANO et al., 2013; BARAHUIE et al., 2015)

3. OBJETIVOS

3.1 – GERAL

Realizar a conversão catalítica de 1-butanol em produtos orgânicos de maior valor agregado, empregando óxidos metálicos mistos modificados com cobre II a 10% em substituição aos íons magnésio presentes na estrutura do HDL, sintetizados e maturados com variação de pH (8 , 10 e 13) e também, variação de proporção entre M^{+2}/M^{+3} (3:1 e 5:1), sendo estes derivados de hidrotalcitas a serem utilizados como catalisadores em reator de fluxo contínuo a 500°C.

3.2 - ESPECÍFICOS

- Sintetizar e maturar por coprecipitação, o material tipo hidrotalcitas, modificando o pH de maturação e proporção entre M^{+2}/M^{+3} , com o objetivo de obter por calcinação, o respectivo óxido metálico misto.
- Caracterizar físico-quimicamente os materiais sintetizados.
- Realizar a conversão catalítica de 1-butanol em reator de fluxo contínuo a 500°C, empregando os OMM sintetizados.
- Identificar e quantificar os principais produtos orgânicos obtidos na conversão catalítica de 1-butanol.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAS E REAGENTES

Os materiais utilizados na síntese da hidrotalcita foram os sais de nitratos de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 100%) LABSYNTH, de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%) VETEC, de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 100%) LABSYNTH, carbonato de sódio (Na_2CO_3 99,5%) LABSYNTH, hidróxido de sódio (NaOH 97%) LABSYNTH, gel de sílica para cromatografia em coluna (0,04 – 0,063 mm) VETEC, 1-butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 99,4%) LABSYNTH.

4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E OMM

4.2.1 PREPARAÇÃO DAS HIDROTALCITAS POR COPRECIPITAÇÃO

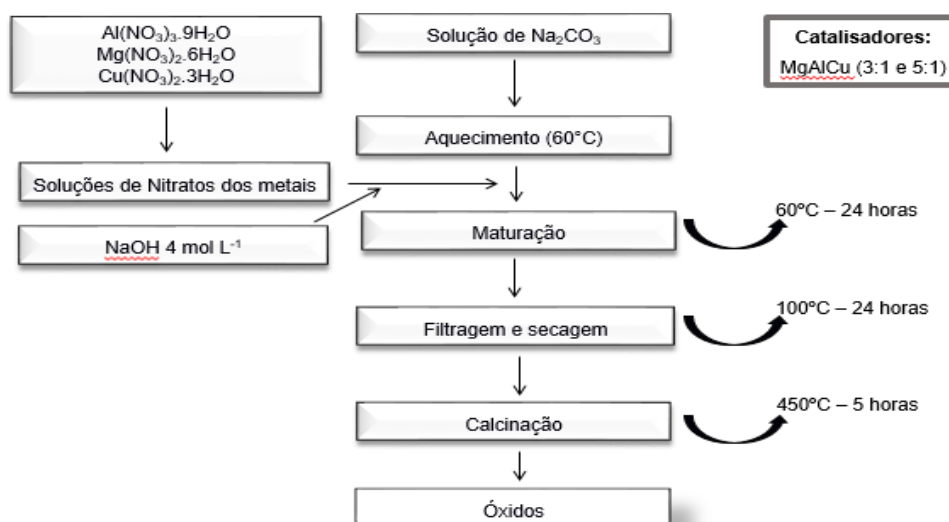
Estão apresentados na figura 4, as hidrotalcitas (HDL) cujas proporções entre $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (3:1 e 5:1) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Para cada proporção do metal dopante citado anteriormente, foram realizadas sínteses e maturações das amostras mediante ajuste de pH (8, 10, 13) para verificação da influência do pH de síntese e maturação de matérias-primas para catalisadores utilizados em reações de desidrogenação parcial do 1-butanol.

Na síntese dos HDLs na proporção 5:1 entre $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ foi preparada em balão volumétrico de 250mL uma solução contendo 125mL de água destilada, 8,35g de nitratos de magnésio [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 4,69g de nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 1,51g de nitrato de cobre II [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] sendo este último equivalente a substituição em 10% dos íons Mg^{2+} por Cu^{+2} e adicionados cautelosamente através de uma bureta de 100mL a um erlenmeyer de 250mL contendo outra solução preparada com 60mL de água destilada e 1,32g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 60°C sob agitação constante. Conforme a adição da solução contida na bureta foi sendo realizada de forma lenta e cuidadosa a outra solução contida no erlenmeyer, os cátions reagiram com OH^- e $(\text{CO}_3)^{-2}$ gerando hidrotalcita que, por sua vez, possui solubilidade muito baixa e, portanto, precipitou. Durante o procedimento de síntese

dos materiais, foram ajustados o pH das soluções (8, 10 e 13) respectivamente, empregando NaOH 0,4 mol L⁻¹ (CARVALHO, D. L. et al., 2012). As soluções resultantes foram maturadas a 60°C por 24 horas. Posteriormente, os sólidos obtidos foram filtrados e lavados para neutralização de pH e secos a 100°C por 24 horas. Para a obtenção dos óxidos metálicos mistos, os HDL sintetizados foram calcinados a 450°C por 5 horas para obtenção dos respectivos óxidos metálicos mistos (OMM).

Foram utilizados os mesmos procedimentos citados acima para a síntese dos HDLs na proporção 3:1 entre M⁺²/M⁺³, porém, foi preparada em balão volumétrico de 250mL uma solução contendo 125mL de água destilada, 7,51g de nitratos de magnésio [Mg(NO₃)₂.6H₂O], 7,03g de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O], 1,36g de nitrato de cobre II [Cu(NO₃)₂.3H₂O] sendo este último equivalente a substituição em 10% dos íons Mg²⁺ por Cu²⁺ e adicionados cautelosamente através de uma bureta de 100mL a um erlenmeyer de 250mL contendo outra solução preparada com 90mL de água destilada e 1,99g de carbonato de sódio (Na₂CO₃) a 60°C sob agitação constante (CARVALHO, D. L. et al., 2012).

Figura 4 – Síntese dos catalisadores pelo método de coprecipitação.



Fonte: CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

Os HDLs e os OMM foram caracterizados físico-quimicamente, no sentido de verificar se os mesmos obtiveram perfil típico de materiais de hidrotalcitas e seus

respectivos óxidos metálicos mistos modificados (CARVALHO, D. L. et al., 2012).

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS TIPO HDL E OMM

4.2.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A caracterização das hidrotalcitas foram realizadas através da TGA em uma balança termogravimétrica TGA-4000 (PerkinElmer®). Cerca de 10 mg de material foram aquecidas de 50°C a 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹) (COELHO et al., 2017).

4.2.2.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET)

A área superficial específica foi determinada em um analisador de área de superfície Gemini VII (Micromeritics®). Utilizou-se aproximadamente 30 mg do óxido, previamente tratado em um preparador FlowPrep 060 com fluxo de nitrogênio a 110°C por 30 minutos para remoção de água adsorvida. Após esse procedimento, a área superficial foi determinada a partir da curva de adsorção de N₂ usando a equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Anteriormente, para as medições BET, as amostras tiveram a umidade removida por 30 minutos a 120°C em fluxo de N₂ (VARGAS, J. M. et al., 2020).

4.2.2.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

As estruturas químicas dos materiais foram observadas por FTIR-ATR, em um espectrofotômetro FTIR Spectrum Two (PerkinElmer®) com dispositivo ATR na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ (COELHO et al., 2017).

4.2.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de difração de Raios X das HDL e os OMM sintetizados foram obtidos em um difratômetro 300 MiniFlex Rigaku® usando radiação CuK α ($\lambda = 1,54$

Å) em uma faixa angular de 5-70° a 20 min⁻¹ em temperatura ambiente (LÉON et al,2011; YANG et al, 2002).

4.2.2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

As amostras da reação do 1-butanol foram coletadas em fase condensada e submetidas para identificação e quantificação dos compostos orgânicos presentes a um Cromatógrafo Gasoso com Detector de Massas - Clarus GC600/MSD680 (Perkin Elmer, Waltham USA). A análise foi realizada em uma coluna capilar Agilent® J&W Biodiesel EN 14103, com 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura, utilizando hélio como gás de arraste (2,0 mL min⁻¹), solvente delay de 0,9 min m/z de 35 a 300. O volume de injeção utilizado foi 1µL com injetor a 260°C, cuja rampa de aquecimento, seguindo isotérmica a 40°C até 10 minutos, aquecendo, em seguida, as respectivas temperaturas e tempo de duração: 40°C a 160°C, aumentando 10°C por minuto, 160°C a 180°C, com 2°C por minuto, 180°C a 240°C, com 10°C por minuto e estabilizando a 240°C durante 2 minutos (COELHO et al., 2017).

4.3 CONVERSÃO CATALÍTICA DE 1-BUTANOL

Para a realização da conversão catalítica de 1-butanol, foram utilizados os OMM derivados de hidrotalcitas sintetizadas e maturados em pH (8,10 e 13) devidamente empacotados em colunas reacionais com controle de coleta de produto condensado e gases gerados na reação em intervalos de 30 minutos a cada amostragem. Experimentalmente foram pesados em balança analítica, 0,3 g de cada amostra dos respectivos OMM, e adicionado 1,1 g de sílica gel para fazer o empacotamento em cada coluna reacional. Posteriormente, foi montado o sistema reacional, injetado 1-butanol como teste para limpeza das paredes do reator e eliminação do ar contido no interior do mesmo, em seguida, ligado o sistema de aquecimento a 500°C em fluxo contínuo de 0,2 mL/min de 1-butanol durante 3 horas de reação, totalizando um volume de 36 mL do reagente. (VAN WYK et al., 2018).

Durante a reação de desidrogenação do 1-butanol, a coleta das amostras do produto condensado a cada 30 minutos e também a anotação da quantidade de gases gerados durante esse tempo serviram para a quantificação dos resultados (VAN WYK et al., 2018).

As reações catalíticas foram realizadas em um reator de leito fixo, conforme apresenta a figura 5 abaixo:

Figura 5 – Reações catalíticas realizadas em reator por fluxo contínuo.

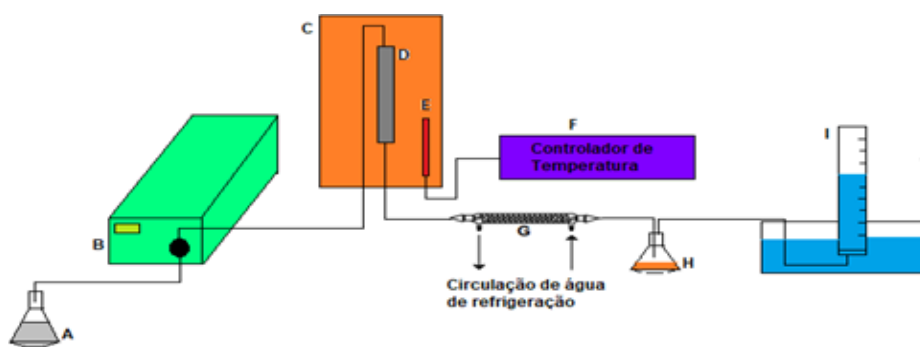


Fig 5 - A: Reservatório de reagente; B: Bomba de Pistão; C: Forno; D: Coluna do Reator; E: Termopar; F: Controlador de Temperatura; G: Condensador; H: Reservatório de Produtos Condensados; I: Cilindro Graduado para medição de gás.

Fonte: Adaptado de VARGAS, J. M. et al., 2020.

Em uma primeira etapa, o reagente - 100% 1-butanol foi bombeado em um fluxo de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ - foi vaporizado pelo forno de aquecimento em tubos de aço inoxidável localizados paralelamente à coluna do reator. Esta etapa foi destinada para garantir que apenas o vapor do reagente percorresse a coluna do reator e também para evitar a utilização de um gás inerte que pudesse arrastar o reagente (VARGAS, J. M. et al., 2020).

A coluna do reator ($L = 12,0 \times \text{O.D.} = 1,0 \times \text{I.D.} = 0,5 \text{ cm}$) foi empacotada com uma mistura de 1,1 g de sílica gel e 0,3 g do catalisador desejado. O fluxo de vapor do reagente percolou a coluna e foi prontamente condensado após o final da coluna por um contínuo circulador de água de resfriamento (-2°C). Os produtos condensados foram coletados em frascos reservatórios - mantido a -2°C - e o gás foi conduzido para um cilindro graduado, visando medir a quantidade de gases gerados na reação. As amostras de produtos condensados foram coletadas em frascos de 10 mL - selados hermeticamente, em intervalos de 30 minutos, totalizando 180 minutos de reação a fim de compará-las em relação aos compostos de diferentes classes

orgânicas condensados durante a reação e a influência de tempo em sua obtenção. Os frascos foram mantidos a -20°C até a análise (VARGAS, J. M. et al., 2020).

Os produtos condensados foram identificados e quantificados por GC-MS, empregando um Cromatógrafo Perkin-Elmer Clarus 680, acoplado a um espectrômetro detector de massa 600T. A análise foi realizada em uma coluna capilar BD-EN14103 (Agilent, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm), com volume de injeção de 1,0 μL - temperatura do injetor de 250°C -. Programa de temperatura do forno GC: isotérmica por 10 minutos a 40°C ; aquecimento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 160°C ; aquecimento a $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180°C ; aquecimento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 240°C ; mantendo por 2 minutos a 240°C . A fonte de ionização foi mantida em 70 eV e m/z, e o intervalo foi de 40 a 300.

As amostras para análise de GC-MS foram preparadas adicionando 10 μL do efluente do reator, 10 μL de dodecanoato de etila como padrão interno - concentração final de 17,2 ppm - e 980 μL de metanol grau GC-MS. A quantificação foi realizada por correlação entre o padrão interno e os compostos padrões de referência (1-butanol; álcool isoamílico; éter etílico; metil isobutil cetona, hexanoato de etila, gamavalerolactona, álcool 3,4-dimetoxibenzílico) por cálculo dos fatores de correlação (VARGAS, J. M. et al., 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

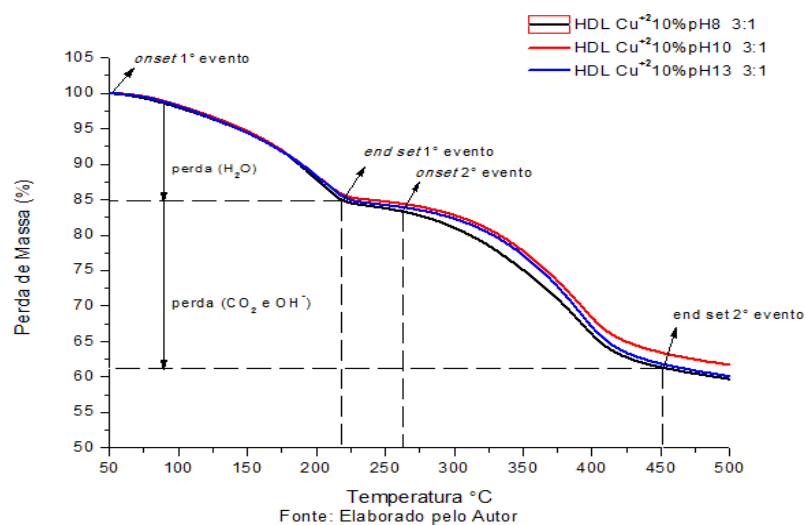
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Nas figuras 6 e 7 estão apresentados gráficos com perfil termogravimétrico típico de hidrotalcita nas proporções 3:1 e 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} , as demarcações dos eventos característicos e como foram realizados os cálculos de perda de massa nos termogramas dos materiais sintetizados. Em geral, o processo de decomposição térmica pode ser descrito em dois estágios consecutivos, atribuídos a perda de água no primeiro estágio e no segundo estágio, a perda de gás carbônico (CO_2) juntamente aos íons hidroxila presente entre lamelas (SHEKOOHIA et al, 2017).

Segundo a literatura, um aumento na proporção entre M^{+2}/M^{+3} e/ou adição de cátion bivalente na estrutura semelhante à brucita, diminuiria a estabilidade térmica do material (SHEKOOHIA et al, 2017).

Figura 6 – Termogramas típicos de decomposição de HDL pH (8, 10 e 13) na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} , sendo o íon cobre bivalente (Cu^{+2}) o metal como substituto em 10/% ao íon magnésio (Mg^{+2}), com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa (SHEKOOHIA et al, 2017).



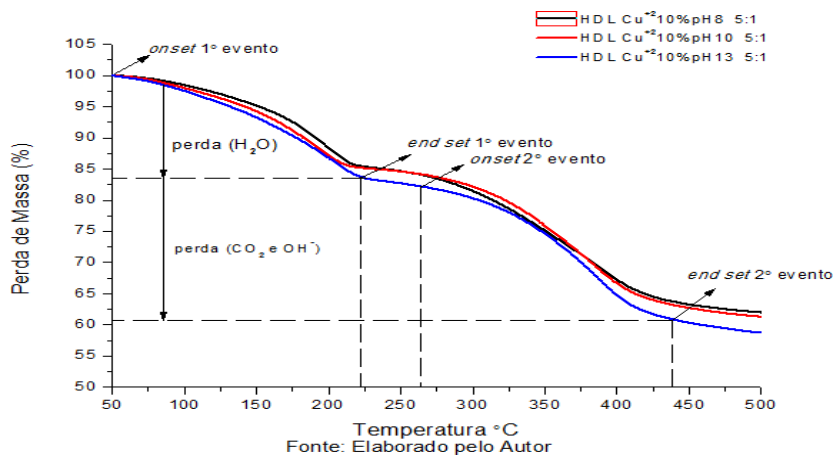
O gráfico acima apresenta resultados das amostras com respectivos valores de pH (8, 10 e 13) na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} . Verifica-se a perda de massa de água - *onset 1º evento* - a 100°C, e a partir dessa temperatura, inicia-se a perda de massa na forma de CO_2 e OH^- - *end set 1º evento* e *onset 2º evento* -, respetivamente. Constata-se que as amostras obtiveram uma perda de água muito próxima entre elas no primeiro evento, porém, a amostra com pH 8 apresentou maior perda de massa como resultado final da análise, o que nos direciona a efetuar uma investigação mais minuciosa dessa amostra para verificação de maior capacidade de armazenamento de íons carbonato e hidroxilas, entre as lamelas dos materiais sintetizados, conforme apresentados na tabela 1 (SHEKOOHIA et al, 2017).

Tabela 1 - Comportamento termogravimétrico das hidrotalcitas 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Amostra	$\Delta_{m1}(\%)$	$\Delta_{m2}(\%)$	$\Delta_{mT}(\%)$
HDL-Cu ⁺² 10% pH8 (3:1)	15,1	23,3	38,4
HDL-Cu ⁺² 10% pH10 (3:1)	14,3	22,0	36,3
HDL-Cu ⁺² 10% pH13 (3:1)	15,2	23,0	38,2

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 7 – Termogramas típicos de decomposição de HDLs pH (8, 10 e 13) na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} , sendo o íon cobre bivalente (Cu^{+2}) o metal substituinte em 10% ao magnésio (Mg^{+2}), com indicação dos pontos referentes aos eventos térmicos e respectivas perdas de massa (SHEKOOHIA et al, 2017).



O gráfico mostra os resultados das amostras com respectivos valores de pH (8, 10 e 13) na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} . Verifica-se a perda de massa de água - *onset* 1º evento - a 100°C, e a partir dessa temperatura, inicia-se a perda de massa na forma de CO_2 e OH^- - *end set* 1º evento e *onset* 2º evento -, respetivamente. Foi constatado que a amostra preparada em pH13 obteve uma perda maior de água no primeiro evento e que, no final da análise, se manteve como amostra que apresentou maior perda de massa, o que comprova uma capacidade superior de armazenamento de água (H_2O), íons carbonato (CO_3^{2-}) e hidroxilas (OH^-) entre as lamelas do material sintetizado nessa proporção, conforme apresentados na tabela 2 (SHEKOOHIA et al, 2017).

