



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Olavo Micali Perrone

Hidrotalcitas contendo Ag, Cu, Ni, Fe, La ou Nb como catalisadores para
desidrogenação de etanol e hidrogenação do bagaço de cana

São José do Rio Preto
2019

Olavo Micali Perrone

Hidrotalcitas contendo Ag, Cu, Ni, Fe, La ou Nb como catalisadores para
desidrogenação de etanol e hidrogenação do bagaço de cana

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor 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.

FAPESP: Processo 2015/11588-4 e 2016/15575-7

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

São José do Rio Preto
2019

P459h	Perrone, Olavo Micali Hidrotalcitas contendo Ag, Cu, Ni, Fe, La ou Nb como catalisadores para desidrogenação de etanol e hidrogenação do bagaço de cana / Olavo Micali Perrone. -- São José do Rio Preto, 2019 106 p. : il., tabs. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientador: Mauricio Boscolo 1. Catálise. 2. Etanol. 3. Hidróxidos duplos lamelares. 4. Dióxido de Carbono. 5. Bagaço de cana. I. Título.
-------	--

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Olavo Micali Perrone

Hidrotalcitas contendo Ag, Cu, Ni, Fe, La ou Nb como catalisadores para
desidrogenação de etanol e hidrogenação do bagaço de cana

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor 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.

FAPESP: Processo 2015/11588-4 e 2016/15575-7

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos
UFSCAR – Câmpus de São Carlos

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Profa. Dra. Fernanda Perpétua Casciotori
UFSCAR – Câmpus de São Carlos

São José do Rio Preto
19 de setembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2015/11588-4 e pela concessão de bolsa BEPE, sob o processo nº 2016/15575-7, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Ao professor Dr. Mauricio Boscolo pelas ideias, dicas e ensinamentos.

Ao professor Dr. Michele Aresta e professora Dra. Angela Dibenedetto pela supervisão durante o estágio no exterior na Universidade de Bari – Itália.

Ao IBILCE (Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas).

Ao Marcos R. Siqueira por todo trabalho em conjunto e amizade.

Aos professores, técnicos e alunos do Laboratório de Bioenergia.

A todos os que participaram indiretamente deste trabalho.

Especialmente à Livia por todo apoio e carinho.

RESUMO

A valorização do etanol e da biomassa de cana de açúcar utilizando reações catalisadas por óxidos é apresentada neste trabalho. Os óxidos utilizados são derivados de hidrotalcitas com a fórmula geral: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ e modificadas por íons Ag^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , La^{2+} , Nb^{5+} , Ni^{2+} , In^{3+} e Pd^{2+} . O material após a caracterização foi utilizado em reações empregando reatores de aço inox, buscando a conversão do etanol em produtos de maior peso molecular e valor agregado, principalmente através da reação de Guerbet. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia a gás (GC-FID e GC-MS) e os resultados foram comparados e discutidos com os dados da caracterização do material e com auxílio da literatura científica. A modificação do óxido por cada íon apresentou um perfil diferente de reação e produtos. Com o lantânio obteve-se maior conversão de etanol em produtos utilizando álcool hidratado, e uma quantidade significativa de compostos C6 e uma seletividade de 42% para hexanol, foram obtidos. Por outro lado, o melhor rendimento (~30%) na síntese de butanol foi obtido com óxido modificado pelo íon nióbio, enquanto a adição de prata promoveu a redução da atividade catalítica do óxido. Além da conversão de etanol, os resultados obtidos pelas reações com a adição de biomassa demonstraram que é possível desestruturar o material lignocelulósico e obter compostos fenólicos e furânicos provenientes da lignina e dos carboidratos, respectivamente. A presença de hidrogênio no meio reacional provocou sucessivas hidrogenações nos compostos aromáticos, levando à abertura do anel ou à formação de ciclohexano. A modificação do material com índio ou paládio permitiu a obtenção de butanol em temperaturas baixas, com boa seletividade (~65%). Por fim, com a utilização de óxidos de zircônio, cério e nióbio foi possível obter carbonato de dietila com elevada seletividade (95%) na reação de conversão de etanol e CO_2 em carbonatos orgânicos.

Palavras-chave: Óxidos metálicos, Catálise heterogênea, Reação de Guerbet, Biorrefinaria, Biomassa, CO_2 , Carbonatos orgânicos, Butanol.

ABSTRACT

Increasing the value of ethanol and sugarcane biomass by reactions catalyzed by oxides is presented in this work. The oxides used are derived from hydrotalcites, whose general formula is: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$, modified by Ag, Cu, Fe, La, Nb, Ni, In or Pd. The catalysts synthesized were characterized by their surface area the number of acid and basic catalytic sites, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The conversion of ethanol into products of higher molecular weight and with added value, mainly through the Guerbet reaction, was performed in reactions in supercritical state using stainless steel reactors and oxides as catalysts. The products were analyzed by gas chromatography (GC-FID and GC-MS) and the results were compared with the available characterization data of the material and previous studies in the scientific literature. Oxide modification by each different ion showed a different reaction profile and different products. Lanthanum addition showed better results using anhydrous alcohol and a significant amount of C6 compounds, such as hexanol (42% selectivity), were obtained. On the other hand, the best yields (~30%) for butanol were obtained with the oxide modified by niobium, while the addition of silver led to the reduction of the catalytic activity of the oxide. The addition of biomass into a supercritical ethanol reaction showed that the lignocellulosic material can be deconstructed, phenolic, and furanic compounds from lignin and carbohydrates, respectively can be produced. The presence of hydrogen in the reaction medium promotes successive hydrogenations in the aromatic compounds, leading to the opening of the ring or the formation of cyclohexane. Modifications using indium and palladium ions allow butanol to be obtained at low temperatures and with good selectivity (~65%) and low co-product formation. Finally, zirconium, cerium and niobium oxides had high selectivity (~95%) for diethyl carbonate during its synthesis from ethanol and CO_2 .

Keywords: Metal Oxides, Heterogeneous Catalysis, Guerbet Reaction, Biorefinery, Biomass, CO_2 , Organic Carbonates, Butanol.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Evolução da produção de etanol no Brasil.....	12
Figura 1.2. Destinos do etanol no Brasil.	13
Figura 1.3. Importantes químicos que podem ser obtidos a partir do etanol.	14
Figura 1.4. Organização da tese.....	16
Figura 2.1. Estrutura geral do hidróxido duplo lamelar.	19
Figura 2.2. Formas de incorporação de metais (a) na superfície, (b) na camada, (c) na intercamada do HDL	22
Figura 2.3. Difrátogramas de raios X das HDLs sintetizados por co-precipitação.	27
Figura 2.4. Difrátogramas de raios X dos óxidos.	29
Figura 2.5. Espectrogramas de infravermelho das hidrotalcitas sintetizadas.	30
Figura 2.6. Termogramas dos HDLs sintetizados.....	31
Figura 3.1. Sequência de reação de desidrogenação do etanol na superfície de um óxido catalisador..	34
Figura 3.2. Reação de Guerbet utilizando etanol.	35
Figura 3.3. Desidratação de etanol para etileno sobre a superfície do metal através de eliminação E2.37	
Figura 3.4. Desidratação do etanol em etileno via eliminação E1CB.	37
Figura 3.5. Desidratação do etanol em ésteres.....	38
Figura 3.6. Desidratação do etanol em éter na superfície do óxido	39
Figura 3.7. Efeitos principais relacionados com a conversão do etanol (a) e quantidade de gás formado (b) nas reações utilizando o óxido CuMgAl.	44
Figura 3.8. Relação de produtos formados para cada configuração de reação determinada por planejamento fatorial completo utilizando o catalisador CuMgAl.	45
Figura 3.9. Classificação de produtos formados por grupos funcionais para cada configuração de reação utilizando o catalisador CuMgAl.	46
Figura 3.10. Gás liberado nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, Ni-CuMgAl e Fe-CuMgAl.....	47
Figura 3.11. Produção de butanol e taxa de conversão de etanol em produtos para as reações (R-1 a R-16) utilizando os catalisadores CuMgAl, Ni-CuMgAl e Fe-CuMgAl.	47
Figura 3.12. Efeitos principais em relação ao volume de gases formados e taxa de conversão nas reações utilizando óxido La-CuMgAl.	49
Figura 3.13. Relação de produtos formados para cada configuração de reação determinada por planejamento fatorial completo utilizando o catalisador La-CuMgAl.	50
Figura 3.14. Comparação dos rendimentos e seletividades para 1-butanol e 1-hexanol obtidos nas reações utilizando os óxidos CuMgAl e La-CuMgAl.	51
Figura 3.15. Vias de reação propostas para formação de 1-hexanol e 2-etil-butanol.	52
Figura 3.16. Relação de produtos formados para cada configuração de reação determinada por planejamento fatorial completo utilizando o catalisador Ag-CuMgAl.	53
Figura 3.17. Rendimento de butanol em 5 horas e em diferentes temperaturas de reação utilizando os óxidos CuMgAl, Nb-MgAl e Nb-CuMgAl como catalisadores.	54
Figura 3.18. Rendimento de butanol e conversão de etanol sobre diferentes cargas catalíticas (30 e 100 mg), temperaturas (280 e 320°C) e reagente inicial (etanol anidro e etanol / H ₂ O 20: 1) utilizando óxidos CuMgAl e Nb-CuMgAl.	55
Figura 3.19. Rendimento de butanol sobre catalisadores de Cu-MgAl e Nb-CuMgAl em diferentes tempos de reação a 280 e 320 °C.	55
Figura 3.20. Conversão de etanol e rendimento e seletividade de 1-butanol em reações utilizando os óxidos CuMgAl e Nb-CuMgAl frescos e após ciclos de reuso.	57
Figura 4.1. Fenilpropanóides precursores da estrutura da lignina.	60

Figura 4.2. Típicas ligações encontradas na estrutura da lignina.....	61
Figura 4.3. Formação de ciclohexano a partir do guaiacol.....	62
Figura 4.4. Conversão de etanol em produtos e gás liberado para as reações com CuMgAl na presença ou não de biomassa.	66
Figura 4.5. Comparação dos produtos formados pela reação de Guerbet catalisada pelo óxido CuMgAl na presença e na ausência de biomassa.	66
Figura 4.6. Produtos obtidos após a reação de despolimerização da biomassa em etanol supercrítico na presença do óxido CuMgAl.....	67
Figura 4.7. Gráfico de efeitos principais dos produtos formados.	68
Figura 4.8. Interações entre as variáveis (carga de catalisador, temperatura de reação, tempo de reação e hidratação do etanol).	68
Figura 5.1. Sequência de reações para a formação de butanol a partir do etanol.	71
Figura 5.2. Reação de acoplamento direto do etanol na superfície do óxido levando à formação de butanol.....	72
Figura 5.3. Efeitos da temperatura de reação sobre o rendimento e a seletividade do butanol e acetaldeído e conversão do etanol.....	75
Figura 5.4. Conversão de etanol nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.	78
Figura 5.5. Rendimento de acetaldeído nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.....	79
Figura 5.6. Rendimento de butanol nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.....	80
Figura 5.7. Seletividade de butanol nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.....	82
Figura 5.8. Perfil de CO ₂ -TPD e perfil de NH ₃ -TPD dos óxidos mistos.....	83
Figura 6.1. Reação de formação de DEC a partir de etanol e gás carbônico.....	85
Figura 6.2. Mecanismo proposto para a formação de DEC a partir de CO ₂ e etanol.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Raios iônicos dos cátions.	22
Tabela 2.2. Composição teórica e codificação utilizada para os HDLs e Óxidos resultantes após a ativação térmica.	23
Tabela 2.3. Parâmetros de rede para HDLs e respectivos óxidos.....	28
Tabela 2.4. Bandas características de um espectrograma de infravermelho de hidrotalcitas	31
Tabela 2.5. Variação na perda de massa das HDLs e valores de área superficial, basicidade e acidez total dos respectivos óxidos.....	32
Tabela 2.6. Valores obtidos por espectroscopia de raios X por dispersão de energia da composição dos óxidos.....	33
Tabela 3.1. Variáveis e seus respectivos níveis utilizados nas reações com etanol.	42
Tabela 3.2. Configuração das reações utilizando catalisador CuMgAl, volume de gases formado e taxa de conversão de etanol em produtos de Guerbet.	43
Tabela 3.3. Reações utilizando catalisador La-CuMgAl, volume de gás formado e taxa de conversão de etanol em produtos de Guerbet.	48
Tabela 3.4. Configuração das reações utilizando catalisador Ag-CuMgAl, gás liberado durante a reação e taxa de conversão de etanol em produtos.	53

Tabela 3.5. Comparação dos dados obtidos com os disponíveis na literatura científica usando óxidos heterogêneos para conversão de etanol em butanol.	56
Tabela 4.1. Variáveis e seus respectivos níveis estudados.....	63
Tabela 4.2. Parâmetros utilizados em cada reação na presença de biomassa de cana de açúcar.	64
Tabela 5.1. Síntese de butanol em diferentes pressões iniciais de N ₂	75
Tabela 5.2. Síntese de butanol em diferentes tempos de reação.	76
Tabela 5.3. Síntese de butanol utilizando diferentes composições, óxidos mistos provenientes da calcinação de hidrotalcitas.....	77
Tabela 5.4. Comparação dos resultados obtidos com os dados encontrados na literatura utilizando óxidos heterogêneos para conversão de etanol.	81
Tabela 5.5. Número de sítios catalíticos ácidos e básicos de diferentes forças para os óxidos MgAl, CuMgAl, Pd-CuMgAl e In-CuMgAl, derivados da deconvolução do TPD-NH ₃ e TPD-CO ₂	84
Tabela 6.1. Síntese de Carbonato de Dietila usando diferentes óxidos.....	90
Tabela 6.2. Síntese de carbonato de dietila usando Cu-HDL misturado com óxido de Nb/Ce.	90
Tabela 6.3. Síntese de carbonato de dietila usando óxidos de Nb/Ce (1: 4) em diferentes temperaturas.	91

Sumário

Capítulo 1	11
1. Introdução	11
2. Justificativa	16
3. Organização da tese	16
Capítulo 2	18
1. Hidrotalcitas	18
1.1. Síntese de HDL	20
1.2. Ativação térmica das hidrotalcitas	20
1.3. Elementos modificadores de HDLs	21
2. Parte Experimental	23
2.1. Preparo das Hidrotalcitas	23
2.2. Caracterização do óxido	24
2.2.1. Difração de raios X (DRX)	24
2.2.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)	24
2.2.3. Área superficial específica (BET)	24
2.2.4. Análise térmica (TGA)	25
2.2.5. Determinação da basicidade total dos materiais por TPD-CO ₂	25
2.2.6. Determinação da acidez total dos materiais por TPD-butilamina	25
2.2.7. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	26
3. Resultados e Discussão	26
3.1. Difração de raios X (DRX)	26
3.2. Espectroscopia no Infravermelho	29
3.3. Análise térmica (TGA)	31
Capítulo 3	34
1. Reação com etanol	34
1.1. Reação de Guerbet	35
1.1.1. Desidratação do etanol em etileno	36
1.1.2. Desidratação em ésteres	37
1.1.3. Desidratação do etanol em éteres	39
1.1.4. Formação de Cetonas	39
2. Óxidos derivados de HDLs na reação de Guerbet	40
3. Material e Métodos	42
3.1. Potencial catalítico do material	42
3.2. Cromatografia em fase gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	42
3.3. Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID)	42
4. Resultados e discussão	43
4.1. Catalisador óxido modificado com íons de mesma valência	46
4.2. Óxido CuMgAl modificado com lantânio (La-CuMgAl)	48
4.3. Catalisador óxido modificado com íons de diferentes valências	52
Capítulo 4	59
1. Biomassa	59
2. Material e Métodos	63
2.1. Cromatografia em fase gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	64
2.2. Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID)	64
2.3. Caracterização da composição da fibra	65
3. Resultados e discussão	65
Capítulo 5	70

1. Introdução	70
2. Objetivos.....	73
3. Material e Métodos	73
4. Resultados e discussão	74
4.1. Basicidade e acidez dos óxidos	82
Capítulo 6	85
1. Introdução	85
1.1. Óxidos para sínteses de carbonatos orgânicos	86
2. Objetivos.....	88
3. Parte Experimental.....	88
3.1. Síntese dos óxidos.....	88
3.2. Planejamento experimental	88
4. Resultados e discussão	89
Conclusão Geral da Tese	91
Referências	92

Capítulo 1

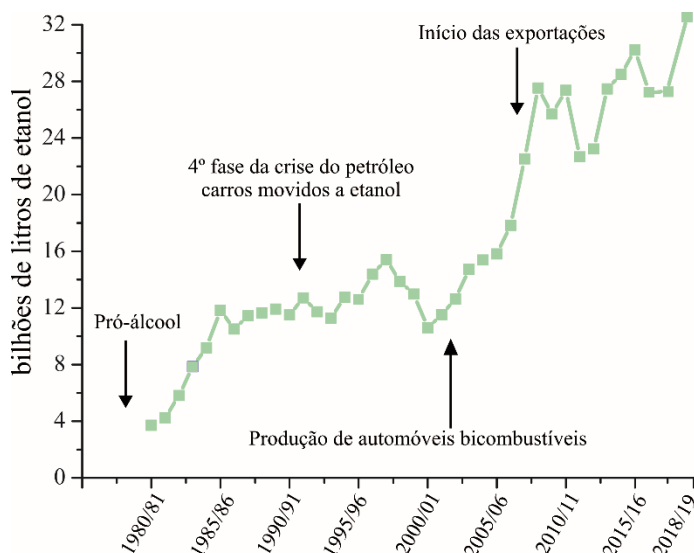
1. Introdução

O etanol é um composto químico renovável quando obtido a partir da biomassa e pode ser utilizado diretamente como combustível, aditivo de gasolina ou solvente em diversas aplicações domésticas ou industriais. É considerado um composto verde e um dos promissores substitutos dos combustíveis e compostos fósseis. Atualmente, o etanol é produzido de duas maneiras principais. A primeira delas via rota química, baseada na hidratação do etileno, e a segunda, e mais amplamente utilizada, por rota biológica. Nesta rota, o etanol é produzido a partir do processo de fermentação de açúcares por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. Durante o processo, os açúcares provenientes da biomassa são convertidos em etanol e CO₂ através da equação simplificada: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$. Os açúcares utilizados no processo de fermentação podem vir de diferentes tipos de biomassa. Nos EUA, por exemplo, o maior produtor mundial de etanol, o açúcar para a fermentação é obtido a partir do milho, enquanto no Brasil, segundo maior produtor mundial de etanol, o açúcar é obtido a partir da cana de açúcar (LOPES et al., 2016). A produção de etanol nesses dois países corresponde a mais de 84% do total de etanol produzido no mundo (RFA, 2018). Outra possibilidade de produção de etanol é a partir de açúcares provenientes da biomassa lignocelulósica (etanol celulósico), a qual pode aumentar a produção de etanol no mundo, que atualmente é de 28,5 bilhões de galões ao ano, sem a necessidade de aumentar as áreas de cultivo (SOCCOL et al., 2016; RFA, 2018).

O sucesso da produção de etanol no Brasil se deve aos investimentos no setor no início da década de 1920. Porém, após a consolidação da indústria petroquímica e os baixos preços do barril de petróleo, os investimentos no setor sucroalcooleiro foram reduzidos. Somente a partir de 1975, em resposta à crise do petróleo, o governo brasileiro voltou a incentivar o setor alcooleiro através da criação do programa do álcool (Proálcool). No entanto, em 1990, a indústria foi novamente descontinuada devido à queda do preço do petróleo e consequente redução dos subsídios para a indústria do álcool. Nos anos seguintes, com o crescente aumento do preço do petróleo e o desenvolvimento de novas tecnologias, como veículos movidos com 100% etanol e em seguida motores que funcionam com etanol e/ou gasolina (carros

bicombustíveis), foi possível o crescimento e a consolidação da indústria alcooleira no Brasil, com início das exportações de etanol a partir de 2008 (Figura 1.1).

Figura 1.1. Evolução da produção de etanol no Brasil.



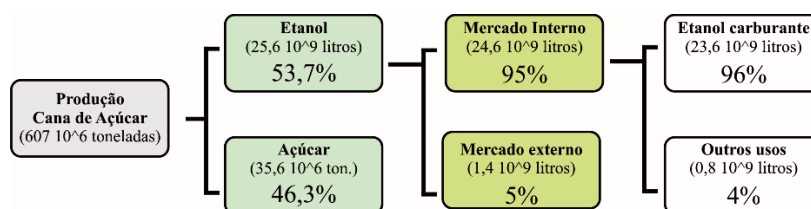
Fonte: Elaborada pelo autor com dados da UNICA (2019).

No âmbito mundial, o etanol tem ganhado espaço devido a, pelo menos, 4 fatores: *i)* aumento do preço do petróleo; *ii)* perspectivas de esgotamento das reservas fósseis; *iii)* riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo proveniente de países politicamente instáveis; *iv)* e investimentos estratégicos em fontes energéticas, principalmente renováveis. O uso do etanol como combustível substituindo os combustíveis fósseis pode reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera, e tal redução é possível uma vez que as plantas (cana de açúcar, milho, beterraba, entre outras), durante seu crescimento, convertem uma significativa quantidade de água e CO₂ em açúcares durante o processo de fotossíntese. Este processo fixa CO₂ através da luz solar e libera oxigênio para a atmosfera, tornando o cultivo um grande aliado na captação de CO₂, principal gás do efeito estufa (LOPES et al., 2016). No cenário brasileiro, para a produção de 1000 litros de etanol, aproximadamente 309 kg de CO₂ são emitidos para a atmosfera, desde a preparação do solo até a entrega do produto final (etanol) aos consumidores. Em contrapartida a produção de gasolina emite 10 vezes mais dióxido de carbono para a atmosfera (SILVEIRA et al., 2009). As menores taxas de emissão de CO₂ pela queima do etanol

em comparação com a gasolina somadas à fixação de CO₂ durante o crescimento das plantas demonstram que o uso do etanol como combustível vem a ser uma alternativa mais adequada do ponto de vista ambiental.

O principal destino do etanol produzido no Brasil é no abastecimento do mercado interno (95%). Embora o uso do etanol nas atividades industriais tenha crescido na década passada, ainda representa apenas 4% do total, sendo o uso como combustível o principal destino do etanol (Figura 1.2).

Figura 1.2. Destinos do etanol no Brasil.



Fonte: Elaborada pelo autor com dados da UNICA (2019).

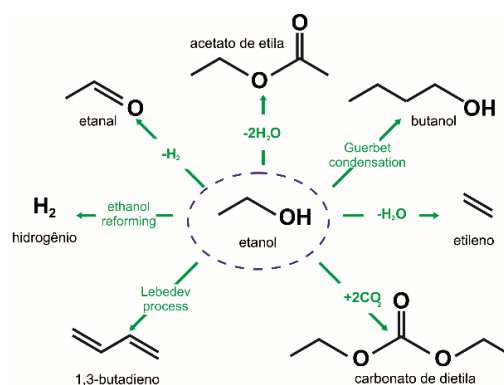
O limitado uso do etanol coloca em risco todo o sistema de produção que pode ser facilmente afetado por crises econômicas e quedas no preço do petróleo. Neste cenário, as usinas de cana e açúcar têm buscado diversificar seus produtos dentro do conceito de biorrefinaria. Uma biorrefinaria é definida como uma instalação que integra processos de conversão e tecnologias de baixo impacto ambiental para produzir combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa (FITZPATRICK et al., 2010; SERRANO-RUIZ et al., 2013).

No Brasil, uma grande parcela de etanol destinada ao uso como combustível fica estocado e disponível para ser utilizada em outras finalidades (ANGELICI et al., 2013). Neste contexto, além de ser utilizado como combustível conforme citado acima, este produto pode ainda ser usado em reações catalisadas e convertido em outros produtos químicos com maior valor agregado. Este processo é considerado muito promissor se acoplado à unidade produtora, onde etanol e energia estão disponíveis a um baixo custo. Processos como a condensação de Guerbet, o processo de Lebedev, desidrogenação, desidratação e reforma do etanol podem ser utilizados, a fim de produzir compostos de maior valor e aplicação a partir do etanol. Em alguns casos, como na síntese de carbonatos orgânicos, além da valorização do etanol, ainda está

envolvida a utilização do CO₂ como reagente. O dióxido de carbono é não-tóxico, abundante e de baixo custo e atualmente tem sido foco de diversas pesquisas visando sua captura e valorização (ARESTA et al., 2013). A possibilidade de usar CO₂ produzido por *Saccharomyces cerevisiae* durante o processo de produção de etanol torna essa reação ainda mais interessante dentro do conceito de uma biorrefinaria integrada.

Os principais produtos obtidos através do etanol são: ácido acético, etil acetato, etileno, hidrogênio, isobuteno, acetaldeído, butanol (ANGELICI et al., 2013), 1,3-butadieno (ANGELICI et al., 2013; AKIYAMA et al., 2018), além de dietil carbonato (ARBELÁEZ et al., 2012; DIBENEDETTO et al., 2012; KUMAR et al., 2012) e outros compostos mais complexos, incluindo aromáticos (SUDIYARMANTO et al., 2016)(Figura 1.3).

Figura 1.3. Importantes químicos que podem ser obtidos a partir do etanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os desafios em expandir a utilização do etanol como uma matéria prima química estão condicionados ao desenvolvimento e ao desempenho de novos catalisadores e processos aplicados nessas reações. Esses catalisadores devem possuir baixo custo e fácil produção, para que possam competir com os já estabelecidos processos petroquímicos (GALLO et al., 2014).

Além do etanol, o bagaço (material restante após a extração do caldo para produção de etanol) também representa um vantajoso recurso da biorrefinaria. Na última colheita (2018/2019), por exemplo, aproximadamente 620 milhões de toneladas de cana de açúcar foram produzidas somente no Brasil (UNICA, 2019). Aproximadamente 30% desse total foi transformado em bagaço após a extração do caldo para a fermentação, dos quais 92% foi

queimado nas usinas para o processo de aquecimento e geração de energia (SOCCOL et al., 2010), porém este material poderia ser melhor aproveitado se transformado em produtos com maior potencial de aplicação.

A fibra deste material contém entre 40 e 50% de celulose, que pode ser utilizada para a produção de etanol celulósico, 5-hidroximetilfurfural (LIU et al., 2013; QU et al., 2014; LI et al., 2018), ácido láctico (VERZIU et al., 2018), sorbitol e xilitol (RIBEIRO, LUCÍLIA S. et al., 2017; RIBEIRO, LUCÍLIA SOUSA et al., 2017), etileno glicol, (PANG et al., 2015; XIAO et al., 2018), acetnilacetona (CHAMBON et al., 2015), lactato de metila, metil vinil glicolato e levulinato de metila (DUSSELIER et al., 2017), nanocelulose (AHMED et al., 2017; MISHRA et al., 2018), entre outros. A hemicelulose compõe entre 15 e 25% do material e pode ser transformada em furfural e ácido levulínico (GÜRBÜZ et al., 2012; DUSSAN et al., 2015). Apesar da possibilidade de produção de vários produtos, a utilização de hemicelulose é mais difícil devido ao seu caráter heterogêneo.