Tabela 2 - Comportamento termogravimétrico das hidrotalcitas 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Amostra	$\Delta_{m1}(\%)$	$\Delta_{m2}(\%)$	$\Delta_{mT}(\%)$
HDL-Cu2 10% pH8 (5:1)	14,5	22,3	36,8
HDL-Cu2 10% pH10 (5:1)	14,4	23,0	37,4
HDL-Cu2 10% pH13 (5:1)	16,5	23,6	40,1

Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET)

São demonstrados na Tabela 3, os valores obtidos referentes à área superficial dos óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcitas. Os valores obtidos são maiores, comparados com os encontrados na literatura (WANG et al., 2013) para esses tipos de materiais, que variam entre $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Tempo de tratamento, velocidade de adição e a concentração das soluções, são parâmetros a serem observados, pois interferem diretamente na coprecipitação dos materiais tipo hidrotalcitas e influenciam significativamente na área superficial dos óxidos, que podem ultrapassar $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, modificando assim, a eficiência das reações catalíticas (CONTEROSITO et al., 2018). As áreas superficiais obtidas demonstram

que os materiais, tanto na proporção 3:1 como 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} , foram bem sintetizados pelo método de coprecipitação, comparados com resultados encontrados na literatura, apresentando assim maior capacidade de armazenamento de íons no seu interior.

Tabela 3 - Área Superficial dos Óxidos Metálicos Mistos (OMM).

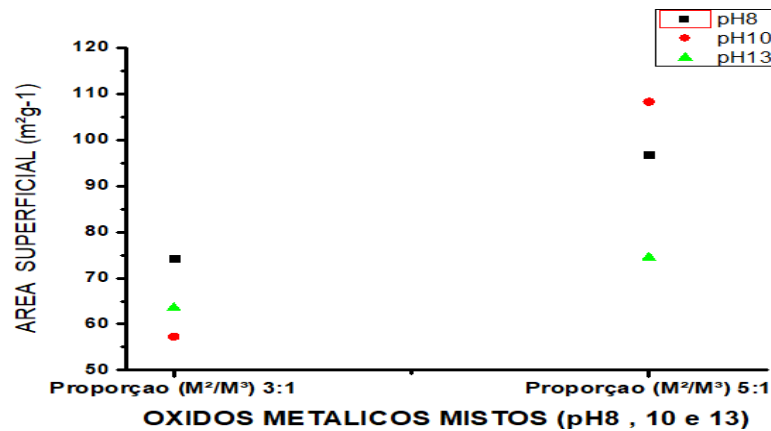
Catalisadores	SBET (m^2g^{-1})
OMM-MgAl pH 8 3:1	74,19 ($\pm 1,5$)
OMM-MgAl pH 10 3:1	57,30 ($\pm 1,3$)
OMM-MgAl pH 13 3:1	63,56 ($\pm 1,2$)
OMM-MgAl pH 8 5:1	96,85 ($\pm 2,8$)
OMM-MgAl pH 10 5:1	108,3 ($\pm 1,9$)
OMM-MgAl pH 13 5:1	74,49 ($\pm 1,2$)

Fonte: Elaborado pelo autor

O óxido pH 10 na proporção 5:1, apresenta maior área superficial $108,3m^2g^{-1}$, enquanto o óxido pH 10 na proporção 3:1, tem a menor - redução média de 47% -. Já os demais óxidos (pH8 e pH13) apresentam uma redução de área menor, com valores 23,4% e 14,7%, respectivamente.

A figura 8 apresenta os valores de área superficial dos óxidos, obtendo como resultado, uma maior acentuação em porcentagem de diferença de massa do óxido pH 10 comparados nas duas proporções.

Figura 8 – Área Superficial dos OMM Cu²⁺ nas proporções 3:1 e 5:1 entre M⁺²/M⁺³.



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os materiais tipo hidrotalcitas, tanto na proporção 3:1 como 5:1, foram bem sintetizados pelo método de coprecipitação. Os difratogramas de Raio-X de pó dos HDLs são apresentados nas figuras 9 e 10. Os picos demonstrados estão em concordância com os planos que apresentam os materiais típicos de hidrotalcitas, o que comprova uma preparação bem-sucedida (SUNGJAE et al., 2019).

Segundo a literatura, através da difração de Raios X com os resultados apresentados nos planos de picos e sua intensidade, pode-se relacionar a cristalinidade do material, distância entre os cátions, distância interlamelar e como a variação de pH e proporção de sintetização entre M⁺²/M⁺³ afeta no tamanho do cristalito (SHEKOOHIA et al, 2017).

Para calcular os parâmetros mencionados acima, foram utilizados a equação de Scherrer e comparado com os parâmetros de materiais típicos de HDL, segundo a literatura (VARGAS, J. M. et al., 2020).

Foi constatado que mesmo com a variação de pH nas amostras e suas proporções diferenciadas, não houve nenhuma alteração nos resultados obtidos em comparação com materiais típicos de hidrotalcitas, pois apresentam resultados dos índices de Miller nos primeiros planos picos (003), (006) e (012) com maior intensidade e, posteriormente a esses planos, picos com menores intensidades, mostrando a diminuição de sua cristalinidade (SHEKOOHIA et al., 2017).

Figura 9 – Difratomogramas de Raios X para os HDL-Cu⁺² em 10% sintetizados mediante variação de pH na proporção 3:1 entre M⁺²/M⁺³.

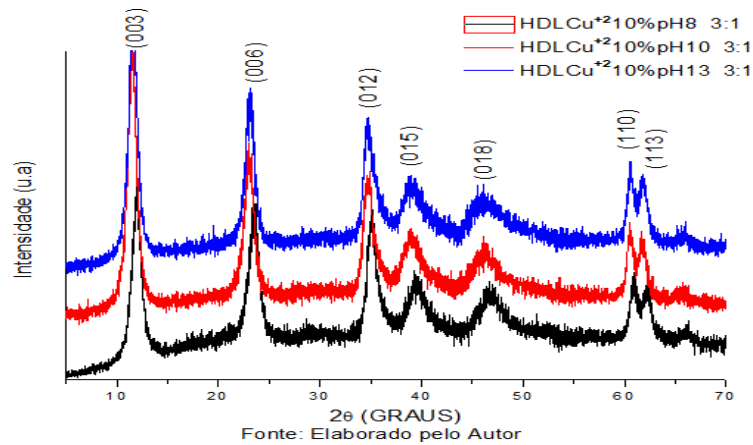
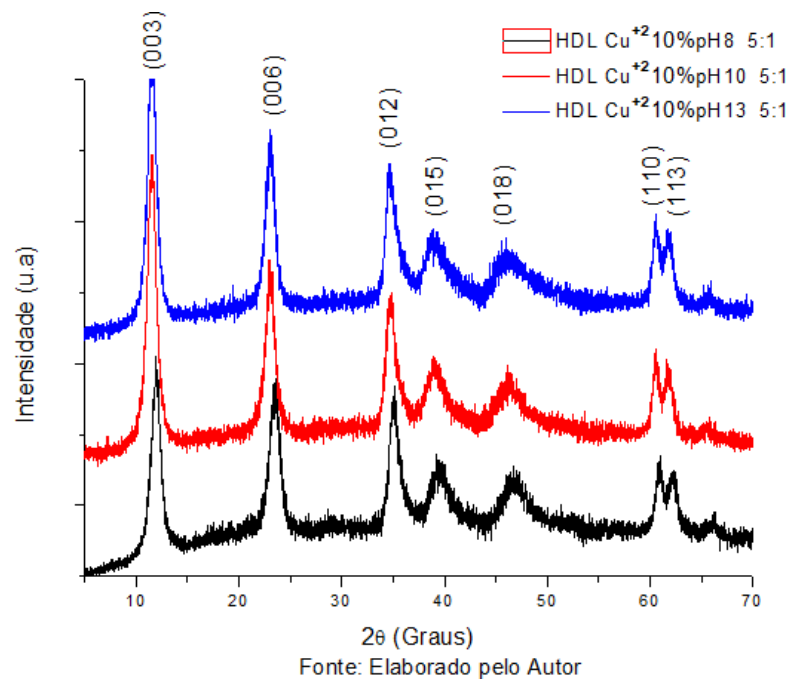


Figura 10 – Difratomogramas de Raios X para os HDL-Cu⁺² em 10% sintetizados mediante variação de pH na proporção 5:1 entre M⁺²/M⁺³.



Já nas figuras 11 e 12 são apresentados os difratogramas dos óxidos produzidos pela calcinação a 450°C. Neles podem ser observados picos acentuados referentes aos índices de Miller do MgO (200) e (220), característicos deste tipo de material (SHEKOOHIA et al., 2017).

Os resultados encontrados comprovam a semelhança com a literatura em relação aos índices de Miller apresentados no topo dos planos de picos e suas intensidades, independente da variação de pH dos óxidos metálicos mistos (OMM) e

suas respectivas proporções de sintetização entre M^{+2}/M^{+3} (SHEKOOHIA et al, 2017).

Figura 11 – Difratoograma de Raios X dos OMM obtidos a partir de HDL- Cu^{+2} em 10% precipitados em diferentes pH's na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

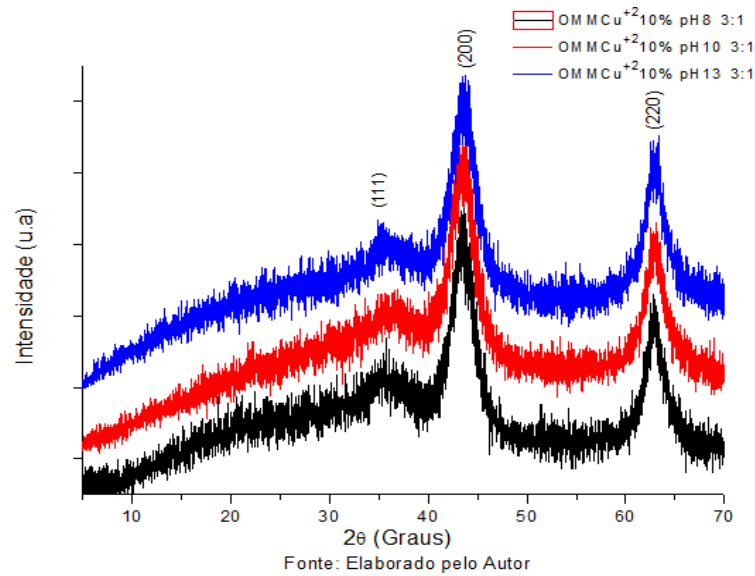
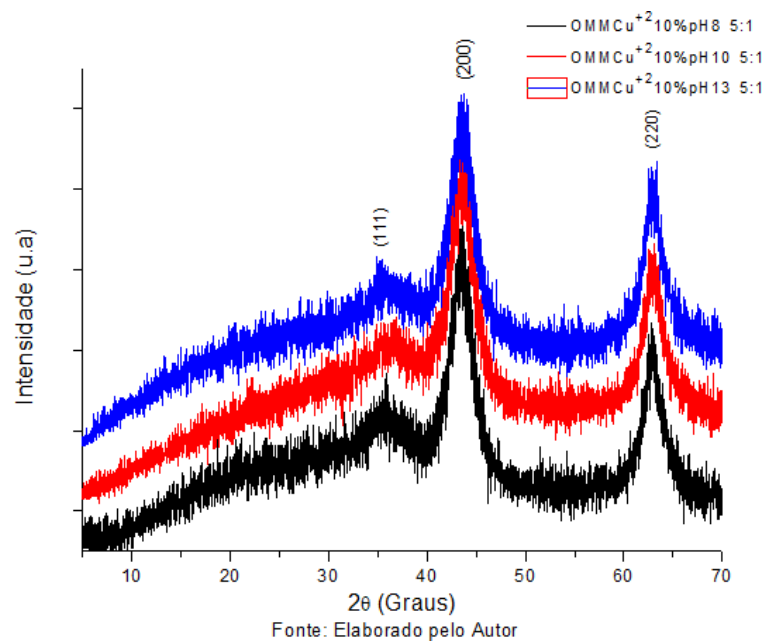


Figura 12 – Difratoograma de Raios X dos OMM obtidos a partir de HDL- Cu^{+2} em 10% precipitados em diferentes pH's na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .



5.1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

Posteriormente, os HDL-Cu⁺² foram analisados mediante espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR-ATR). Os espectros são apresentados nas figuras 13 e 14. Todas as amostras demonstraram perfil típico de materiais de hidrotalcitas, indicando comprimentos de ondas vibracionais nas específicas regiões de frequência, o que caracteriza as ligações de alongamento assimétrico do grupo OH⁻ e também dos cátions presentes nas lamelas, semelhantes às brucitas (SHEKOOHIA et al, 2017).

Um pico alargado aparece em torno de 3500 cm⁻¹, em que está atribuído a ligação assimétrica de hidrogênio tanto nas moléculas de H₂O situadas na superfície do material como na região interlamelar, ligadas com os ânions de compensação. Os picos mais acentuados em torno de 1400 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹ apresentam estiramento assimétrico C-O (ν_{C-O}) de íons carbonato (CO₃⁻²) presente entre as camadas (SHEKOOHIA et al, 2017). A banda apresentada em torno de 700 cm⁻¹ corresponde a deformação angular fora do plano dos íons carbonato e, o modo de deformação angular no plano é observado através de um ombro por volta de 650 cm⁻¹ (CHAGAS et al., 2012).

Figura 13 – Espectros FTIR-ATR de HDL-Cu⁺² em 10% sintetizados e maturados com variação de pH na proporção 3:1 entre M⁺²/M⁺³.

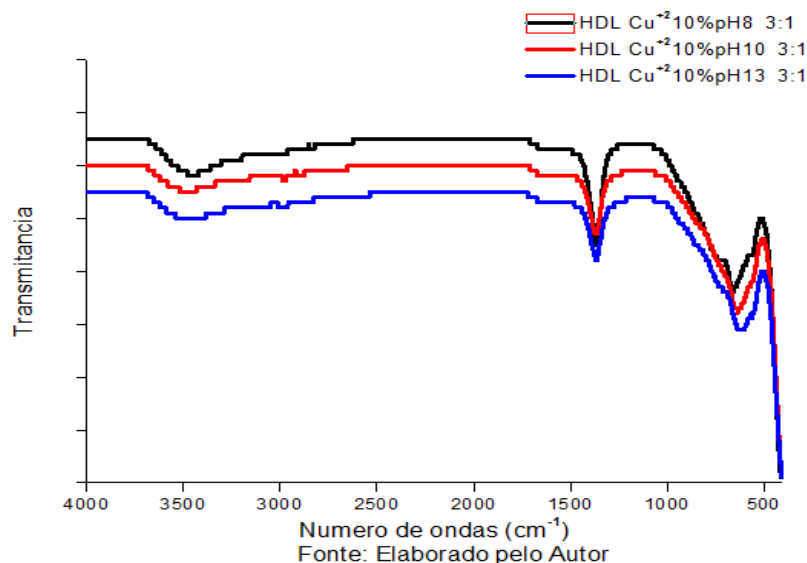
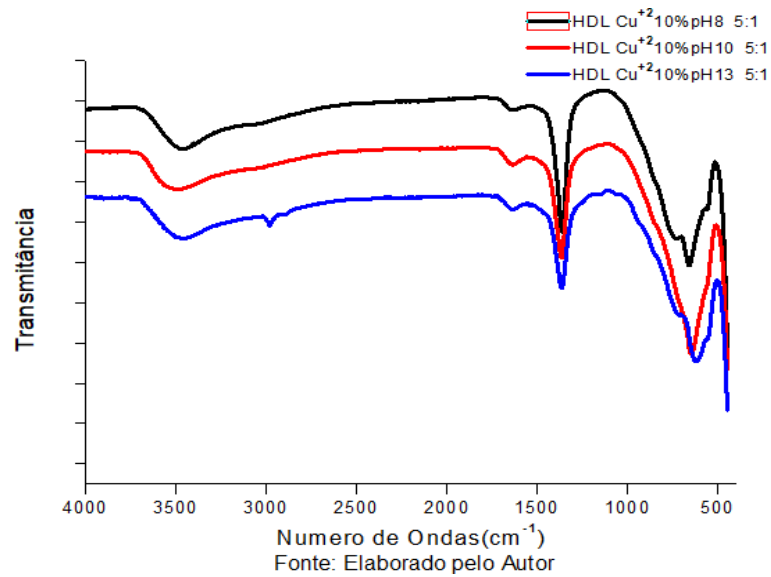
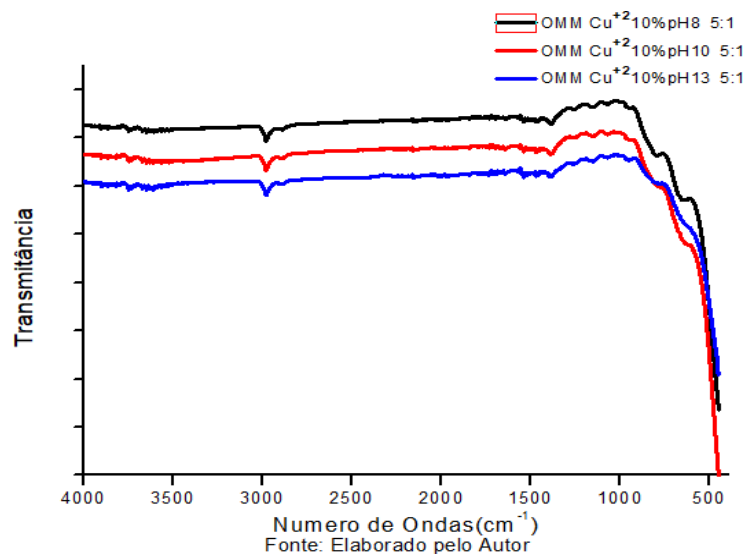


Figura 14 – Espectros FTIR-ATR dos HDL -Cu⁺² em 10% sintetizados e maturados com variação de pH na proporção 5:1 entre M⁺²/M⁺³.



A amostra de OMM representado na figura 15, também apresenta perfil típico de materiais derivados de hidrotalcitas, cujos picos vibracionais nas regiões específicas de frequências comprovam as características dos materiais sintetizados com sucesso (SHEKOOHIA et al, 2017).

Figura 15 – Espectros FTIR-ATR de OMM Cu⁺² 10% obtidos com variação de pH na proporção 5:1 entre M⁺²/M⁺³.

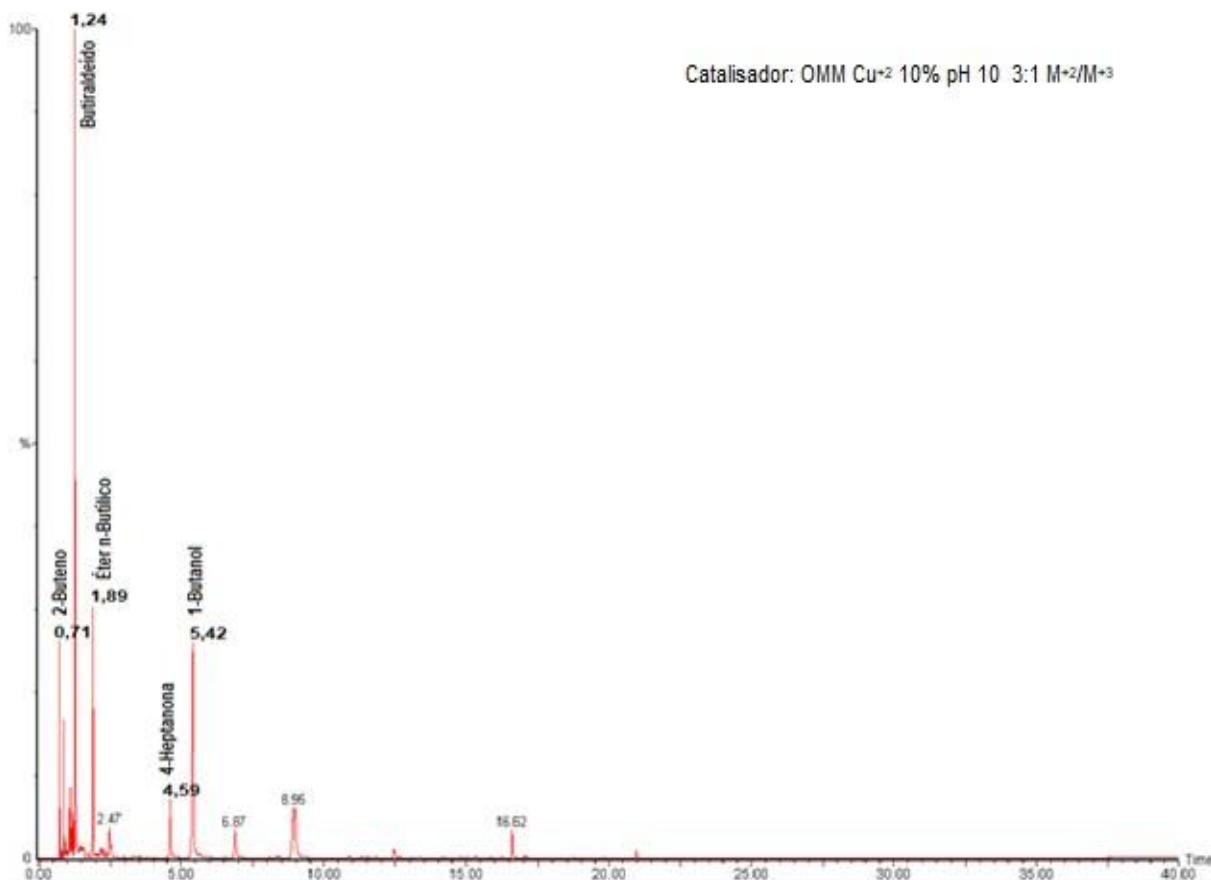


É possível observar que os picos obtidos na banda de absorção entre 3400 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} mostram o estiramento assimétrico dos grupos hidroxila (ν_{OH}), ou seja, as vibrações das ligações entre o grupo hidroxila nas posições interlamelares, tanto por contração, como por alongamento dessas ligações. Já os picos na banda entre 1400 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} mostram a presença de ânions carbonato e a deformação angular nos planos de ligações dos grupos hidroxilas das moléculas de água (δ_{OH}). A presença dos metais bivalente aparece na banda entre 400 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , onde enfatizamos que a frequência com que as vibrações ocorrem enfraquecem as ligações interatômicas. Esses espectros realmente são típicos de materiais de hidrotalcitas (PENG et al., 2019).

5.1.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

Nas Figuras 16 e 17 estão apresentados resultados de cromatografia gasosa com perfil típico de classes de produtos orgânicos obtidos nas reações catalíticas do 1-butanol realizadas em reator de leito fixo com fluxo contínuo de $0,2\text{ mL/min}$ durante 3 horas, utilizando como catalisadores, óxidos mistos metálicos modificados com Cu^{+2} em 10%, derivados de hidrotalcitas mediante variação de pH (8; 10; 13) e proporção 3:1 e 5:1 entre $\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$. Os cromatogramas característicos de cada classe orgânica, demonstram através dos picos que os produtos obtidos em maior seletividade nas reações catalíticas do 1-butanol foram butiraldeído, n-butil éter e 2-buteno.

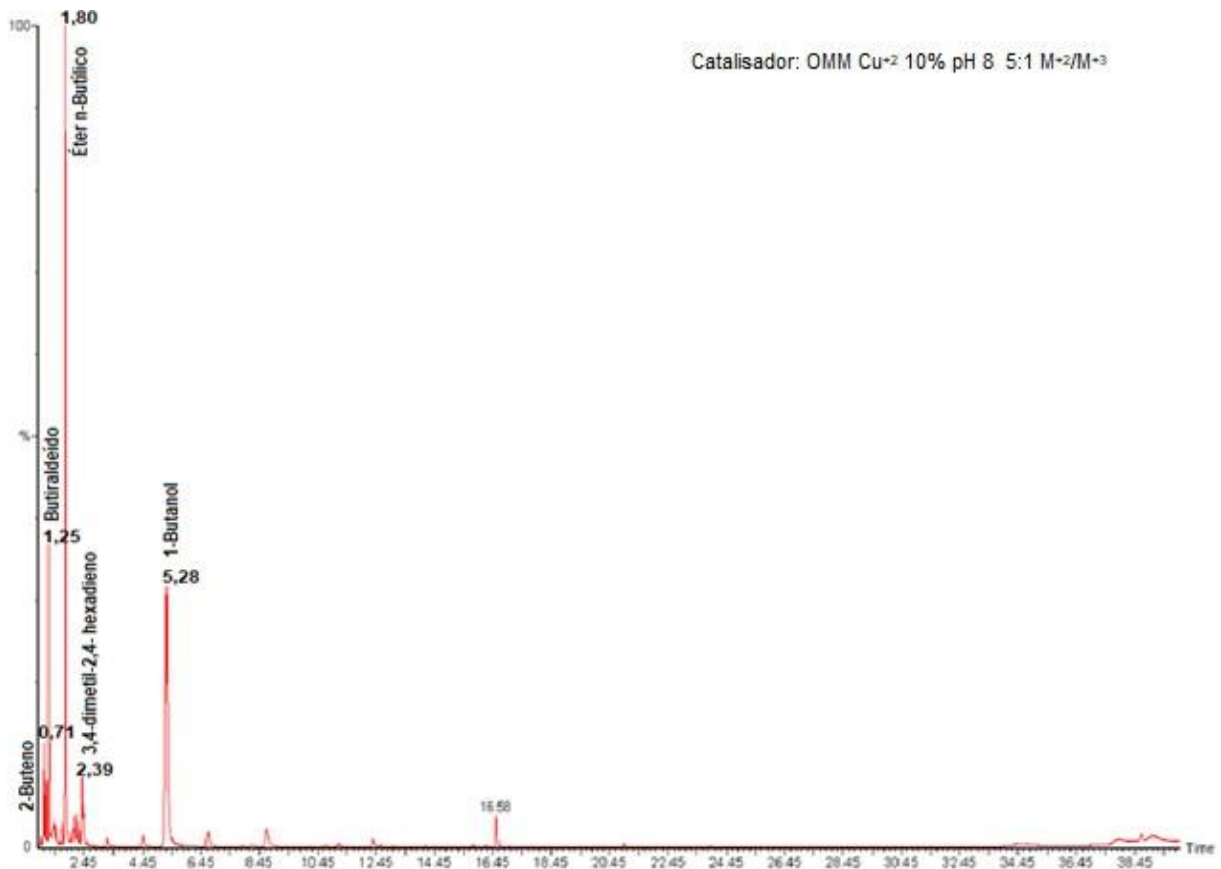
Figura 16 – Cromatografia Gasosa Acoplada com Espectrometria de Massas (GC–MS) com resultado dos produtos orgânicos obtidos em maior seletividade mediante proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .



Os catalisadores sintetizados e maturados em pH10 na proporção de 3:1 entre $Mg^{+2}-Cu^{+2}/Al^{+3}$ apresentaram melhores resultados na cromatografia, direcionando a reação de desidrogenação do 1-butanol para obtenção de 60,7% de butiraldeído e um total de 64,6% de compostos dessa mesma classe de produtos orgânicos, calculados em micromoles.

Segue abaixo a figura 17 dos produtos orgânicos obtidos em maior seletividade na cromatografia gasosa na proporção 5:1

Figura 17 – Cromatografia Gasosa Acoplada com Espectrometria de Massas (GC–MS) com resultado dos produtos orgânicos obtidos em maior seletividade mediante proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .



Já os catalisadores sintetizados e maturados em pH8 na proporção de 5:1 entre $Mg^{+2}-Cu^{+2}/Al^{+3}$, apresentaram melhores resultados, direcionando a reação de desidrogenação do 1-butanol para obtenção de 68,4% de n-butil éter, e um total de 69,5% de compostos dessa mesma classe de produtos orgânicos.

5.2 CONVERSÃO CATALÍTICA DE 1-BUTANOL

Os dados obtidos por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS) - cromatogramas mostrados - permitiram calcular a conversão catalítica de 1-butanol empregando óxidos metálicos mistos derivados de hidrotalcitas modificadas com 10% de cobre II (Cu^{+2}) junto a utilização de um reator

de fluxo contínuo (COELHO et al.,2017). Os principais produtos dessa reação, em termos de seletividade para todos os catalisadores empregados, foram butiraldeído, n-butil éter e 2-butenos.

Observamos que, conforme os resultados reacionais obtidos em maior seletividade, a ocorrência da reação de Guerbet aconteceu de forma incompleta em grande escala, sendo que para a transformação do 1-butanol em butiraldeído, realizou-se apenas a etapa de desidrogenação. Na obtenção do 2-butenos a partir do 1-butanol, efetuou-se, exclusivamente, a desidratação intramolecular e o processo de obtenção do n-butil éter a partir de 1-butanol foi a desidratação intermolecular, como mostra as figuras 18,19 e 20.

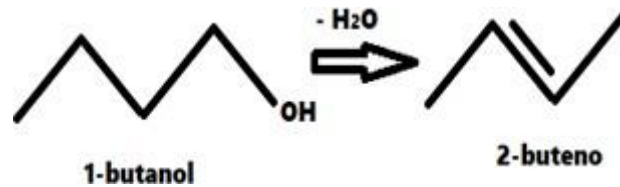
O consumo de 1-butanol calculado em micromoles chegou até 92,3% de conversão em produtos condensados de diversas classes orgânicas, utilizando catalisadores reacionais derivados de hidrotalcitas sintetizadas na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} , tendo o cobre II (Cu^{+2}) como metal substituinte ao magnésio (Mg^{+2}). O cálculo da quantidade de gases gerados nas reações - porcentagem e μmol - foram efetuados por diferenças entre os números de moles de 1-butanol durante 3h de reação. Os números de moles de 1-butanol que não reagiram e os números de moles de produtos condensados, estão no esquema de exemplificação abaixo (VARGAS, J. M. et al., 2020).

$$\mu\text{mol de Produtos Gasosos} = \mu\text{mol Total de 1-butanol Reagente} - \mu\text{mol de 1-butanol que não reagiu} - \mu\text{mol de Produtos Condensados}$$

Fonte: Adaptado de VARGAS, J. M. et al., 2020

Na figura 18 é apresentado a esquemática de Reação de Guerbet incompleta em fase líquida para Álcoois Primários, utilizando o 1-butanol como substrato, onde acontece apenas a etapa de desidratação em sua molécula, obtendo assim, o 2-butenos.

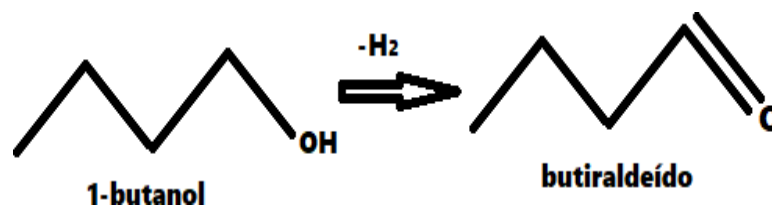
Figura 18 – Reação de Guerbet incompleta do 1-butanol para obtenção de 2-buteno.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na Figura 19 é apresentada a esquemática de Reação de Guerbet incompleta em fase líquida para Álcoois Primários, utilizando o 1-butanol como substrato para a realização da etapa de desidrogenação molecular desse álcool, obtendo assim, o butiraldeído.

Figura 19 - Reação de Guerbet incompleta do 1-butanol para obtenção do butiraldeído.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Já na figura 20 é apresentado a esquemática de Reação de Guerbet incompleta em fase líquida para Álcoois Primários, utilizando o 1-butanol como substrato para a realização da etapa de desidratação entre duas moléculas, obtendo então, o n-butil éter.

Figura 20 – Reação de Guerbet incompleta do 1-butanol para obtenção do n-butil éter.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na tabela 4 estão os resultados de seletividade em porcentagem dos três principais produtos obtidos por CG-MS nas reações, cuja proporção é de 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} com utilização do Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao Mg^{+2} . As reações foram realizadas nas mesmas condições de tempo, temperatura, quantidade de catalisador e pureza do 1-butanol reagente com o objetivo de melhor otimizar os resultados obtidos e fazer comparativos com a literatura.

Tabela 4 - Resultados Reacionais dos Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Tabela de Seletividade por Compostos Orgânicos na Proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3}			
(%)			
	pH8	pH10	pH13
n-Butil éter	19,5	13,3	17,1
Butiraldeído	58,6	60,7	59,0
2-Buteno	11,1	6,6	8,5

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na tabela 5 estão os resultados de seletividade em porcentagem por classes dos três principais produtos obtidos por CG-MS na reação, em que a proporção é de 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} com utilização do Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao Mg^{+2} . Os resultados foram calculados através da comparação das quantidades em micromoles de cada produto e da quantidade de reagente (butanol), obtido durante as 3 horas de reação.

Tabela 5 - Resultados Reacionais por Classes de Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Tabela de Seletividade por Classe de Compostos Orgânicos na Proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} (%)			
	pH8	pH10	pH13
Aldeídos	60,2	64,6	61,52
Éteres	20,3	14,7	18,35
Alcenos	15,3	13,5	14,0

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na tabela 6 estão os resultados de balanço de massas de Butiraldeído, sendo esse produto majoritário e obtido a partir de 100g de 1-Butanol catalisado por OMM na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} com utilização do Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao Mg^{+2} .

Tabela 6 - Resultado Reacional de Balanço de Massas de Butiraldeído obtido a partir de 100g de 1-Butanol catalisado por OMM na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Tabela de Balanço de Massas de Butiraldeído obtido à partir de 100g de 1-butanol (99,5%) catalisado por OMM na Proporção 3:1 M^{+2}/M^{+3} (g)			
Produto Majoritário	pH8	pH10	pH13
Butiraldeído	57	59,1	57,4

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na tabela 7 estão os resultados de seletividade em porcentagem dos três principais produtos obtidos por CG-MS na reação cuja proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} com utilização do Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao Mg^{+2} . A utilização de catalisador com proporção maior de íons cobre apresenta grupos ácidos e básicos significativos, o que gera n-butil éter como produto majoritário.

Tabela 7 - Resultados Reacionais dos Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Tabela de Seletividade por Compostos Orgânicos na Proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3}			
(%)			
	pH8	pH10	pH13
n-butil éter	68,4	50,9	44,7
Butiraldeído	11,2	21,6	23,0
2-Buteno	5,8	7,6	6,5

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na tabela 8 estão os resultados de seletividade em porcentagem por classes dos três principais produtos obtidos por CG-MS na reação cuja proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} com utilização do Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao Mg^{+2} .

Tabela 8 - Resultados Reacionais por Classes de Compostos Orgânicos obtidos por CG-MS na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Tabela de Seletividade por Classe de Compostos Orgânicos na Proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} (%)			
M^{+2}/M^{+3} (%)			
	pH8	pH10	pH13
Aldeídos	12,7	24,8	29,1
Éteres	69,5	52,0	46,6
Alcenos	10,9	15,6	13,8

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na tabela 9 estão os resultados de balanço de massas de n-butil éter, sendo esse produto majoritário e obtido a partir de 100g de 1-Butanol catalisado por OMM na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} com utilização do Cu^{+2} como metal substituinte em 10% ao Mg^{+2} .

Tabela 9 - Resultado Reacional de Balanço de Massas de n-butil éter obtido na utilização de 100g de 1-Butanol catalisado por OMM na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Tabela de Balanço de Massas de n-butil éter obtido à partir de 100g de 1-butanol (99,5%) catalisado por OMM na Proporção 5:1 M^{+2}/M^{+3} (g)			
Produto Majoritário	pH8	pH10	pH13
n-butil éter	120	89,3	78,4

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Conforme mostra a tabela 10, observamos que a reação efetuada utilizando o catalisador derivado de hidrotalcita, pH13 sintetizada na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} , obteve uma taxa de conversão maior, atingindo um total de 82,2% de 1-butanol convertidos na reação, gerando valores de porcentagens equiparados entre produtos condensados e gases produzidos. Já a reação efetuada utilizando o catalisador derivado de hidrotalcita, pH8 sintetizada também na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} , apresentou uma taxa de conversão menor em termos de porcentagem, mas, com valores consideravelmente altos na obtenção de produtos condensados, atingindo assim, valor de 70,7% na reação.

Tabela 10 - Conversão de 1-butanol durante 3 horas de reação em fluxo contínuo a 500°C, rendimento de condensação e produtos gasosos utilizando OMMCu10% na proporção 3:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Catalisadores	Conversão (%)	Condensação (%)	Gases Produzidos (%)	Volume de Gases Produzidos (Lts)
pH8,0	67,8	70,7	29,3	6,25
pH10,0	78,1	46,8	53,2	6,7
pH13,0	82,2	47,4	52,6	6,04

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Esses comparativos também são apresentados através da quantidade de gases produzidos e volume de gases gerados durante a reação num período de 3 horas. É importante frisar que a quantidade de gases produzidos irá reportar quantidade de matéria perdida durante a reação de desidrogenação do 1-butanol.

Como apresenta a tabela 11, observamos que a reação efetuada utilizando o catalisador derivado de hidrotalcita, pH10 sintetizado e maturado na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} , obteve uma taxa de conversão maior, atingindo um total de 92,3% de 1-butanol convertidos na reação, gerando valores de porcentagens de produtos condensados consideravelmente pequenos, mas com porcentagens de gases produzidos atingindo 79,5%, o que comprova a ocorrência em grande escala de desidrogenação na reação, mesmo que com bastante matéria perdida. Já a efetuada utilizando o catalisador derivado de hidrotalcita, pH8 sintetizado e maturado também na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} , apresentou uma taxa de conversão menor em termos de porcentagem, mas com valores equiparados na obtenção de produtos condensados e gases produzidos na reação.

Tabela 11 - Conversão de 1-butanol durante 3 horas de reação em fluxo contínuo a 500°C, rendimento de condensação e produtos gasosos utilizando $OMMCu^{+2}10\%$ na proporção 5:1 entre M^{+2}/M^{+3} .

Catalisadores	Conversão (%)	Condensação (%)	Gases Produzidos (%)	Volume de Gases Produzidos (Lts)
pH8,0	81,5	46,6	53,4	4,21
pH10,0	92,3	20,5	79,5	6,7
pH13,0	86,2	37,4	62,6	6,49

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Esses comparativos também são apresentados através da quantidade de gases produzidos e volume de gases gerados durante a reação num período de 3 horas, ressaltando que a quantidade de gases produzidos irá reportar quantidade de matéria perdida durante a reação de desidrogenação do 1-butanol.

6. ETAPAS FUTURAS

Deve-se ressaltar que toda a condição pandêmica (COVID-19), principalmente em 2020 e primeiro semestre de 2021, impossibilitaram a realização de algumas atividades do projeto, impactando diretamente na obtenção de evidências experimentais, visto que o comitê COVID-IBILCE/UNESP (<https://ibilce.unesp.br/home/plano-ibilce-versao-de-7-de-maio-de-2021.pdf>) só autorizava pesquisas de nível 3 e 4, e a região de São José do Rio Preto – SP, apresentava-se em período de lockdown parcial. As atividades experimentais que foram possíveis de serem realizadas, foram desenvolvidas respeitando o distanciamento social em adequação às diretrizes estabelecidas pela instituição e pelos órgãos de saúde pública competentes. Futuramente serão realizados estudos mais aprofundados sobre a morfologia dos materiais sintetizados e seus respectivos óxidos, estabilidade do catalisador, seu reuso, cristalinidade, tamanho do cristalito, distância entre metais, distância entre as camadas, acidez - basicidade, caminhos reacionais e seletividade dos compostos orgânicos obtidos a partir do 1-butanol em fluxo contínuo em função do tempo de reação com a utilização de catalisadores do tipo óxidos metálicos mistos modificados (OMM) derivados de HDL com variação de pH e proporção entre os metais (M^{+2}/M^{+3}) alterando a acidez e basicidade do sólido e a sua área superficial, o que resultará em um ajuste fino da seletividade e rendimentos do produto de reação de Guerbet.

7. CONCLUSÃO

Na fase atual em que se encontra o desenvolvimento do projeto, pode-se afirmar que os resultados estão satisfatórios em termos da qualidade dos catalisadores produzidos, pois os dados experimentais comprovam em se tratar de hidróxidos duplos lamelares e de seus respectivos óxidos. O processo de desidrogenação parcial do 1-butanol levou a formação de butiraldeído, enquanto o processo de desidratação o levou a formação de 2-buteno e de n-butil éter, três compostos de maior valor agregado que o 1-butanol.