Além dos carboidratos, o material lignocelulósico é composto por lignina, um polímero complexo e insolúvel, considerada o componente mais complexo e possivelmente o de maior potencial para síntese de compostos. A estrutura única e as propriedades químicas da lignina permitem a produção de uma ampla variedade de produtos químicos, particularmente monômeros e polímeros aromáticos.

A biomassa lignocelulósica possui elevada quantidade de oxigênio e menor quantidade de hidrogênio e carbono em relação ao petróleo. Desta maneira, maiores quantidades de produtos podem ser obtidas nas biorrefinarias. Entretanto, o custo da tecnologia necessária para a produção e separação desses compostos são elevados em relação à produção e separação dos produtos do petróleo.

A maioria dessas tecnologias ainda estão em estágio de pesquisa e apenas a produção de etanol e a fermentação de glicose em ácido láctico estão bem estabelecidas e comercialmente disponíveis. A conversão tanto do etanol quanto da biomassa em produtos de maior interesse comercial depende essencialmente do desenvolvimento de novos catalisadores e processos (ISIKGOR; BECER, 2015). A maior parte das pesquisas estão concentradas na utilização de catalisadores heterogêneos, por serem geralmente mais baratos e de fácil recuperação em relação aos catalisadores homogêneos. Neste cenário, catalisadores óxidos provenientes de hidrotalcitas, que serão estudados nesse trabalho, têm demonstrado vantagens por serem fáceis de sintetizar,

compostos por materiais abundantes e de baixo custo e permitirem modificações estruturais com diversos outros íons de maneira fácil, o que proporciona materiais com diferentes quantidades e tipos de sítios catalíticos que influenciam diretamente na atividade da reação.

2. Justificativa

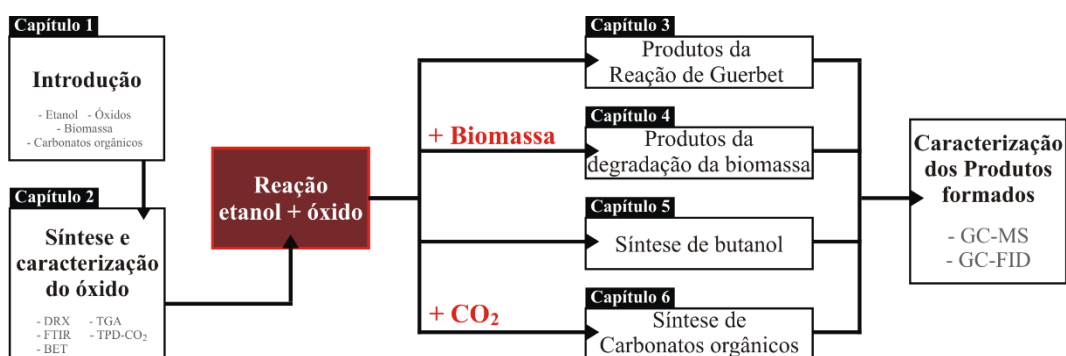
A valorização e transformação do etanol e da biomassa lignocelulósica está diretamente ligada ao conceito de biorrefinaria e exige o desenvolvimento de catalisadores que ajam na conversão do etanol ou do material lignocelulósico em produtos com maior valor comercial. O presente estudo é de natureza exploratória e desenvolveu-se a partir da síntese de óxidos metálicos porosos derivados da calcinação principalmente de hidrotalcitas modificadas.

Os óxidos obtidos foram utilizados como catalisadores nas reações de Guerbet em estado supercrítico na presença de etanol e na presença ou não de biomassa e CO₂. Este trabalho tem um caráter inovador e os resultados obtidos demonstram uma nova alternativa para a produção de produtos renováveis que venham a contribuir para o desenvolvimento da indústria do etanol brasileira.

3. Organização da tese

Este trabalho foi organizado em seis capítulos, conforme demonstrado na Figura 1.4. No *Capítulo 1*, é apresentada uma breve introdução, na qual se contextualiza a pesquisa e se ressalta a importância do desenvolvimento deste estudo.

Figura 1.4. Organização da tese.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No *Capítulo 2*, óxidos provenientes de hidrotalcitas são sintetizados e modificados com diferentes íons metálicos, as propriedades que os tornam ativos como catalisadores para as reações de transformação do etanol e da biomassa são demonstradas. No *Capítulo 3*, são estudadas as reações do etanol na superfície do óxido e os produtos que podem ser obtidos, estudos planejados das reações com os diferentes óxidos sintetizados no Capítulo 2 são realizados e os produtos obtidos são caracterizados e quantificados por GC-FID e GC-MS. No *Capítulo 4*, é estudada a desconstrução da biomassa através da reação em etanol utilizando catalisador heterogêneo. Os produtos obtidos são discutidos com base na literatura e comparados aos resultados do. No *Capítulo 5*, é contemplada uma breve revisão bibliográfica sobre as reações que envolvem a síntese de butanol a partir do etanol, buscando-se aumento da seletividade e diminuição da temperatura de reação a partir de modificações nos óxidos. Finalmente, no *Capítulo 6*, apresenta-se a investigação da síntese de carbonatos orgânicos utilizando etanol e CO₂ em reação catalisada por óxidos derivados de hidrotalcitas modificadas e óxidos contendo zircônio, nióbio e cério.

Capítulo 2

Síntese e caracterização de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas modificadas

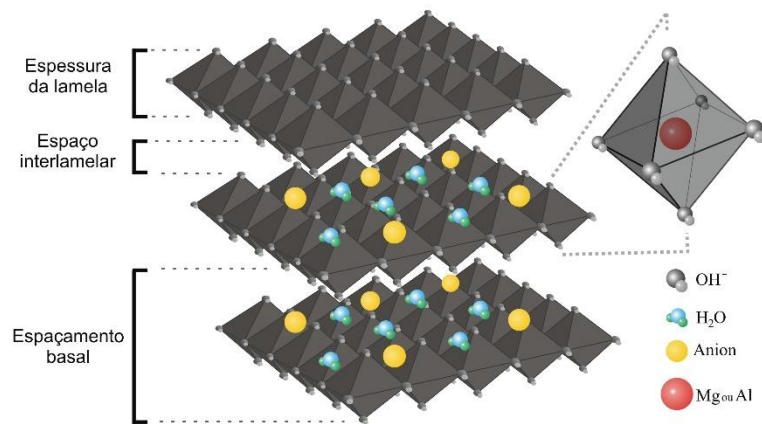
Os catalisadores que foram estudados neste trabalho são constituídos de óxidos metálicos derivados da calcinação de hidrotalcitas sintéticas produzidas por co-precipitação em baixa saturação com adição de elementos metálicos modificadores (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Nb^{5+} e Ni^{2+}). Esses óxidos foram utilizados no processo de desidrogenação do etanol e consequente formação de produtos de Guerbet (Capítulo 3) e também na desconstrução da biomassa em conjunto com a reação de Guerbet em estado supercrítico (Capítulo 4).

1. Hidrotalcitas

Hidrotalcitas são hidróxidos duplo lamelares (HDL) formados por lamelas compostas por íons di e trivalentes intercaladas por moléculas de água e íons de compensação. Este material apresenta ampla aplicação como catalisador devido a apresentar grande superfície básica, ser adsorvente e ter ampla área superficial e estabilidade térmica. Foram descritas pela primeira vez por Hochstetter em 1842 e sintetizadas um século depois por Feitknecht (BASU et al., 2014). A estrutura das hidrotalcitas sintéticas é similar à do mineral brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na estrutura da brucita, os cátions de magnésio ficam localizados no centro da estrutura octaédrica e os ânions hidroxilas localizados nos vértices. Os octaedros são unidos formando camadas que são mantidas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. No HDL, o magnésio é substituído parcialmente por cátions trivalentes, geralmente o alumínio, provocando um excesso de carga na estrutura lamelar, tornando-a carregada positivamente e causando instabilidade na estrutura octaédrica.

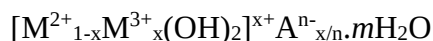
A estabilização desse material é possível pela compensação das cargas com a adição de aníons ou água no espaço interlamelar (Figura 2.1) (F. CAVANI; F. TRIFIRO; A. VACCARI, 1991; GOH et al., 2008; MOBLEY; CROCKER, 2015).

Figura 2.1. Estrutura geral do hidróxido duplo lamelar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fórmula geral do HDL é representada da seguinte maneira:



na qual M^{2+} e M^{3+} são metais di e trivalentes, A^{n-} é um ânion intercalado entre as lamelas, x pode variar de 0,1 a 0,34 e m de 1 a $3x/2$ e podem ser produzidos por precipitação de diferentes íons M^{2+} e M^{3+} (WAN et al., 2015). Geralmente os ânions que compensam o excesso de carga positiva são carbonatos. A preferência pela incorporação aniônica no espaço interlamelar segue a sequência $CO_3^{2-} > OH^- > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ (TITULAER, 1996); dessa forma, carbonato adicionado durante o processo de precipitação desloca facilmente nitratos e cloretos para fora do HDL. Íons metálicos devem apresentar coordenação octaédrica na estrutura do HDL e os raios iônicos dos íons M^{2+} e M^{3+} devem estar entre 0,5 e 0,74 Å para que o arranjo seja estável; valores superiores podem formar arranjos octaédricos, porém instáveis e muitas vezes com estruturas defeituosas. A relação M^{2+}/M^{3+} também é uma característica que deve ser controlada. A alteração na relação altera as características do sólido formado; a substituição de M^{2+} por M^{3+} aumenta a quantidade de carga positiva na lamela, sendo necessário maiores quantidades de íons de compensação no espaço interlamelar, causando alterações na distância entre as lamelas. Além disso, uma maior quantidade de MgO aumenta a quantidade de sítios básicos na superfície do material. Os HDLs são amplamente estudados como catalisador, pois são considerados um suporte predominantemente básico ao qual pode ser adicionado ácidos de Lewis em sua estrutura (exemplo Al^{3+}).

1.1. Síntese de HDL

Os HDLs podem ser obtidos a partir de fontes naturais ou sintéticas, diversos métodos de sínteses podem ser encontrados na literatura. Os métodos mais frequentemente utilizados são: co-precipitação (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; LI et al., 2015; LUGGREN et al., 2016; SANTÓRIO et al., 2016), precipitação homogênea (ROMERO et al., 2014), síntese por reconstrução de estrutura (SEFTEL et al., 2013), síntese em fase úmida (*Wet-phase synthesis*) ou por chamas (*Flame-synthesis*) (HEIGHT et al., 2006), hidrotérmico (LABAJOS et al., 1992; LIAO et al., 2012), mecano-químico (QI et al., 2013; FAHAMI; BEALL, 2016), sol-gel (PAREDES et al., 2006), síntese utilizando micro-ondas (BENITO; GUINEA; LABAJOS; RIVES, 2008; BENITO; GUINEA; LABAJOS; ROCHA; et al., 2008; BENITO; HERRERO; et al., 2008), entre outros.

O método da co-precipitação é o mais utilizado e consiste na adição de uma solução salina de metal em uma solução básica contendo carbonato em pH constante. Com este método é possível utilizar uma ampla variedade de cátions e ânions para incorporação nas camadas e no espaço interlamelar dos HDLs. Dois métodos de síntese por co-precipitação são comumente conhecidos e usados para síntese, sendo eles: co-precipitação em baixa saturação e co-precipitação em alta saturação. O primeiro deles consiste na adição lenta de solução aquosa contendo M^{2+} e M^{3+} , em selecionada razão (M^{2+}/M^{3+}), em uma solução contendo o ânion interlamelar, mantendo sempre o pH constante. O segundo método consiste na adição instantânea de M^{2+} e M^{3+} em solução alcalina contendo o ânion interlamelar desejado. Neste trabalho foi utilizado o método de co-precipitação mantendo a razão M^{2+}/M^{3+} constante e igual a 3 em baixa saturação.

1.2. Ativação térmica das hidrotalcitas

A calcinação dos HDLs leva à formação de óxidos mistos porosos pela saída de carbonato na forma de CO_2 e água. Os materiais formados apresentam grande quantidade de sítios catalíticos ativos, como os sítios básicos de Brønsted associados às hidroxilas remanescentes na superfície do óxido, sítios de Lewis de força moderada associados aos pares ácido-base $Mg^{2+}O^{2-}$ e $Al^{3+}O^{2-}$ e, por fim, sítios de Lewis básicos fortes devido à presença de

espécies O^{2-} de baixa coordenação (GABRIËLS et al., 2015). Os óxidos apresentam elevada área superficial, composição homogênea e estabilidade térmica, além da fácil recuperação e capacidade de regeneração de sua estrutura original quando em solução aquosa (efeito memória) (F. CAVANI; F. TRIFIRO; A. VACCARI, 1991). Essas características são importantes para a utilização dos óxidos como catalisadores de reações, e por este motivo o processo de calcinação de hidrotalcitas é conhecido como ativação térmica.

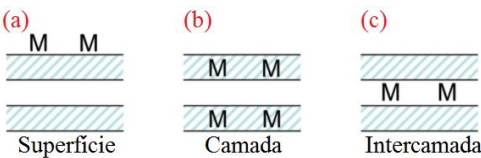
A decomposição térmica dos HDLs é caracterizada por dois eventos de transição endotérmica e seguem as seguintes etapas: desidratação, desidroxilação, decomposição dos aníons e segregação dos óxidos. O primeiro evento endotérmico é o de desidratação dos HDLs, normalmente ocorre entre 100 e 250 °C levando à perda de água adsorvida e água interlamelar, sem que haja o colapso da estrutura lamelar. Nesse processo, ocorre o encolhimento da rede lamelar (VYAZOVKIN, 2006). No segundo evento endotérmico, ocorre a desidroxilação por volta de 350 a 450 °C, enquanto a descarbonatação e perda de massa ocorre em conjunto por volta de 420 a 470 °C levando ao colapso da camada e formação do óxido misto. Nesta etapa, ocorre a perda de massa inicial pela evaporação da água e aníons formando pequenas “bolsas de ar”, buracos e canais pelo sólido, aumentando sua área superficial (CHAIYO et al., 2012). A ativação térmica dos HDLs leva à formação de óxidos com estruturas irregulares e a estrutura final depende da temperatura e tempo do tratamento térmico.

1.3. Elementos modificadores de HDLs

Com a finalidade de alterar o caráter ácido e básico dos sítios catalíticos dos HDLs, bem como promover modificações na estrutura da hidrotalcita e consequentemente nos óxidos derivados, diferentes íons metálicos podem ser adicionados na estrutura durante o preparo dos HDLs, substituindo parcialmente o magnésio ou o alumínio (com a adição de cobre, níquel e ferro) ou mesmo modificando a geometria original com a adição de elementos de diferentes valências e grandes raios iônicos (lantânio, prata e nióbio). A substituição de um metal na estrutura por outro pode provocar modificações na força e quantidade dos sítios de Lewis de força moderada associados aos pares ácido-base $Mg^{2+}O^{2-}$ e $Al^{3+}O^{2-}$, além de modificações na estrutura do material devido às diferentes características de cada metal. Os íons podem ser incorporados por adsorção na superfície (Figura 2.2a), bem como podem ser incorporados na

camada da brucita em substituição do Mg^{2+} ou Al^{3+} (Figura 2.2b) ou ainda podem se alocar na intercamada por reação de troca aniônica (Figura 2.2c) (NISHIMURA et al., 2013).

Figura 2.2. Formas de incorporação de metais (a) na superfície, (b) na camada, (c) na intercamada do HDL



Fonte: (NISHIMURA et al., 2013).

Os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} são conhecidos na literatura como catalisadores de elevada atividade na reforma de álcoois. A introdução desses metais no HDL pode influenciar a reatividade e modificar o número de sítios ácidos e básicos e alterar a estabilidade dos óxidos (SUN et al., 2017). Um aumento da área superficial do material é observado com a inserção de pequenas quantidades de cobre, porém elevadas concentrações de cobre podem diminuir a área superficial e provocar a formação de CuO (HOSOGLU et al., 2014). A presença de ambos os cátions Cu e Ni no material podem levar à formação de uma fase da liga $Cu-Ni$, aumentando a estabilidade do óxido (SUN et al., 2017).

Os íons La^{3+} e Fe^{3+} substituem parcialmente o alumínio na estrutura dos HDLs. Lantânio tem atraído atenção devido ao seu grande raio em relação ao do Al^{3+} , respectivamente 1,061 e 0,53 Å (Tabela 2.1), podendo afetar o grau de desordem da estrutura do HDL. Assim, HDLs modificados com La^{3+} podem exibir maiores áreas superficiais e menores tamanhos de partículas, fornecendo óxidos mistos com maior densidade de sítios básicos (WANG et al., 2014). Por outro lado, não é esperado que o Fe^{3+} afete a estrutura por possuir um raio iônico muito próximo ao do alumínio, porém as interações eletroestáticas entre as lamelas podem ser modificadas.

Tabela 2.1. Raios iônicos dos cátions.

Cátion	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	La^{3+}	Fe^{3+}	Nb^{5+}	Ag^{+}
Raio Iônico (Å)	0,72	0,53	0,73	0,69	1,03	0,55	0,64	1,15

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao contrário dos demais íons, Ag^{+} e Nb^{5+} não substituem o alumínio ou o magnésio durante a síntese do HDL. A prata, além de ser monovalente, possui um raio iônico maior que

dos outros íons, tornando improvável sua entrada na estrutura do HDL. Logo, o efeito da prata pode ser superficial, provocando deformidades ou irregularidades na rede. O Nióbio, por sua vez, é pentavalente e possui um raio iônico similar ao dos outros cátions, sendo provável a sua entrada na estrutura do material em pequenas quantidades.

2. Parte Experimental

2.1. Preparo das Hidrotalcitas

HDLs contendo íons Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Nb^{5+} ou Ni^{2+} foram preparados pelo método da co-precipitação em baixa saturação, mantendo-se sempre a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ igual a 3 e substituindo em 10% (mol/mol) Mg^{2+} por Cu^{2+} para formação do material do tipo hidrotalcita contendo cobre (CuMgAl(H)). Soluções de nitrato de magnésio de alumínio e cobre contendo separadamente nitratos dos elementos Ag^+ , Ni^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} ou Nb^{5+} foram gotejadas sob agitação (150 rpm) em solução de Na_2CO_3 na concentração molar equivalente a 1/2 no número de moles do total de íons M^{3+} , como descrito na fórmula geral das hidrotalcitas. O pH da mistura foi mantido igual a 10 por adição de solução de NaOH (4 mol L^{-1}) e o sistema foi mantido a 60°C sob agitação por 1 hora.

Tabela 2.2. Composição teórica e codificação utilizada para os HDLs e Óxidos resultantes após a ativação térmica.

Composição Teórica ¹	Co-precipitação	Depois da ativação térmica
	HDLs ²	Óxidos ³
MgAl	MgAl(H)	MgAl
MgAl-Cu _{10%}	CuMgAl(H)	CuMgAl
MgAl-Cu _{10%} -Ag _{1%}	Ag-CuMgAl(H)	Ag-CuMgAl
MgAl-Cu _{10%} -Nb _{1%}	Nb-CuMgAl(H)	Nb-CuMgAl
MgAl-Cu _{10%} -La _{1%}	La-CuMgAl(H)	La-CuMgAl
MgAl-Cu _{10%} -Ni _{5%}	Ni-CuMgAl(H)	Ni-CuMgAl
MgAl-Cu _{10%} -Fe _{5%}	Fe-CuMgAl(H)	Fe-CuMgAl

1 - Razão ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) = 3; 2 - material antes da calcinação; 3 - material depois da calcinação

Fonte: Elaborada pelo autor.

O precipitado foi mantido em estufa a 60°C por 24 horas, em seguida foi filtrado e lavado com água destilada para remoção do nitrato e do sódio remanescentes, em seguida foi seco em estufa a 100°C por 24 horas. Por fim, após separação de uma fração do HDL para análises, o material foi calcinado a 450°C por 5 horas para ativação térmica e obtenção de óxidos mistos porosos.

Foram sintetizados por co-precipitação 5 HDLs modificados com íons, além das hidrotalcitas de referência MgAl(H) e modificada com cobre (CuMgAl(H)). As composições teóricas e as nomenclaturas utilizadas antes e depois da ativação são descritas na Tabela 2.2.

2.2. Caracterização do óxido

2.2.1. Difração de raios X (DRX)

Foi utilizado um difratômetro de raios X (Rigaku miniflex 300) e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), operação em 30 kV e 10 mA. Aproximadamente 100 mg de amostra foram colocadas em suporte apropriado e realizada varredura 2θ no intervalo de 5 a 70° . A identificação das fases cristalinas foi feita com base nos arquivos do Centro Internacional para dados de difração (JCPDS).

2.2.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de infravermelho dos HDLs foram coletados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando o equipamento Perkin Elmer (*FT-IR Spectrum Two – UART Two*) com ATR acoplado. Foram utilizados aproximadamente 100 mg do sólido disposto sobre o cristal do ATR. A passagem do feixe de luz infravermelho através do cristal em contato com a amostra provoca variação no sinal, a qual é detectada. As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.3. Área superficial específica (BET)

A fisissorção de N_2 nos óxidos foi realizada utilizando equipamento Micromeritics Gemini VII. Aproximadamente 300 mg de amostra foram mantidos a 400°C em atmosfera de N_2 por 30 min, e então as amostras foram submetidas a fisissorção por N_2 utilizando no mínimo 12 pontos (P/Po de 0,05 a 0,30). As áreas superficiais dos óxidos foram calculadas pelo método de BET (BRUNAUER et al., 1938).

2.2.4. Análise térmica (TGA)

Para todos os procedimentos, foi utilizada uma balança termogravimétrica TG 4000 - Perkin Elmer. A perda de massa pela decomposição térmica dos HDLs pela saída de H₂O e carbonato na forma de CO₂ durante a calcinação foi medida no intervalo de temperatura de 100 a 450 °C (10 °C min⁻¹), sob fluxo de N₂ (20 mL min⁻¹).

2.2.5. Determinação da basicidade total dos materiais por TPD-CO₂

A basicidade total do óxido foi determinada por adsorção de CO₂ em temperatura programada (TPD-CO₂) utilizando balança termogravimétrica TGA-4000 (PerkinElmer). Aproximadamente 5 mg de amostra foram tratados termicamente a 450 °C em atmosfera de N₂ (20 mL min⁻¹) para remoção de água e carbonato adsorvidos, em seguida a temperatura do material foi diminuída até 50 °C para a adsorção de CO₂ 99,9 % (30 mL min⁻¹) em uma isoterma de 5 minutos. Em seguida, a amostra foi purgada com N₂ para remoção do CO₂ adsorvido. O aumento de massa registrado no termograma é referente à adsorção de CO₂ sobre a superfície do material e seu valor foi calculado em mmol de CO₂ por grama de óxido, utilizando a equação: $n_{CO_2} = (\Delta m) / (MM_{CO_2} \cdot M_i)$, onde: **n** = quantidade de CO₂ adsorvida em mmol g⁻¹ de óxido; **Δm** = variação de massa; **MM**_{CO₂} = massa molecular do CO₂; **M_i** = massa inicial de óxido.

2.2.6. Determinação da acidez total dos materiais por TPD-butilamina

A acidez total do óxido foi determinada por adsorção de butilamina a temperatura programada (TPD-butilamina) utilizando uma balança termogravimétrica TGA-4000 (PerkinElmer). Aproximadamente 5 mg de amostra foram tratados termicamente a 450 °C com N₂ (20 mL min⁻¹) para remoção de água e carbonato adsorvidos, em seguida o material teve sua temperatura reduzida até 120 °C para a adsorção de n-butilamina (30 mL min⁻¹). O fluxo de butilamina foi gerado pela passagem de N₂ por um *trap* contendo n-butilamina e foi mantido por 5 minutos. Em seguida a amostra foi purgada com N₂ para remoção de butilamina adsorvida. O aumento de massa registrado no termograma é referente à adsorção de butilamina sobre a superfície do material e seu valor foi calculado em mmol de butilamina por grama de óxido, utilizando a equação: $n_{butilamina} = (\Delta m) / (MM_{butilamina} \cdot M_i)$, onde: **n** = quantidade de butilamina adsorvida em mmol g⁻¹ de óxido; **Δm** = variação de massa; **MM**_{butilamina} = massa molecular do

butilamina; M_i = massa inicial de óxido.

2.2.7. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia foi realizada utilizando um equipamento da marca Oxford Instruments, modelo Inca X-act com resolução de 133 eV. As amostras foram recobertas com ouro utilizando a metalizadora Quorum modelo Q150T.

3. Resultados e Discussão

3.1. Difração de raios X (DRX)

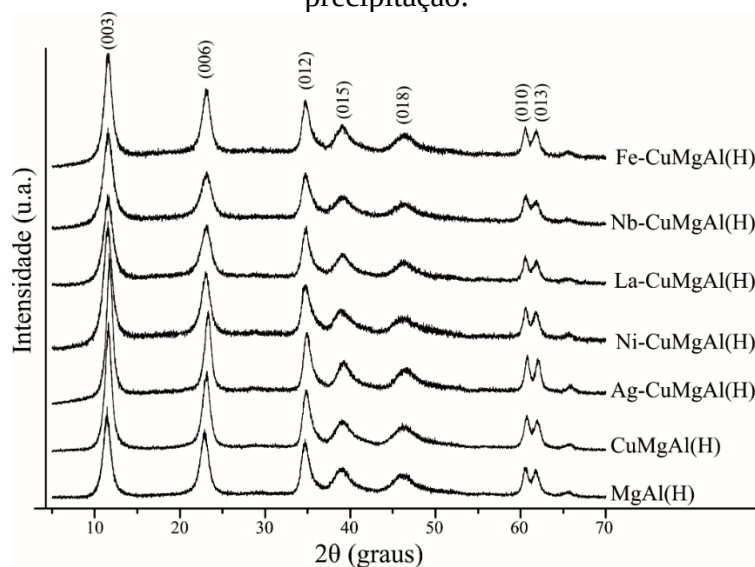
A difratometria de raios X permite a caracterização microestrutural de materiais cristalinos e a determinação da estrutura a partir do reconhecimento dos planos reticulares do material. Além da análise dos difratogramas, outras informações também podem ser obtidas por DRX, como parâmetro de célula (a), parâmetro de rede (c) e tamanho do cristalito (D). O parâmetro de célula (a) permite avaliar a rede cristalina do material, este parâmetro corresponde à distância entre os cátions na rede lamelar e seu valor é dado por $2d(110)$. O parâmetro a é dependente do tamanho do raio iônico dos cátions, desta forma é possível comparar este parâmetro entre os diferentes materiais sintetizados. Como o raio iônico de Mg^{2+} é maior que o raio iônico de Al^{3+} , as forças eletrostáticas entre o Al^{3+} e o íon hidroxílico serão maiores dentro de uma mesma região lamelar, como consequência tem-se que o parâmetro a diminui com o aumento de M^{3+} .