Conclui-se então, que a variação de pH de síntese dos catalisadores derivados de hidrotalcitas e também a proporção entre Mg^{+2} - Cu^{+2}/Al^{+3} em que eles foram sintetizados e maturados, influenciam diretamente, direcionando a reação a obtenção de classes distintas de compostos orgânicos em maior porcentagem.

Os catalisadores sintetizados e maturados em pH10 na proporção de 3:1 entre Mg^{+2} - Cu^{+2}/Al^{+3} , apresentaram melhores resultados, direcionando a reação de desidrogenação do 1-butanol para obtenção de 60,7% de butiraldeído e um total de 64,6% de compostos dessa mesma classe de produtos orgânicos.

Já os catalisadores sintetizados e maturados em pH8 na proporção de 5:1 entre Mg^{+2} - Cu^{+2}/Al^{+3} , apresentaram melhores resultados, direcionando a reação de desidrogenação do 1-butanol para obtenção de 68,4% de n-butil éter e um total de 69,5% de compostos dessa mesma classe de produtos orgânicos.

Essa flexibilidade reacional nos permite escolher o pH e a proporção de trabalho para obtermos a classe de produto orgânico desejada em maior seletividade e com maior valor agregado, em relação ao 1-butanol.

REFERÊNCIAS

- ARANSIOLA, E. F., OJUMU, T. V., OYEKOLA, O. O., MADZIMBAMUTO, T. F., IKHUOMOREGBE, D. I. O. **A review of current technology for biodiesel production: State of the art.** *Biomassa e Bioenergia*, v.61, p.276–297, 2014.
- BARAHUIE, F., HUSSEIN, M.Z., GANI, S.A., FAKURAZI, S., ZAINAL, Z. **Synthesis of protocatechuic acid–zinc/aluminium–layered double hydroxide nanocomposite as an anticancer nanodelivery system.** *Journal of Solid State Chemistry*, v.221, p.21–31, 2015.
- BIRGUL, Z.K., AHMET, A. **Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials.** *Chemical Papers*, v.66, p.1–10, 2012.
- CARLINI et al. **Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde,** *Applied Catalysis A: General*. V. 275, p. 111-118, 2004.
- CARVALHO, D. L. et al. **Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol,** *Journals and Books, Applied Catalysis A: General* V. 415–416, p. 96-100, 2012.
- CHAGAS, L.H., FARIAS, S.B.P., LEITÃO, A.A., DINIZ, R., CHIARO, S.S.X., SPEZIALI, N.L., ABREU, H.A., MUSSEL, W.N. **Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese.** *Química Nova*, v.35, n.6.p. 11121117,2012.
- CHENG et al. **Guerbet reaction of methanol and ethanol catalyzed by CuMgAlOx mixed oxides: Effect of M2+/Al3+ ratio;** *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, V. 46, E. 12, p. 1472-1481, 2018.
- COELHO, A. et al. **Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis.** *Applied Catalysis A: General*, v. 532, p. 32–39, 2017
- CONTEROSITO, E.; GIANOTTI, V.; PALIN, L.; et al. **Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 470, p. 36–50, 2018. Elsevier B.V.
- CREPALDI, E.L., VALIM, J.B. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações,** *Química Nova*, v. 21, n.3, p. 300-311, 1998.
- DRIES G., WILLINTON Y. H., BERT S., PASCAL V. D. V., VERBERCKMOESC A. **Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization,** *Catal. Sci. Technol.* V.4, p. 3876–3902, 2015.

FORANO, C., COSTANTINO, U., PRÉVOT, V., TAVIOT GUEHO, C. **Layered double hydroxides (LDH)**, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science, 2nd edition. Part A: Fundamentals, Developments in Clay Science, vol.5. Elsevier, Amsterdam, p.745–782, 2013.

GOTOH, MORI e MORIKAWA **Supported alkali salt catalysts active for the guerbet reaction between methanol and ethanol**. Studies in Surface Science and Catalysis V 130, p. 2669-2674, 2000.

KHADIJEH S., FATEMEH SADAT HOSSEINI, AMIR HOSSEIN HAGHIGHI, ATEFE SAHRAYIAN. **Synthesis of some Mg/Co-Al type nanohydralcites and characterization**. Department of Chemistry, p86 – 94, Iran. 2017.

KUTLU, B., BOLDT, A., JEHNICHEN, D., WAGENKNECHT, U., HEINRICH G., **PANI-LDH prepared by polymerization-adsorption method and processing to conductive compounds**. Applied Clay Science, v.72, p.91–95, 2013.

LÉON, M., DIAZ, E. **Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites**. Catalysis Today. V. 164, p. 436-442, 2011.

MANISH S., NATHI R. C. **Comparative assessment of butanol and algae oil as alternate fuel for SI engines**. Rev Elsevier Engineering Science And Technology, an International Journal. Revised 4 April 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2019.04.0022215-0986>. Karabuk University. Publishing services by Elsevier B.V. 2019.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. **Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials**. Applied Clay Science, v.153, p.172-186, 2018.

NISHIMURA S.; TAKAGAKI A.; EBITANI K. **Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations**. Green Chemistry, 15(8): 2026-2042, 2013.

PENG L., KUIYI Y., et al. **Hydrotalcite-derived Co-MgAlO mixed metal oxides as efficient and stablecatalyst for the solvent-free selective oxidation of cyclohexane withmolecular oxygen**, Molecular Catalysis,V. 466, p. 130-137, 2019.

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.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. **A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, v.63, p.62–92, 2016.

SERHAL, C. A., MALLARD I., POUPIN C., LABAKI M., SIFFERT S., COUSIN R. **Ultraquick synthesis of hydrotalcite-like compounds as efficient catalysts for the oxidation of volatile organic compounds.** Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. C. R. Chimie 21, Received 25 July 2018, France, p993 – 1000. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.012>

SHEKOOHIA, K., HOSSEINIB F. S., HAGHIGHIC, A. H. H, SAHRAYIAN, A. **Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization,** Journals and Books, MethodsX, V. 4, p. 86-94, 2017.

SUNGJAE P., DAHYE K., JI YEON K., JI CHUL J. **Influence of the preparation method on the catalytic activity of Mg - Al hydrotalcites as solid base catalysts,** Green Energy & Environment, V. 4, p. 287-292, 2019.

VAN WYK, A.G.J. VAN DER HAM, S.R.A. KERSTEN. **Pervaporative separation and intensification of downstream recovery of acetone-butanol-ethanol ABE.** Chemical Engineering and Processing - Process Intensification v.130, 2018, p. 148-159, 2018.

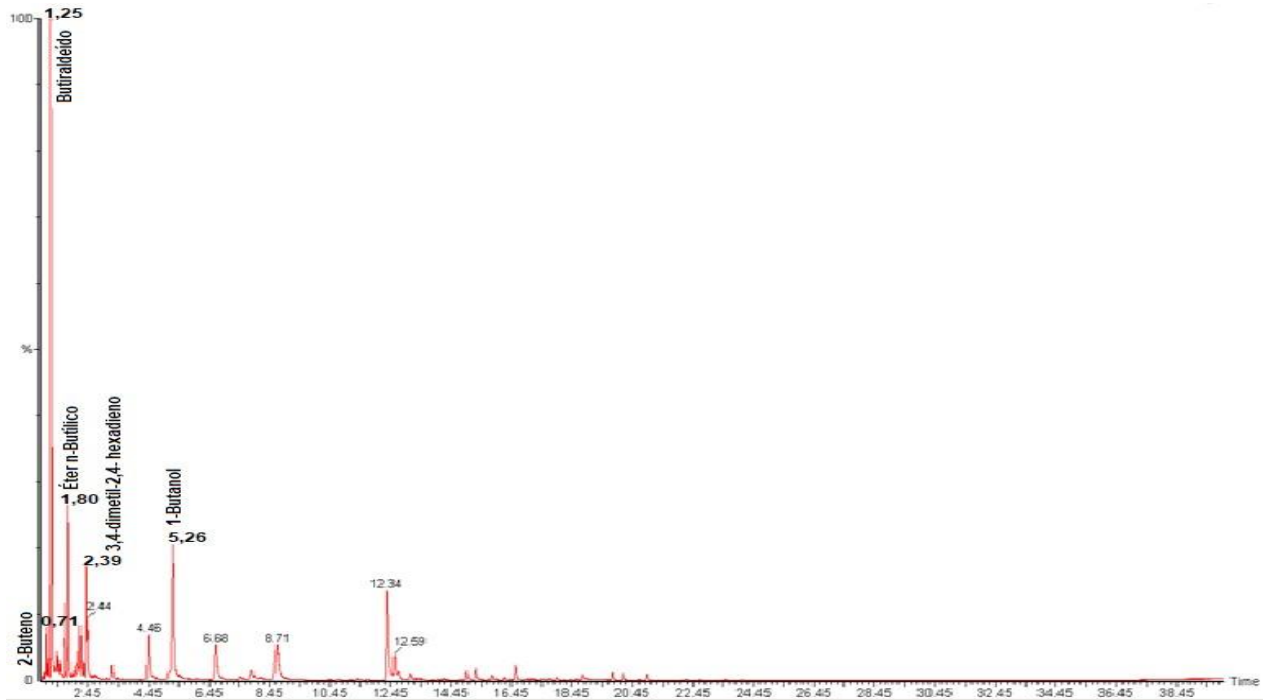
VARGAS, J. M. et al. **Upgrading 1-butanol to unsaturated, carbonyl and aromatic compounds: a new synthesis approach to produce important organic building blocks,** The Royal Society of Chemistry, p. 1-5, 2020.

WANG, X., ZHOU, S., XING, W., YU, B., FENG, X., L. SONG, Y. HU. **Self-assembly of Ni-Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites,** Journal of Materials Chemistry A, v.1, p. 4383–4390, 2013.

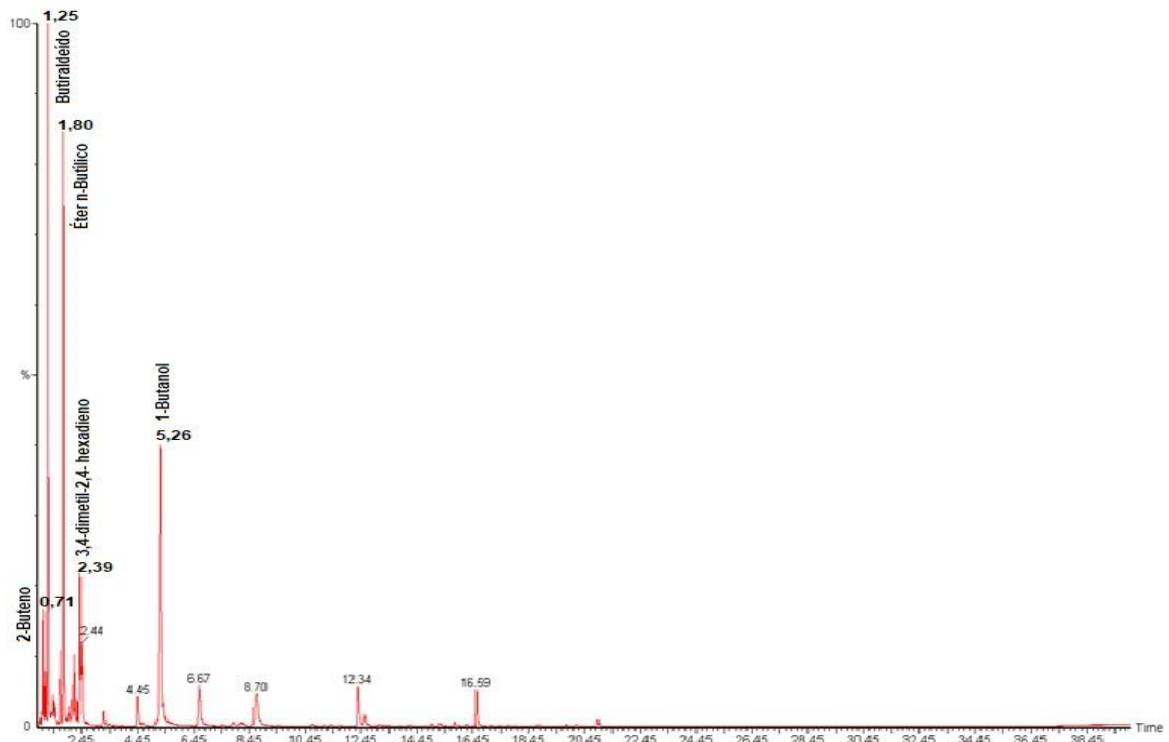
YANG, W., KIM, Y., LIU, P.K.T., SAHIMI, M., TSOTSIS, T.T. **A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of an Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide,** Chemical Engineering Science, v.57, p.2945–2953, 2002.

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DAS REAÇÕES CATALÍTICAS UTILIZANDO OS OMM

OMM PH 13 5:1 30 MIN 19/06/20



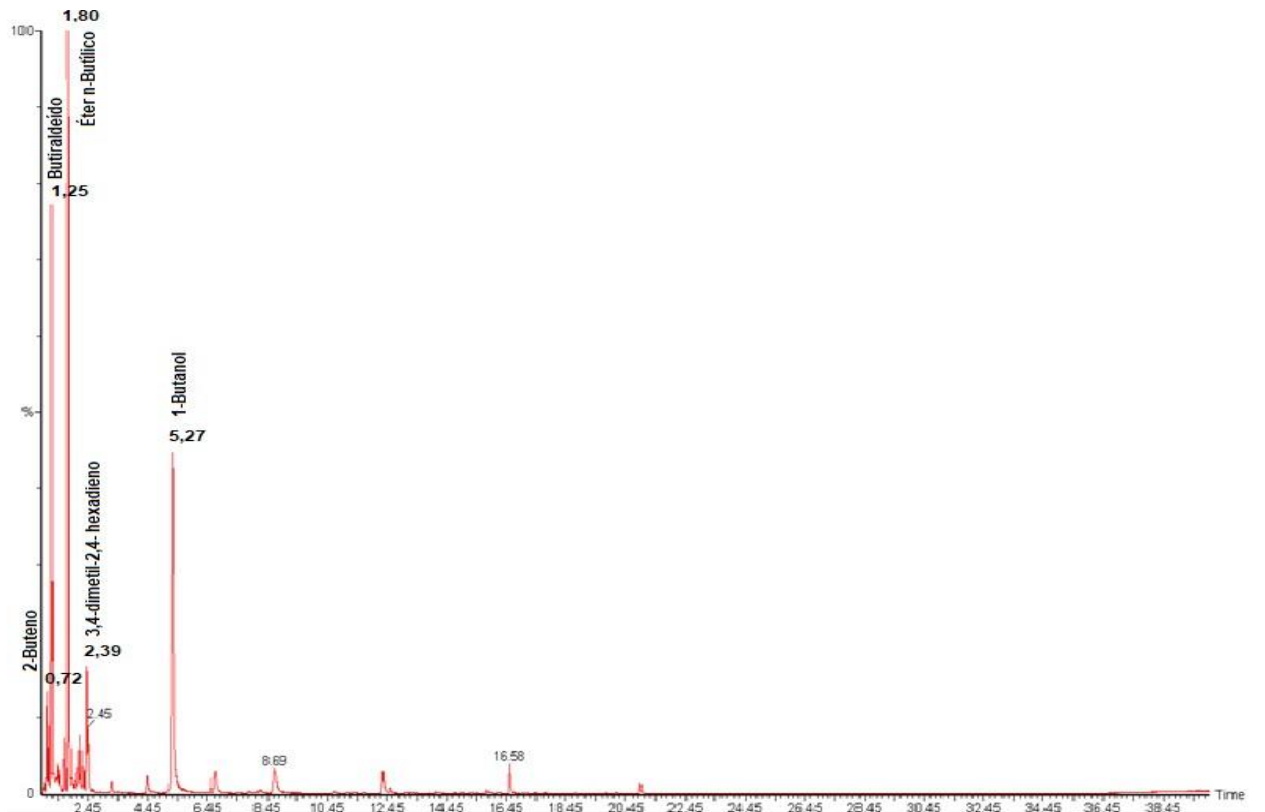
OMM PH 13 5:1 60 MIN 19/06/20



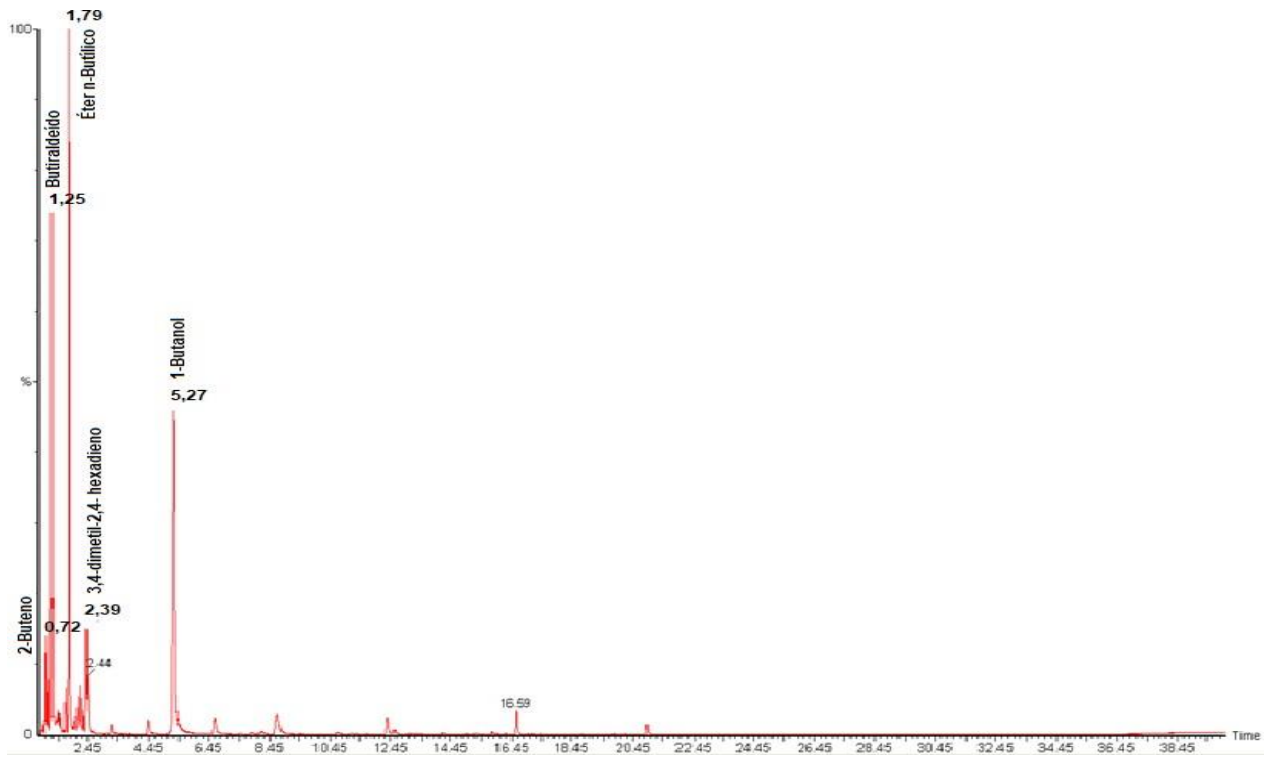
OMM PH 13 5:1 90 MIN 19/06/20



OMM PH 13 5:1 120 MIN 19/06/20



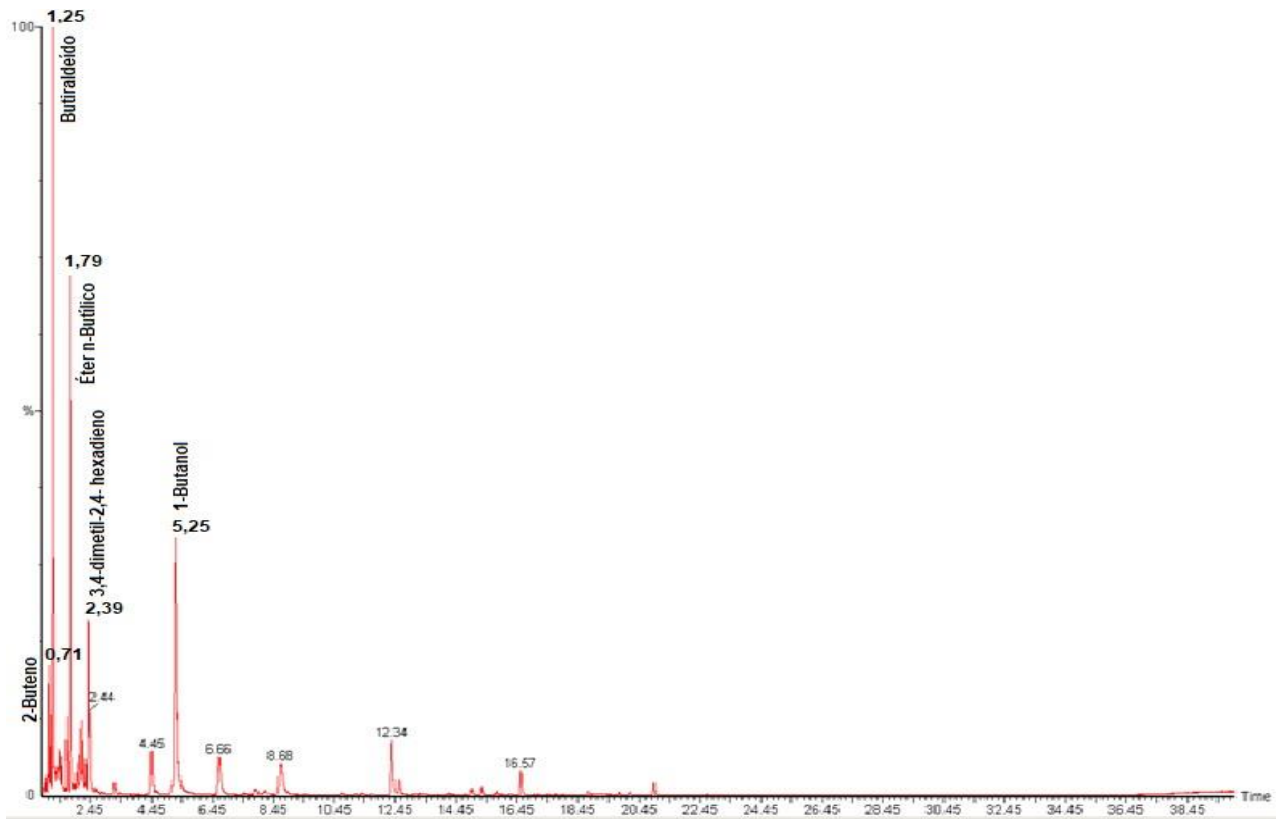
OMM PH 13 5:1 150 MIN 19/06/20



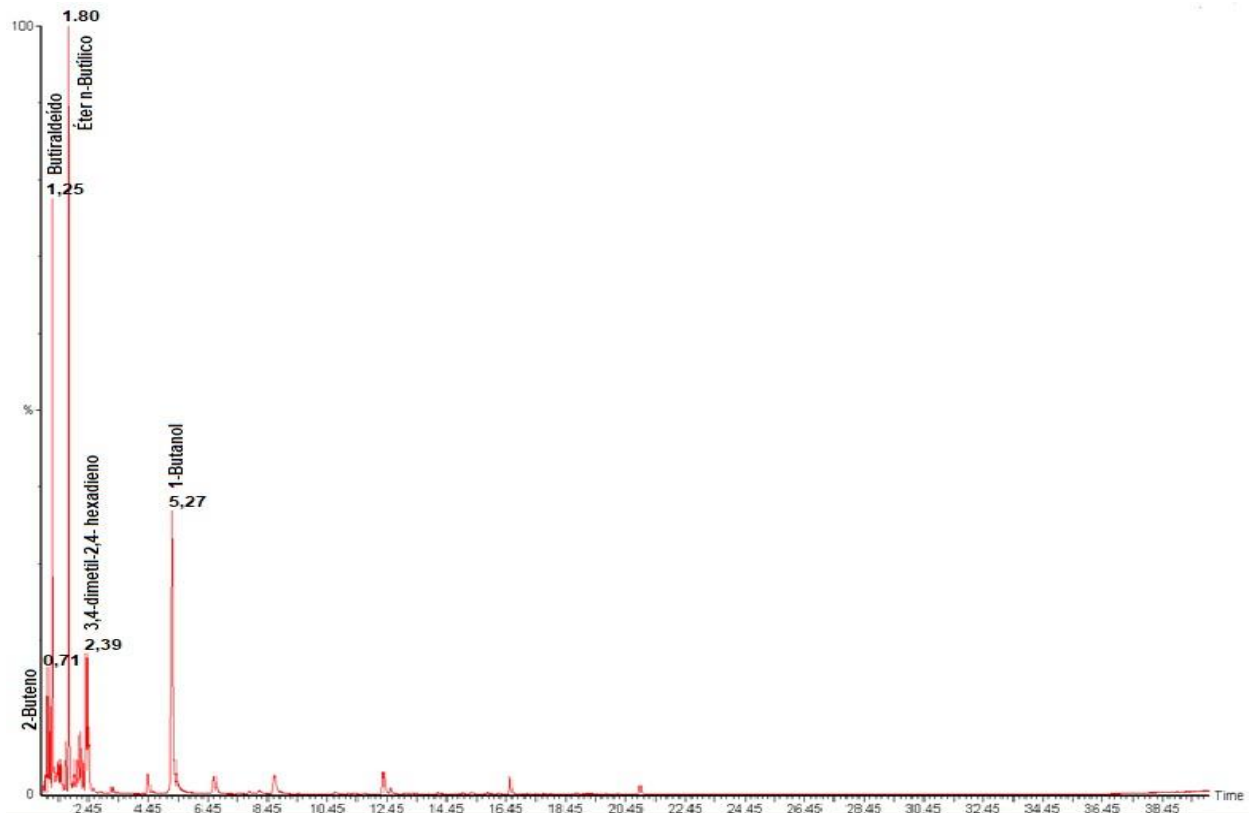
OMM PH 13 5:1 180 MIN 19/06/20



OMM PH 10 5:1 30 MIN 18/06/20



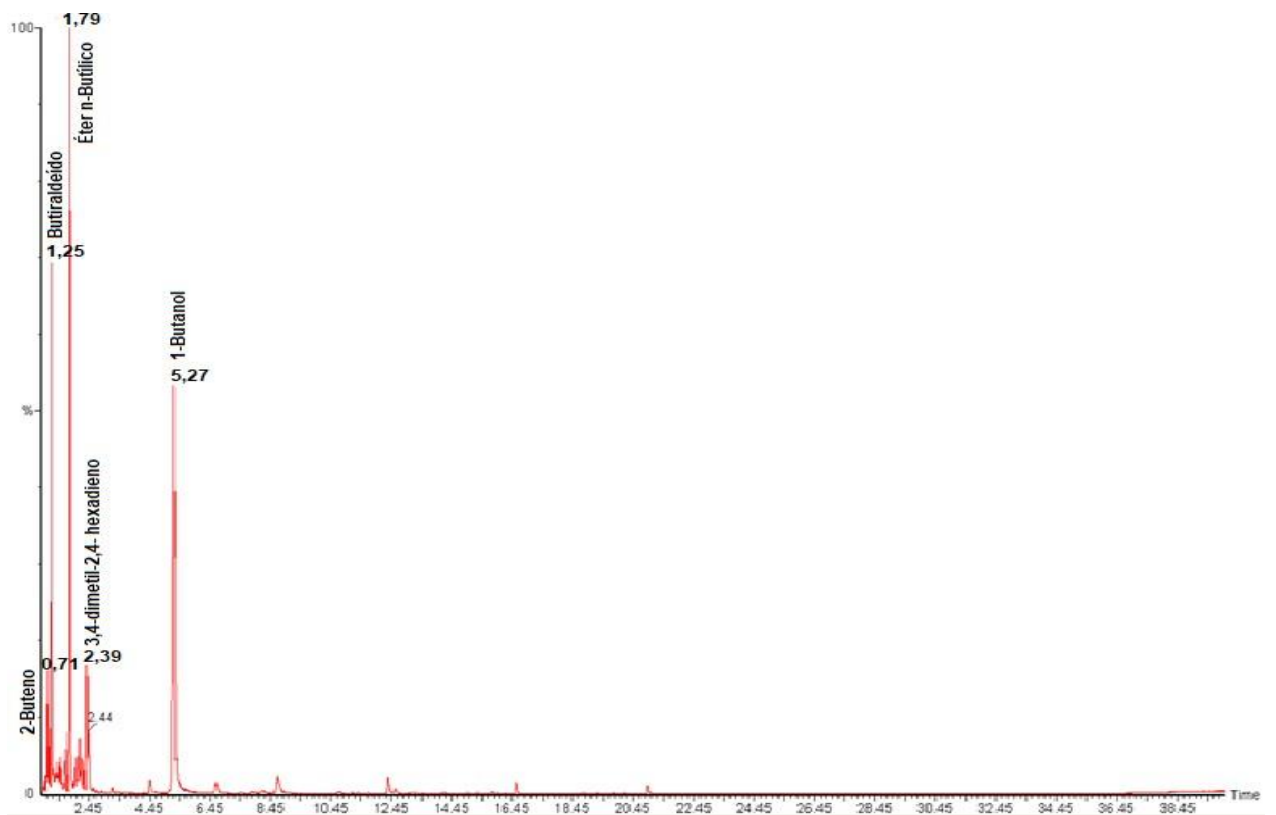
OMM PH 10 5:1 60 MIN 18/06/20



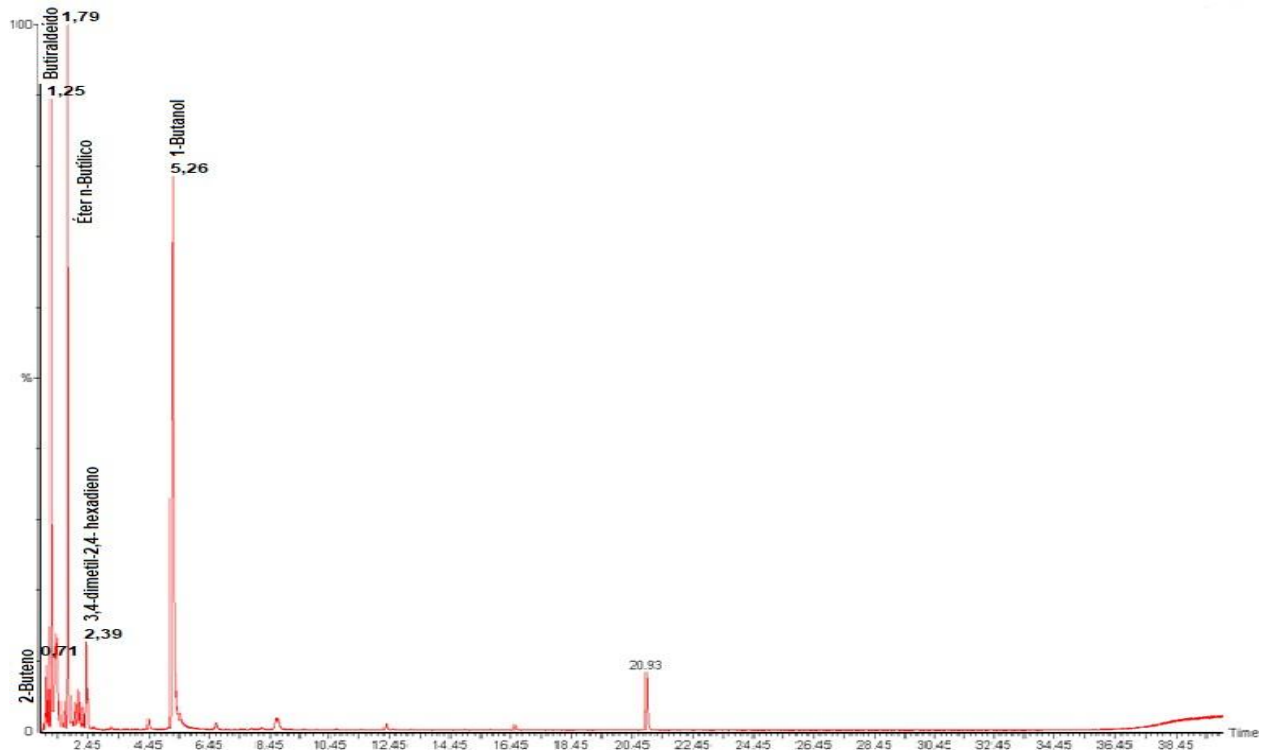