O parâmetro c é referente à altura da célula unitária da hidrotalcita e seu valor é obtido por $3/2[(d_{(003)}) + (2d_{(006)})]$. O parâmetro c está relacionado ao espaçamento basal interlamelar das camadas subjacentes responsável pela configuração romboédrica. Os valores do parâmetro de célula unitária c diminuem à medida que aumenta M^{3+} , e isso não se deve somente ao raio iônico e à carga do íon metálico, mas também ao raio iônico dos ânions interlamelares e às forças eletrostáticas entre os ânions e as hidroxilas das lamelas. Já o parâmetro D , também conhecido como tamanho do cristalito, foi determinado a partir da equação de Debye-Scherrer (BÎRJEGA et al., 2005) ($D = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$), onde D é o diâmetro médio das partículas, k é a constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura à meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. Para

o cálculo foram utilizados os dados correspondentes aos planos (003) e (006) (HERRERO et al., 2007).

Os difratogramas dos materiais precipitados são mostrados na Figura 2.3. Os índices de Miller para os picos típicos do mineral hidrotalcita estão indexados, sendo (003), (006), (110) e (113) reflexões simétricas, enquanto os picos (012), (015) e (018) representam reflexões assimétricas característicos da estrutura hexagonal com simetria romboédrica (RADHA et al., 2011). A reflexão (003) corresponde ao espaçamento basal, isto é, a soma da espessura da lamela e da região interlamelar (ARCO, DEL et al., 2007) e é o pico de maior intensidade.

Figura 2.3. Difratogramas de raios X das HDLs sintetizados por co-precipitação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível identificar que a adição de íons diferentes durante a síntese do HDLs provocou o aumento do espaçamento basal (I_{003}) e redução da altura a meia altura do pico (β_{003}), indicando diminuição da cristalinidade do material principalmente para as amostras modificadas com La^{3+} , Ni^{2+} e Nb^{5+} . HDLs modificados com prata (Ag-CuMgAl(H)) e apenas com cobre (CuMgAl(H)) tiveram redução do β_{003} em relação ao material sem modificação (MgAl(H)). Não foi observada formação de fase segregada em nenhum dos materiais, indicando que os metais foram inseridos na estrutura do material. Este resultado era esperado, pois a quantidade de íon adicionado foi muito pequena (entre 1 e 5%). A pequena variação no

parâmetro **a** demonstra que a substituição do material com íons modificadores pode ter alterado levemente a razão molar M^{2+}/M^{3+} , definida como sendo 3 durante a síntese. Este parâmetro também define que a simetria romboédrica (3R) dos HDLs foi mantida. O parâmetro **c** diminui com o aumento do raio iônico dos seus constituintes e também do ânion; como o ânion foi mantido o mesmo (carbonato) para todos os materiais, pouca variação neste parâmetro foi observada (Tabela 2.3).

A substituição de Mg^{2+} por Cu^{2+} provoca o aumento do tamanho do cristalito (SUÁREZ et al., 2007), porém a introdução do segundo íon diminui o tamanho do cristalito e em alguns casos os valores são menores do que do material de referência MgAl(H).

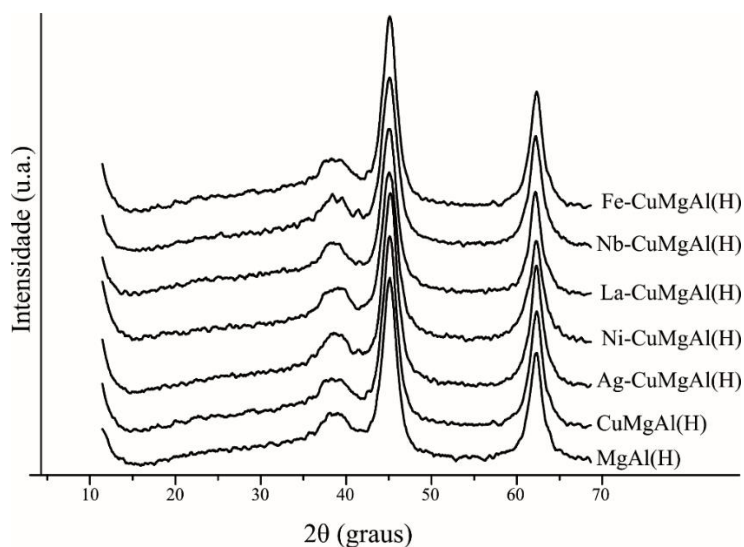
Tabela 2.3. Parâmetros de rede para HDLs e respectivos óxidos

Hidróxidos Duplos Lamelares						Óxidos			
	Parâmetros de rede			$I_{(003)}$	$\beta_{(003)}$		Parâmetros de rede		
	a (Å)	c (Å)	D (Å)				a (Å)	D (Å)	$I_{(200)}$
MgAl(H)	3,06	17,3	72	2209	1,14	MgAl	4,21	40,1	1355
CuMgAl(H)	3,05	17,0	94	3158	0,87	CuMgAl	4,19	39,6	1149
Ag-CuMgAl(H)	3,05	17,1	82	3035	0,97	Ag-CuMgAl	4,18	38,6	1299
Nb-CuMgAl(H)	3,06	17,2	57	3089	1,41	Nb-CuMgAl	4,19	37,1	1077
La-CuMgAl(H)	3,06	17,1	61	2756	1,37	La-CuMgAl	4,21	37,5	1030
Ni-CuMgAl(H)	3,06	17,2	68	3556	1,24	Ni-CuMgAl	4,20	35,4	1148
Fe-CuMgAl(H)	3,06	17,2	74	2999	1,11	Fe-CuMgAl	4,19	41,2	904

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados estruturais obtidos pela difração de raios X para os óxidos estudados estão descritos na Tabela 2.3. Após a ativação térmica dos HDLs, o perfil cristalográfico é totalmente alterado; o material tem uma diminuição em sua cristalinidade devido ao colapso estrutural provocado pela degradação térmica. Nos difratogramas dos óxidos, 3 picos específicos podem ser encontrados, sendo eles: (111), (200) e (220) (Figura 2.4). Os parâmetros **a** e **D** foram determinados da mesma forma como ocorreu para os HDLs, no entanto os cálculos foram realizados utilizando o pico (200), presente nos difratogramas dos óxidos mistos (BÎRJEGA et al., 2005).

Figura 2.4. Difratomogramas de raios X dos óxidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

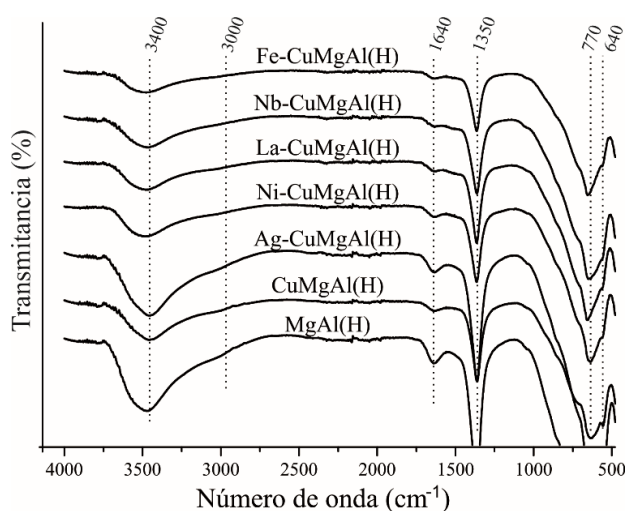
Da mesma maneira que para os HDLs, poucas variações nos parâmetros de rede são observadas entre os óxidos, uma vez que a razão molar M^{2+}/M^{3+} foi mantida. Em relação aos HDLs, ocorreu a diminuição esperada do tamanho do cristalito (**D**) e no valor de I_{200} , assim como aumento nos valores do parâmetro **a**, indicando que houve o colapso da estrutura com a saída de água e carbonato após a calcinação, gerando um óxido. Não ocorreu a formação de fase secundária após a calcinação para nenhum dos óxidos. Porém, HDLs com maior espaçamento basal apresentaram picos menos intensos, e os materiais CuMgAl(H) e Ag-CuMgAl(H), que apresentaram redução no espaçamento basal ($\beta_{(003)}$), apresentaram picos mais intensos após a ativação térmica (CuMgAl e Ag-CuMgAl).

3.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho para os diferentes materiais produzidos são apresentados na Figura 2.5. A banda próxima a 3400 cm^{-1} é atribuída ao νOH dos grupos hidroxilas da camada lamelar e das moléculas de água no espaço interlamelar (LABAJOS et al., 1999; ROELOFS et al., 2002). As bandas por volta de 1350 e 640 cm^{-1} são provenientes dos $\nu\text{O-C-O}$ do íon carbonato no espaço interlamelar. Bandas em regiões inferiores a 1000 cm^{-1} ocorrem devido às vibrações na rede a partir das ligações de metal-oxigênio, nas quais 770 cm^{-1}

correspondente aos $\nu\text{Al-O}$ e $\nu\text{Mg-O}$ (ROELOFS et al., 2002; PRADO et al., 2014) e 950 cm^{-1} à $\delta\text{Al-OH}$ (BENITO; GUINEA; LABAJOS; ROCHA; et al., 2008). A banda entre 1640 cm^{-1} corresponde à $\delta\text{H}_2\text{O}$ no espaço interlamelar (PRADO et al., 2014) e também ao $\nu\text{O-C-O}$ proveniente do íon carbonato e a intensidade sofre influência do tipo de ânion situado no espaço interlamelar (SANTOS; CORRÊA, 2011).

Figura 2.5. Espectrogramas de infravermelho das hidrotalcitas sintetizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A intensidade e a definição dessas bandas aumentam com a cristalinidade do material, além de demonstrar interações mais fortes entre as lamelas e o espaço interlamelar, resultante de uma estrutura mais ordenada (BENITO et al., 2006). As bandas características do material MgAl(H) foram resumidas na Tabela 2.4.

A adição de íons modificadores diminui a cristalinidade do material em relação ao material MgAl(H) , exceto para CuMgAl(H) e Ag-CuMgAl(H) , concordando com os dados obtidos por DRX (Tabela 2.3). Para Ag-CuMgAl(H) , a maior intensidade da banda por volta de 1350 cm^{-1} em relação a CuMgAl(H) pode estar relacionada à maior quantidade de carbonatos retidos no espaço interlamelar, indicando que os íons Ag^+ podem ter provocado maior desestabilização da estrutura, o que pode ter ocorrido principalmente devido ao maior raio iônico do íon Ag^+ em relação aos outros íons.

Tabela 2.4. Bandas características de um espectrograma de infravermelho de hidrotalcitas

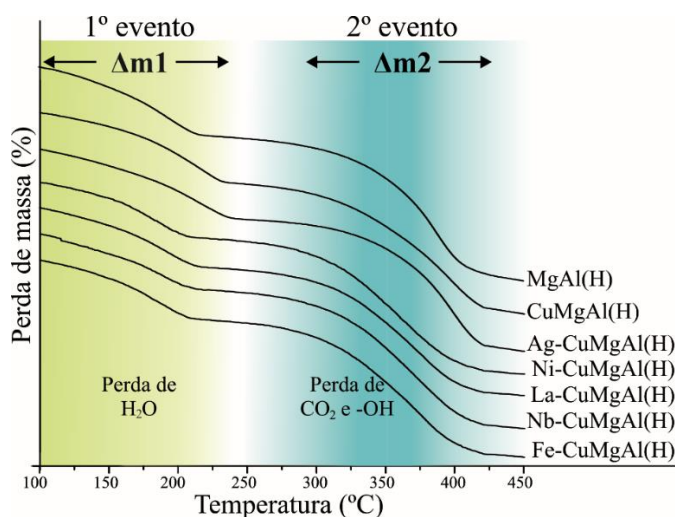
Nº de ondas (cm ⁻¹)	Banda característica
3400	Estiramento da ligação da hidroxila (νOH)
3000	Estiramento (νO-H) da ligação de hidrogênio entre moléculas de água presentes no espaço interlamelar e o íon carbonato.
1640	Estiramento (νO-C-O) proveniente do íon carbonato e δH ₂ O no espaço interlamelar.
1350	Estiramento (νO-C-O) do íon carbonato no espaço interlamelar.
<1000	Estiramento da rede característico de ligações M-O e O-M-O
950	Referente a deformação angular δAl-OH
770	Correspondente aos νAl-O e νMg-O.
640	Estiramento νMg-O

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3. Análise térmica (TGA)

Os termogramas obtidos para as diferentes hidrotalcitas sintetizadas são exibidos na Figura 2.6. Poucas variações no perfil de decomposição térmica são observadas, em todos os casos ocorrem dois eventos típicos. O primeiro evento é o de desidratação pela perda de água adsorvida e interlamelar, o qual ocorre em temperaturas entre 100 e 200 °C. O segundo evento ocorre pela descarbonatação por volta de 250 a 400 °C, levando ao colapso da camada e formação de óxidos.

Figura 2.6. Termogramas dos HDLs sintetizados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Variações na temperatura de início e término dos eventos estão relacionadas principalmente com a composição dos HDLs. Observa-se que o material CuMgAl(H) perde água e sofre descarbonatação em temperaturas maiores que outros HDLs, indicando maior estabilidade térmica para esse material. Para os outros HDLs modificados, o perfil é muito similar ao do MgAl(H).

Na Tabela 2.5, é exibida a variação de massa para cada evento endotérmico e a perda de massa total dos HDLs, além de acidez, basicidade e área superficial para cada óxido. Perdas de massa de até 50% para o material sem nenhuma modificação (MgAl(H)) podem ser observadas. Em geral, a perda de massa total diminui nos materiais modificados com íons em relação ao MgAl(H), porém o material CuMgAl(H) e Ag-CuMgAl(H) apresentam maiores perdas de massa.

Tabela 2.5. Variação na perda de massa das HDLs e valores de área superficial, basicidade e acidez total dos respectivos óxidos.

	Perda de Massa HDLs			Óxidos		
	$\Delta m1$ (%)	$\Delta m2$ (%)	Total (%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Basicidade*	Acidez**
MgAl(H)	14	38	52	178 ± 2	0,61	0,24
CuMgAl(H)	15	23	38	172 ± 2	0,81	0,82
Ag-CuMgAl(H)	15	23	38	176 ± 2	0,52	0,51
Nb-CuMgAl(H)	12	24	36	184 ± 3	0,84	0,41
La-CuMgAl(H)	12	24	36	193 ± 3	1,50	0,96
Ni-CuMgAl(H)	13	23	36	176 ± 1	0,63	0,66
Fe-CuMgAl(H)	12	24	36	163 ± 2	0,54	0,37

*mmol de CO₂ por grama de óxido; **mmol de n-butilamina por grama de óxido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Exceto para o material contendo prata e ferro, todos os outros óxidos apresentaram aumento no número total de sítios catalíticos básicos. Em relação aos sítios catalíticos ácidos, todos os óxidos apresentaram aumento em relação ao MgAl. O suporte MgO possui predominantemente sítios básicos, com a adição de Al³⁺ o número de sítios ácidos de Lewis aumenta. A substituição de Mg²⁺ por 10% de Cu²⁺ durante a síntese diminui a quantidade de sítios básicos devido à diminuição da quantidade de Mg²⁺; por outro lado, ocorre o aumento de sítios ácidos devido à inclusão e ao aumento da relação Al³⁺/Mg²⁺. A maior quantidade de sítios básicos foi obtida com o óxido modificado com La³⁺, provavelmente devido ao maior raio iônico em relação ao Al³⁺, o que pode ter causado vacâncias de metais na superfície do óxido e locais com maiores quantidades de oxigênio.

A análise por EDS demonstra aumento na quantidade de alumínio em todos os óxidos em comparação com o MgAl (Tabela 2.6.). A % de Cu²⁺ obtida foi muito próxima dos 10%, enquanto os percentuais de Ag⁺, La³⁺ e Nb⁵⁺ ficaram próximos de 1%, conforme proposto inicialmente. Para os óxidos contendo Ni²⁺ e Fe³⁺, foi proposto a substituição de até 5%, porém foi obtido apenas 3,9% e 1,3%, respectivamente.

Tabela 2.6. Valores obtidos por espectroscopia de raios X por dispersão de energia da composição dos óxidos.

Óxido	Oxigênio	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	M ^{x+}	M ²⁺ /M ³⁺
MgAl	56,5	30,8	11,1	0,0	0,0	2,8
CuMgAl	47,0	30,6	13,0	8,0	0,0	3,0
Ag-CuMgAl	46,2	30,8	12,5	9,2	0,7	3,2
Nb-CuMgAl	46,5	30,2	12,6	5,3	1,6	2,8
La-CuMgAl	47,3	29,1	11,9	9,4	0,9	3,0
Ni-CuMgAl	46,6	27,6	11,9	8,2	3,9	3,3
Fe-CuMgAl	46,7	30,5	11,9	8,4	1,3	2,9

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da espectroscopia de raios X por dispersão de energia, verificou-se que a razão $M^{2+}/M^{3+} = 3$ foi mantida mesmo após as substituições e não ocorreu a formação de fase segregada em nenhuma das sínteses. Esses materiais foram utilizados nas reações com etanol em diferentes condições, e os resultados obtidos são apresentados mais detalhadamente no capítulo seguinte.

Capítulo 3

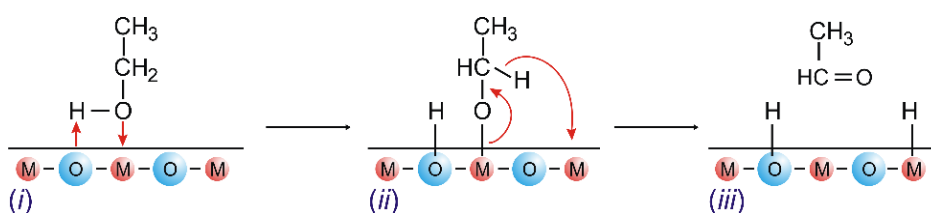
Reação de conversão de etanol em produtos de maior peso molecular

Neste capítulo, os óxidos derivados de HDLs sintetizados e caracterizados no capítulo anterior foram utilizados como catalisadores heterogêneos na reação com etanol em diferentes condições. A caracterização dos produtos obtidos durante a reação e as modificações nos perfis dos produtos obtidos com as modificações nos catalisadores também são apresentadas.

1. Reação com etanol

A reação do etanol na superfície do óxido em condições catalíticas é uma reação complexa e leva à formação de diferentes compostos (IDRISS; SEEBAUER, 2000; LI et al., 2010; ABELLÓ et al., 2013; BOLSHAK et al., 2013). Na Figura 3.1, é demonstrada, de forma simplificada, a reação do etanol levando à formação de acetaldeído por desidrogenação oxidativa do etanol, a qual depende essencialmente das características da superfície do óxido ((i) Figura 3.1).

Figura 3.1. Sequência de reação de desidrogenação do etanol na superfície de um óxido catalisador



Fonte: Elaborado pelo autor a partir dos dados apresentados por IDRISS; SEEBAUER (2000).

É bem aceito que, na adsorção do álcool sobre o óxido, a ligação O-H se dissocia de forma heterolítica para dar origem ao etóxido e um próton ((ii) Figura 3.1). O etóxido sofre então desidrogenação com posterior doação de elétrons para o cátion, produzindo acetaldeído ((iii) Figura 3.1). A H_2O pode se originar da recombinação de OH com M-H , restando um O e um metal parcialmente reduzido, que na presença de O_2 gasoso é reoxidado. Duas unidades de

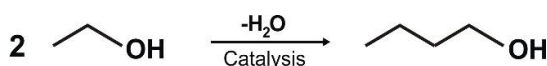
OH adsorvidas podem também se combinar produzindo uma molécula de H₂O, da mesma maneira que duas unidades de M-H podem se combinar para formar H₂ (IDRISS; SEEBAUER, 2000).

A reação do etanol para a formação de acetaldeído e hidrogênio necessita de sítios básicos fortes na superfície dos catalisadores e elevadas temperaturas de reação (aproximadamente 360 °C). É possível que a alta temperatura de reação seja necessária para superar a barreira de ativação associada à eliminação do hidrogênio do alcóxido adsorvido ou associada à dessorção do aldeído formado para a fase gasosa (IDRISS; SEEBAUER, 2000). Entretanto, a presença de diversos tipos de sítios catalíticos na superfície do catalisador pode modificar a reatividade do óxido e permite que a reação ocorra em temperaturas mais baixas, possibilitando que outras reações, como a condensação aldólica, ocorram levando à formação de produtos com maior peso molecular, conhecida como reação de Guerbet (O'LENICK, 2001; KOZLOWSKI, JOSEPH T.; DAVIS, 2013; HOSOGLU et al., 2015).

1.1. Reação de Guerbet

A reação de Guerbet é uma reação aldólica e ocorre em altas temperaturas e em condições catalíticas. O produto formado geralmente tem duas vezes o peso molecular do reagente, menos uma molécula de água (Figura 3.2). Esta reação foi introduzida por Marcel Guerbet em 1899 (M. Guerbet, C. R. Acad. Sci. Paris 1899, 1002) e desde então vem sendo extensivamente estudada com diversos catalisadores e reagentes iniciais (CARLINI et al., 2005; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; GABRIËLS et al., 2015; RAMASAMY; GRAY; JOB; SANTOSA; et al., 2016; SUN et al., 2017). O etanol, diferentemente dos álcoois com cadeia mais longa, possui apenas dois átomos de carbono e, portanto, o acoplamento de etanol com qualquer outro álcool linear origina um álcool linear.

Figura 3.2. Reação de Guerbet utilizando etanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

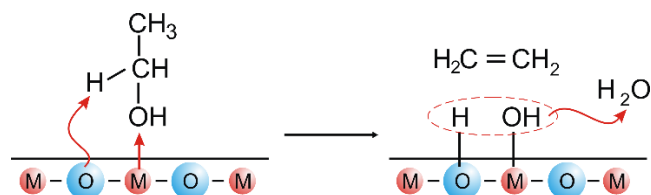
A reação de Guerbet pode ser realizada muito lentamente sem a presença de um catalisador; porém, na presença de óxidos que contenham sítios catalíticos ácidos e básicos, elevadas taxas de conversão podem ser alcançadas. A utilização de catalisadores homogêneos apresenta ótimas conversões em baixas temperaturas e pressão e com baixa formação de coprodutos. Entretanto, a reação com catalisadores homogêneos têm suas desvantagens, pois estes são corrosivos, requerem caros processos de separação, são de difícil reciclagem e ocorre perda de eficiência devido à lixiviação dos metais (GABRIËLS et al., 2015). A substituição da catálise homogênea pela catálise heterogênea aumenta a estabilidade do sistema e permite o fácil reuso do catalisador. Dessa forma, possibilita que a reação de Guerbet seja realizada em larga escala e de forma economicamente mais viável do que a homogênea.

A possibilidade de converter etanol em produtos com maior valor agregado que possam substituir os compostos obtidos por processos petroquímicos tem atraído a atenção e muitos trabalhos têm focado na reação de condensação de Guerbet para formação de butanol ou produtos de maior peso molecular e com ampla aplicação (MARCU et al., 2009; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; ORDÓÑEZ et al., 2011; RAMASAMY; GRAY; JOB; SANTOSA; et al., 2016; RAMASAMY; GRAY; JOB; SMITH; et al., 2016). Entretanto, dependendo das características do catalisador, temperatura, pressão e tempo de reação, diversas reações podem estar envolvidas, gerando uma grande quantidade de compostos de reações secundárias.

1.1.1. Desidratação do etanol em etileno

A desidratação do etanol em etileno geralmente ocorre via reação de eliminação E2 através da interação do átomo de hidrogênio do carbono alfa do álcool com o oxigênio básico da superfície do óxido, bem como pela interação do oxigênio do grupo hidroxila com o metal da superfície do óxido (Figura 3.3). Em sequência, a OH se liga ao hidrogênio formando água, que desorve na forma gasosa enquanto ocorre a formação da ligação dupla entre carbonos (COSIMO, DI et al., 2000).

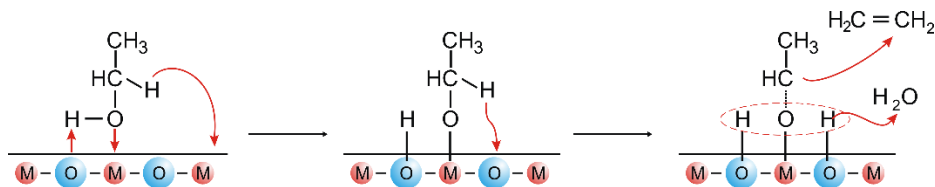
Figura 3.3. Desidratação de etanol para etileno sobre a superfície do metal através de eliminação E2.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir dos dados apresentados por COSIMO, DI et al., (2000).

Além da reação de eliminação E2, a formação do etileno pode ocorrer via reação de eliminação E1CB através da adsorção do oxigênio e do hidrogênio do grupo funcional do álcool ao metal e ao oxigênio do óxido, respectivamente, com a consequente formação do alcóxido e um próton (Figura 3.4) (REKOSKE; BARTEAU, 1999). Entretanto, sítios básicos fortes são necessários para que ocorra a remoção do próton do alcóxido e consequente eliminação de água.

Figura 3.4. Desidratação do etanol em etileno via eliminação E1CB.



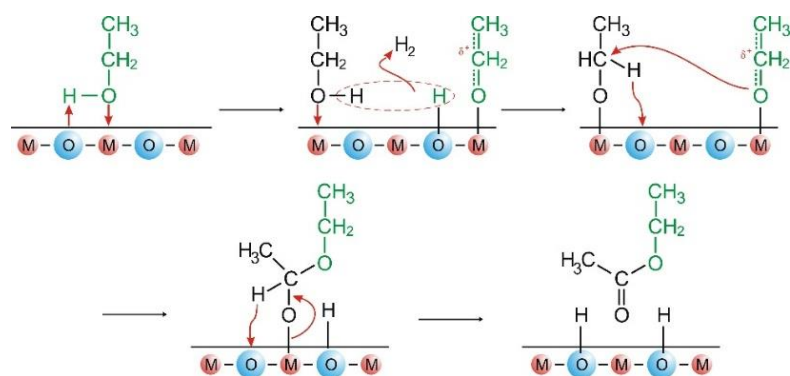
Fonte: Elaborado pelo autor a partir dos dados apresentados por REKOSKE; BARTEAU, (1999).

1.1.2. Desidratação em ésteres

O mecanismo de reação mais aceito para a desidratação do etanol em ésteres é o catalisado por sítios básicos fortes, no qual o etanol é desidrogenado em acetaldeído, que reage diretamente com outro etanol em uma reação do tipo Tishchenko (HATTORI, 1995; COSIMO, DI et al., 2000; SHEN et al., 2012) formando o intermediário hemiacetal, que por sua vez se decompõe em éster (IDRISS; SEEBAUER, 2000; INUI et al., 2002; SAD et al., 2011; CAROTENUTO et al., 2013).