OMM PH 10 5:1 90 MIN 18/06/20



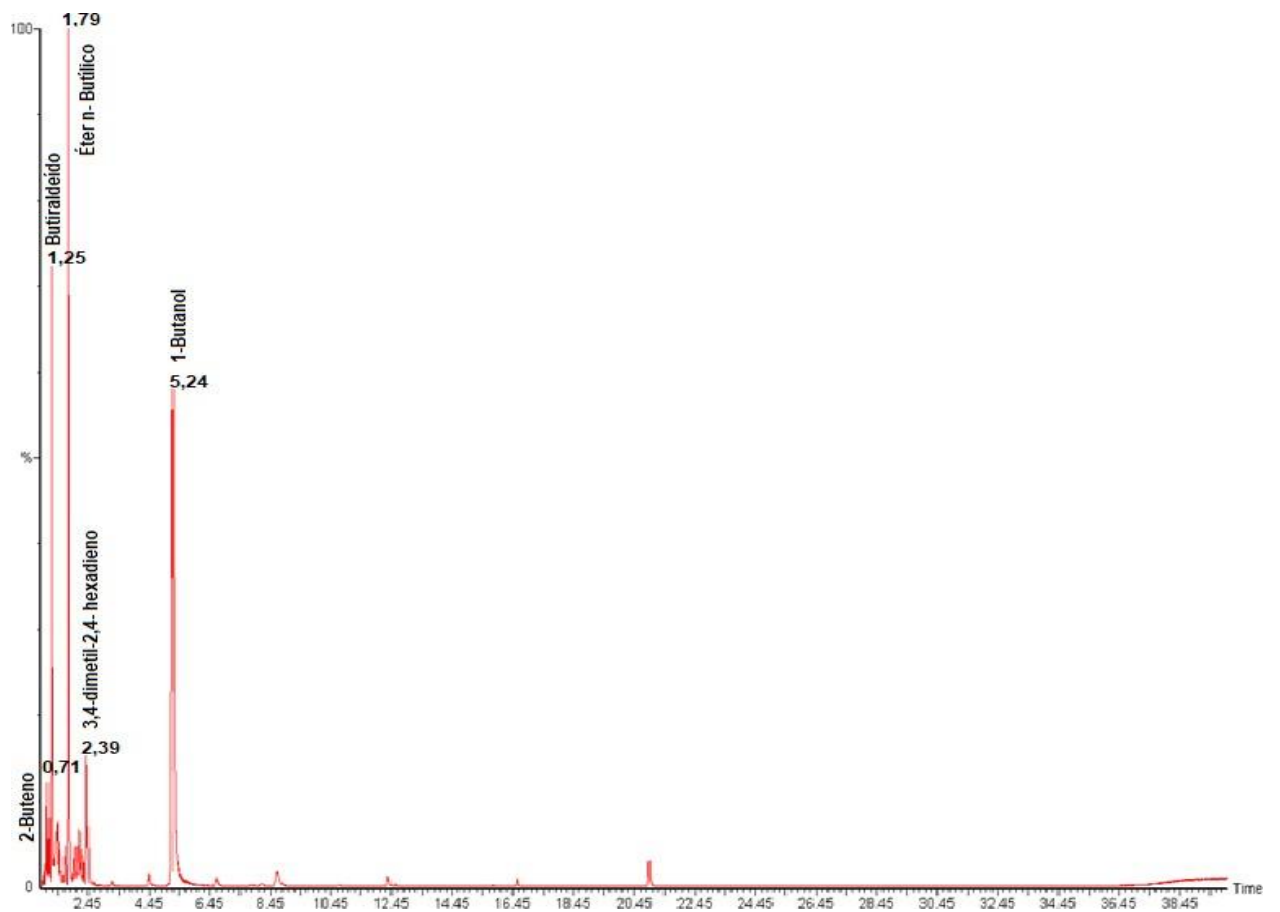
OMM PH 10 5:1 120 MIN 19/06/20



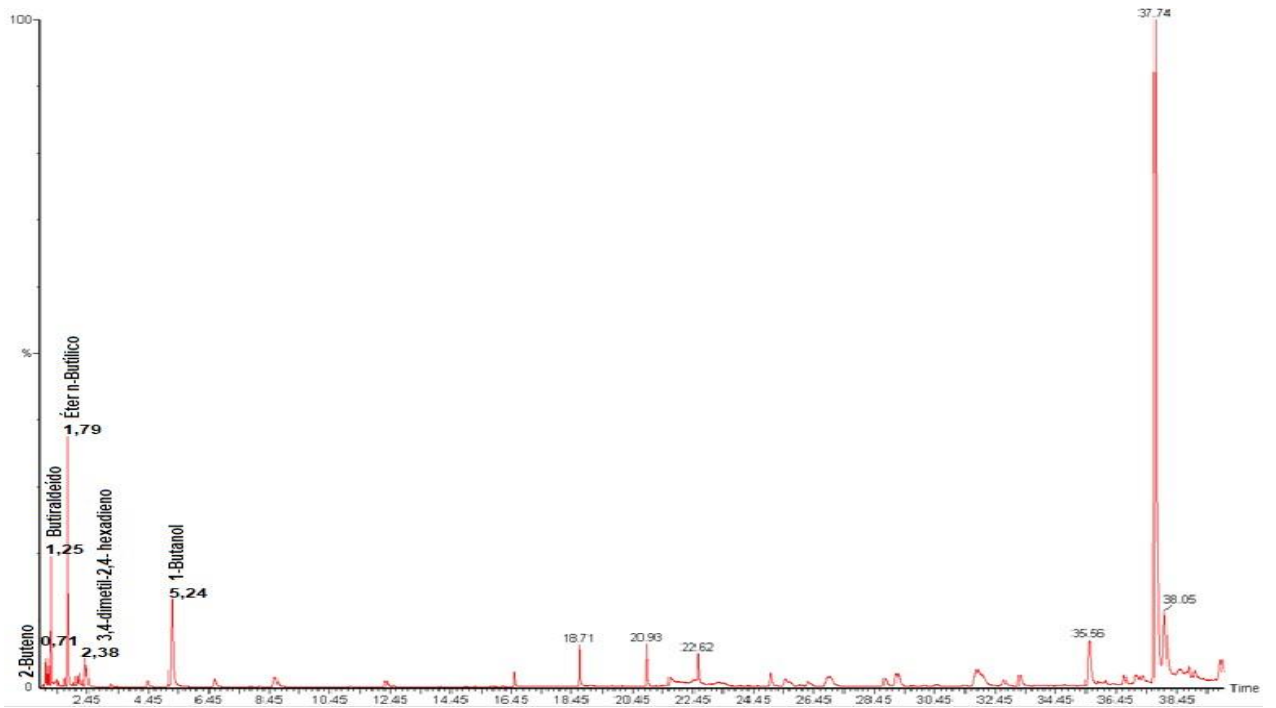
OMM PH 10 5:1 150 MIN 19/06/20



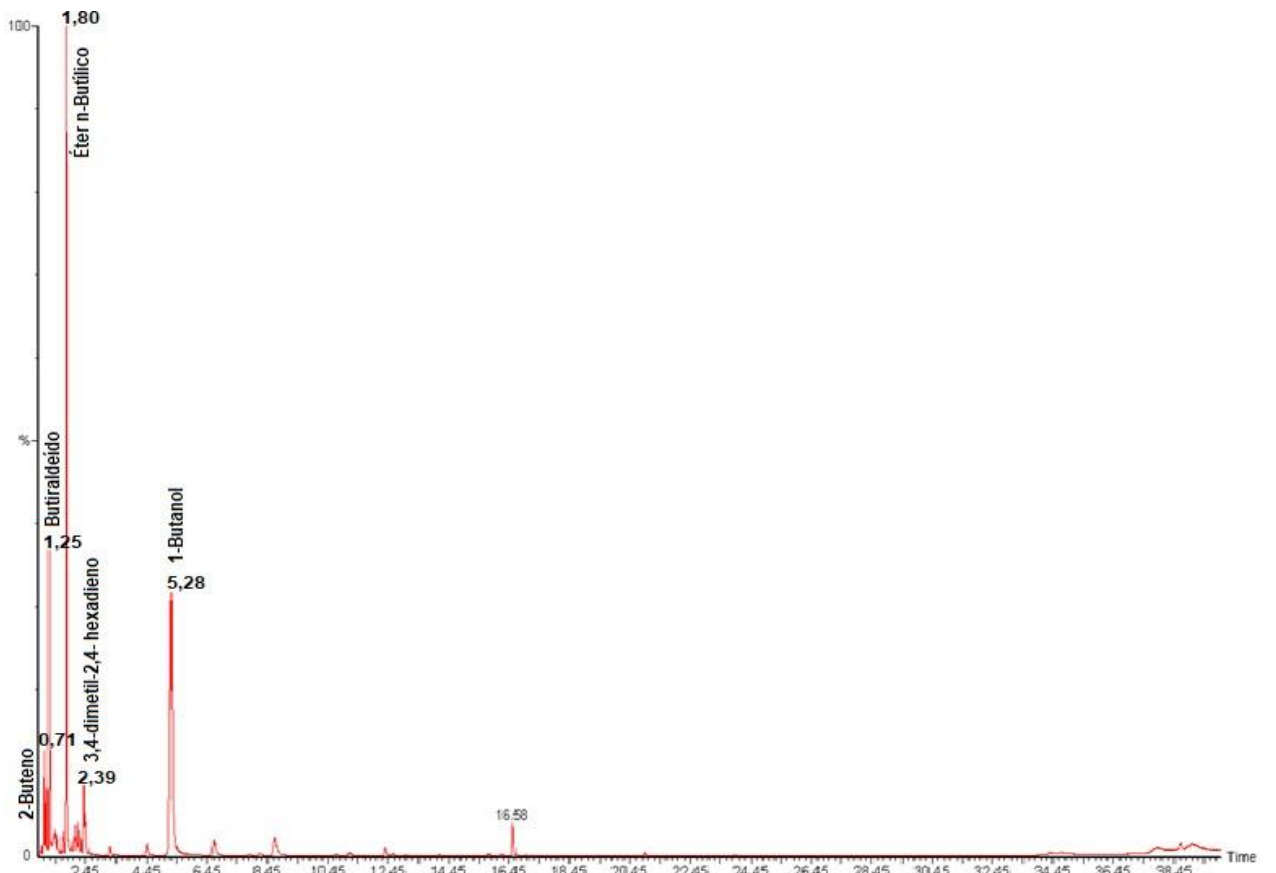
OMM PH 10 5:1 180 MIN 19/06/20



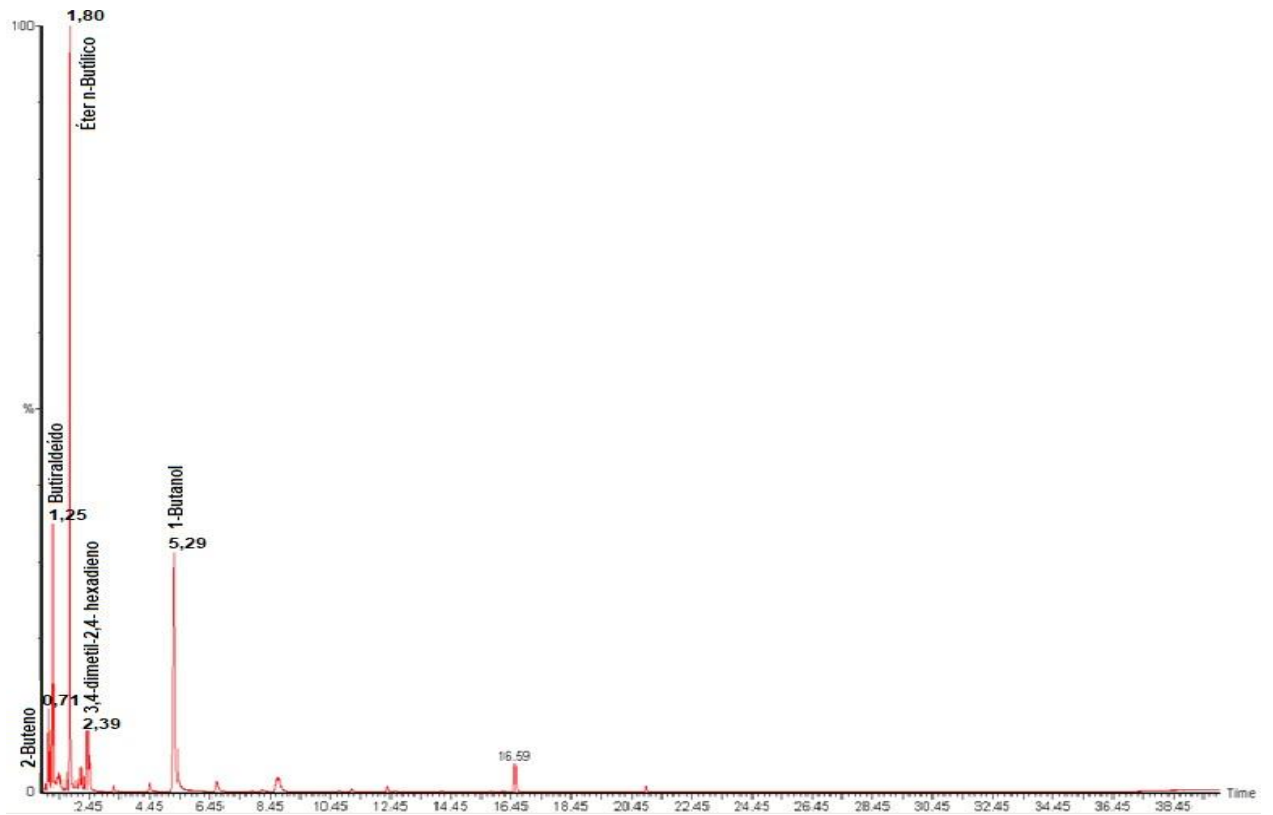
OMM PH 8 5:1 30 MIN 18/06/20



OMM PH 8 5:1 60 MIN 18/06/20



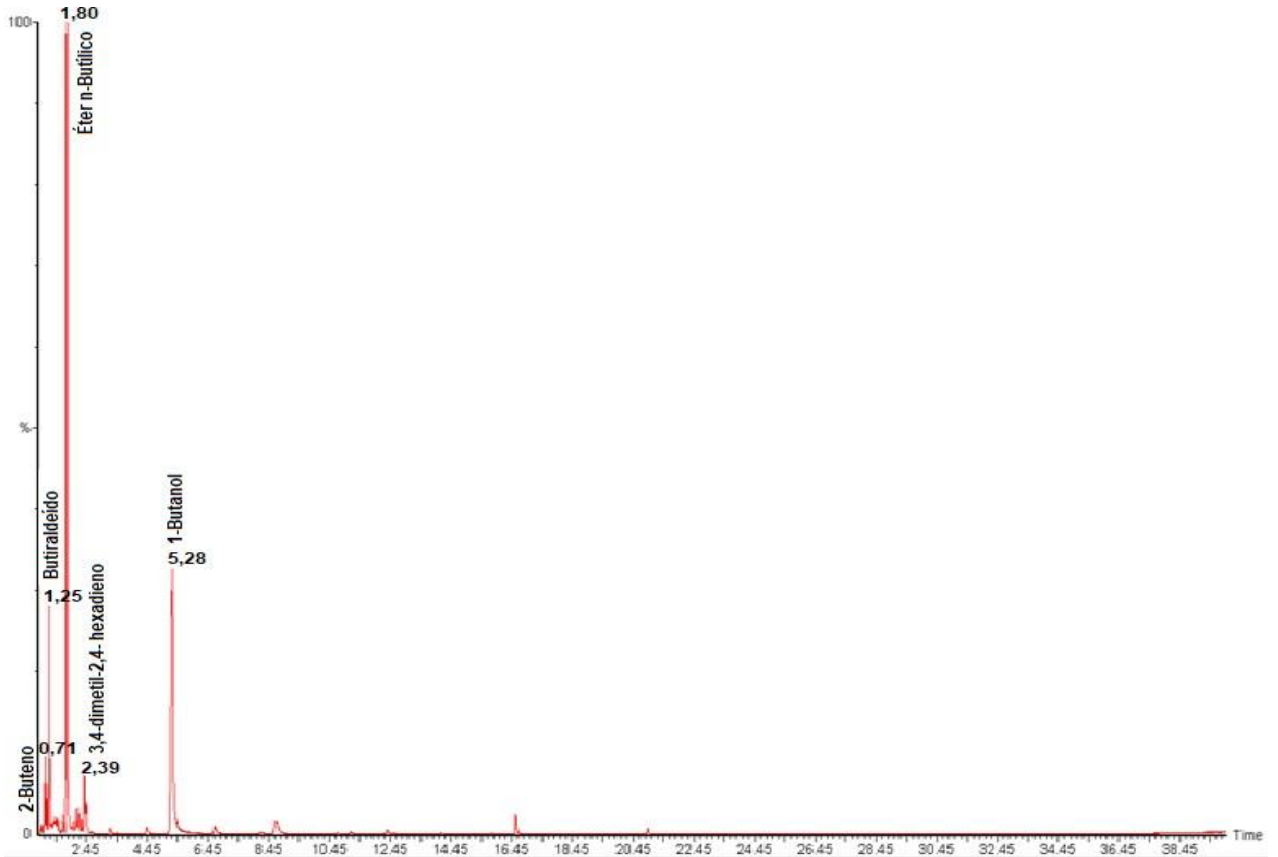
OMM PH 8 5:1 90 MIN 18/06/20



OMM PH 8 5:1 120 MIN 18/06/20



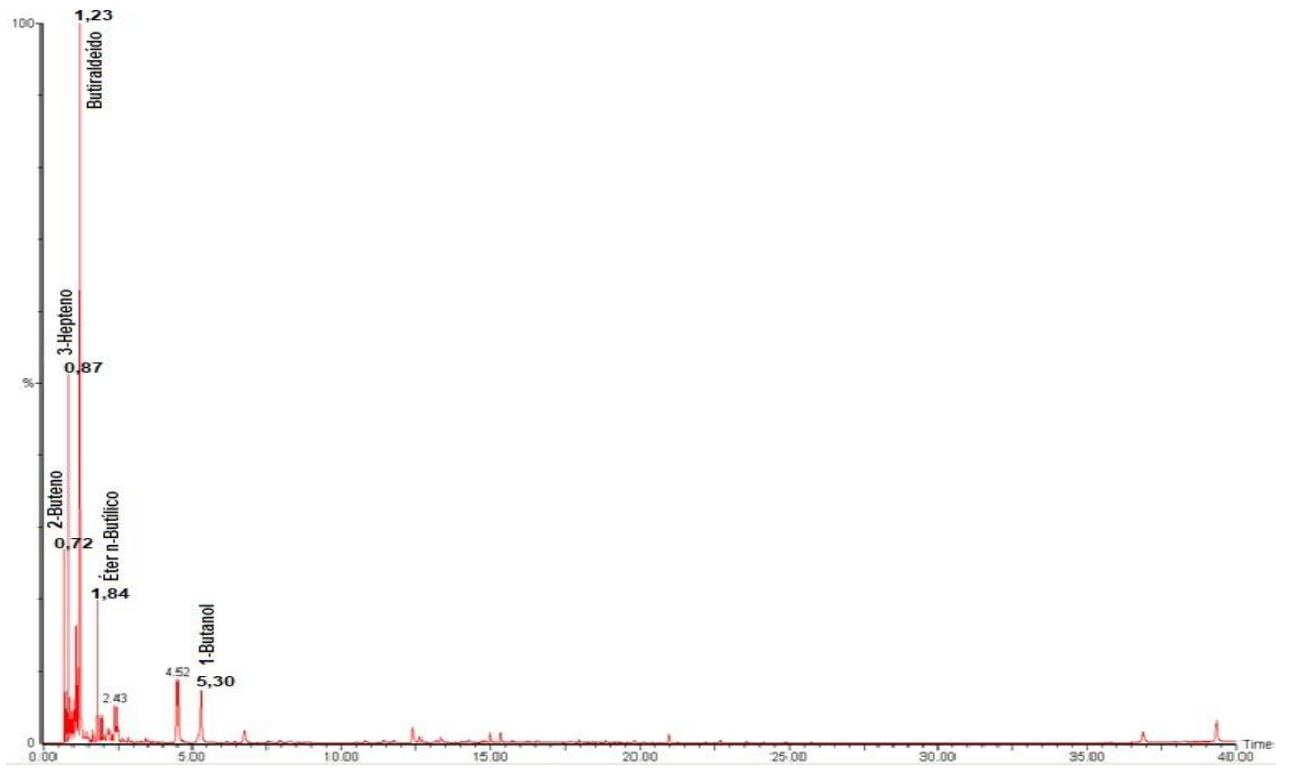
OMM PH 8 5:1 150 MIN 18/06/20



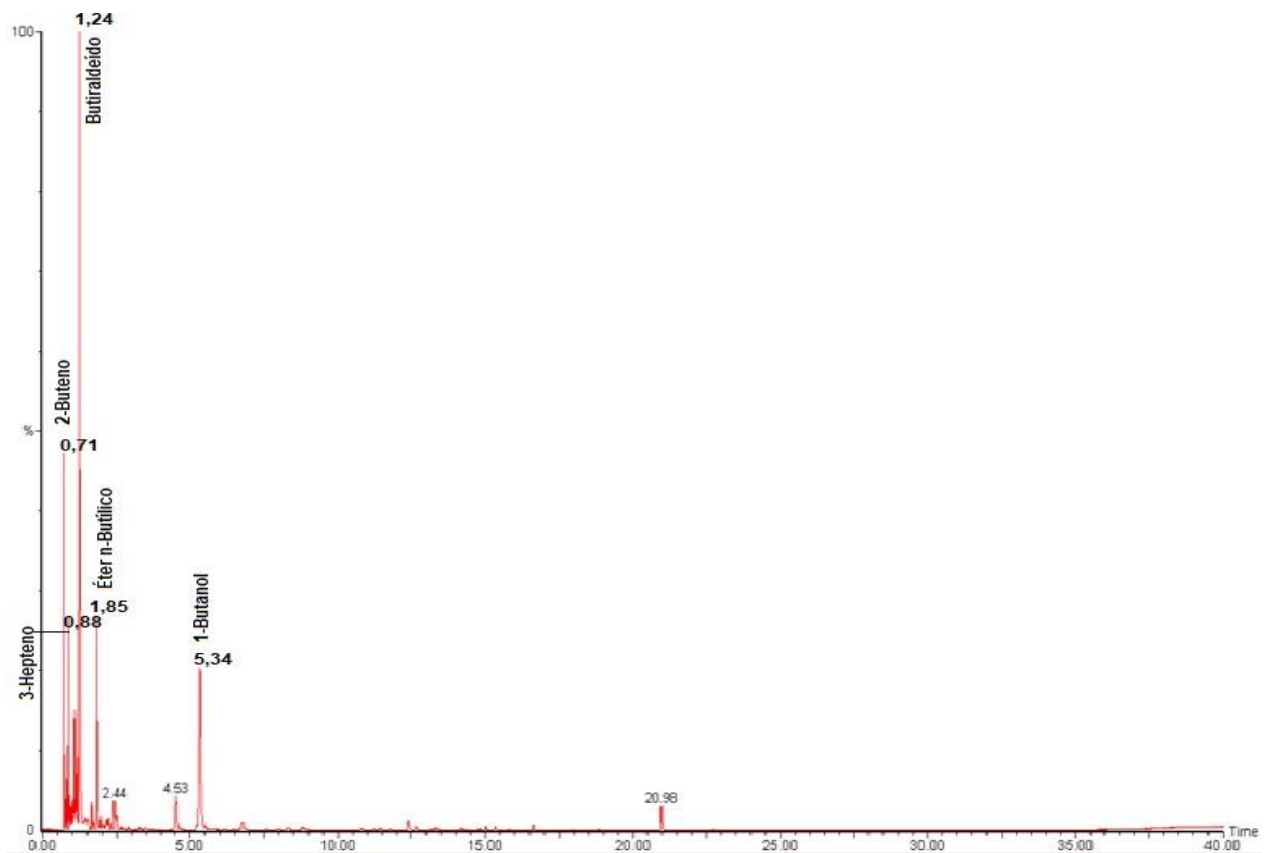