Esse mecanismo requer sítios ácidos e básicos funcionalizados para que o oxigênio na superfície do óxido coordene com o carbono da carbonila do aldeído, enquanto a ligação C-O é formada com um alcóxido adsorvido (IDRISS; SEEBAUER, 2000). De acordo com os autores anteriormente citados, o alcóxido adsorvido é formado pela abstração de um alfa hidrogênio de uma molécula de aldeído por outro aldeído adsorvido para formar o enolato e o alcóxido, respectivamente. Entretanto, quando o etanol está presente no meio reacional, alcóxidos podem ser formados diretamente pela adsorção dissociativa do álcool, como descrito na Figura 3.5. De acordo com este mecanismo, a esterificação do etanol depende de sítios básicos com elevada força.

Figura 3.5. Desidratação do etanol em ésteres.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir dos dados apresentados por IDRISS; SEEBAUER (2000) e KOZLOWSKI, JOSEPH T; DAVIS, (2013).

Uma vez que a reação envolve a formação de aldeído como um intermediário reativo, é possível que este aldeído com carência de um alfa hidrogênio possa reagir e tanto formar ésteres quanto participar da reação aldólica para a formação de ligações entre carbonos (KOZLOWSKI, JOSEPH T; DAVIS, 2013).

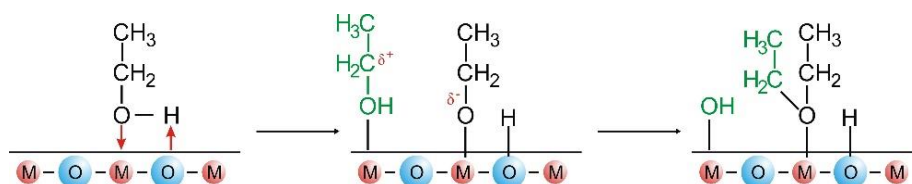
Um segundo mecanismo sugere que ocorre desidrogenação do etanol em sítios ácidos, onde ácidos carboxílicos são formados a partir da desidrogenação do álcool em aldeídos, seguida por oxidação do aldeído em ácido carboxílico por meio da reação de Cannizzaro (PENG; BARTEAU, 1989; IDRISS et al., 1993; ORDOMSKY et al., 2010). Este segundo mecanismo é pouco provável, pois elevadas seletividades para ésteres são observadas quando

utilizados óxidos básicos, sugerindo que esta reação não é especificamente catalisada por sítios ácidos. Além disso, ácidos carboxílicos são raramente detectados no meio reacional.

1.1.3. Desidratação do etanol em éteres

A desidratação do etanol e consequente formação de éteres requer a presença de sítios catalíticos ácidos na superfície dos catalisadores (JAIN; N., 1925; PADMANABHAN; EASTBURN, 1972). Quanto maior a força dos sítios ácidos no material, maior a taxa de conversão do etanol em éteres (COSIMO, DI et al., 2000; JENNESS et al., 2014). Os sítios ácidos são importantes para o enfraquecimento das ligações C-OH dos álcoois, levando-a à quebra, desidratação e consequente formação do éter (Figura 3.6).

Figura 3.6. Desidratação do etanol em éter na superfície do óxido



Fonte: Elaborado pelo autor a partir dos dados apresentados por JAIN; N., (1925) e PADMANABHAN; EASTBURN, (1972)

1.1.4. Formação de Cetonas

Cetonas também são formadas na superfície básica do óxido. Um mecanismo proposto é a conversão do etanol em cetonas a partir da desidrogenação do etanol em acetaldeído, seguido pela oxidação do acetaldeído em ácido acético, assim como descrito para a formação de ésteres. Dois dos ácidos acéticos reagem entre si formando a cetona e liberando CO_2 e água. Um segundo mecanismo proposto para formação de cetonas é a partir da condensação aldólica do acetaldeído para formar acetaldol (3-hidroxi-butiraldeído), o qual sofre uma reação de transferência de hidrogênio intermolecular, levando à isomerização do 3-hidroxi-butiraldeído para 4-hidroxi-2-butanona. O 4-hidroxi-2-butanona pode ser desidratado para formar butan-2-ona ou ser decomposto para formar acetona e formaldeído (MURTHY et al., 1988).

Além das reações listadas, os produtos formados podem reagir entre si em novas reações, levando, por exemplo, à formação de hexanol a partir da reação do butanol e um aldeído na superfície do óxido. A quantidade de produtos formados e seletividade podem ser

modificados alterando características do catalisador como quantidade de sítios ácidos e básicos, área superficial e condições catalíticas.

2. Óxidos derivados de HDLs na reação de Guerbet

As reações de desidrogenação, condensação e desidratação requerem sítios básicos fortes e envolvem a formação inicial de etóxido na superfície do óxido em sítios ácidos fortes de Lewis, com a liberação de hidrogênio. O MgO sem a presença de alumínio apresenta pouca acidez e os centros básicos de O^{2-} estão isolados, não ocorrendo a formação do etóxido. Por outro lado, o óxido de alumínio (Al_2O_3) tem características ácidas e está relacionado com a desidratação do etanol, o que possibilita a formação de etileno e/ou éter dietílico (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011). As hidrotalcitas naturais são compostas tanto por Mg quanto por Al e esses metais estão intercalados nas lamelas das hidrotalcitas. A calcinação do material leva à formação de óxidos mistos, que contém os sítios ácidos necessários para que o etanol seja desidrogenado, levando à formação de acetaldeído, e também os sítios básicos, que promovem a reação aldólica e consequente formação do aldol. No caso do etanol, o 3-hidroxibutanal é formado, e a consequente desidratação e hidrogenação leva à formação do produto de Guerbet final (butanol).

Óxidos mistos contendo MgAl são seletivos para butanol, e a seletividade da reação aumenta com o aumento da densidade de sítios básicos fortes (maior quantidade de Mg). Por outro lado, uma maior quantidade de Al aumenta a formação de etileno. A adição de diferentes cátions na composição do óxido altera suas características e, como consequência, o perfil da reação. A adição de cobre parcialmente substituindo magnésio pode modificar o número total de sítios catalíticos e aumentar a conversão do etanol em outros compostos (CARLINI et al., 2005; MARCU et al., 2009; BRAVO-SUÁREZ et al., 2013; LI et al., 2014; YAN; CHEN, 2014; ZHOU et al., 2014; HOSOGLU et al., 2015). Cobre é um elemento que tem características ácidas, pode aumentar a área superficial do catalisador e acelerar a reação de desidrogenação (HOSOGLU et al., 2015). Além disso, HOSOGLU et al. (2015a) observaram que a simples adição de cobre ao catalisador teve um efeito positivo no aumento da conversão do etanol. De acordo com Dixit et al. (2013), o cobre é responsável por excessiva desidratação do etanol durante o processo de desidrogenação, provocando o decréscimo da seletividade da reação e favorecendo reações secundárias. Porém, a adição de cobre a um suporte básico como

o MgAl pode controlar a desidratação e aumentar a seletividade durante a reação. O cobre no suporte MgAl é reportado como altamente reativo durante a conversão do álcool devido ao efeito sinérgico entre a basicidade do MgO e a elevada capacidade de transferência de hidrogênio do cobre (DIXIT et al., 2013).

Adição de nióbio ou prata na estrutura dos HDLs não substitui nenhum metal, por possuírem valências diferentes das encontradas nas hidrotalcitas naturais; portanto, é provável que provoquem uma desordem na superfície do óxido, mas seus efeitos durante a reação com etanol em estado supercrítico ainda são desconhecidos.

A adição de lantânio pode substituir parcialmente o alumínio e tem atraído a atenção devido ao seu grande raio iônico em relação ao Al^{3+} (respectivamente 1.03 e 0.53 Å), o que pode afetar o grau de desordem na estrutura da hidrotalcita.

Os HDLs modificados com lantânio demonstraram maior área superficial e menor tamanho de partículas, dando origem a óxidos mistos com elevada densidade de sítios catalíticos básicos, que podem aumentar a atividade catalítica e consequentemente diminuir a temperatura da reação (LU et al., 2016; TESQUET et al., 2016). Óxidos contendo lantânio aceleram a taxa de síntese de produção de butanol e conversão de etanol devido principalmente à grande quantidade de sítios catalíticos básicos (TESQUET et al., 2016).

Adição de ferro na estrutura dos HDLs pode substituir parcialmente o alumínio, porém pode afetar a estrutura de forma diferente, uma vez que seu raio iônico é muito parecido com o do alumínio (respectivamente 0,55 e 0,53 Å). LEÓN et. al. (2011) verificaram que a inclusão parcial de ferro na estrutura da hidrotalcita provocou o aumento na condensação de produtos e maior seletividade na formação de acetaldeído. Como consequência, o volume de gás liberado diminuiu. ABELLÓ et al. (2013) adicionaram ferro em catalisadores do tipo hidrotalcita contendo níquel e observaram o aumento na produção de H_2 e CO_2 . O ferro manteve o nível de atividade catalítica elevado e aumentou a seletividade para produção de H_2 a partir do etanol. Os autores relacionaram a melhora em seus resultados como sendo o efeito da combinação de ferro com o níquel.

3. Material e Métodos

3.1. Potencial catalítico do material

Para o estudo da desidrogenação do etanol e reação de Guerbet, foram utilizados 3 mL de etanol em reatores de 10 mL construídos em aço inoxidável da Swagelok® (MACALA et al., 2009). Demais variáveis foram definidas por planejamento fatorial. O volume de gás produzido foi medido pelo princípio de Arquimedes, enquanto a taxa de conversão de etanol em produtos e produtos formados foram analisados, respectivamente, por GC-FID e GC-MS.

Tabela 3.1. Variáveis e seus respectivos níveis utilizados nas reações com etanol.

Variável	Nível 1 (+)	Nível 2 (-)
Carga de catalisador (mg)	100	30
Tempo de reação (h)	5	2
Temperatura de reação (°C)	320	280
Hidratação do etanol	5% hidratado	Anidro

Fonte: Elaborada pelo autor.

Paras as reações de desidrogenação de etanol e reação de Guerbet em estado supercrítico, foi utilizado planejamento fatorial completo do tipo 2^K (2 níveis, onde K é o número de variáveis). Foram empregadas 4 variáveis, totalizando 16 configurações de reação para cada óxido. A relação das variáveis e seus respectivos níveis estão descritos na Tabela 3.1.

3.2. Cromatografia em fase gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)

Foi utilizado um sistema Perkin-Elmer composto de GC Clarus 680 e MSD 600T com ionização por impacto eletrônico 70 eV, coluna MS-5 (30 m x 0,32 milímetros × 0,25 mm), gás de arraste He (1,0 mL min⁻¹), volume de injeção de 1 µL e temperatura do injetor 300 °C. A programação térmica foi 50 °C (6 minutos), seguida de aquecimento a 10 °C min⁻¹ até 300 °C (3 min) e faixa de massas 40-600 m/z. As amostras, quando necessário, foram diluídas em metanol antes da injeção.

3.3. Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID)

Foi utilizado um sistema Perkin-Elmer composto de GC Clarus 480 e detector por ionização em chama (FID), coluna Elite-5 Perkin-Elmer, gás de arraste N₂ (10 psi), volume de

injeção de 1 µL, *split* de 1:150, temperatura do injetor e detector 250 °C. A programação térmica foi 50 °C (2 minutos), seguida de aquecimento a 20 °C min⁻¹ até 200 °C (5 min). Foi utilizado etanol anidro / 5% hidratado como padrão e a intensidade dos respectivos picos foi definida como 100% de etanol.

A conversão de etanol e seletividade foram calculados como seguem:

$$\text{Conversão (\%)} = \left[\frac{\eta \text{ EtOH inicial} - \eta \text{ EtOH não convertido}}{\eta \text{ EtOH inicial}} \right] * 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left[\frac{\eta \text{ Produto}}{\eta \text{ EtOH convertido}} \right] * 100$$

4. Resultados e discussão

O HDL contendo apenas os metais Al³⁺ e Mg²⁺ na razão M²⁺/M³⁺ = 3 foi utilizado e não converteu etanol em quantidades significativas nas condições de reação testadas neste trabalho, demonstrando que a presença de Cu²⁺ nos óxidos é essencial para que tal reação ocorra. O volume de gás liberado e a taxa de conversão de etanol em produtos, assim como as configurações de reação definidas por planejamento experimental 2^k utilizando óxido CuMgAl como catalisador, são exibidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Configuração das reações utilizando catalisador CuMgAl, volume de gases formado e taxa de conversão de etanol em produtos de Guerbet.

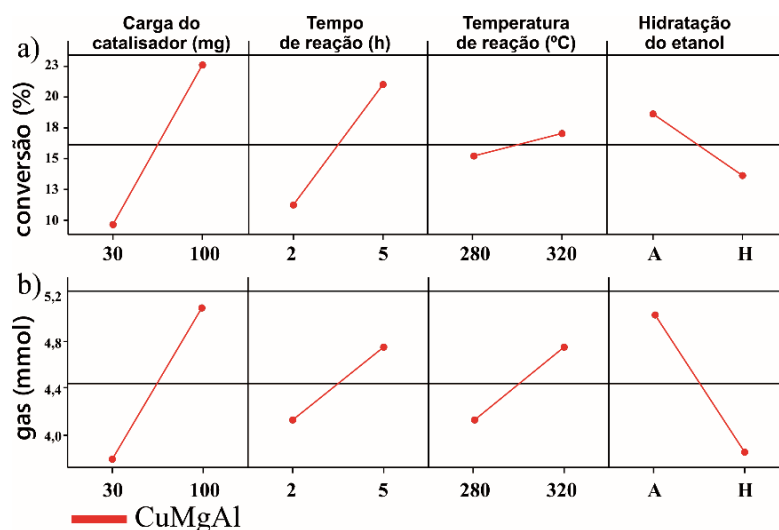
Reação	Carga do catalisador (mg)	Tempo de Reação (h)	Temperatura de Reação (°C)	Hidratação do Etanol	Gás gerado (mmol)	Taxa de conversão (%)
Cu-1	30	2	320	5%	2,2	5
Cu-2	30	2	320	anidro	4,9	12
Cu-3	100	5	280	anidro	5,4	30
Cu-4	100	5	280	5%	5,4	32
Cu-5	100	5	320	anidro	4,5	30
Cu-6	100	5	320	5%	4,5	28
Cu-7	30	5	280	anidro	4,9	15
Cu-8	30	5	320	anidro	5,8	15
Cu-9	100	2	280	5%	4,0	10
Cu-10	30	2	280	anidro	3,1	8
Cu-11	30	5	320	5%	4,0	10
Cu-12	30	5	280	5%	3,6	8
Cu-13	100	2	320	anidro	6,7	25
Cu-14	100	2	280	anidro	4,9	15
Cu-15	30	2	280	5%	1,8	4
Cu-16	100	2	320	5%	5,4	12

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a utilização do catalisador (CuMgAl), obteve-se maior volume de gás utilizando a configuração de reação Cu-13, com 6,7 mmol de ar deslocado. Nesse cenário, todas as amostras com carga de catalisador de 100 mg obtiveram maiores volumes de gás em relação à menor carga (30 mg). Os produtos formados após a reação foram analisados por GC-MS e serão discutidos nos próximos itens.

A partir do gráfico de efeitos principais, é possível observar que a taxa de conversão do etanol em produtos de Guerbet está diretamente relacionada ao tempo de reação, sendo as reações com maior tempo as que produziram maiores quantidades de produtos, seguidas do etanol anidro e aumento da carga do catalisador (Figura 3.7, a)). O mesmo foi observado para a formação de gás (Figura 3.7, b)).

Figura 3.7. Efeitos principais relacionados com a conversão do etanol (a) e quantidade de gás formado (b) nas reações utilizando o óxido CuMgAl.



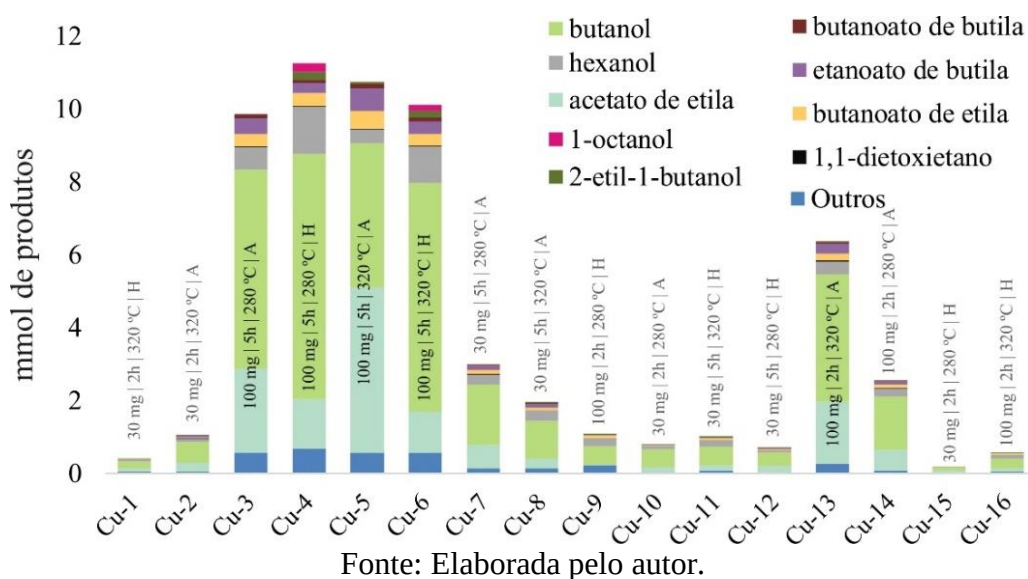
Fonte: Elaborada pelo autor.

Após as reações, o volume contido em cada reator foi recuperado, centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos e filtrado, após o que o material foi submetido à análise por espectrometria de massas e os produtos obtidos foram qualificados utilizando a biblioteca NIST. A quantificação foi realizada através de curvas padrão para butanol, hexanol, octanol e acetato de etila (produto obtido em todas as reações). Demais produtos foram quantificados por porcentagem de área relativa ao acetato de etila.

As amostras com maior carga de catalisador (100 mg) e tempo de reação de 5 h (Cu-3, Cu-4, Cu-5 e Cu-6) foram as que mais formaram produtos. Para o óxido CuMgAl, os dois

principais produtos observados foram acetato de etila e butanol; além desses compostos, volumes significativos de compostos contendo 6 carbonos (hexan-1-ol, 2-etilbutan-1-ol, acetato de butila, butanoato de etila) e contendo 8 carbonos (octan-1-ol) também foram observados (Figura 3.8).

Figura 3.8. Relação de produtos formados para cada configuração de reação determinada por planejamento fatorial completo utilizando o catalisador CuMgAl.

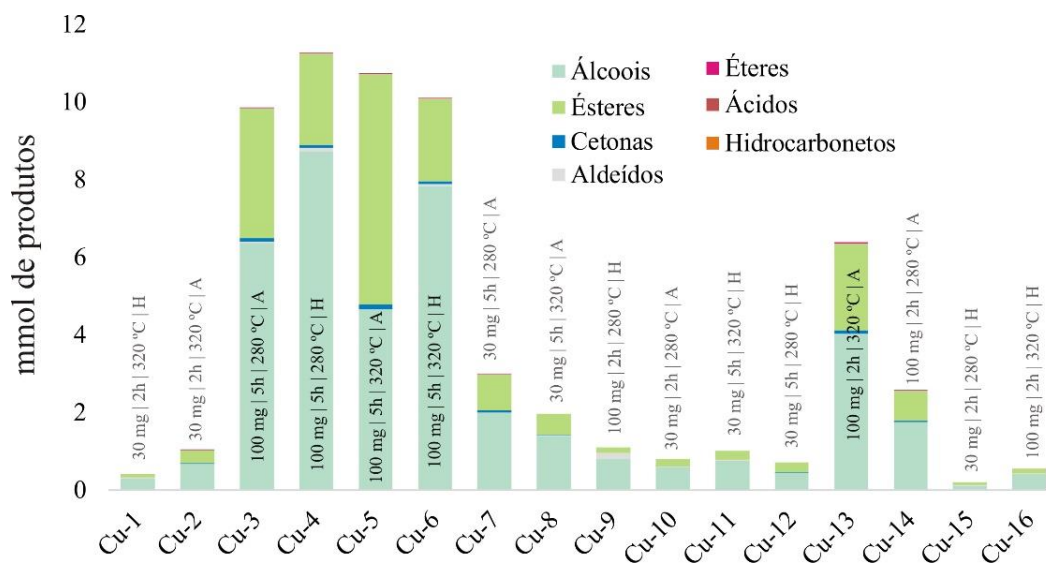


Nas reações utilizando óxido CuMgAl, a maior carga de catalisador e o maior tempo de reação (reações Cu-3, Cu-4, Cu-5 e Cu-6) favorecem a produção de butanol a partir do etanol. Quando utilizado álcool hidratado (reações Cu-4 e Cu-6), observa-se um aumento na quantidade de hexanol produzido e, em contrapartida, uma redução na quantidade de acetato de etila (Figura 3.8).

A formação do butanol depende da desidrogenação do etanol e formação do acetaldeído. O butanol formado pode dar origem a um butiraldeído que, ao interagir novamente com a superfície do óxido, pode formar um novo álcool de massa molar maior (hexanol). A capacidade de formação de produtos depende das condições da reação (temperatura, tempo, carga de catalisador, característica do catalisador e reagentes iniciais), sendo as características da superfície do óxido, como quantidade e força dos sítios ácidos/básicos, as de maior influência. A separação dos produtos obtidos em grupos funcionais indica que 2 classes principais de

compostos são formados durante a reação com este óxido, sendo eles álcoois, em sua maior parte hexanol e butanol, e ésteres, principalmente acetato de etila (Figura 3.9).

Figura 3.9. Classificação de produtos formados por grupos funcionais para cada configuração de reação utilizando o catalisador CuMgAl.

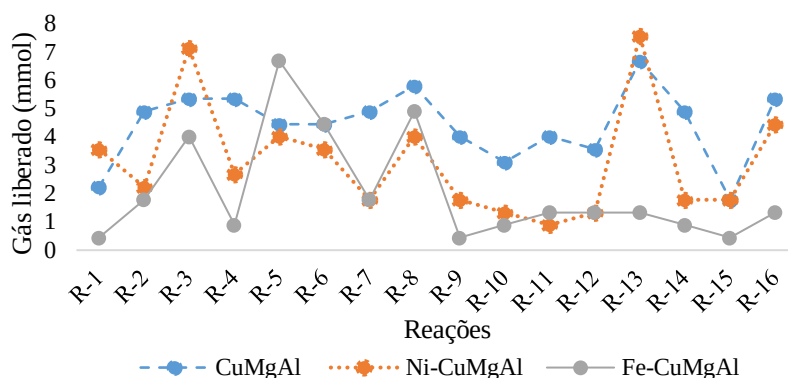


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1. Catalisador óxido modificado com íons de mesma valência

Assim como nas reações utilizando o óxido CuMgAl, o óxido Ni-CuMgAl teve elevado volume de gás liberado nas reações Ni-3 e Ni-13 (7,1 e 7,6 mmol, respectivamente). Maior carga de catalisador, maior tempo de reação, temperatura mais elevada e etanol anidro favorecem a conversão e a produção de gás para ambos os catalisadores modificados com Ni ou Fe. Observa-se, a partir das Figura 3.10 e Figura 3.11 que a produção de gás e a taxa de conversão em produtos, respectivamente, são menores para esses óxidos em relação ao CuMgAl, com exceções para as reações R-3, R-5 e R-13. Esse aspecto pode estar diretamente relacionado com a menor quantidade de sítios catalíticos ácidos (CuMgAl: 0,82; Ni-CuMgAl: 0,66; e Fe-CuMgAl: 0,37 mmol de butilamina por grama de óxido), que são os principais responsáveis pela produção, principalmente, de etileno durante a reação.

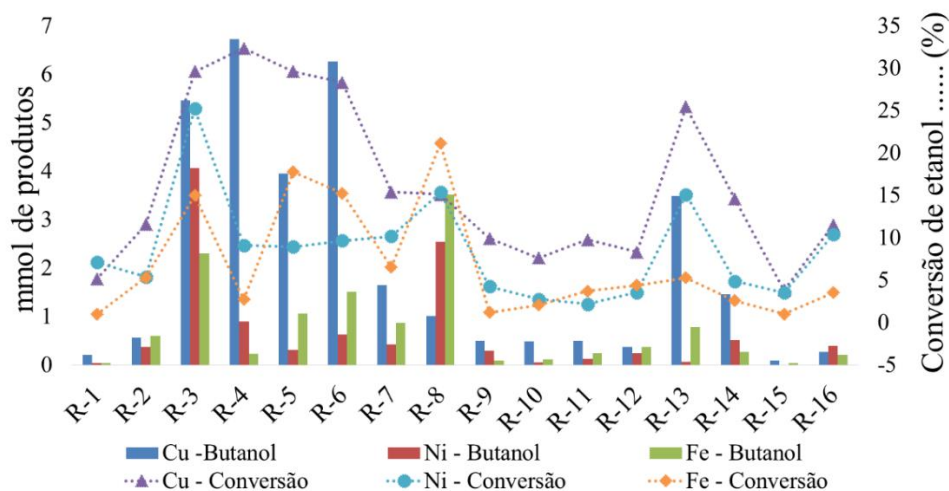
Figura 3.10. Gás liberado nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, Ni-CuMgAl e Fe-CuMgAl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Maior volume de gás foi obtido quando utilizado etanol anidro na reação. Entretanto, para o óxido de Ni-CuMgAl, o tempo de reação muito pouco influenciou na formação dos gases, enquanto para o Fe-CuMgAl a carga de catalisador pouco influenciou nas reações.

Figura 3.11. Produção de butanol e taxa de conversão de etanol em produtos para as reações (R-1 a R-16) utilizando os catalisadores CuMgAl, Ni-CuMgAl e Fe-CuMgAl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3.11, é apresentada a conversão de etanol em produtos e a quantidade de butanol formado para cada reação utilizando os óxidos CuMgAl, Ni-CuMgAl e Fe-CuMgAl.

Observa-se que a taxa de conversão e formação de butanol é maior na maioria das reações (exceto R-8) utilizando CuMgAl. A adição do segundo íon durante a síntese do HDL (Fe ou Ni) provocou modificações que reduziram a conversão do etanol e também o volume de gás produzido em relação ao óxido CuMgAl.

4.2. Óxido CuMgAl modificado com lantânio (La-CuMgAl)

HDL contendo 10% de íons Cu^{2+} e 1% de íons La^{3+} foram preparados por coprecipitação e calcinado para formação do óxido La-CuMgAl. A utilização do óxido La-CuMgAl na reação altera os produtos formados em comparação com as reações utilizando CuMgAl. É possível observar diminuição na taxa de conversão de etanol em produtos de Guerbet, principalmente nas reações com menores quantidades de catalisador (30 mg) (Tabela 3.3.).