OMM PH 8 5:1 180 MIN 18/06/20



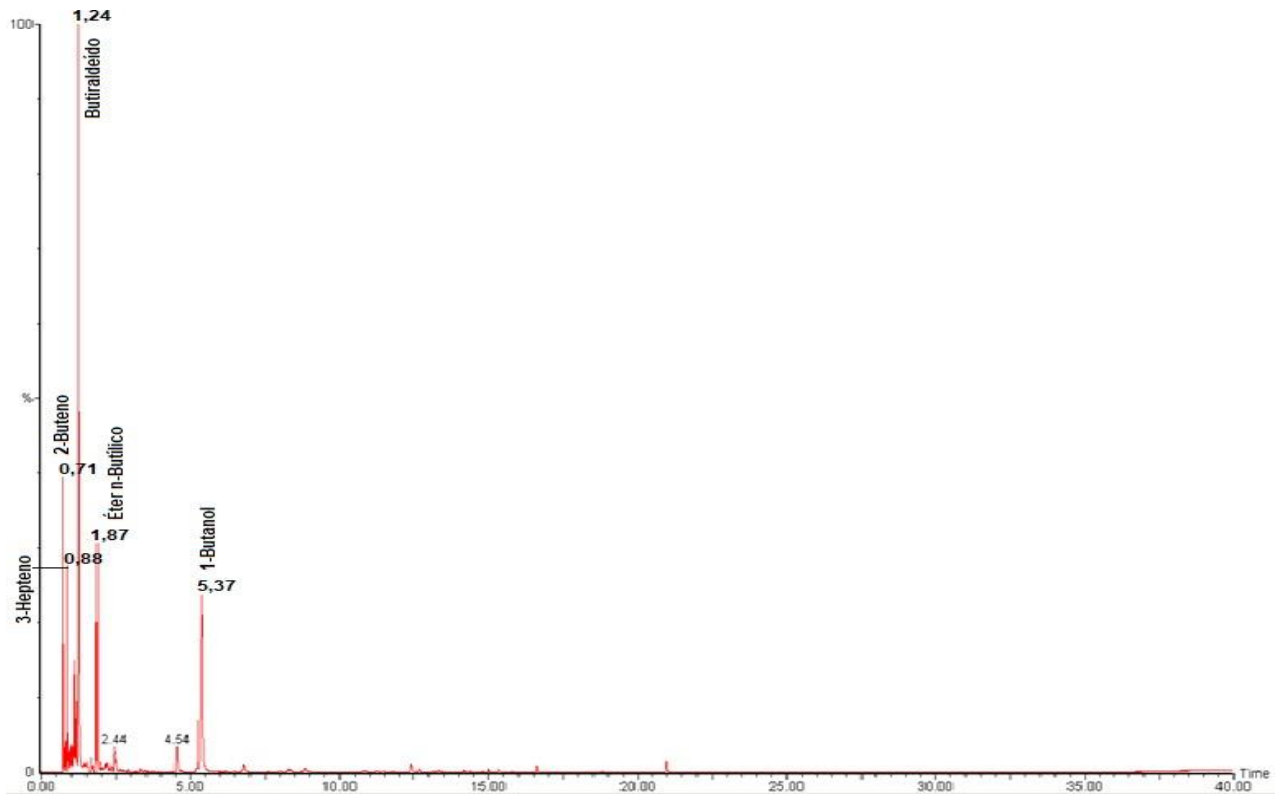
TRÉPLICA OMM PH 13 3:1 30 MIN 30/01/20



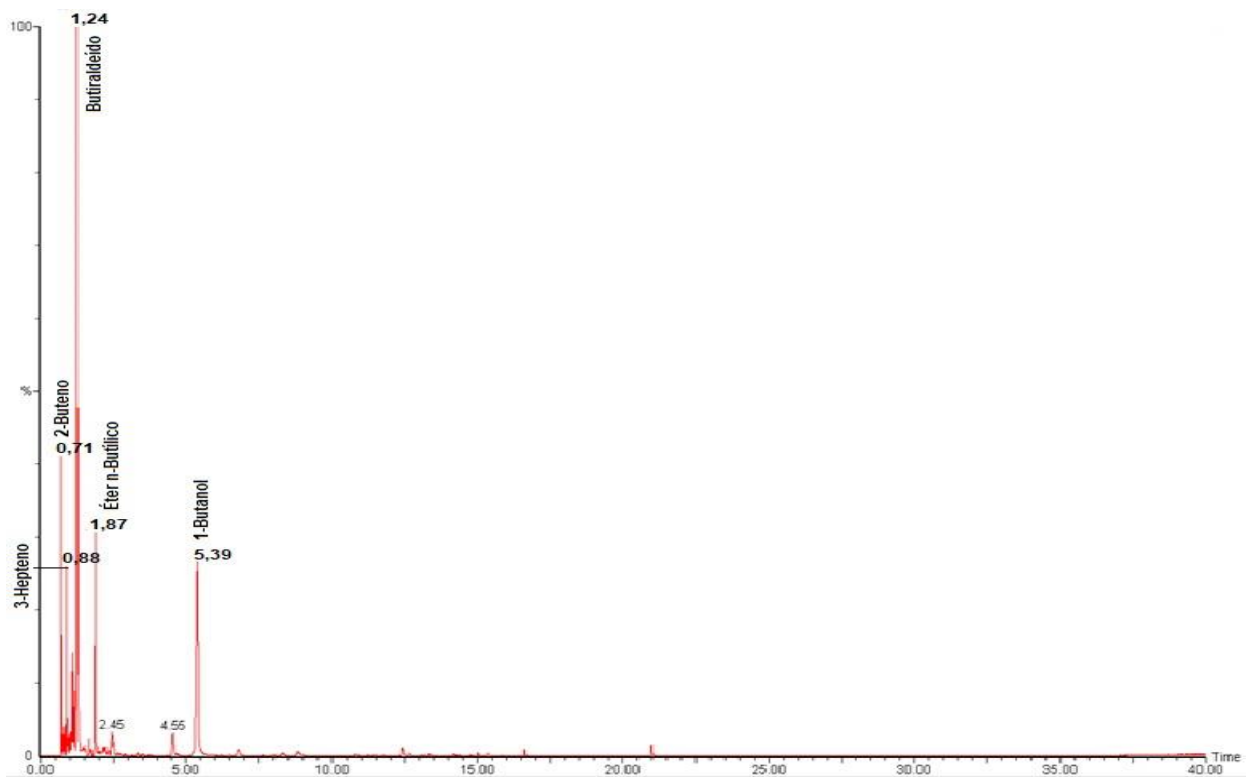
TRÉPLICA OMM PH 13 3:1 60 MIN 30/01/20



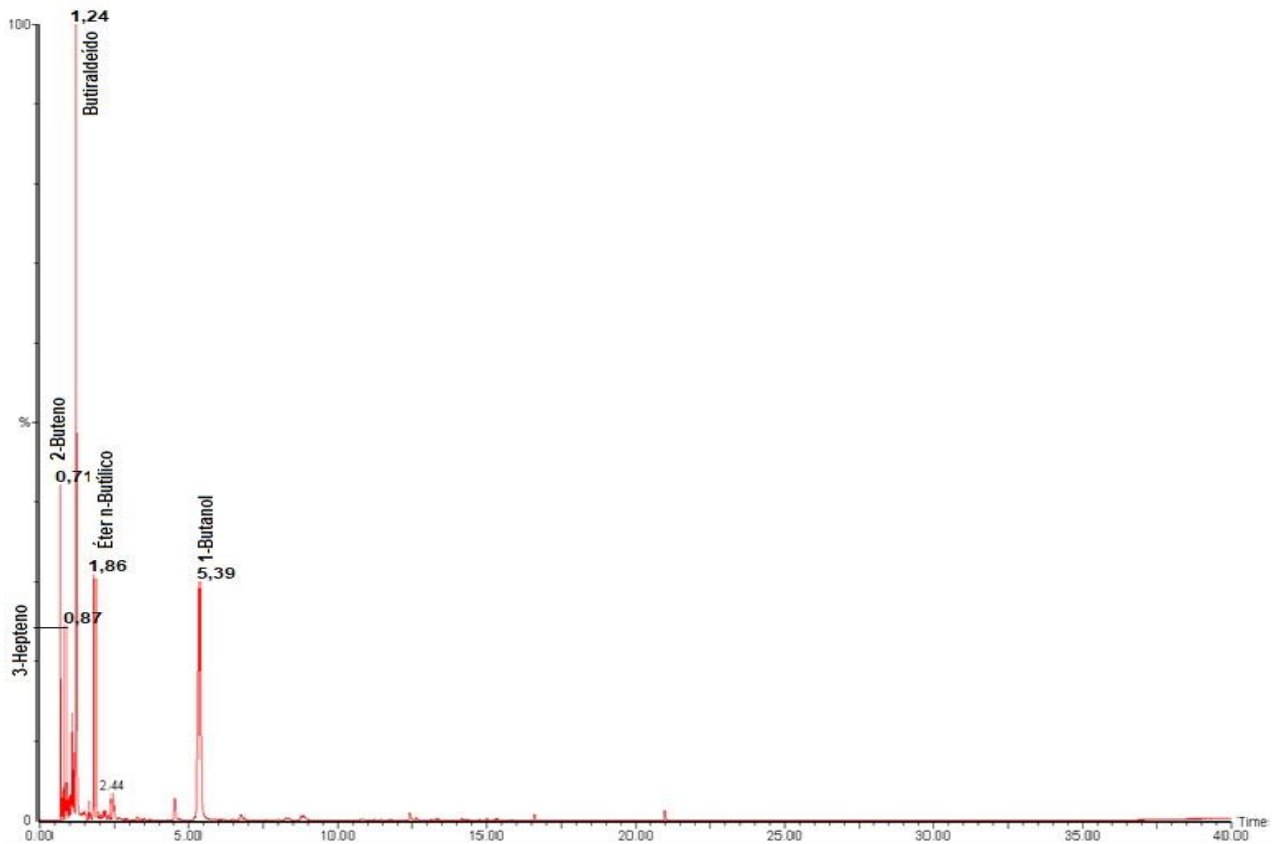
TRÉPLICA OMM PH 13 3:1 90 MIN 30/01/20



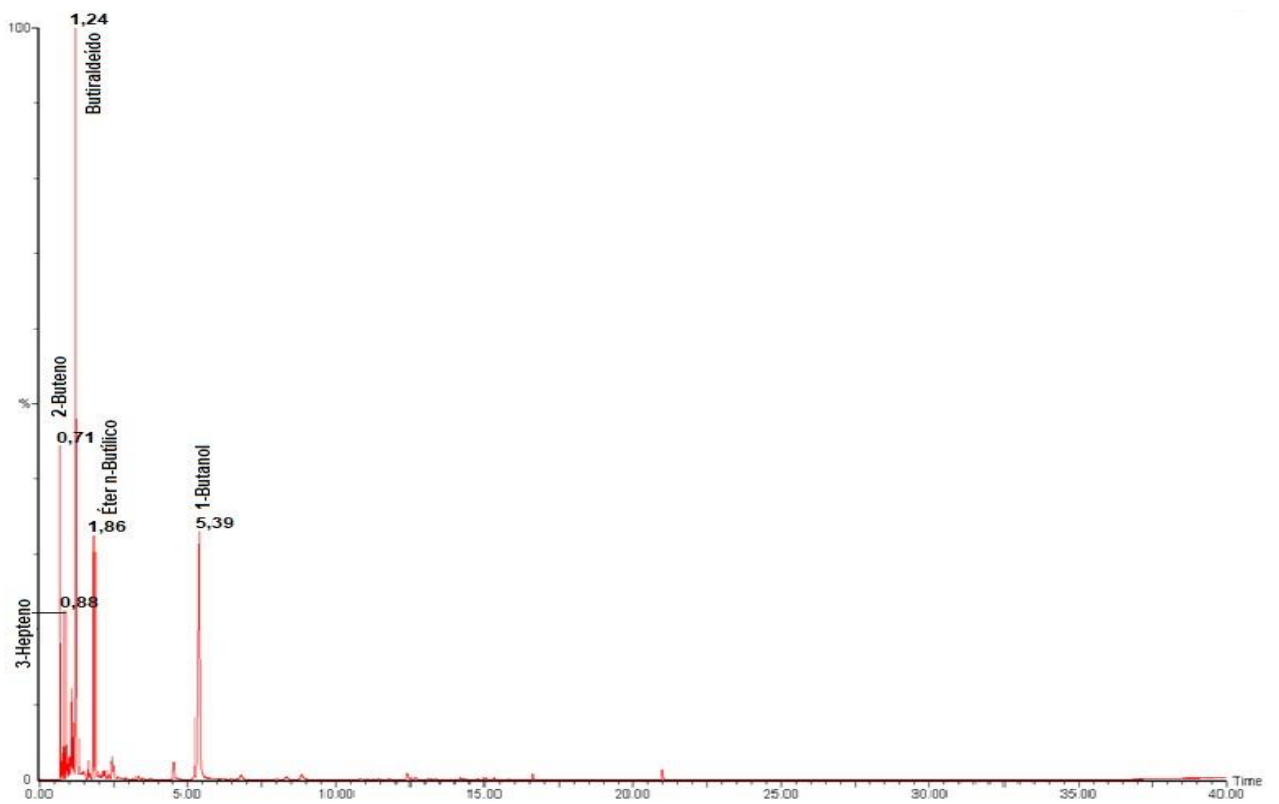
TRÉPLICA OMM PH 13 3:1 120 MIN 30/01/20



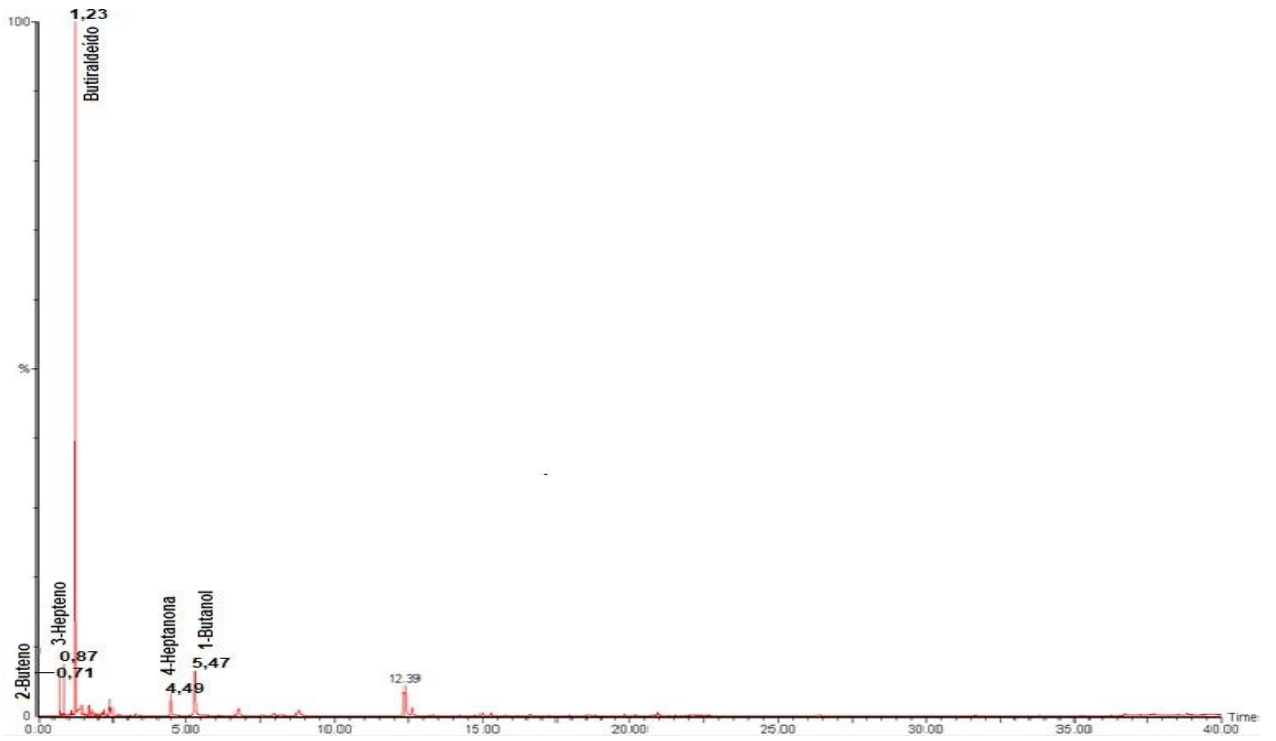
TRÉPLICA OMM PH 13 3:1 150 MIN 30/01/20



TRÉPLICA OMM PH 13 3:1 180 MIN 30/01/20

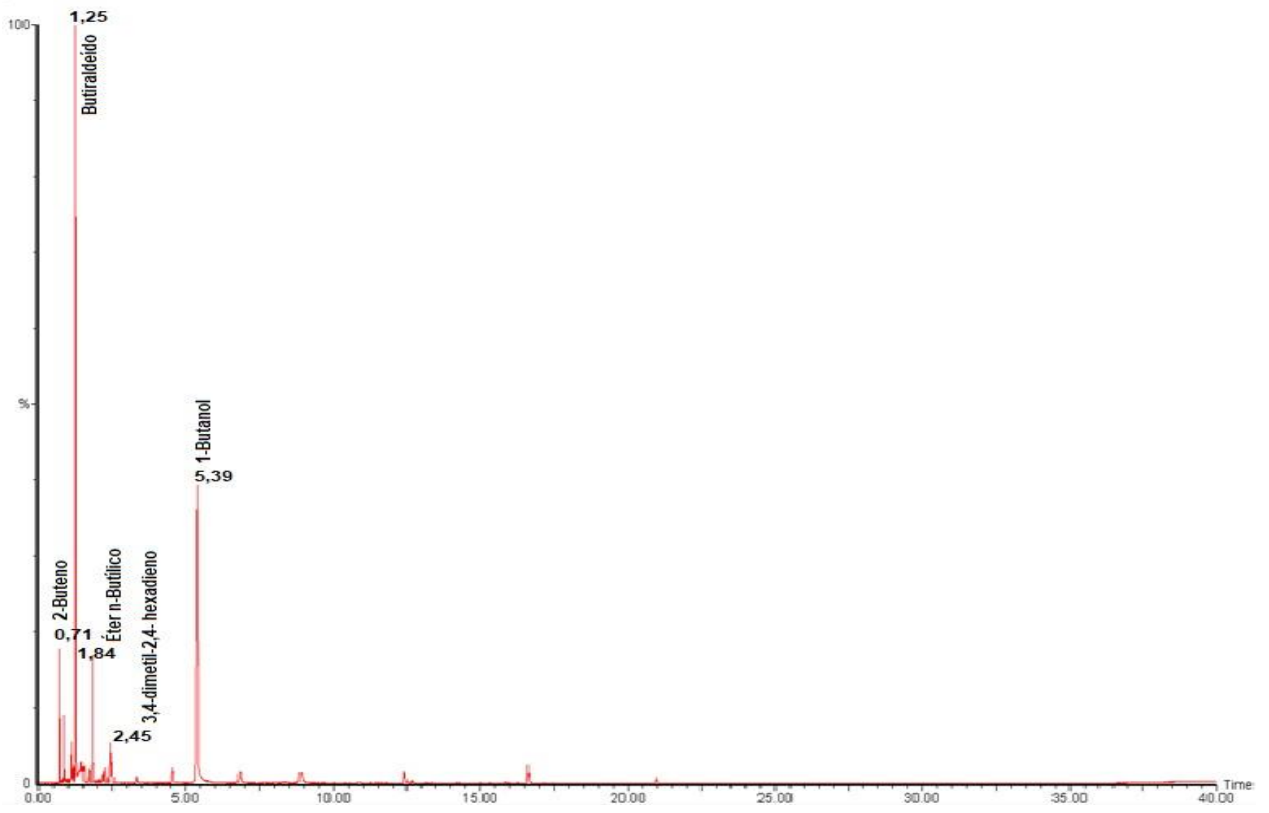
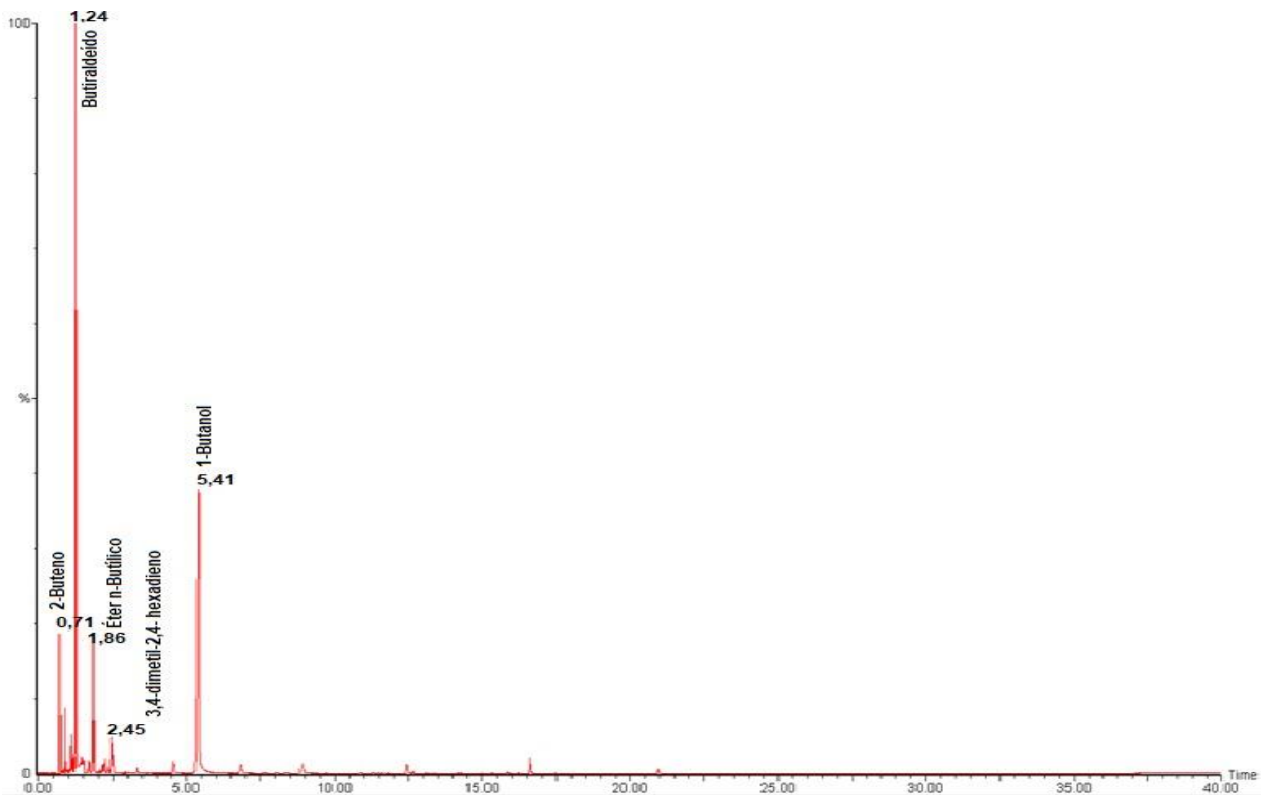