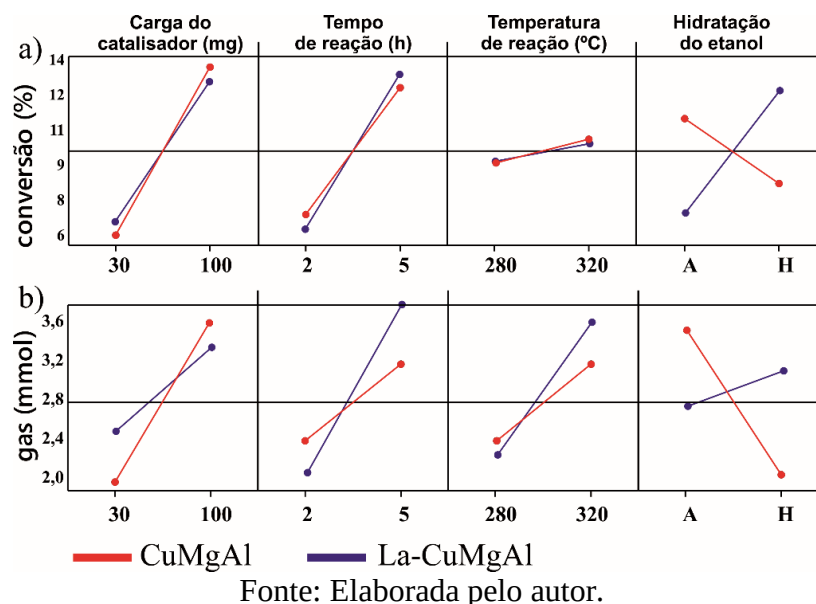
Tabela 3.3. Reações utilizando catalisador La-CuMgAl, volume de gás formado e taxa de conversão de etanol em produtos de Guerbet.

Reação	Carga do catalisador (mg)	Tempo de Reação (h)	Temperatura de Reação (°C)	Hidratação do Etanol	Gás recuperado (mmol)	Taxa de conversão (%)
La-1	30	2	320	5%	3,1	8
La -2	30	2	320	anidro	1,3	3
La -3	100	5	280	anidro	4,9	14
La -4	100	5	280	5%	0,4	19
La -5	100	5	320	anidro	4,5	12
La -6	100	5	320	5%	8,0	27
La -7	30	5	280	anidro	2,7	9
La -8	30	5	320	anidro	3,6	8
La -9	100	2	280	5%	1,3	8
La -10	30	2	280	anidro	0,9	2
La -11	30	5	320	5%	2,2	6
La -12	30	5	280	5%	2,7	9
La -13	100	2	320	anidro	1,8	5
La -14	100	2	280	anidro	1,8	4
La -15	30	2	280	5%	3,1	9
La -16	100	2	320	5%	3,1	12

Fonte: Elaborada pelo autor.

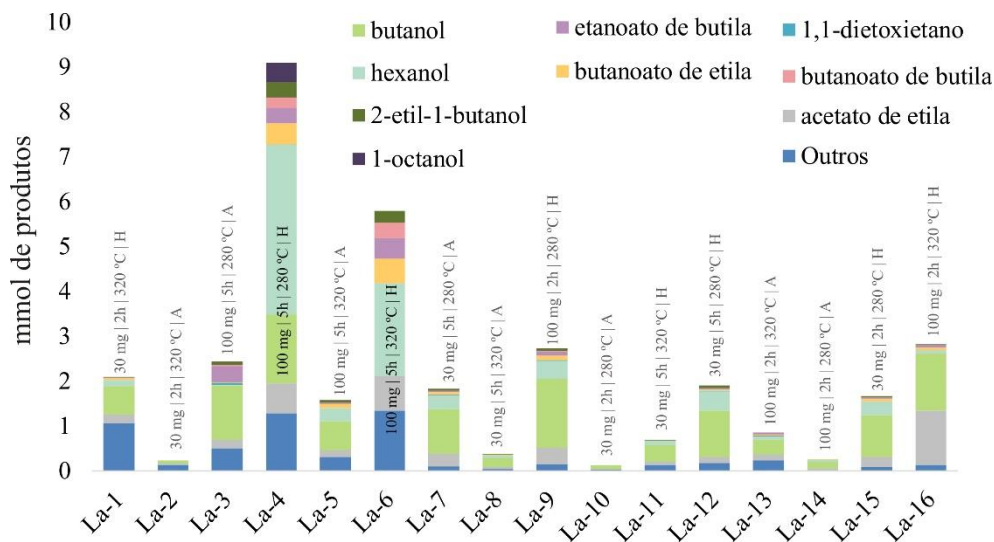
Na Figura 3.12, são apresentados os efeitos principais do CuMgAl em comparação com o La-CuMgAl. A modificação com lantânio não apresenta aumento significativo na taxa de conversão, independente da temperatura de reação utilizada. Por outro lado, a utilização do etanol hidratado favorece a conversão de etanol em produtos, sendo o oposto ao observado com os outros óxidos utilizados.

Figura 3.12. Efeitos principais em relação ao volume de gases formados e taxa de conversão nas reações utilizando óxido La-CuMgAl.



O perfil de quantidade dos produtos formados entre as reações com os dois óxidos também é diferente. Com a inserção de apenas 1% de La^{3+} , observa-se uma maior quantidade de hexanol formada durante as reações com etanol hidratado e maiores tempo e carga de catalisador (La-4 e La-6), enquanto para o catalisador CuMgAl o produto formado em maior quantidade para todas as reações foi o butanol ou o acetato de etila (Figura 3.13.).

Figura 3.13. Relação de produtos formados para cada configuração de reação determinada por planejamento fatorial completo utilizando o catalisador La-CuMgAl.



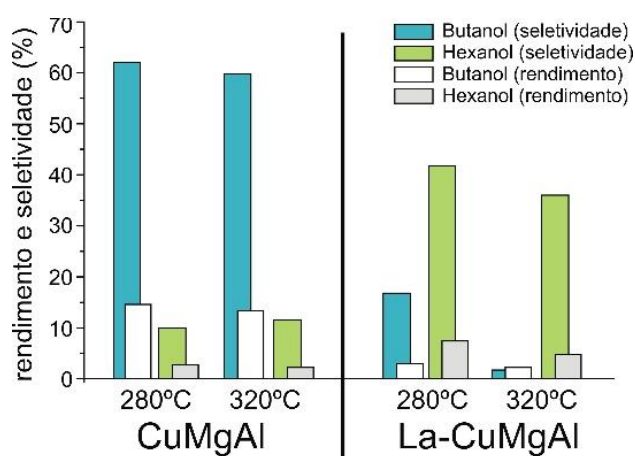
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para ambos os óxidos (CuMgAl e La-CuMgAl), os principais produtos foram álcoois de cadeia longa como 1-butanol, 1-hexanol, 2-etil-butanol e 1-octanol. O rendimento total de álcoois foi de 18,6 e 12,3% a 280 °C para os óxidos Cu-MgAl e La-CuMgAl, respectivamente. O aumento da temperatura da reação até 320 °C diminuiu o rendimento geral total de álcoois para ambos os catalisadores, indicando que, em temperaturas mais elevadas, reações secundárias podem consumir os álcoois. Além disso, a soma de álcoois de cadeia longa descontando 1-butanol indicou que, para os catalisadores de La-CuMgAl, o rendimento a 280 °C foi de 9,25%; para CuMgAl na mesma temperatura, o rendimento foi de 4%, mostrando que a adição de La^{3+} favoreceu a formação de álcoois de cadeia longa nessas condições.

Na comparação entre os produtos (hexanol e butanol) obtidos pelos óxidos CuMgAl e La-CuMgAl com uma carga maior de catalisador e álcool hidratado, observa-se distribuição distinta de produto (Figura 3.14). Para CuMgAl, os principais produtos da reação foram 1-butanol e 1-hexanol, com rendimentos de 14,60 e 2,81%, respectivamente, a 280 °C. Além disso, a seletividade encontrada para 1-butanol e 1-hexanol foi de 59,8 e 11,5 %, respectivamente. Seguindo a mesma tendência observada para a conversão do etanol, aumentando a temperatura até 320 °C, o 1-butanol e o 1-hexanol apresentaram discreta diminuição (13,36 e 2,16 %, respectivamente) e as seletividades dos produtos diminuíram em relação às reações a 280 °C.

Substituindo 1 % de Al^{3+} por La^{3+} , a distribuição dos produtos é modificada. O rendimento de 1-butanol diminuiu para 3,0 % e o rendimento de 1-hexanol aumenta para 7,4 % a 280 °C; ambos os rendimentos diminuem nas reações a 320 °C. Em relação aos produtos, a seletividade para 1-butanol e 1-hexanol atingiu 16,7 e 41,7 % a 280 °C, sendo a seletividade encontrada para 1-hexanol a maior encontrada na literatura científica.

Figura 3.14. Comparação dos rendimentos e seletividades para 1-butanol e 1-hexanol obtidos nas reações utilizando os óxidos CuMgAl e La-CuMgAl.

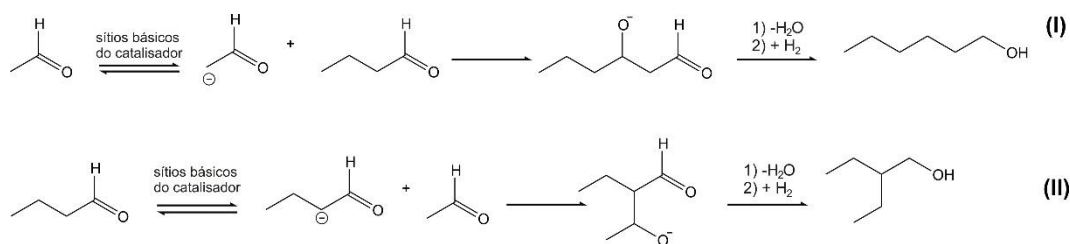


Fonte: elaborada pelo autor

Comparando os rendimentos de álcoois e suas distribuições de acordo com o catalisador, a adição de La^{3+} mostrou-se importante para a obtenção de álcoois de cadeia longa. Esta observação pode ser explicada pela maior basicidade encontrada para este óxido em comparação com o óxido CuMgAl (1,50 x 0,81 mmol de CO_2 por grama de óxido, respectivamente, como indicado na Tabela 2.3. A etapa da condensação aldólica durante a reação de Guerbet requer que os sítios básicos desprotonem o hidrogênio dos aldeídos. Logo, um óxido mais básico deve aumentar o rendimento da formação de álcoois de cadeia longa, assim como observado para o catalisador La-CuMgAl.

Tendo em conta a condensação aldólica entre o butiraldeído e o acetaldeído para a obtenção de álcoois com seis carbonos, existem dois produtos possíveis, dependendo do aldeído no qual o enolato é formado. Se o enolato derivado do acetaldeído for formado (via I, Figura 3.15) o álcool obtido será 1-hexanol; porém, caso o enolato seja derivado de butiraldeído (via II, Figura 3.15), o álcool formado será o 2-etil-hexanol.

Figura 3.15. Vias de reação propostas para formação de 1-hexanol e 2-etil-butanol.



Fonte: elaborada pelo autor.

Levando-se em consideração a relação de 1:9 1-hexanol/2-etil-butanol obtido com o La-CuMgAl como catalisador em reações na temperatura de 280 °C, é mais viável supor que o enolato proveniente do acetaldeído esteja sendo formado em maior proporção durante a reação, já que a primeira etapa da reação de Guerbet é a desidrogenação do etanol em acetaldeído.

Observou-se também 1-octanol na análise dos produtos, mas em quantidades consideravelmente menores em comparação com 1-butanol e 1-hexanol. A formação de 1-octanol não é uma via favorecida, pois depende de uma condensação aldólica de hexanaldeído e acetaldeído, o que pode explicar o baixo rendimento observado.

Os óxidos mostraram-se ativos na conversão de etanol em 1-butanol e álcoois de cadeia longa (1-hexanol, 2-etil-butanol e 1-octanol) em reações na temperatura de 280 °C e 5 h. A substituição de Mg^{2+} por Cu^{2+} e Al^{3+} por La^{3+} no precursor e consequentemente no óxido foi essencial para a reatividade observada em relação à conversão de etanol, uma vez que o material de referência MgAl apresentou uma conversão insignificante. A adição de La^{3+} aumentou a basicidade de La-CuMgAl em relação ao CuMgAl e MgAl e foi associada ao aumento da formação de álcoois com maior quantidade de carbono (1-hexanol, 2-butanol etílico e 1-octanol). Além disso, a relação entre álcoois de seis carbonos (1-hexanol e 2-etil-butanol) está associada à formação de enolatos no acetaldeído no passo de condensação aldólica da reação de Guerbet.

4.3. Catalisador óxido modificado com íons de diferentes valências

Dentre os íons utilizados neste trabalho, a prata é o único íon monovalente e também o íon com maior raio iônico, duas características que a tornam improvável de ser inserida na rede lamelar em substituição a outro elemento. Neste sentido, a prata deve provocar a desestabilização da estrutura do HDL e consequentemente nos óxidos após a calcinação.

As reações contendo íon prata foram as que obtiveram menores volumes de gás, menores valores de taxa de conversão e menor quantidade de produtos formados (Tabela 3.4).

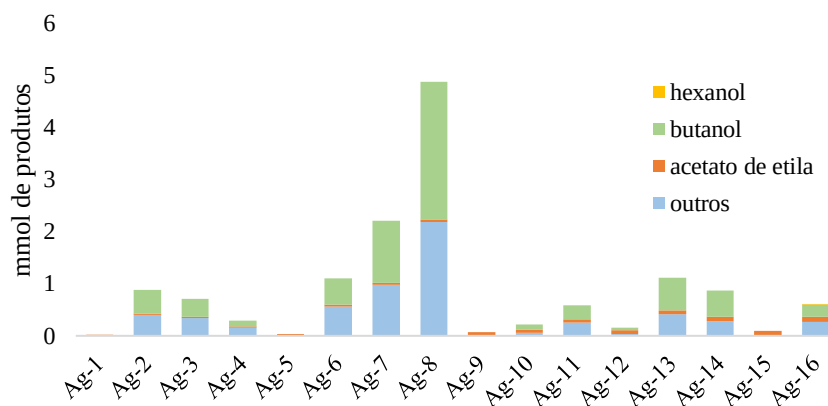
Tabela 3.4. Configuração das reações utilizando catalisador Ag-CuMgAl, gás liberado durante a reação e taxa de conversão de etanol em produtos.

Amostra	Carga do catalisador (mg)	Tempo de Reação (h)	Temperatura de Reação (°C)	Hidratação do Etanol	Gás liberado (mmol)	Taxa de conversão (%)
Ag-01	30	2	320	5%	0,4	1
Ag -02	30	2	320	anidro	2,2	6
Ag -03	100	5	280	anidro	3,6	8
Ag -04	100	5	280	5%	0,9	2
Ag -05	100	5	320	anidro	1,3	3
Ag -06	100	5	320	5%	4,0	10
Ag -07	30	5	280	anidro	3,1	10
Ag -08	30	5	320	anidro	5,4	20
Ag -09	100	2	280	5%	0,4	1
Ag -10	30	2	280	anidro	0,9	2
Ag -11	30	5	320	5%	2,2	5
Ag -12	30	5	280	5%	0,9	2
Ag -13	100	2	320	anidro	2,7	7
Ag -14	100	2	280	anidro	0,2	2
Ag -15	30	2	280	5%	0,2	1
Ag -16	100	2	320	5%	1,3	4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mudanças significativas foram observadas durante a caracterização deste óxido, porém o efeito principal observado durante a reação é o de desativação do óxido e redução da atividade mesmo na presença de íons Cu^{2+} . Pequenas quantidades de produtos da reação foram obtidos nas reações utilizando o óxido Ag-CuMgAl, com destaque para a reação Ag-8 (Figura 3.16).

Figura 3.16, Relação de produtos formados para cada configuração de reação determinada por planejamento fatorial completo utilizando o catalisador Ag-CuMgAl.

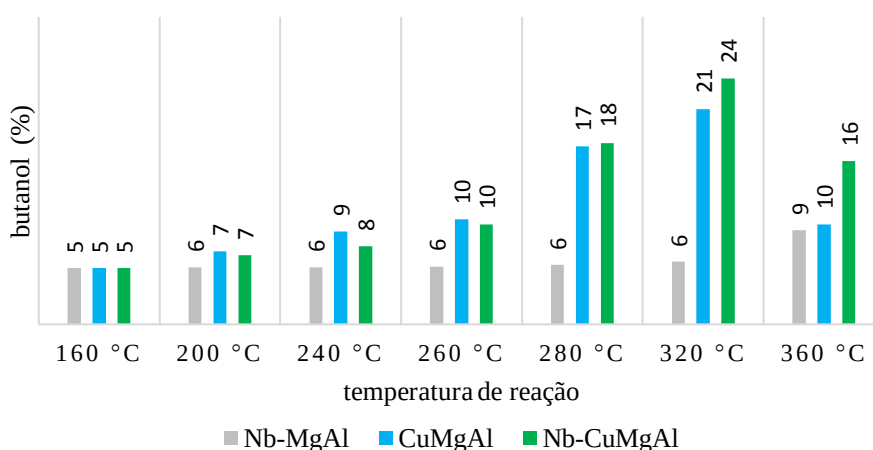


Fonte: Elaborada pelo autor.

Por outro lado, a adição de íons Nb^{5+} , um íon pentavalente, poderia provocar os mesmos efeitos do íon Ag^+ , como defeitos na estrutura e mudanças nas propriedades catalíticas do óxido. Com o material modificado com Nb, foi verificado pequeno aumento na área superficial do material e aumento na quantidade de sítios ácidos em relação ao MgAl. Entretanto, o óxido Nb-CuMgAl apresentou também elevada quantidade de sítios básicos em relação aos ácidos e uma das maiores taxas de conversão de etanol em produtos.

O efeito da variação da temperatura de reação no sistema de reação de Guerbet foi avaliado utilizando temperaturas de reação de 160 a 360 °C com os óxidos contendo nióbio e cobre (CuMgAl, Nb-CuMgAl e NbMgAl) e são apresentados na Figura 3.17. Aumento no rendimento de butanol para CuMgAl e Nb-CuMgAl é observado à medida que a temperatura da reação aumenta, com os melhores rendimentos sendo obtidos nas temperaturas de 280 °C e 320 °C e diminuição nas temperaturas mais altas, possivelmente devido à decomposição do butanol ou por favorecer a formação de produtos das reações secundárias. Por outro lado, o óxido sem a presença de cobre (Nb-MgAl) apresenta aumento no rendimento de butanol somente na temperatura de 360 °C.

Figura 3.17. Rendimento de butanol em 5 horas e em diferentes temperaturas de reação utilizando os óxidos CuMgAl, Nb-MgAl e Nb-CuMgAl como catalisadores.

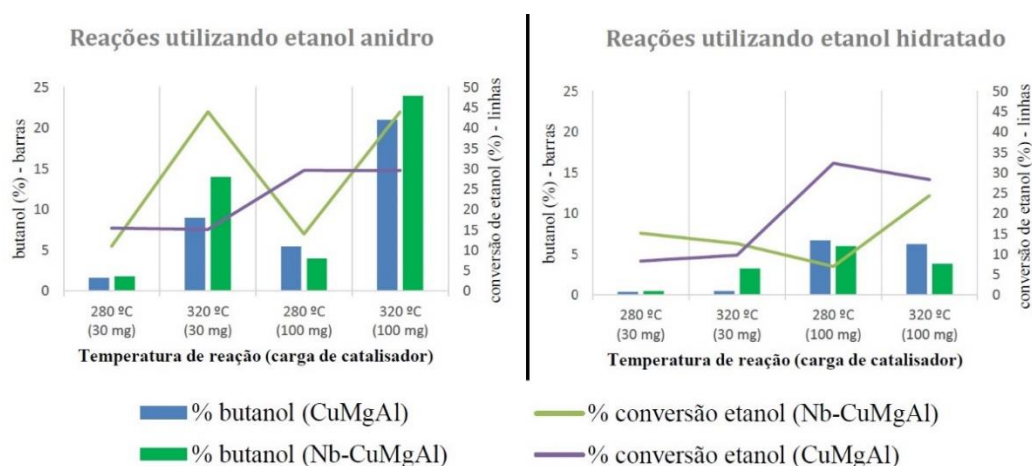


Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de obter a melhor condição de reação para a produção de butanol, reações utilizando óxidos CuMgAl e CuNb-MgAl foram realizadas usando 3 variáveis: (i) carga de catalisador (100 mg ou 30 mg); ii) hidratação do etanol (etanol anidro ou etanol / água 20:1) e

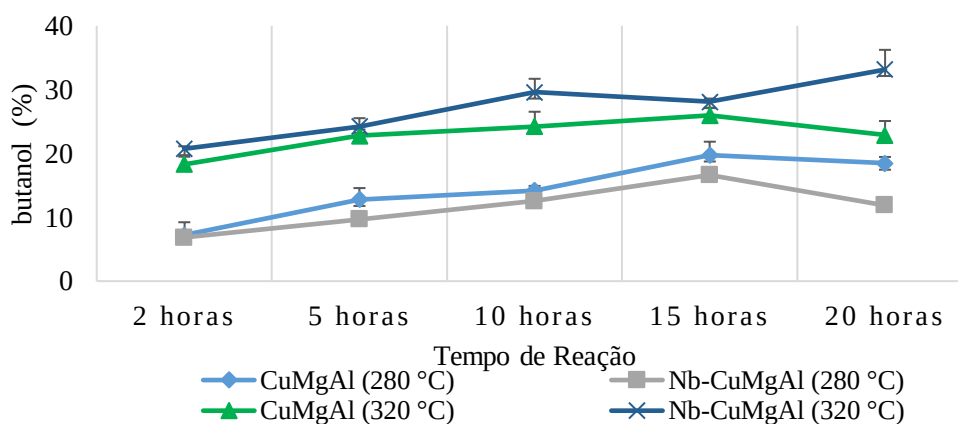
iii) temperatura da reação (280 ou 320 °C). Os resultados do planejamento são mostrados na Figura 3.18. A modificação com nióbio apresenta um melhor rendimento para butanol em temperaturas mais altas (320 °C) para ambas as cargas de catalisador (30 ou 100 mg). A utilização de etanol hidratado quando comparado ao etanol anidro diminui a conversão de etanol e também a formação de butanol. Por outro lado, o óxido CuMgAl apresenta resultados ligeiramente melhores quando na presença de água no início da reação.

Figura 3.18. Rendimento de butanol e conversão de etanol sobre diferentes cargas catalíticas (30 e 100 mg), temperaturas (280 e 320°C) e reagente inicial (etanol anidro e etanol / H₂O 20: 1) utilizando óxidos CuMgAl e Nb-CuMgAl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.19. Rendimento de butanol sobre catalisadores de Cu-MgAl e Nb-CuMgAl em diferentes tempos de reação a 280 e 320 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A influência do tempo de reação no sistema foi avaliada em relação ao rendimento de butanol. As reações com os óxidos CuMgAl e Nb-CuMgAl nas melhores condições estudadas até o momento (320 °C, 280 °C e 100mg) foram realizadas variando-se o tempo de reação de 2 até 20 horas (Figura 3.19). Observa-se para todas as condições estudadas que, promovendo-se a reação à temperatura de 320 °C e utilizando o óxido de Nb-CuMgAl, os melhores rendimentos de butanol são obtidos; este óxido também se destaca uma possível estabilização no rendimento de butanol obtido após 10 horas de reação.

Os resultados obtidos apresentam uma melhoria no uso desses óxidos na reação de conversão de etanol em butanol. Na Tabela 3.5, os resultados são comparados com estudos recentes que demonstraram o rendimento do butanol. Pode-se observar que a inclusão de nióbio (linha 1) apresenta um rendimento superior ao rendimento médio obtido empregando-se outros óxidos. Em uma análise geral, na maioria dos trabalhos, a média do rendimento de butanol e conversão de etanol está na faixa de 20-25% e 40-60%, respectivamente.

Tabela 3.5. Comparação dos dados obtidos com os disponíveis na literatura científica usando óxidos heterogêneos para conversão de etanol em butanol.

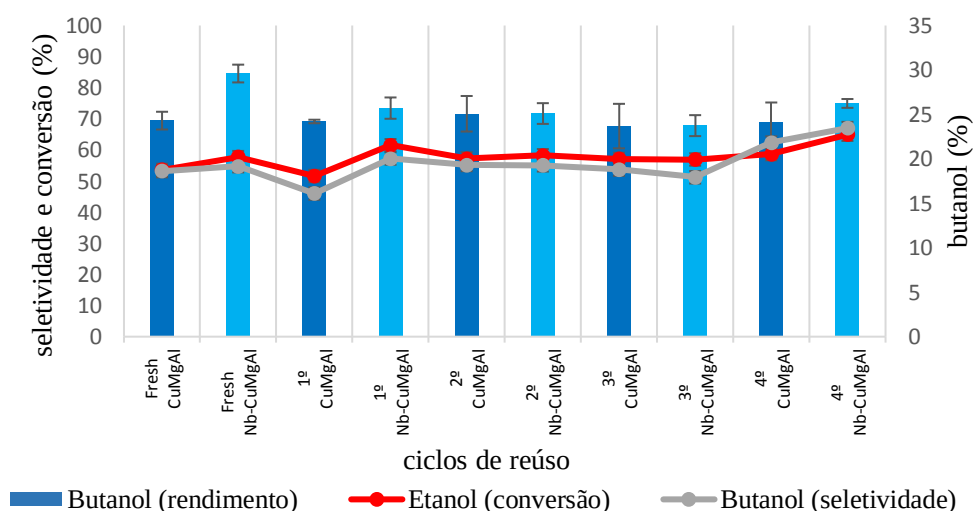
	Catalisador	Área (m ² g ⁻¹)	Temp. reação (°C)	Tempo reação	EtOH Conv. ^a (%)	Butanol Rendimento (%)	Ref.
1	CuMgAl	172	320	10 h	53,6	24,3	*
2	Nb-CuMgAl	184	320	10 h	57,7	29,6	*
3	Cu10Ni10- PMO	256	310	6 h	47,9	21,1	(SUN et al., 2017)
4	8%Ni/c-Al2O3	128	250	^b 6,4 h ⁻¹	35	21,6	(GHAZIASKAR; CHUNBAO, 2013)
5	20%MgO/AC	578	400	^c 330 h ⁻¹	68	12,5%	(CIMINO et al., 2019)
6 7	CaC ₂	-	275	6h	62,4	24,5	(WANG et al., 2019)
8	Cu ₁₀ MMO	171	350	5h	79,6	25,4	(RECHI SIQUEIRA et al., 2019)

^aconversão de etanol; ^bweight hourly space velocity (WHSV); ^ccorresponding to a gas hourly space velocity (GHSM); *dados deste trabalho.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O reuso dos catalisadores heterogêneos é altamente apreciado do ponto de vista renovável em comparação com os catalisadores homogêneos, pois são fáceis de recuperar e têm a possibilidade de reutilização em vários ciclos; a capacidade de reutilização do catalisador heterogêneo é essencial para a sua aplicação em larga escala. Neste trabalho, pelo menos 7 reações foram realizadas por ciclo e após cada reação os produtos foram recuperados e analisados, enquanto o catalisador foi suspenso em água com agitação por duas horas para remover os compostos remanescentes. Em seguida, o material sólido obtido foi calcinado durante 5 horas a 450 °C e utilizado para um novo ciclo de reação, este processo foi repetido 4 vezes e os resultados são apresentados na Figura 3.20.