RÉPLICA OMM PH 10 3:1 30 MIN 13/11/19

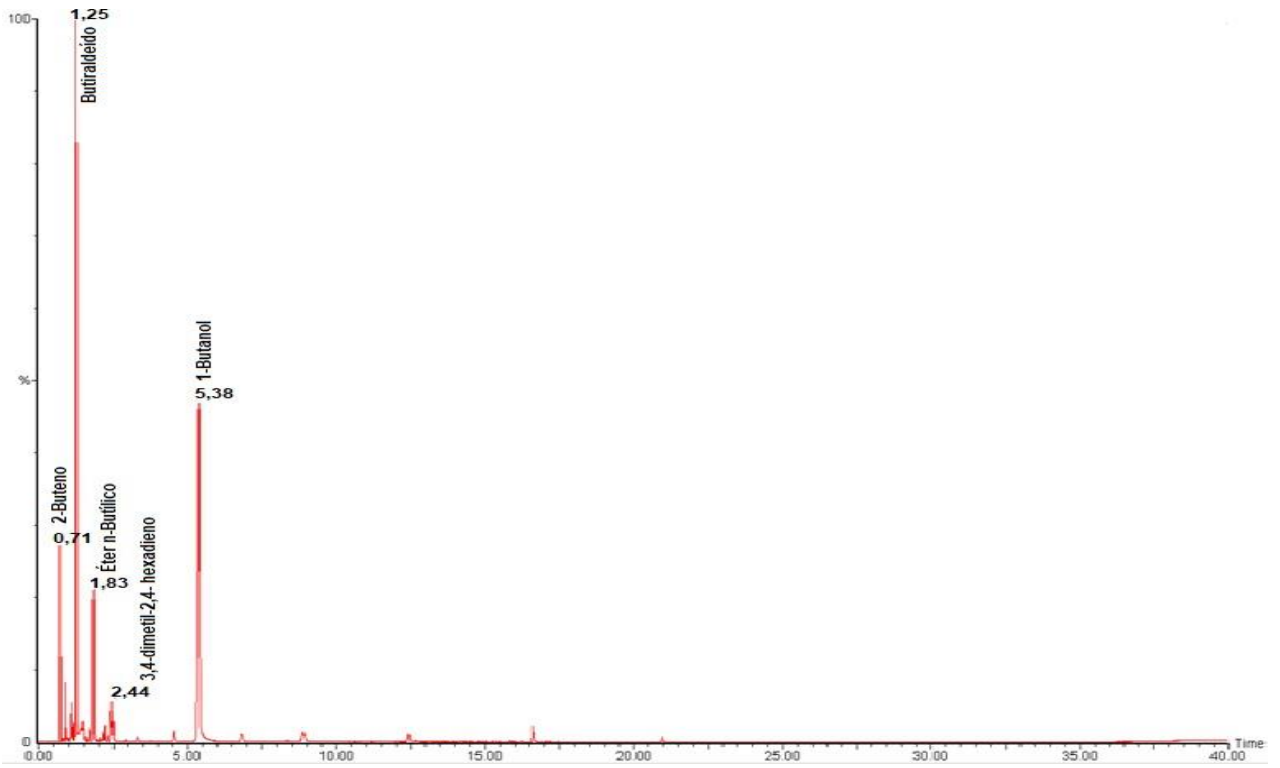


RÉPLICA OMM PH 10 3:1 60 MIN 13/11/19

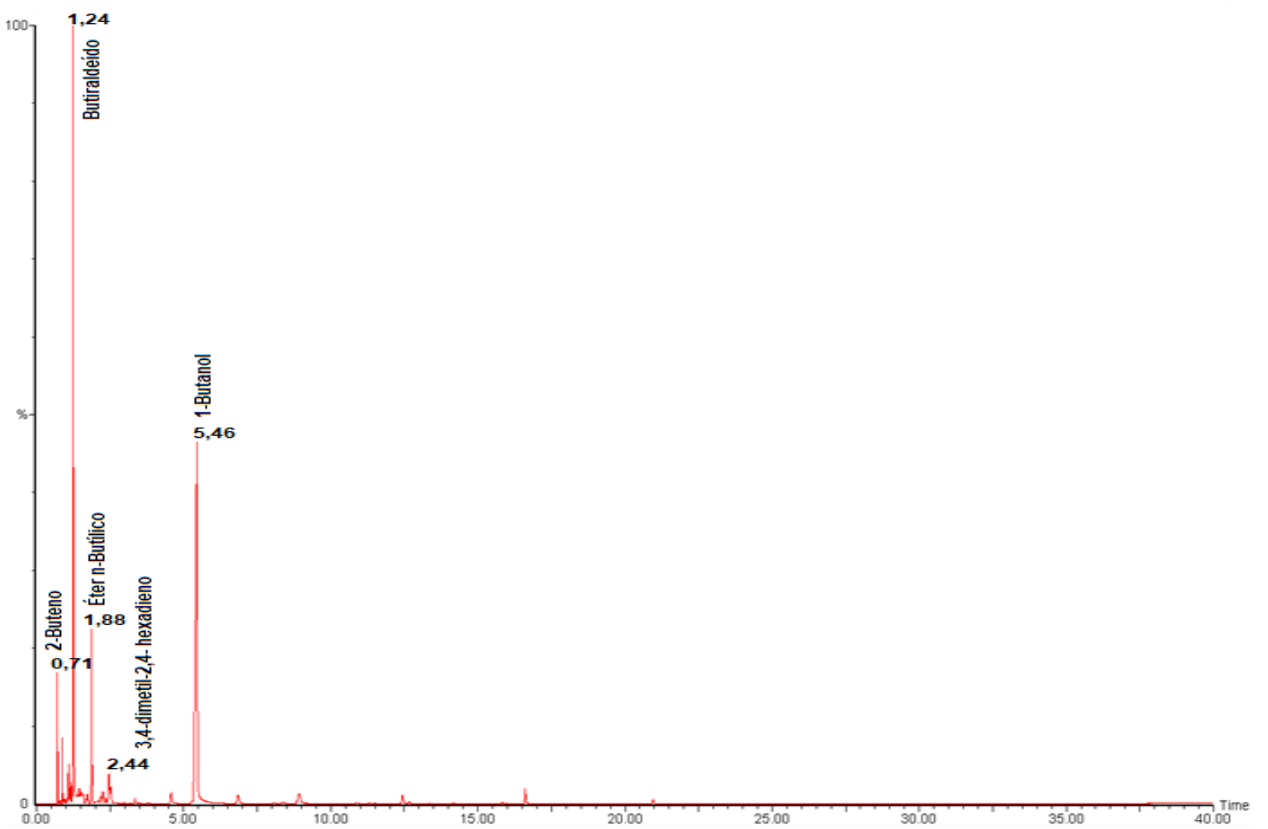


RÉPLICA OMM PH 10 3:1 90 MIN 13/11/19**RÉPLICA OMM PH 10 3:1 120 MIN 13/11/19**

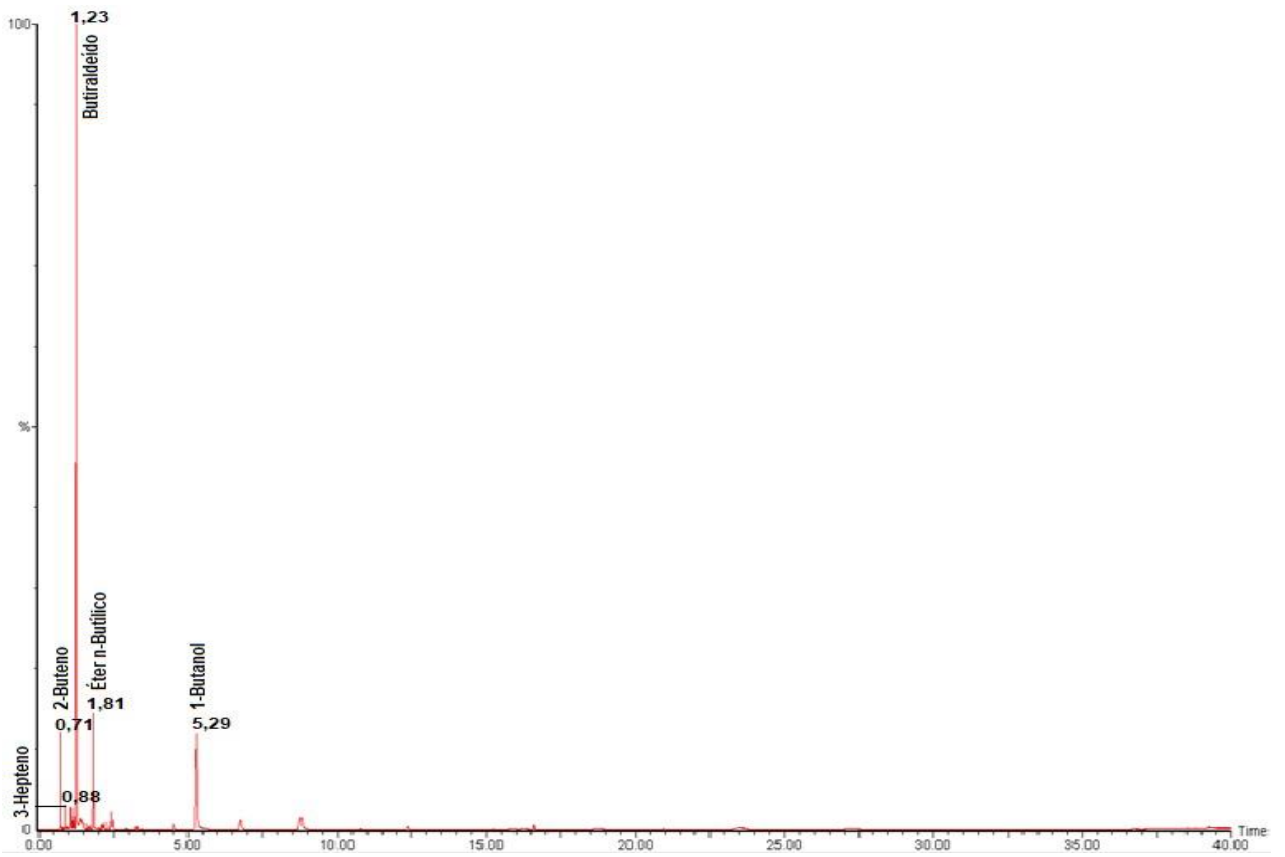
RÉPLICA OMM PH 10 3:1 150 MIN 13/11/19



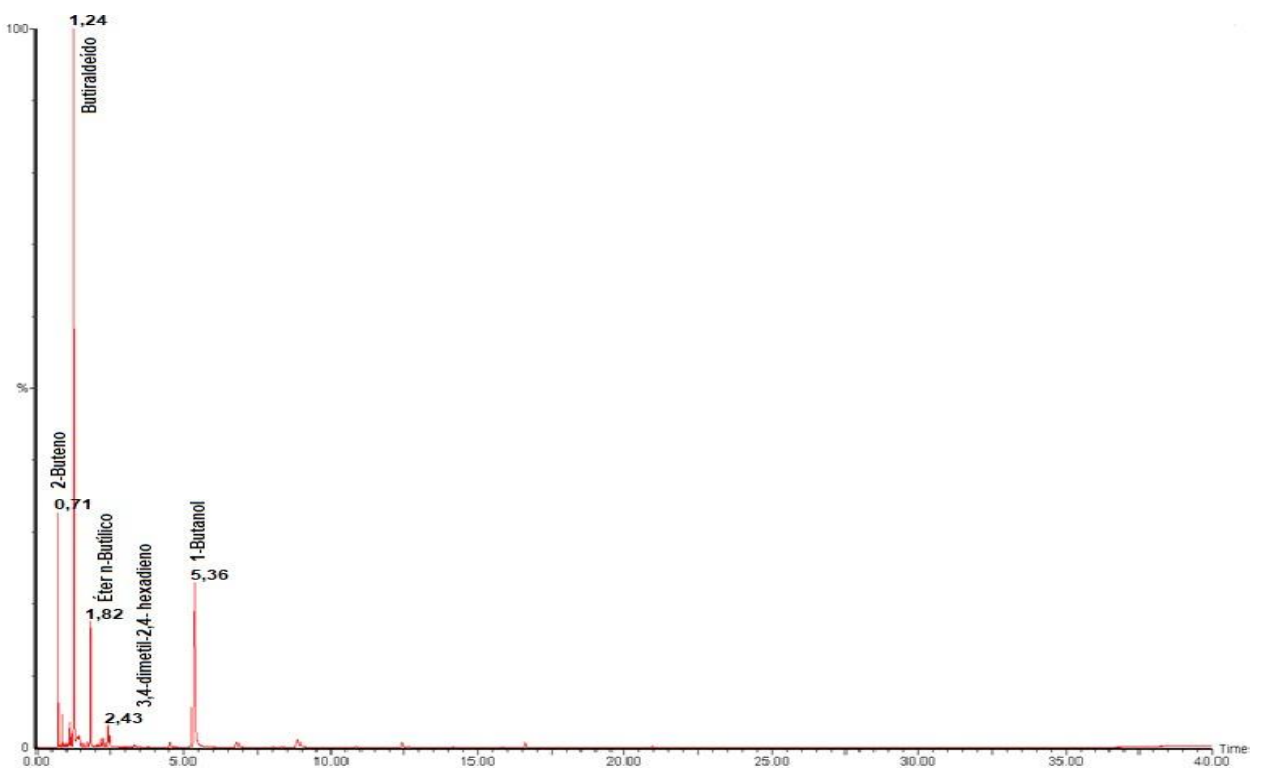
RÉPLICA OMM PH 10 3:1 180 MIN 13/11/19



RÉPLICA OMM PH 8 3:1 30 MIN 09/11/19



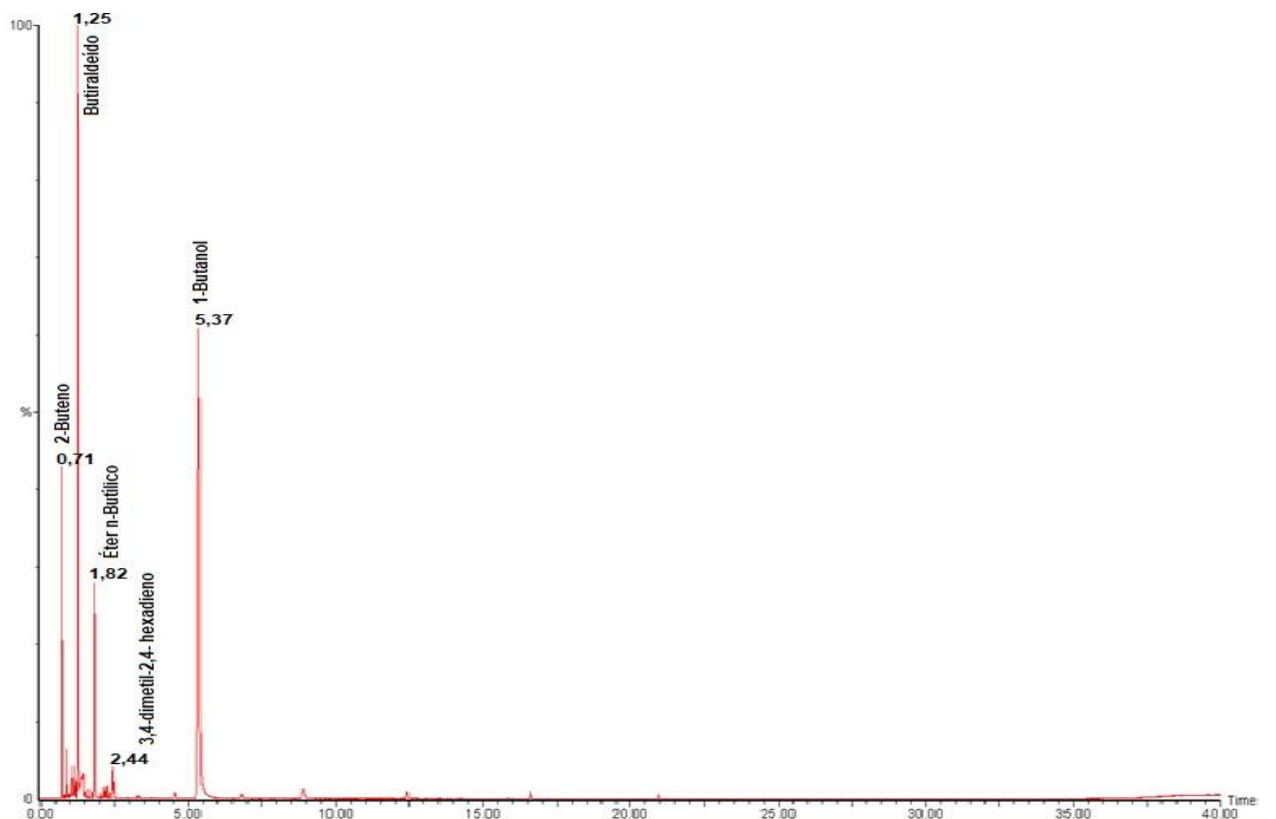
RÉPLICA OMM PH 8 3:1 60 MIN 09/11/19



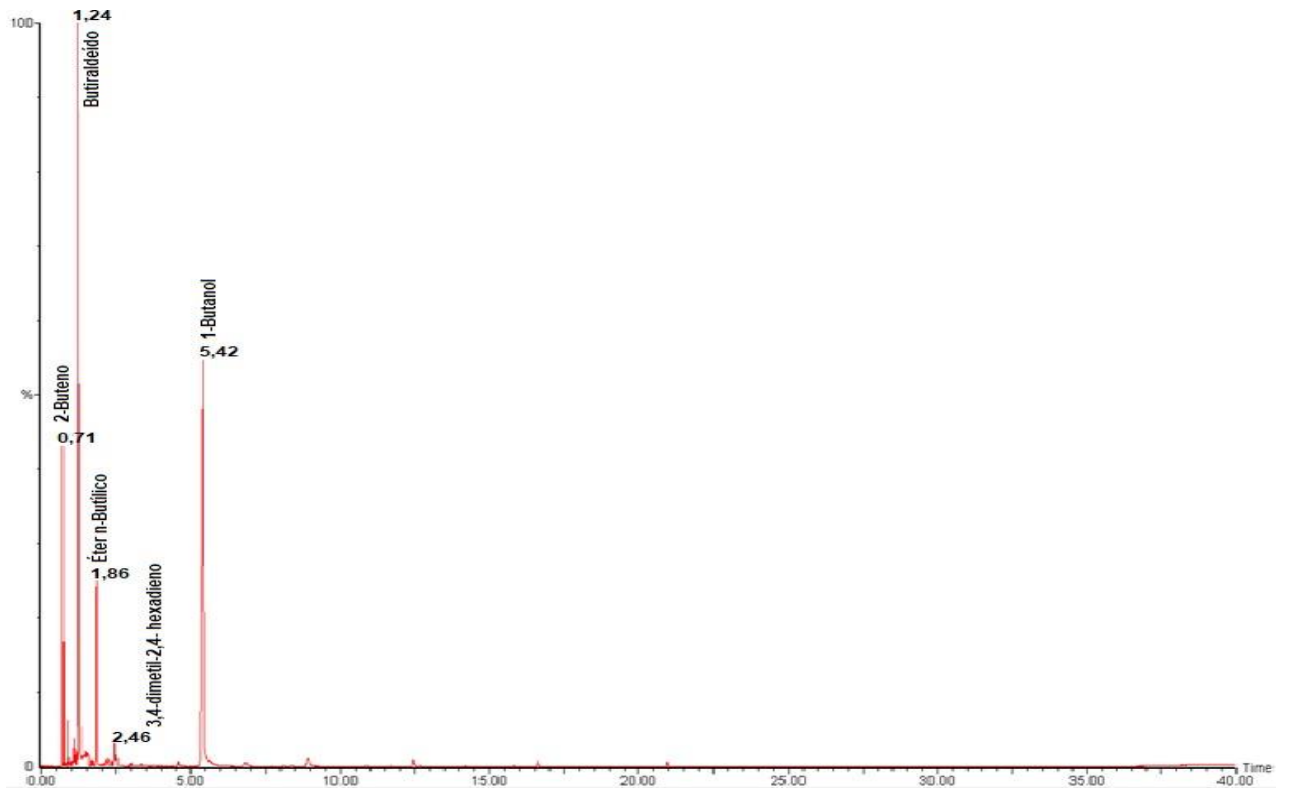
RÉPLICA OMM PH 8 3:1 90 MIN 09/11/19



RÉPLICA OMM PH 8 3:1 120 MIN 09/11/19



RÉPLICA OMM PH 8 3:1 150 MIN 09/11/19



RÉPLICA OMM PH 8 3:1 180 MIN 09/11/19