Figura 3.20. Conversão de etanol e rendimento e seletividade de 1-butanol em reações utilizando os óxidos CuMgAl e Nb-CuMgAL frescos e após ciclos de reuso.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em todas as reações, utilizando material fresco, o catalisador contendo Nb apresentou melhores rendimentos que o óxido CuMgAl. Entretanto, durante a reciclagem, as diferenças nos resultados obtidos entre os materiais Nb-CuMgAl e Cu-MgAl foram reduzidas. Em geral, observa-se uma perda muito pequena no rendimento da reação após vários ciclos para ambos os óxidos, indicando que o material é estável e que o método de reutilização foi adequadamente aplicado.

A inclusão de uma pequena porcentagem (~2%) de nióbio no material melhora o rendimento do butanol em até 15% durante a reação em temperaturas de reação acima de 300

°C. Os dados mostraram que a reação ocorre mais efetivamente usando etanol anidro e foi possível obter até 55% de seletividade de butanol em conversão de etanol a 58%. Após 4 ciclos de reutilização, o material demonstrou estabilidade e bons rendimentos de butanol foram obtidos. As melhorias observadas pela inclusão do nióbio podem estar diretamente relacionadas ao aumento do número de sítios catalíticos básicos, os principais responsáveis pela desidrogenação do etanol em acetaldeído na reação aldólica (TESQUET et al., 2016).

Capítulo 4

Desconstrução da biomassa em etanol supercrítico

Neste capítulo, foi investigado o comportamento do óxido CuMgAl na despolimerização da biomassa em etanol supercrítico. Os principais produtos esperados são fenólicos derivados da lignina e furânicos derivados da celulose ou hemicelulose. Por outro lado, a presença de etanol na reação pode paralelamente sofrer desidrogenação e fornecer hidrogênio para a hidrogenação da biomassa.

1. Biomassa

A biomassa lignocelulósica é a matéria prima mais abundante disponível para produção de combustíveis e é composta por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina (MOSIER et al., 2005; PAULY; KEEGSTRA, 2008). Esses compostos estão ligados entre si e dão sustentabilidade e resistência às plantas (ZHANG, 2008; LI et al., 2010). A biomassa geralmente é um resíduo de baixo valor, produzido como subproduto de vários setores industriais. No Brasil, uma grande disponibilidade de biomassa pode ser encontrada na indústria sucroalcooleira, na qual, após a extração do caldo de cana para produção de etanol e açúcar, o material resultante (bagaço) torna-se um dos principais subprodutos. O bagaço de cana de açúcar tem sido queimado e utilizado para produção de energia elétrica (PANDEY et al., 2000), porém diversos compostos com maior valor comercial poderiam ser obtidos a partir deste material. A utilização desta biomassa não envolve a competição direta com a produção de alimentos. Além disso, os produtos obtidos a partir da biomassa, na sua maioria, podem vir a substituir os produzidos por processos petroquímicos.

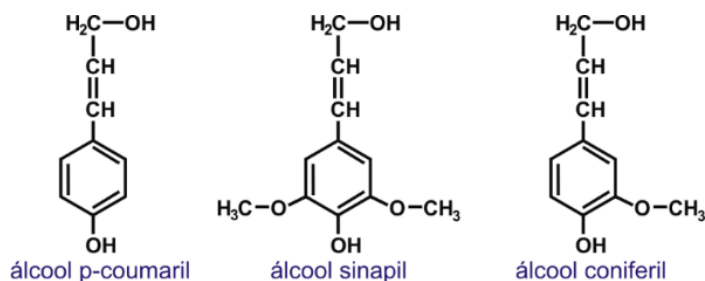
Dentre os componentes do material lignocelulósico, a celulose é o mais abundante, sendo um polissacarídeo linear formado por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ com aproximadamente 8.000 a 12.000 unidades de glicose. É o componente mais fácil de ser extraído, purificado e utilizado, mas, apesar das diversas

aplicações, atualmente as mais desenvolvidas são: produção de papel e derivados, fibras para indústria têxtil, emulsificantes, cargas inativas em fármacos ou para fins científicos.

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, tendo uma composição heterogênea de várias unidades de diferentes açúcares (ARO et al., 2005), podendo ser formada por pentoses (xilose, ramnose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) ou ácidos urônicos (4-O-ácido metilglucurônico e ácido galacturônico) (EBRINGEROVÁ; HEINZE, 2000; RAMOS, 2003). A maior parte da hemicelulose é formada por xilana e a sua aplicação tem sido no desenvolvimento de microrganismos para produção de etanol a partir da fermentação da xilose.

O terceiro componente é a lignina, um polímero complexo e insolúvel, ramificado por unidades de fenilpropanóides unidos por ligações carbono-carbono ou éter, que formam uma rede de ligações cruzadas no interior da parede celular. A principal função da lignina nas plantas é proteção contra microrganismos e resistência mecânica (ARO et al., 2005).

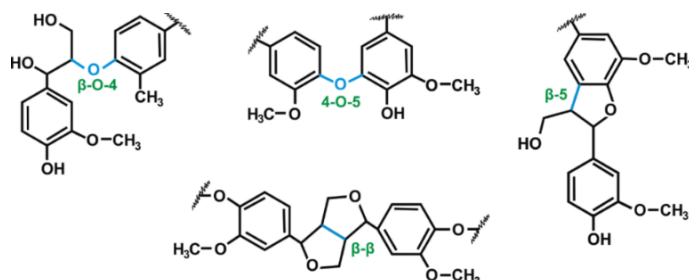
Figura 4.1. Fenilpropanóides precursores da estrutura da lignina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A lignina tem uma estrutura amorfa e tridimensional formada por três principais fenilpropanóides: álcool p-coumaril, álcool sinapil e álcool coniferil (Figura 4.1). Esses monômeros são ligados por ligações C-O, C-C (incluindo β -O-4, β -5, β - β , 4-O-5, 5-5 ou β -1) formando uma complexa estrutura, na qual a ligação mais comum é a ligação β -O-4, representando mais de 50% das ligações (XU et al., 2014; BEHLING et al., 2016). As principais ligações encontradas na estrutura da lignina são mostradas na Figura 4.2.

Figura 4.2. Típicas ligações encontradas na estrutura da lignina.



Fonte: Adaptado de XU et al., 2014; BEHLING et al., (2016).

A estrutura da lignina é de difícil modificação e podem ser necessárias condições extremas de temperatura e pressão para que ocorra a despolimerização. A grande variedade de ligações e grupos funcionais presentes na lignina podem dar origem a uma grande quantidade de produtos (KIM et al., 2015; HUANG et al., 2017; SUN et al., 2018) que podem ser utilizados em diferentes aplicações, sendo que o maior interesse é por ser uma alternativa renovável para a substituição de compostos provenientes de processos petroquímicos. Os processos para a utilização de fenólicos e síntese de materiais (poli carbonatos, kevlar, poliestireno, polianilina, entre outros) já estão bem desenvolvidos, porém o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam a substituição desses fenólicos oriundos de fontes fósseis por fenólicos provenientes de fontes renováveis representará um grande avanço científico e tecnológico no setor (ISIKGOR; BECER, 2015).

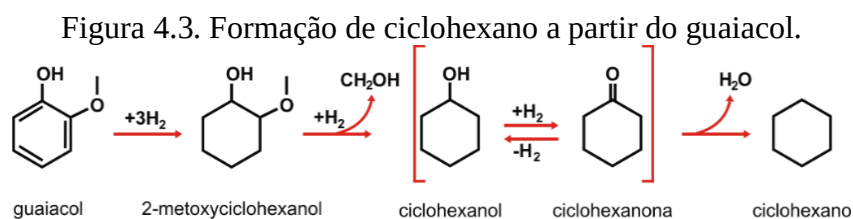
Por ser um material complexo, as informações sobre a estrutura da lignina ainda não são completamente detalhadas e têm sido alvo de estudo de pesquisas (CRESTINI et al., 2010; WANG et al., 2013; BEHLING et al., 2016). Somado a isto, diversos fatores durante o crescimento da planta podem influenciar na estrutura e composição do material, o que dificulta ainda mais a determinação da complexa estrutura (CRESTINI et al., 2010). O fato de não conhecer exatamente a estrutura dificulta o estudo e a catálise na direção de um produto alvo.

A solução tem sido desenvolver pesquisas utilizando moléculas modelo para lignina (LANCEFIELD; WESTWOOD, 2015; BEHLING et al., 2016), buscando a quebra de uma ligação específica da molécula (WANG et al., 2017). Porém, existe a dificuldade na escolha de uma molécula que melhor represente o material, e o comportamento de uma molécula modelo durante uma reação pode ser diferente de quando estiver no centro de um composto mais complexo e com maior diversidade de grupos funcionais (como a lignina). Portanto, apesar de

fornecer valiosas informações a nível de pesquisa, o uso de moléculas modelo não têm apresentado grandes avanços para aplicações industriais (BEHLING et al., 2016).

Neste contexto, optou-se pela utilização do material lignocelulósico *in-natura* para um estudo dos compostos de partida que poderiam ser obtidos a partir da catálise heterogênea de biomassa com etanol. A variação da temperatura de reação, carga de catalisador, tempo de reação e outros parâmetros determinados por planejamento experimental podem modificar a ligação e o grupo funcional que será afetado pela catálise, alterando o perfil dos produtos obtidos. Porém, em meio catalítico na presença de hidrogênio, gerado pela desidrogenação do etanol na superfície do óxido, a mais provável reação é a de hidrogenação dos compostos fenólicos, levando à formação principalmente de ciclohexano (Figura 4.3.).

Um estudo sobre a hidredesoxigenação de fenol (ŞENOL et al., 2007) demonstrou que o ciclohexano é o principal produto formado após a hidrogenação e a hidrogenólise do fenol. Da mesma maneira, quando utilizada a molécula modelo de guaiacol em reação catalisada por óxidos metálicos, o produto obtido também foi o ciclohexano (KIM et al., 2015).



Fonte: Modificado de LEE et al., (2012)

Outros dois produtos obtidos em maiores quantidades nessas reações são: 4-etilfenol e 4-etilguaiacol, ambos são utilizados como intermediários químicos na preparação de resinas, polímeros e pesticidas (YE et al., 2012). Esses compostos têm sido obtidos principalmente através de processos petroquímicos, porém existem alguns estudos para a obtenção pela direta pirólise da biomassa em temperaturas de aproximadamente 500 °C (ZHANG et al., 2015), ou ainda utilizando temperaturas mais amenas em reações catalisadas com óxidos (YE et al., 2012).

Ciclopentanonas também podem ser obtidas a partir dos aromáticos provenientes da lignina após sucessivas hidrogenações seguidas de abertura do anel e descarboxilação com liberação de monóxido de carbono (GAO et al., 2014, 2015), porém a formação desses produtos é mais provável a partir dos carboidratos que representam até 75% da biomassa. É bem conhecido que, em elevadas temperaturas e meio ácido, a xilose desidrata em furfural

(MOREAU et al., 1998; DIAS et al., 2005), enquanto a glicose é convertida em hidroximetilfurfural (HMF) (ZHANG; ZHAO, 2011; PENG et al., 2012). Furfural e HMF são importantes precursores na química industrial (BINDER et al., 2010), podendo ser transformados em diversos produtos como etoximetilfurfural, ácido 2,5-furandicarboxílico, álcool furfurílico, dimetilfurano e 2,5-diformilfurano, que são utilizados como base para fármacos, polímeros, resinas, solventes, fungicidas e biocombustíveis (YU; TSANG, 2017). Outro importante composto não furânico que pode ser obtido é o ácido levulínico (PUTTEN, VAN et al., 2013), que tem um potencial elevado para a produção de polímeros e borrachas sintéticas. Atualmente, a produção de ácido levulínico já pode ser encontrada em escala industrial, como na *GFbiochemicals* (Caserta, Itália). O maior interesse nos monômeros obtidos pela despolimerização da lignina como guaiacol, 4-etilfenol, 4-propilguaiacol, entre outros aromáticos (KIM et al., 2015) e por poderem ser desfuncionalizados ou funcionalizados para a síntese de diversas outras classes de compostos. A funcionalização dessas moléculas possibilita a ampliação do campo de aplicação e justificam o crescente interesse de pesquisas e indústrias em sua obtenção.

2. Material e Métodos

Para os estudos das reações com biomassa, foram utilizados 3 mL de etanol em reatores de 10 mL construídos em aço inoxidável da Swagelok®. Demais variáveis foram definidas por planejamento fatorial em dois níveis conforme descrito na Tabela 4.1. O volume de gás produzido foi medido pelo princípio de Arquimedes, enquanto a taxa de conversão de etanol em produtos e o perfil dos produtos formados foram analisados respectivamente por GC-FID e GC-MS. A adição da biomassa de cana de açúcar (bagaço) foi de 50 mg em cada reação.

Tabela 4.1. Variáveis e seus respectivos níveis estudados

Variável	Nível 1 (+)	Nível 2 (-)
Carga de catalisador (mg)	100	30
Tempo de reação (h)	5	2
Temperatura de reação (°C)	320	280
Hidratação do etanol	5% hidratado (H)	Anidro (A)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Paras as reações de Guerbet na presença de biomassa, foi utilizado planejamento fatorial completo do tipo 2^K (2 níveis, onde K é o número de variáveis). Foram empregadas 4 variáveis, totalizando 16 reações. A relação das variáveis e seus respectivos níveis está descrita na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros utilizados em cada reação na presença de biomassa de cana de açúcar.

Amostra	Carga do catalisador (mg)	Tempo de Reação (h)	Temperatura de Reação (°C)	Hidratação do Etanol
R-1	30	2	320	5%
R-2	30	2	320	anidro
R-3	100	5	280	anidro
R-4	100	5	280	5%
R-5	100	5	320	anidro
R-6	100	5	320	5%
R-7	30	5	280	anidro
R-8	30	5	320	anidro
R-9	100	2	280	5%
R-10	30	2	280	anidro
R-11	30	5	320	5%
R-12	30	5	280	5%
R-13	100	2	320	anidro
R-14	100	2	280	anidro
R-15	30	2	280	5%
R-16	100	2	320	5%

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1. Cromatografia em fase gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)

Foi utilizado um sistema Perkin-Elmer composto de GC Clarus 680 e MSD 600T com ionização por impacto eletrônico 70 eV. Coluna MS-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm). Gás de arraste He ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$), volume de injeção de 1 μL , e temperatura do injetor 300 °C. Programação térmica: 50 °C (6 min), aquecimento a 10 °C min^{-1} até 300 °C (3 min) e faixa de massas: 40-600 m/z. As amostras foram diluídas em metanol antes da injeção. A qualificação dos produtos foi realizada a partir da biblioteca NIST, enquanto a quantificação relativa foi realizada utilizando a área relativa do cromatograma com a curva padrão de butanol e acetato de etila.

2.2. Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID)

Foi utilizado um sistema Perkin-Elmer composto de GC Clarus 480 e detector por ionização em chama (FID). Coluna Elite-5 Perkin-Elmer. Gás de arraste N_2 (10 psi), volume de injeção de 1 μL , *split* de 1:150, temperatura do injetor e detector 250 °C. Programação térmica:

50 °C (2 minutos), aquecimento a 20 °C min⁻¹ até 200 °C (5 min). Foi utilizado etanol anidro ou 5% hidratado como padrão e a intensidade dos respectivos picos foi definida como 100% de etanol.

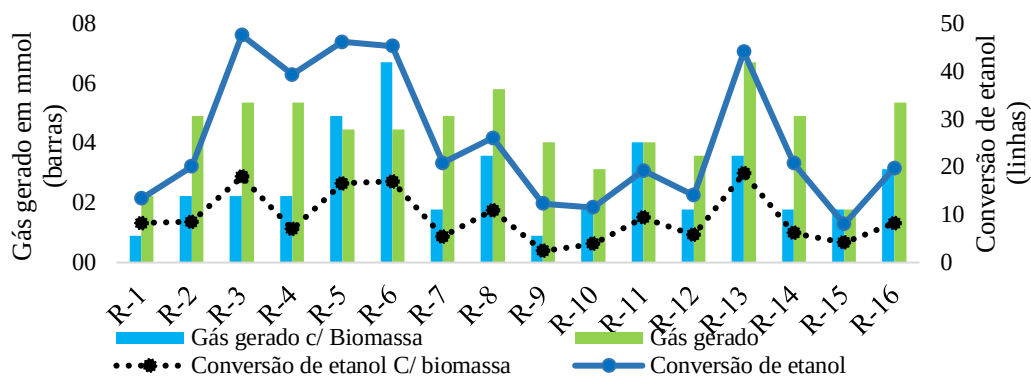
2.3. Caracterização da composição da fibra

O teor de celulose, hemicelulose e lignina da fibra utilizada para as reações foi caracterizada de acordo com Sluiter et. al. (2012). Uma alíquota de 300 mg da fibra foi adicionada em um Erlenmeyer de 200 mL, foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72% e colocados em repouso por 5 minutos, em seguida foram adicionados 85 mL de água, após o que as amostras foram autoclavadas (121 °C) por 1 hora para a hidrólise ácida. O sobrenadante foi filtrado em filtros previamente pesados e realizada a leitura espectrofotométrica em 240 nm para quantificar o teor de lignina solúvel, logo em seguida foi determinado o teor de glicose, xilose, HMF e furfural por HPLC-Dionex. O material sólido retido no filtro foi lavado com 150 mL de água quente para a retirada de todo ácido remanescente no conjunto amostra/filtro. O conjunto foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas e pesados para obtenção do teor lignina insolúvel. O material restante foi submetido à mufla à 550 °C para obtenção da cinza ácida de cada amostra. O experimento foi realizado em triplicata.

3. Resultados e discussão

A fibra de biomassa de cana de açúcar utilizada nas reações foi quantificada e apresentou o seguinte teor dos componentes avaliados: celulose: 42%; hemicelulose: 22%; lignina: 28% e cinzas: 3%. Os produtos gerados pela desestruturação da biomassa de cana de açúcar em etanol supercrítico na presença de óxido CuMgAl foram comparados com os resultados sem a presença da biomassa. Na Figura 4.4, é apresentada a quantidade de gás liberado em cada reação contendo ou não biomassa, e a taxa de conversão de etanol em produtos. Observa-se que, na ausência de biomassa, maiores volumes de gases são liberados na maioria dos casos; o mesmo pode ser observado para a taxa de conversão de etanol em produtos. A diminuição na quantidade de gás gerado pode estar diretamente ligada com a hidrogenação dos compostos fenólicos presentes na estrutura da biomassa.

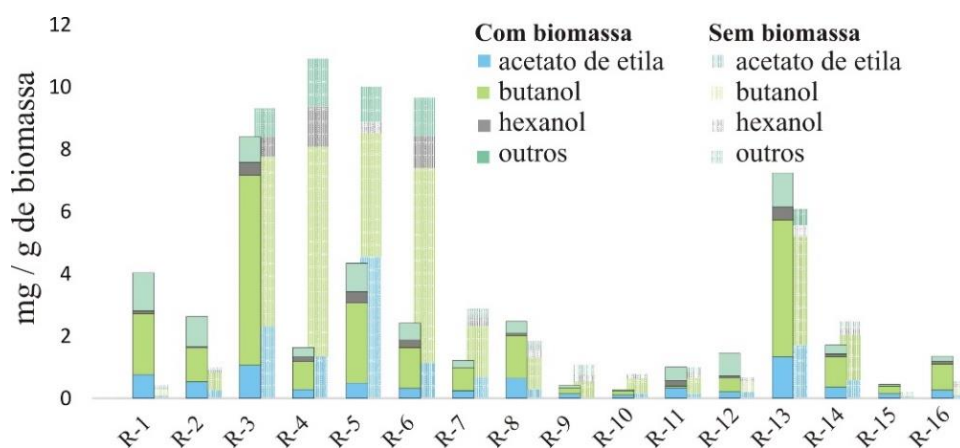
Figura 4.4. Conversão de etanol em produtos e gás liberado para as reações com CuMgAl na presença ou não de biomassa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os principais produtos obtidos a partir da reação de Guerbet na presença de biomassa são apresentados na Figura 4.5 e comparados com os obtidos na ausência da biomassa. Os produtos formados são muito parecidos (butanol, acetato de etila, hexanol), porém com destaque para a diminuição da quantidade de acetato de etila formado e o aumento na seletividade para o butanol em algumas reações (R-3 e R-13). Na ausência da biomassa, a quantidade de produtos formados é maior, principalmente para as reações R3, R4, R5 e R6, nas quais foram utilizadas maiores cargas de catalisador e mais longos tempos de reação. No entanto, cabe destacar que, em algumas reações (R1 e R2, R8 e R16), a presença de biomassa aumenta a conversão de etanol, provavelmente devido a uma melhor dispersão do óxido no meio.

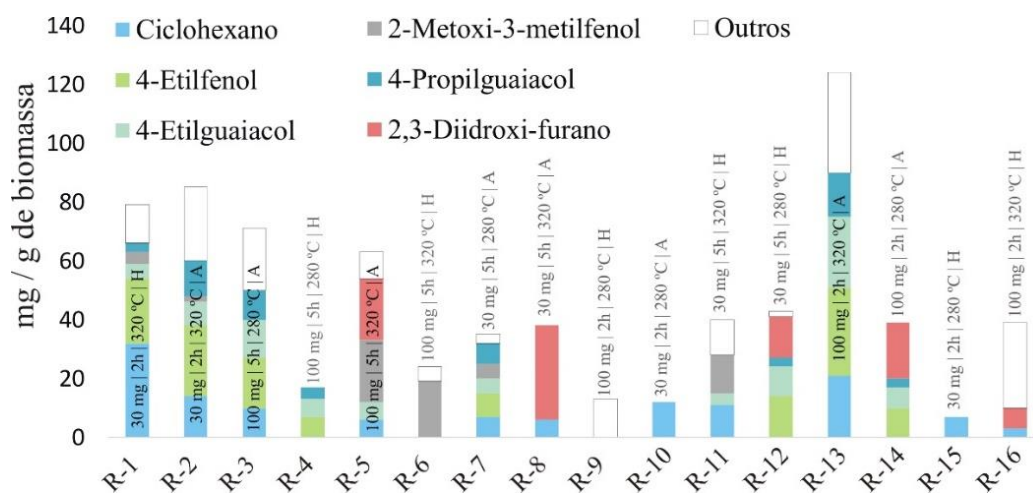
Figura 4.5. Comparação dos produtos formados pela reação de Guerbet catalisada pelo óxido CuMgAl na presença e na ausência de biomassa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os principais produtos da despolimerização da biomassa são listados na Figura 4.6. Observa-se que os quatro primeiros produtos da lista são formados na maioria das reações; entretanto, a mudança de temperatura, carga de catalisador ou hidratação do etanol altera todo o perfil de despolimerização da biomassa. Ciclohexano tem sido o principal produto para a maioria das reações, o que indica que a desestruturação do material ocorreu; porém, no meio com excesso de hidrogênio, ocorreram hidrogenações sucessivas da biomassa, levando à formação de ciclohexano.

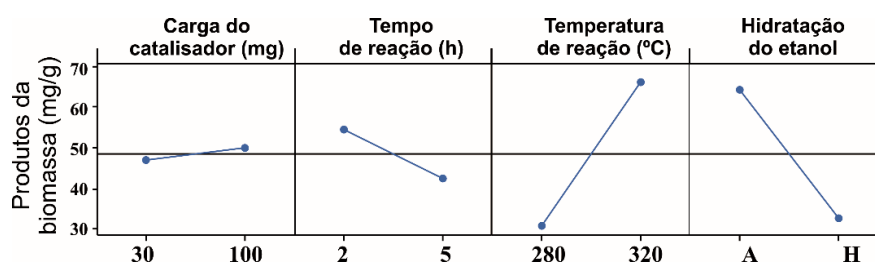
Figura 4.6. Produtos obtidos após a reação de despolimerização da biomassa em etanol supercrítico na presença do óxido CuMgAl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4-etilguaiaicol e 4-etilfenol também são formados principalmente nas reações R1, R2, R3, R12, R13, R14. Nessas mesmas reações, grande quantidade de ciclohexano é formado. O gráfico de efeitos principais dos produtos após a reação supercrítica na presença de óxido e etanol é mostrado na Figura 4.7. A quantidade de catalisador interfere levemente na quantidade de produtos formados. Por outro lado, o maior tempo de reação diminui a quantidade desses produtos. Tal diminuição pode estar relacionada com a degradação dos compostos em produtos de menor peso molecular não listados. Em contrapartida, a maior temperatura de reação utilizada (320 °C) implica em até 3 vezes a quantidade de produtos em relação às reações com menor temperatura (280 °C). O mesmo ocorreu quando utilizado etanol anidro em relação ao hidratado.

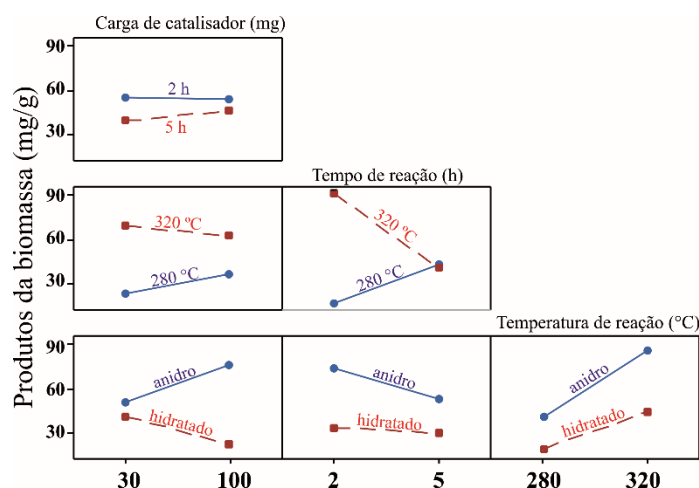
Figura 4.7. Gráfico de efeitos principais dos produtos formados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico das interações entre as variáveis testadas é apresentado na Figura 4.8. A maior carga de catalisador só é favorável quando aplicada em menor temperatura e com etanol anidro. O mesmo resultado foi observado por KIM et al., (2015), de que um aumento na carga do catalisador diminui a quantidade de produtos, e os autores relacionaram com a maior produção de hidrogênio e hidrogenação dos produtos aromáticos. Maior tempo de reação e maior temperatura diminuem a quantidade de produtos, enquanto menor temperatura aumenta a quantidade de produtos quando o tempo da reação é maior. Demonstra-se assim que um equilíbrio entre temperatura e tempo de reação modifica os produtos finais que serão obtidos.

Figura 4.8. Interações entre as variáveis (carga de catalisador, temperatura de reação, tempo de reação e hidratação do etanol).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Esses resultados demonstram que, em temperaturas elevadas, a despolimerização é rápida e um maior tempo de reação pode levar à degradação dos produtos, enquanto em menor

temperatura ocorre o aumento de compostos com o aumento do tempo de reação. A hidratação ou não do etanol inicial apresenta maiores quantidades de produtos na temperatura de 320 °C, sendo que o etanol anidro é melhor com a maior carga de catalisador e maior tempo de reação.

As reações com a presença de biomassa demonstraram-se complexas e pequenas variações na temperatura/tempo de reação altera o comportamento de formação de produtos, principalmente a partir da biomassa. Além disso, a carga de catalisador influencia fracamente, sendo mais eficaz com etanol anidro, no qual provavelmente se refere à formação de produtos a partir do etanol e não da biomassa. Quantidades significativas de ciclohexano, 4-etilguaiaicol e 4-etilfenol puderam ser obtidas; entretanto, deve-se considerar a dificuldade em separação desses produtos para aplicações futuras.

Capítulo 5

Óxidos modificados para a síntese de butanol

Neste capítulo, é apresentado o comportamento de óxidos mistos obtidos a partir da calcinação de hidrotalcitas modificadas com cobre, paládio e índio na reação de conversão de etanol buscando a síntese de butanol. O foco deste capítulo é no aumento da seletividade e na diminuição do consumo energético da reação. Todos os catalisadores foram caracterizados por área superficial específica (BET), basicidade e acidez. Os produtos da reação foram caracterizados por GC-FID.

1. Introdução

O interesse na produção de butanol a partir de fontes renováveis tem crescido devido às suas diversas aplicações na indústria de solvente, produção de ésteres, éteres, acetatos e resinas (CARVALHO et al., 2012; RIITTONEN et al., 2014; TRINDADE; SANTOS, 2017), e também por ter interessantes propriedades para ser usado como combustível, tais como baixa volatilidade, imiscibilidade com água, baixa corrosividade, alta octanagem, elevado conteúdo energético e similaridade com a gasolina. Essas características fazem o butanol ser considerado uma das alternativas mais promissoras como substituto da gasolina obtida por processos petroquímicos.

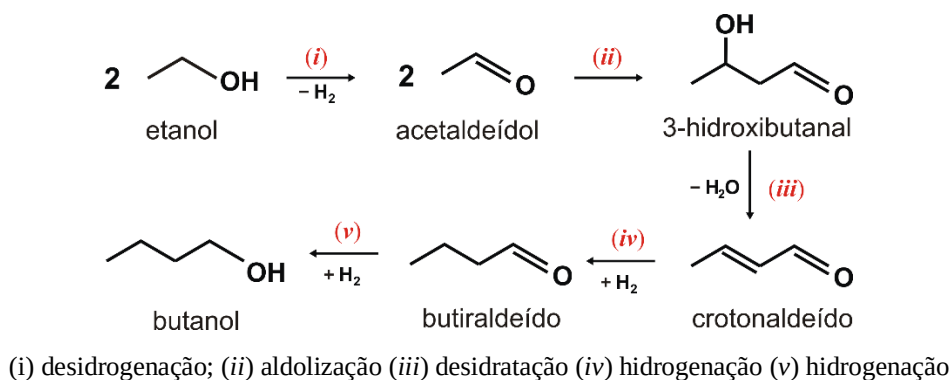
O butanol pode ser usado diretamente como carburante, sem muitas modificações na engenharia dos motores já estabelecidos, pode ser misturado com a gasolina em maiores quantidades que o etanol e apresenta melhores propriedades como carburante que o etanol. Butanol é também uma opção viável para substituir o biodiesel na mistura com diesel, uma vez que possui maior conteúdo de oxigênio que o biodiesel (TRINDADE; SANTOS, 2017). A produção de butanol a partir do etanol apresenta diversas vantagens, especialmente no contexto brasileiro no qual pode tirar proveito da estrutura de produção de etanol, estocagem, distribuição e mercado já consolidado. A produção de butanol dentro da biorrefinaria de cana de açúcar pode ainda aumentar seus lucros, por ser um produto mais adequado que o etanol

para mercado externo e países com climas mais frios que o Brasil, além de ser uma matéria-prima renovável para a indústria química (DIAS et al., 2014).

A maior parte do butanol obtido atualmente é a partir de processo petroquímico. Entretanto, rotas limpas para a fabricação de butanol estão sendo testadas e estudadas. Duas rotas de produção de butanol merecem destaque: a fermentação de carboidratos no processo conhecido como fermentação ABE, ou a partir da condensação do etanol via reação de Guerbet. No primeiro citado, o butanol é sintetizado a partir da fermentação de carboidratos pela bactéria *Clostridium acetobutylicum*, e após dois estágios de fermentação é formada uma mistura de acetona (A), butanol (B) e etanol (E), além de dióxido de carbono e hidrogênio (TRINDADE; SANTOS, 2017). Entretanto, essa rota apresenta algumas dificuldades devido ao baixo rendimento da síntese de butanol, necessidade de elevadas quantidades de matéria prima e baixa seletividade ao butanol, além da toxicidade do butanol ao microrganismo, mesmo em baixas concentrações (GREEN, 2011; PEREIRA et al., 2014).

Por outro lado, a conversão catalítica do etanol em butanol pela reação de Guerbet é alcançada na presença de um catalisador heterogêneo em condições apropriadas de temperatura e pressão e será estudada neste capítulo. O mecanismo de formação de butanol a partir do etanol mais aceito é baseado em pelo menos 5 etapas: (i) desidrogenação do etanol e consequente formação de acetaldeído, (ii) condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído formada na etapa (i) e duas hidrogenações consecutivas (iv e v) do produto desidratado (iii) formado na reação aldólica (Figura 5.1).

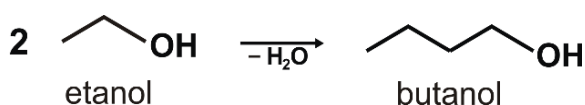
Figura 5.1. Sequência de reações para a formação de butanol a partir do etanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo mecanismo de síntese de butanol a partir do etanol (Figura 5.2) consiste em uma reação de acoplamento direto na superfície do óxido, resultando na desidratação a partir da liberação de uma hidroxila de uma das moléculas de etanol devido à ligação de um hidrogênio do carbono do segundo etanol (KOZLOWSKI, JOSEPH T.; DAVIS, 2013). Entretanto, esse mecanismo é menos aceito.

Figura 5.2. Reação de acoplamento direto do etanol na superfície do óxido levando à formação de butanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um dos maiores desafios da reação de Guerbet é a elevada temperatura usualmente requerida para converter o etanol em butanol. A reação aldólica pode ocorrer em temperaturas menores que as reações de hidrogenação e desidrogenação. Entretanto, a reação de Guerbet requer pelo menos 300 °C para ocorrer quando utilizados apenas óxidos contendo MgAl. Diversos catalisadores já foram propostos na literatura para esta síntese (CARVALHO et al., 2012; CIMINO et al., 2017). Porém, elevadas temperaturas ainda são necessárias para alcançar o produto desejado (GHAZIASKAR; CHUNBAO, 2013; RAMASAMY; GRAY; JOB; SANTOSA; et al., 2016; SUN et al., 2017). Nessas condições (altas temperaturas e pressões), a reação se torna pouco controlada devido à ocorrência de reações secundárias e à formação de diversos coprodutos que aumentam o custo e a complexidade de um posterior processo de separação. Neste sentido, os catalisadores heterogêneos provenientes da modificação e calcinação de materiais do tipo hidrotalcita podem ser promissores, pois possuem baixos custos, são fáceis de sintetizar e permitem pequenas modificações que podem alterar o perfil da reação e dos produtos.

2. Objetivos

- Investigar a atividade catalítica de óxidos derivados de hidrotalcitas modificadas por cobre, índio e paládio na síntese de butanol a partir de etanol por meio da reação de Guerbet.
- Avaliar a seletividade e rendimento dos produtos da reação em função das condições de reação (temperatura de reação, pressão inicial, tempo de reação, modificações nos catalisadores).

3. Material e Métodos

Os HDLs foram preparados pelo método de co-precipitação em pH 10, utilizando as quantidades adequadas de metais na razão molar 3:1 (M^{2+}/M^{3+}), assim como descrito no Capítulo 2. HDLs contendo cobre foram sintetizados substituindo 10% de íons Mg^{2+} por Cu^{2+} (CuMgAl), enquanto os materiais contendo índio ou paládio foram sintetizados substituindo 10% de íons Mg^{2+} por Cu^{2+} e 1 % de Mg^{2+} por Pd^{2+} (Pd-CuMgAl) ou 10% de íons Mg^{2+} por Cu^{2+} e 1% de Al^{3+} por In^{3+} (In-CuMgAl). O precipitado resultante foi filtrado e calcinado na temperatura de 450 °C por 5 horas.

A reação de Guerbet foi conduzida usando 3 mL de etanol (anidro) em 100 mL de autoclave de aço inoxidável equipado com uma válvula de extração durante 5 horas. As determinações quantitativas nas soluções de reação foram realizadas em intervalos fixos de tempo (quando necessário) usando Hewlett Packard 6850 GC-FID (coluna capilar Carbowax, 30 m x 0,25 mm). Os padrões de butanol e acetaldeído foram adquiridos na Sigma-Aldrich®.

A análise dos sítios ácidos e básicos foi realizada utilizando TPD- NH_3 ou TPD- CO_2 , respectivamente. A análise foi conduzida em um equipamento Micromeritics ChemiSorb 2750 utilizando 100 mg do óxido calcinado. A amostra foi pré-tratada em fluxo de N_2 (20 mL min^{-1}) a 150 °C. A quimissorção por pulso foi realizada com NH_3 ou CO_2 utilizando He como gás de arraste (25 mL min^{-1}). A área superficial foi determinada pelo método de BET utilizando o instrumento Micromeritics Chemisorb 2750.

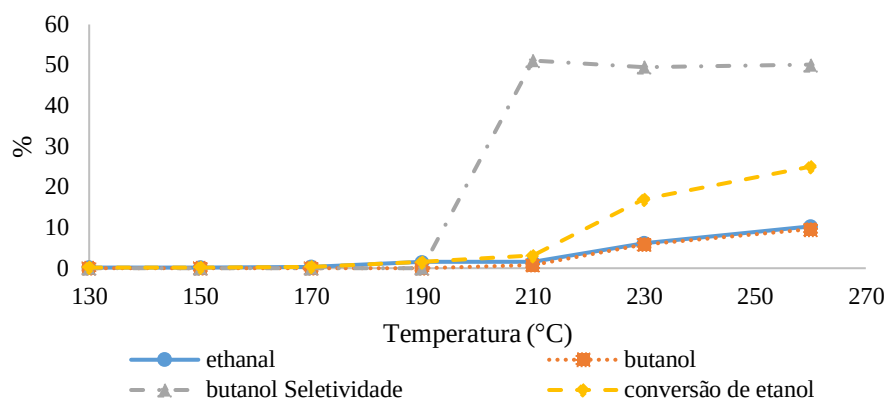
4. Resultados e discussão

Diferentes condições de reação foram testadas (temperatura de reação, tempo de reação, pressão inicial de reação e diferentes catalisadores), a fim de, determinar a melhor condição de reação para a síntese de butanol a partir do etanol utilizando óxidos obtidos pela calcinação de hidrotalcitas modificadas com diferentes metais. Para o teste da melhor temperatura de reação, o tempo de reação foi definido como 5 horas e pressão autogerada. As reações foram realizadas no intervalo de temperatura de 130 °C até 260 °C. Após 5 horas, as reações foram interrompidas pelo resfriamento do reator a 0 °C, o reator foi aberto e o material recuperado para a análise dos produtos. Tal procedimento foi repetido para todas as reações em duplicata e sempre utilizando o mesmo reator.

Os efeitos da temperatura de reação no rendimento e seletividade de butanol e acetaldeído e na conversão do etanol em produtos são mostrados na Figura 5.3. Pode ser observado que a taxa de conversão do etanol é proporcional ao aumento da temperatura de reação, o mesmo pode ser observado para a síntese do acetaldeído. Entretanto, somente em temperaturas acima de 200 °C foi possível a formação de butanol e acima de 230 °C o rendimento do butanol aumenta significativamente.

A seletividade foi calculada considerando apenas o acetaldeído e o butanol como produtos e desconsiderando a pequena quantidade de gás formada (menor que 10 mL). Nas reações abaixo de 230 °C, coprodutos são poucos e não foram detectados. Entretanto, acima de 230 °C, diversos produtos provenientes de reações secundárias foram detectados. Nestas condições, o rendimento na produção de butanol aumenta, porém, a presença de diversos outros produtos torna o processo de separação mais difícil e custoso. Como o foco neste capítulo foi o estudo da seletividade do butanol em reações em baixas temperaturas, a temperatura de reação de 210 °C, na qual obteve-se boa seletividade para o butanol e baixa formação de coprodutos, foi utilizada nos testes seguintes.

Figura 5.3. Efeitos da temperatura de reação sobre o rendimento e a seletividade do butanol e acetaldeído e conversão do etanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após fixar a temperatura de 210 °C, foi testado como a pressão inicial interfere na reação. Nesses testes, o tempo de reação foi fixado em 5 horas e a pressão de N₂ foi variada em 6 diferentes condições. A Tabela 5.1 mostra os efeitos da pressão durante a reação. É possível observar que o rendimento de butanol permanece entre 0,7 % e 1,0 % com pequenas variações, demonstrando que a pressão inicial não afeta significativamente a produção de butanol nesta temperatura. O mesmo resultado pode ser observado para o rendimento de acetaldeído e a conversão de etanol. A pressão inicial exerce pouca influência no rendimento das reações. Por isso, as reações seguintes foram realizadas utilizando pressão fixa de 20 bar para a eliminação de oxigênio dentro do reator.

Tabela 5.1. Síntese de butanol em diferentes pressões iniciais de N₂.

Catalisador	Temp. (°C)	Pressão (N ₂ , Bar)	Tempo (h)	Rend, Acetaldeído (%)	Rend. Butanol (%)	ButOH Sel. (%)	Acetaldeído Sel. (%)	EtOH Conv. (%)
CuMgAl	210	5	5	2,9	0,6	27,9	72,1	4,0
CuMgAl	210	10	5	4,0	0,7	27,5	72,5	5,5
CuMgAl	210	20	5	3,0	0,8	36,0	64,0	4,7
CuMgAl	210	40	5	3,5	0,8	31,6	68,4	5,1
CuMgAl	210	60	5	4,2	0,6	23,7	76,3	5,4
CuMgAl	210	100	5	3,5	1,0	35,4	64,6	5,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante o teste do tempo de reação, pressão e temperatura foram mantidos em 20 Bar de N₂ e 210 °C, respectivamente. A Tabela 5.2 mostra os resultados de rendimento, seletividade

e conversão nessas condições. É observado que tempos maiores de reação favorecem a síntese de butanol partindo de 0,8% de rendimento em 5 horas de reação para 2,3% de rendimento após 20 horas de reação, com aumento de seletividade de butanol, demonstrando que o tempo de reação pode ser um importante parâmetro para o aumento do rendimento e seletividade dessa reação.

Tabela 5.2. Síntese de butanol em diferentes tempos de reação.

Óxido	Temp, (°C)	Pressure (N ₂ . Bar)	Time (h)	Acetaldeído rend (%)	Butanol rend (%)	ButOH Sel (%)	Acetaldeído Sel (%)	EtOH conv (%)
CuMgAl	210	20	2	2,9	-	-	98,7	3,0
CuMgAl	210	20	5	3,0	0,8	36,0	64,0	4,7
CuMgAl	210	20	10	2,5	0,8	39,4	60,6	4,1
CuMgAl	210	20	15	3,1	1,6	50,9	48,4	6,4
CuMgAl	210	20	20	2,6	2,3	63,5	35,5	7,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

O teste catalítico para síntese de butanol foi realizado também com os diferentes óxidos modificados sintetizados e aplicados nos capítulos anteriores deste trabalho (Capítulos 2, 3 e 4), sendo eles: CuMgAl, Ni-CuMgAl, Fe-CuMgAl, La-CuMgAl, Ag-CuMgAl, Nb-CuMgAl. Além desses materiais, óxidos provenientes da calcinação de hidrotalcitas modificadas com Pd²⁺ e In³⁺ foram testadas com o foco voltado para o aumento do rendimento e da seletividade em butanol.

Na Tabela 5.3, são mostrados os resultados obtidos pela reação entre os diferentes óxidos modificados e etanol em duas temperaturas de reação (210 °C e 260 °C). Pode ser observado que, na temperatura de 210 °C, os rendimentos são baixos para quase todos os óxidos utilizados nos capítulos anteriores, quando comparados com o material CuMgAl. Na maioria dos casos, a síntese de butanol não é observada. Por outro lado, na temperatura de 260 °C, é possível observar elevados rendimentos de butanol para CuMgAl, Fe-CuMgAl, Nb-CuMgAl e La-CuMgAl, com rendimentos de até 9,0 % e com seletividade de aproximadamente 50 %. Entretanto, nessas condições, diversas reações secundárias ocorrem e consequentemente diversos coprodutos são observados (conforme descritos no Capítulo 3). Portanto apesar do aumento no rendimento pelo aumento da temperatura e modificação dos óxidos, a reação se torna menos controlada e um número significativo de coprodutos é gerado.

Tabela 5.3. Síntese de butanol utilizando diferentes composições, óxidos mistos provenientes da calcinação de hidrotalcitas.

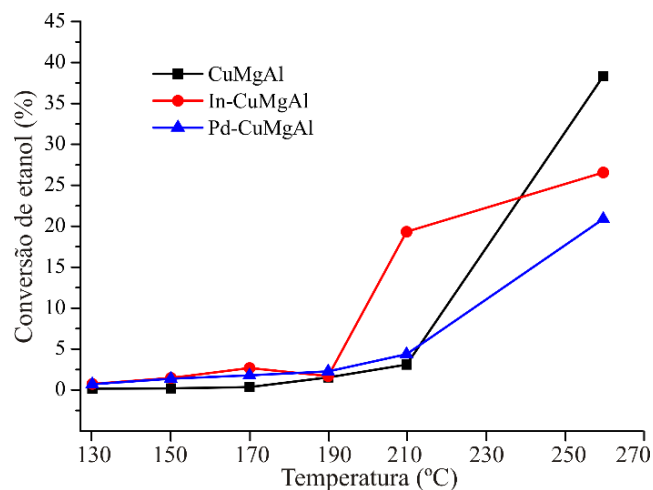
óxido	Temp. (°C)	Tempo (h)	Pressão (N ₂ , Bar	Acetaldeído rend (%)	ButOH rend (%)	ButOH Sel (%)	Acetaldeído Sel (%)	EtOh conv (%)
MgAl	210	5	20	-	-	-	-	-
CuMgAl	210	5	20	2,6	0,8	39,8	60,2	4,2
Ni-CuMgAl	210	5	20	0,1	0,0	45,2	54,8	0,1
La-CuMgAl	210	5	20	1,3	0,2	25,9	74,1	1,8
Nb-CuMgAl	210	5	20	0,4	-	-	100,0	0,4
Fe-CuMgAl	210	5	20	-	-	-	-	-
Ag-CuMgAl	210	5	20	0,4	-	-	100,0	0,4
Pd-CuMgAl	210	5	20	2,4	0,9	43,2	56,8	4,3
In-CuMgAl	210	5	20	4,1	5,4	55,6	21,3	19,3
MgAl	260	5	20	0,1	-	-	76,9	0,2
CuMgAl	260	5	20	9,9	10,1	51,6	25,3	39,1
Ni-CuMgAl	260	5	20	6,2	7,0	53,4	23,5	26,3
La-CuMgAl	260	5	20	7,8	9,2	54,0	22,9	34,1
Nb-CuMgAl	260	5	20	9,1	9,5	52,1	24,8	36,5
Fe-CuMgAl	260	5	20	9,5	11,5	54,5	22,4	42,3
Ag-CuMgAl	260	5	20	7,4	6,8	49,8	27,1	27,4
Pd-CuMgAl	260	5	20	6,2	4,8	46,6	30,3	20,4
In-CuMgAl	260	5	20	3,3	8,0	60,0	12,4	26,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas reações utilizando óxidos derivados de hidrotalcitas modificados com cobre e um segundo metal, é importante mencionar a reação com paládio e com índio (Pd-CuMgAl e In-CuMgAl, Tabela 5.3), na qual foi possível obter um rendimento maior de butanol e também um aumento na conversão do etanol mesmo na temperatura de 210 °C. Desta maneira, novas reações com esses óxidos em diferentes temperaturas foram realizadas.

A Figura 5.4 mostra que o aumento da temperatura de reação aumenta a conversão de etanol, assim como observado anteriormente. Entretanto, com os óxidos em questão, o butanol é formado em temperaturas menores, a partir de 150 °C.

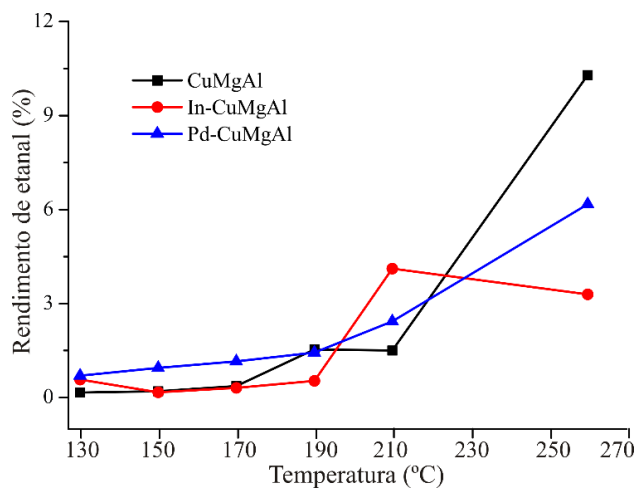
Figura 5.4. Conversão de etanol nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como demonstrado na Figura 5.1, o acetaldeído formado durante a desidrogenação do etanol é o primeiro produto da reação. A reação de desidrogenação, além de fornecer o acetaldeído para a etapa da reação aldólica, resulta ainda na liberação do hidrogênio necessário para a hidrogenação do crotonaldeído e do butiraldeído nas etapas seguintes da reação. Na Figura 5.5, são mostrados os rendimentos de acetaldeído para a reação utilizando os óxidos In-CuMgAl, Pd-CuMgAl e CuMgAl. Pode ser observado que a adição de Pd no material causa um aumento da desidrogenação do etanol mesmo em baixas temperaturas, com o aumento significativo da produção de acetaldeído, quando comparado com os resultados do óxido CuMgAl. Em contrapartida, nas reações com In-CuMgAl, foram detectadas baixas concentrações de acetaldeído em temperaturas abaixo de 210 °C, provavelmente devido ao consumo do acetaldeído para a formação do butanol, como será demonstrado na Figura 5.6.

Figura 5.5. Rendimento de acetaldeído nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.



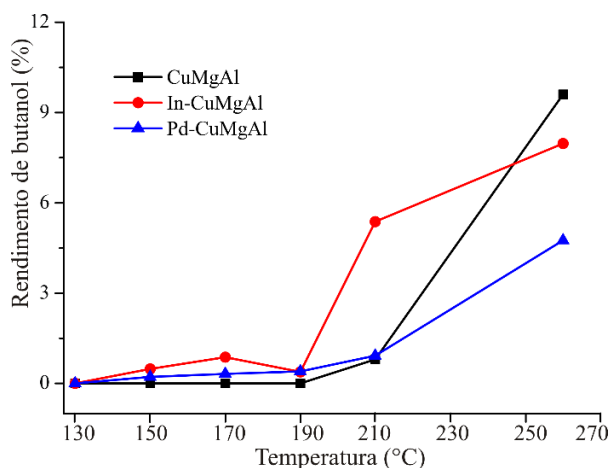
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.6 demonstra os rendimentos de butanol após as reações. Pode ser observado que, nas reações com o óxido CuMgAl, o butanol é formado apenas em temperaturas acima de 210 °C, e alcança aproximadamente 10% de rendimento na temperatura máxima de 260 °C. Por outro lado, os catalisadores contendo índio ou paládio são capazes de promover a síntese de butanol em temperaturas tão baixas quanto 150 °C. O aumento do rendimento em baixas temperaturas observado nas reações realizadas com os óxidos Pd-CuMgAl or In-CuMgAl pode estar diretamente associado ao aumento da capacidade de transferência de hidrogênio devido a inserção desses íons (Pd^{2+} ou In^{3+}) no material (CuMgAl), que como consequência faz com que todos os 5 passos da reação sejam mais rápidos (Figura 5.1).

Os compostos intermediários como o 3-hidroxibutanol e crotonaldeído têm uma vida curta e não foram detectados na mistura da reação. A influência dos metais com capacidade de transferência de hidrogênio (tais como Cu, Pd e In) é clara e baixas temperaturas são necessárias para que a reação ocorra. Entretanto, a reação de Guerbet requer pelo menos 300 °C para ocorrer utilizando apenas óxidos MgAl; com cobre ela ocorre a partir de 210°C e com Pd ou In pode ser observada a formação de produtos a partir de 150 °C, com grande economia de energia. Como a carga desses metais nos catalisadores é bastante baixa (< 1%), seu uso pode ser considerado sustentável. Além disso, essas observações sugerem que o estágio de desidrogenação e hidrogenação são as etapas determinantes da reação e que a adição de metais favorece tais etapas, aumentando o desempenho dos óxidos metálicos e fazendo possível a

reação mesmo em temperaturas mais baixas, como demonstrado na Figura 5.6.

Figura 5.6. Rendimento de butanol nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como descrito por outros autores, diferentes óxidos heterogêneos derivados de hidrotalcitas ou hidroxiapatitas mostraram distintas conversões e seletividades em relação ao butanol. Usualmente, as reações são realizadas em temperaturas entre 200 e 400 °C (Tabela 5.4, linhas 7 a 16). Em uma análise geral, pode ser observado que o aumento da temperatura de reação aumenta a conversão do etanol, independentemente dos catalisadores utilizados. Porém, neste capítulo, buscou-se o aumento da seletividade e a redução da temperatura de reação (linhas 3 e 5) para economia de energia do sistema. A seletividade para o butanol é determinada por diferentes parâmetros, como a composição do material catalítico, a temperatura da reação e as propriedades da superfície do catalisador. Na Tabela 5.4, são comparados os resultados obtidos neste trabalho (linhas de 1 a 6) com alguns dados encontrados na literatura. É evidente que a adição de paládio ou índio diminui significativamente a temperatura necessária para a reação ocorrer.

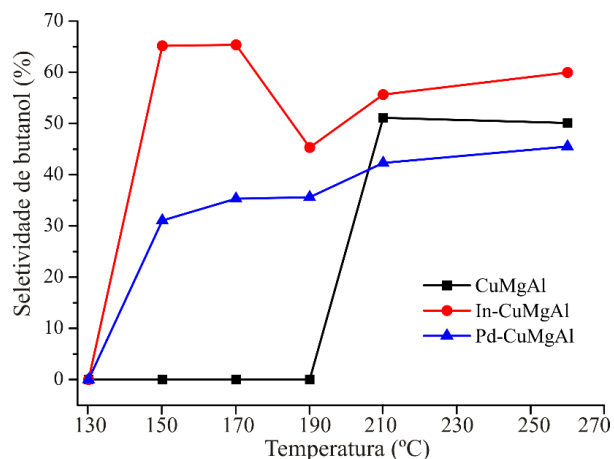
Tabela 5.4. Comparação dos resultados obtidos com os dados encontrados na literatura utilizando óxidos heterogêneos para conversão de etanol.

	Óxido	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Temp. (°C)	Tempo (h)	EtOH conv. (%)	ButOH Selet. (%)	ButOH rend. (%)	Ref.
1	CuMgAl	127	260	5	38,0	50,0	9,6	
2	CuMgAl	127	300	5	46,5	62,2	15,2	
3	Pd-CuMgAl	48	170	5	1,8	35,3	0,3	
4	Pd-CuMgAl	48	260	5	20,9	45,5	4,8	
5	In-CuMgAl	92	170	5	3,0	65,4	1,0	
6	In-CuMgAl	92	260	5	26,6	60,0	8,0	
7	Pd5MgAlO	187	200	5	3,8	72,7	-	(MARCUS et al., 2013)
8	Ni4MgAlO	206	200	-	18,7	55,2	-	(PANG et al., 2016)
9	Cu ₅ MgAl ₍₃₎ O	150	200	5	4,1	40,3	-	(MARCUS et al., 2009)
10	8Ni/Al	152	230	11	25,3	52,4	-	(JORDISON et al., 2015)
11	20,7% Ni/Al ₂ O ₃	289	250	72	25,0	80,0	-	(RIITTONEN et al., 2012)
12	8% Ni/γ-alumina	128	250	-	35,0	61,7	21,6	(GHAZIASKAR; CHUNBAO, 2013)
13	MgO–Al ₂ O ₃	200	300	-	~42,0	~50,0	-	(RAMASAMY; GRAY; JOB; SANTOSA; et al., 2016)
14	Cu10Ni10- PMO	256	320	6	56,5	70,0	22,2	(SUN et al., 2017)
15	MgO–Al ₂ O ₃	-	350	-	62,0	42,0	-	(RAMASAMY; GRAY; JOB; SMITH; et al., 2016)
16	Ca ₃ (PO ₄) ₂ Ca(OH) ₂	82	400	-	>30,0	~54,0	-	(MEUNIER et al., 2015)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostrado na Tabela 5.3, uma boa seletividade para butanol pode ser alcançada para todos os catalisadores na faixa de temperatura de 150 a 260°C. Já em reações em temperaturas acima de 210 °C, produtos indesejáveis são formados junto com o butanol. Abaixo de 210 °C, butanol e acetaldeído são os principais produtos detectados na fase líquida quando utilizado os óxidos In-CuMgAl e CuMgAl, enquanto para o Pd-CuMgAl pequena quantidade de acetato de etila também foi detectada. Entretanto, esses produtos podem ser facilmente separados. Uma interessante seletividade (65%) para butanol pode ser observada em 170 °C utilizando In-CuMgAl (Figura 5.7). Embora o rendimento e a conversão não tenham sido tão altos, esse catalisador pode ser considerado uma excelente alternativa para estudos em sistema de reação em fluxo no qual o etanol pode ser recuperado e reciclado, aumentando o rendimento global da reação.

Figura 5.7. Seletividade de butanol nas reações utilizando os óxidos CuMgAl, In-CuMgAl e Pd-CuMgAl.



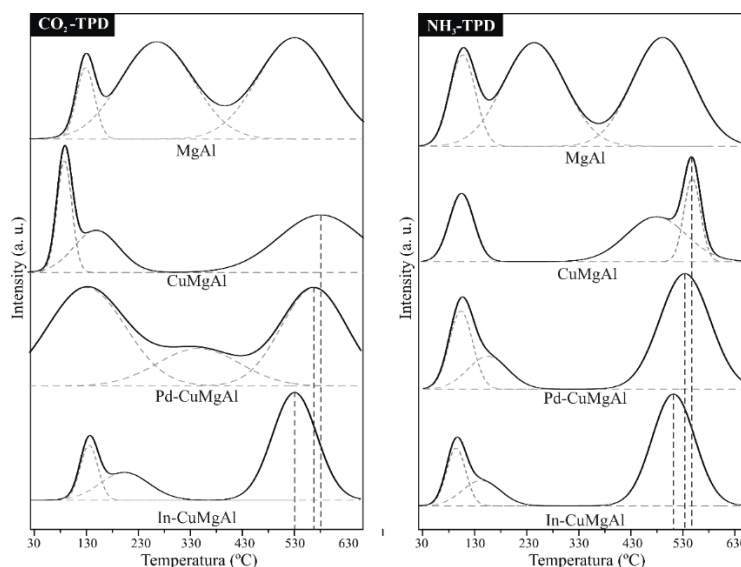
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1. Basicidade e acidez dos óxidos

A basicidade dos óxidos mistos utilizados neste capítulo foi determinada por CO₂ – TPD (Figura 5.8). Esta técnica dá informações sobre a força e número de sítios catalíticos básicos, os quais podem ser deduzidos a partir da temperatura de dessorção e a área do pico, respectivamente.

Óxidos provenientes de hidrotalcitas demonstram pelo menos 3 picos. O primeiro pico é associado com os grupos hidroxilas na superfície do material que remanesceram após a calcinação, possui temperatura de dessorção entre 75 e 175 °C e está relacionado com os sítios básicos fracos. O segundo pico, geralmente entre 175 e 375 °C, é atribuído aos sítios de Lewis de média força e relacionados aos pares Mg²⁺–O²⁻ e Al³⁺–O²⁻. Por último, picos entre 425 e 625 °C são atribuídos aos sítios básicos de Lewis fortes e relacionados com a presença de espécies O²⁻ (MARCUS et al., 2013; GABRIËLS et al., 2015; WANG et al., 2015).

Figura 5.8. Perfil de CO₂-TPD e perfil de NH₃-TPD dos óxidos mistos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Da mesma maneira, a dessorção por TPD-NH₃ demonstra pelo menos 3 picos, sendo 75 a 175 °C, 175 a 375 °C e 425 a 625 °C também relacionados a sítos ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente (Figura 5.8). Estas análises demonstram que a adição de diferentes metais ao material de início (MgAl) causa modificações no óxido e mudanças no número total e na força dos sítos catalíticos ácidos e básicos. As modificações são causadas pelas diferentes características dos cátions adicionados, como raio iônico e eletronegatividade. O perfil apresentado na Figura 5.8 se estende de 25 até 625 °C e foram deconvoluídos em 3 picos de dessorção para calcular o número de sítos fracos (W), médios (M) e fortes (S). O número relativo de sítos e o número total de sítos catalíticos são mostrados na Tabela 5.5. A adição de cobre no material MgAl aumenta ambos, sítos básicos fracos e sítos básicos fortes (Figura 5.8), com consequente aumento no número total de sítos catalíticos (mais provavelmente associado aos sítos fortes), o qual justifica a melhoria de atividade catalítica deste catalisador em relação ao catalisador MgAl. Por outro lado, a adição de paládio ou índio, embora não tenha uma grande influência no número total de sítos básicos fortes, diminuem a temperatura de dessorção de sítos básicos fortes, e pode influenciar a atividade do catalisador e explicar por que eles trabalham em menor temperatura.

A quantidade total de sítios ácidos também aumenta com a adição do cobre (Tabela 5.5). No entanto, a inclusão de íons paládio ou índio, embora diminuam a acidez total dos óxidos devido a uma diminuição no número de sítios ácidos de forças fraca e média, provocam um aumento no número de sítios ácidos fortes, provavelmente os mais ativos neste tipo de catálise (CARNITI et al., 2016; VENTURA et al., 2016).

Tabela 5.5. Número de sítios catalíticos ácidos e básicos de diferentes forças para os óxidos MgAl, CuMgAl, Pd-CuMgAl e In-CuMgAl, derivados da deconvolução do TPD-NH₃ e TPD-CO₂.

Catalisador	CO ₂ desorvido (μmol g ⁻¹)				NH ₃ desorvido (μmol g ⁻¹)			
	W	M	S	Total	W	M	S	Total
MgAl	5,3	28,6	24,1	57,9	17,5	48,1	48,3	113,9
CuMgAl	19,4	34,1	65,0	118,6	68,6	109,8	59,5	237,9
Pd-CuMgAl	38,1	16,7	31,9	86,7	14,5	10,6	44,4	69,4
In-CuMgAl	9,6	13,4	47,1	70,1	25,2	21,8	105,6	152,6

W: fracos; M: médios; S: fortes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O óxido In-CuMgAl demonstrou um decréscimo no número de sítios ácidos fracos e médios e também dos sítios básicos fracos e médios. No entanto, a presença do índio aumentou a quantidade de sítios ácidos fortes e sítios básicos fortes na estrutura do óxido, que apresentou temperatura de dessorção mais baixa. Na reação utilizando esse óxido, encontrou-se baixa concentração de acetaldeído em temperaturas entre 150 e 170 °C e o maior rendimento de butanol, indicando que o acetaldeído foi consumido para a formação de butanol já em tão baixa temperatura. Esta observação indica que sítios fortes e o auxílio de íons com boa capacidade de transferência de hidrogênio tem um papel importante para que a reação de síntese de butanol a partir de etanol ocorra em temperaturas mais baixas.

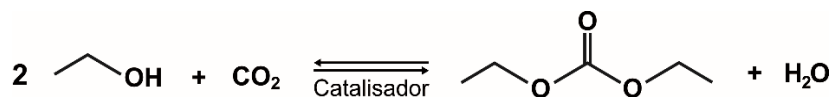
Capítulo 6

Síntese de carbonatos orgânicos a partir de etanol e CO₂ catalisada por óxidos

1. Introdução

A valorização do etanol também pode ser obtida por meio de sua conversão em carbonatos orgânicos em reação utilizando CO₂ e catalisador heterogêneo. Os carbonatos orgânicos possuem um grupo carbonil ligado a dois grupos alcóxidos com uma estrutura geral: R₁O(C=O)OR₂. O carbonato de dietila (DEC) é o segundo homólogo da família do carbonato de dialquila e pode ser formado diretamente a partir do etanol (Figura 6.1). É um líquido incolor nas condições normais, possui um perfil toxicológico leve, boas qualidades ambientais, baixa toxicidade ecológica e baixa bioacumulação (XIN et al., 2014).

Figura 6.1. Reação de formação de DEC a partir de etanol e gás carbônico



Fonte: elaborada pelo autor.

O método mais antigo para a síntese de DEC é o processo de fosgenação do etanol (MUSKAT; STRAIN, 1941). No entanto, várias novas técnicas foram desenvolvidas nos últimos anos para substituir a fosgenação, por exemplo: carbonilação oxidativa de etanol (BRIGGS et al., 2009; ZHU et al., 2011; LEINO; MÄKI-ARVELA; et al., 2013), transesterificação de carbonatos orgânicos (LUO; XIAO, 2001; MURUGAN; BAJAJ, 2011), descarbonilação de oxalato de dietilo (HAO et al., 2009) e alcoólise catalítica da ureia (WANG et al., 2007). No entanto, as desvantagens dessas técnicas são a produção de gás e problemas com corrosão e toxicidade (XIN et al., 2014). Neste cenário, a reação direta entre etanol e CO₂ vem a ser uma técnica promissora do ponto de vista ambiental.

Carbonatos orgânicos podem ser utilizados em diferentes áreas e são importantes intermediários químicos para a síntese de compostos orgânicos (HUANG et al., 2015), lubrificantes, cosméticos, plastificantes e diversos produtos farmacêuticos (SHAIKH;

SIVARAM, 1996). Podem ser usados como monômeros para síntese de policarbonatos, solventes em tintas, em pesticidas ou adesivos (DIBENEDETTO et al., 2014); no setor energético, são utilizados em baterias Li-ion (JEONG et al., 2003; PRYMAK et al., 2015), ou como aditivo de combustível (PACHECO; MARSHALL, 1997; PRYMAK et al., 2015).

A síntese de carbonatos orgânicos utilizando etanol e CO₂ como reagentes, além de expandir o uso do etanol, promove a captura de CO₂, que atualmente é foco de diversos estudos (ARESTA et al., 2013). O dióxido de carbono é não-tóxico, abundante e de baixo custo. O CO₂ desta reação pode ser sintético, mas a possibilidade de usar o CO₂ proveniente do processo de produção de etanol torna essa reação mais interessante no contexto de uma biorrefinaria integrada, podendo reduzir custos com transporte, produção e armazenamento de CO₂. Recentemente, várias pesquisas se concentraram na síntese direta de DEC a partir de CO₂ (GASC et al., 2009; ARBELÁEZ et al., 2012; KUMAR et al., 2012; LEINO; KUMAR; et al., 2013; PRYMAK et al., 2015). No entanto, apesar da rota ambientalmente mais atraente, algumas dificuldades podem ser encontradas, sendo: (i) a ativação do dióxido de carbono é muito difícil por ser termodinamicamente estável e cineticamente inerte; (ii) esta rota mostra limitações termodinâmicas (equilíbrio), não ocorre espontaneamente à temperatura ambiente e o equilíbrio é desviado na direção dos reagentes (LEINO et al., 2011); (iii) com base na energia livre da reação, a pressão necessária para que ela se torne espontânea em 100 °C é de 7.25×10^5 MPa (LEINO et al., 2011), portanto o rendimento de DEC é relativamente baixo em condições operacionais normais (DIBENEDETTO et al., 2014; PRYMAK et al., 2015); (iv) a formação de água como subproduto durante a reação também move o equilíbrio para o lado dos reagentes (PRYMAK et al., 2015) e (v) é possível uma hidrólise reversa do DEC produzido, levando à formação de etanol e CO₂ (LEINO et al., 2011).

1.1. Óxidos para sínteses de carbonatos orgânicos

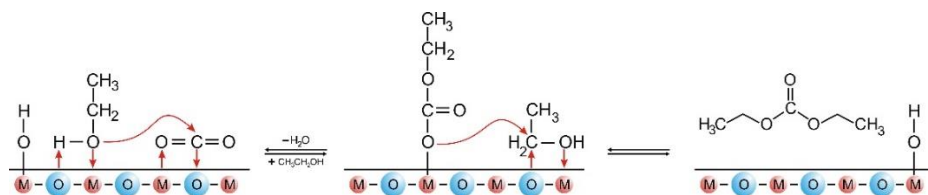
Muitos sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a reação entre o álcool e o CO₂ para a síntese de carbonato orgânico. Os óxidos mais utilizados são: óxido de cério (IV) (LEINO et al., 2011), lantânio (XIN et al., 2014), zinco (WANG et al., 2007), cério e nióbio (CeO₂/Nb₂O₅) (DIBENEDETTO et al., 2015), cério e zinco (Ce–Zr–O) (PRYMAK et al., 2015), e HDLs como precursores (modificados com: Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ ou Zn²⁺) (WANG et al., 2015). A eficiência de um catalisador para esta reação está principalmente

associada à presença de sítios ácido-base na superfície, que consistem de cátions de metais (receptores de elétrons, sítios ácidos de Lewis), ânions doadores de elétrons O_2^- (sítios básicos de Lewis) e sítios básicos de Brønsted (grupos hidroxila) (PRYMAK et al., 2015).

Durante a síntese de carbonato de dimetila (DMC) a partir de metanol e CO_2 , os locais básicos ativam o álcool e CO_2 para formar ânions metilcarbonatos, enquanto sítios ácidos ativam o álcool para formar cátions de metila ($+CH_3$). O ânion carbonato de metila então reage com o cátion metila para formar o carbonato. Este caminho de reação mostra que locais ácidos e básicos próximos são eficazes para a produção de carbonato (TOMISHIGE et al., 2000). Devido às semelhanças químicas entre metanol e etanol, o mesmo mecanismo de transferência de elétrons poderia ser proposto para a formação de DEC a partir de etanol e CO_2 (Figura 6.2).

Desta forma, a dissociação do etanol adsorvido leva à formação do grupo etóxido ($CH_3CH_2^-$) nos sítios ácidos do óxido e à liberação de um próton (H^+). O CO_2 é inserido no grupo etóxido para produzir o anion intermediário da reação etilcarbonato. Este processo é facilitado pela interação dos átomos de C e O com os pares ácido-base de Lewis ($O^{2-}-M^{x+}-O^{2-}$). Espécies de carbonato de mono-etila reagem com o etanol ativado (cátion etila $+CH_2CH_2$) nos sítios ácidos levando à formação do DEC (JUNG; BELL, 2001; ARESTA et al., 2010; KELLER et al., 2010; PRYMAK et al., 2015).

Figura 6.2. Mecanismo proposto para a formação de DEC a partir de CO_2 e etanol.



Fonte: elaborada pelo autor a partir dos dados apresentados por: TOMISHIGE et al., (2000), ARESTA et al., (2010) e KELLER et al., (2010).

Para a síntese de DEC, dois tipos de óxidos heterogêneos foram sintetizados. O primeiro composto por óxidos mistos derivados da calcinação a 450 °C de HDLs modificados por íons Cu^{2+} . O segundo tipo de óxido foi constituído por óxidos compostos por ZrO_2 , CeO_2 e Nb_2O_5 , misturados por moagem de alta energia (HEM) e calcinados a 450 °C.

2. Objetivos

- Utilização de óxidos derivados de HDLs modificados e óxidos contendo ZrO_2 , CeO_2 e Nb_2O_5 para a síntese de carbonatos orgânicos a partir de etanol e CO_2 .
- Investigar a síntese e seletividade das reações em função da composição dos catalisadores.
- Avaliar a seletividade em função das condições de reação (temperatura, pressão inicial de CO_2 , tempo de reação e composição do catalisador).

3. Parte Experimental

3.1. Síntese dos óxidos

Óxidos contendo íons Nb, Ce e Zr e suas misturas foram sintetizados utilizando a moagem de alta energia (HEM) a 700 rpm em um *Planetary Micro Mill Fritsch Pulverisette 7*. Os óxidos misturados foram moídos por 30 min por HEM, revertendo a rotação das bolas de ágata a cada 10 min. Os HDLs (hidróxidos duplos lamelares) contendo íons Cu^{2+} foram preparados pelo método da co-precipitação em baixa saturação, mantendo-se sempre a razão entre $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ igual a 3 e substituindo-se em 10% (mol/mol) Mg^{2+} por Cu^{2+} para formação do material do tipo hidrotalcita contendo cobre. Todos os sólidos resultantes foram calcinados a 450 °C por 4 horas para obtenção dos óxidos mistos.

3.2. Planejamento experimental

As reações foram realizadas usando autoclave de aço inoxidável de 200 mL. Devido às características do reator, com possibilidade de controle de pressão e de agitação interna, alguns parâmetros foram testados para buscar maior conversão ou seletividade. As determinações quantitativas nas soluções reacionais foram realizadas usando um GC-FID (Hewlett Packard 6850) com coluna capilar (Carbowax 30 m x 0,25 mm). Curvas de calibração para butanol, etanol, acetato de etila e DEC foram feitas utilizando padrões Sigma Aldrich®. A conversão do etanol foi calculada a partir do número de átomos de carbono observados nos produtos da reação e a seletividade foi calculada a partir da concentração do produto dividido pelo total de produtos (MARCUS et al., 2009).

4. Resultados e discussão

Os testes utilizando óxidos provenientes de HDLs foram conduzidos nas condições iniciais de 50 bar de CO₂ em uma autoclave de 200 mL e 3 mL de etanol. A temperatura da reação foi aumentada de 130 até 260 °C. Entretanto, não foi detectada a formação de DEC por GC-FID. Diversas reações testes foram executadas para entender o mecanismo da reação do CO₂, etanol e óxidos-HDLs e três hipóteses foram elaboradas para explicar a baixa eficiência desses óxidos nesta reação.

A primeira delas pode estar associada com a elevada capacidade de absorção do CO₂ pelo óxido-HDL (YONG et al., 2001; ASCHENBRENNER et al., 2011). HDLs, apesar de sua basicidade que favorece a desprotonação do etanol, não são bons catalisadores para tal reação, pois sua forte ligação com o CO₂ não o libera para a sequência da reação (Figura 6.2). Uma segunda hipótese pode ser extraída da reação entre o DEC e a água na presença do óxido. Reações com a presença de DEC/água na razão molar de (1:1) foram realizadas em uma autoclave de 200 mL e temperatura de 135 °C. Nessas condições, o DEC reage com água, levando à formação de etanol e gás (CO₂); tais resultados indicam que a reação inversa em relação aos reagentes é favorecida quando usado óxido-HDL e o DEC não pode ser observado no final da reação. Finalmente, o mecanismo de reação de etanol com CO₂ na superfície do óxido (Figura 6.2) demonstra que o primeiro ataque do etanol no óxido leva à formação do primeiro intermediário (-OCH₂-CH₃). Em seguida, o intermediário interage com o CO₂ ativado levando à formação de hemicarbonato.

O primeiro ataque é bem conhecido na reação de óxido-HDLs com etanol (Capítulo 3, Figura 3.1), levando à formação de acetaldeído e consequente reação de Guerbet. Entretanto, a interação de CO₂ com a superfície do óxido, que controla a síntese de DEC, requer sítios ácidos nos óxidos para um ataque ao O-átomo do CO₂. Portanto, apesar de óxido-HDLs possuírem sítios ácidos, a quantidade e força desses sítios não são suficientes para a ativação do CO₂. Desta maneira, a reação entre o alcóxido intermediário e CO₂ não ocorre. Neste sentido, um catalisador com sítios ácidos extremamente fortes é necessário para promover esta ativação. Alguns dos óxidos mais ácidos podem ser encontrados na literatura, sendo eles: óxido de zircônio (JUNG; BELL, 2001; ARBELÁEZ et al., 2012), óxido de cério (ARESTA et al., 2010; LEINO; KUMAR; et al., 2013; PRYMAK et al., 2015) ou óxido de nióbio (ANGELINI et al., 2017; MARCOS et al., 2017).

Tabela 6.1. Síntese de Carbonato de Dietila usando diferentes óxidos.

Óxido	Temp. (°C)	Tempo (h)	Pressão CO ₂ (Bar)	Acetaldeído Rend. (%)	Butanol Rend. (%)	DEC Rend. (%)	DEC Selet. (%)
Nb ₂ O ₅	135	5	50	0,01	0,15	0,16	50,9
CeO ₂	135	5	50	0,02	0,13	0,31	68,6
ZrO ₂	135	5	50	0,01	-	-	-
Nb/Zr (1:4)	135	5	50	0,02	0,18	-	-
Ce/Zr (1:4)	135	5	50	0,02	-	0,06	86,9
Ce/Nb (1:4)	135	5	50	0,01	-	0,07	94,8
Zr/Nb (1:4)	135	5	50	0,03	0,14	-	-
Nb/Ce (1:4)	135	5	50	0,05	-	0,45	94,8
Zr/Ce (1:4)	135	5	50	0,21	0,38	0,14	22,3

Fonte: elaborada pelo autor.

Na Tabela 6.1, são apresentados os rendimentos de acetaldeído, butanol e DEC usando óxidos ZrO₂, CeO₂ e Nb₂O₅ e algumas de suas misturas sintetizadas utilizando HEM. A seletividade para o DEC foi calculada em relação ao total de produtos obtidos na reação. É possível observar que esses óxidos metálicos apresentaram boa seletividade para a formação do DEC nas condições utilizadas neste trabalho. Como previamente discutido com base nos resultados de alguns autores (LEINO et al., 2011; DIBENEDETTO et al., 2014; PRYMAK et al., 2015), o baixo rendimento de DEC é esperado devido principalmente à dificuldade da ativação de CO₂ que leva o equilíbrio da reação para o lado dos reagentes. Nessas reações, 3 produtos foram detectados (acetaldeído, butanol e dietilcarbonato). Usando o óxido Nb/Ce (1:4), somente DEC e acetaldeído foram detectados, com uma seletividade de aproximadamente 95 % para o DEC. Acetaldeído e DEC têm, respectivamente, pontos de ebulição 20,2 e 125,8 °C, o que torna fácil separar esses compostos por destilação.

Tabela 6.2. Síntese de carbonato de dietilo usando Cu-HDL misturado com óxido de Nb/Ce.

Óxido	Temp. (°C)	Tempo (h)	Pressão CO ₂ (Bar)	Acetaldeído Rend. (%)	Butanol Rend. (%)	DEC Rend. (%)	DEC Selet. (%)
CuO	135	5	50	0,12	-	-	-
CuMgAl	135	5	50	0,16	-	-	-
Cu/Nb/Ce (1:2:7)	135	5	50	0,08	-	0,24	85,4
CuMgAl/Ce (1:4)	135	5	50	0,01	-	-	-
Nb/Ce (1:4)	135	5	50	0,05	-	0,45	94,8
Nb/Ce (1:4) + 1%CuMgAL	135	5	50	0,01	-	0,09	93,7
Nb/Ce (1:4) + 5% CuMgAL	135	5	50	0,01	-	0,03	-
Nb/Ce (1:4) + 25% CuMgAL	135	5	50	0,01	-	-	-

Fonte: elaborada pelo autor.

Óxidos metálicos mistos apresentam uma grande quantidade de sítios ácidos, que parecem ser os mais efetivos catalisadores para a carbonatação de álcool para produzir carbonato de dialquila, em comparação aos HDLs. Pode ser observado que a elevada área

superficial específica do HDL-óxido não é suficiente para produzir resultados comparáveis com os óxidos metálicos compostos por ZrO_2 , CeO_2 e Nb_2O_5 . A combinação desses materiais (óxidos-HDL + Nb/Ce-óxido) foi testada e os resultados são apresentados na Tabela 6.2. Os resultados obtidos demonstram que a adição de HDL-óxidos em Nb, Zn ou Ce-óxidos reduzem o rendimento e seletividade para DEC.

Tabela 6.3. Síntese de carbonato de dietila usando óxidos de Nb/Ce (1: 4) em diferentes temperaturas.

Óxido	Temp. (°C)	Tempo (h)	Pressão CO_2 (Bar)	Acetaldeído Rend. (%)	Butanol Rend. (%)	DEC Rend. (%)	DEC Selet. (%)
Nb/Ce (1:4)	105	5	50	0,02	-	-	-
Nb/Ce (1:4)	135	5	50	0,05	-	0,45	94,8
Nb/Ce (1:4)	155	5	50	0,07	-	0,20	85,3
Nb/Ce (1:4)	175	5	50	0,09	-	0,14	75,2
Nb/Ce (1:4)	195	5	50	0,58	0,77	0,12	10,2

Fonte: elaborada pelo autor.

Neste ponto, o melhor rendimento e seletividade para DEC a partir de etanol e CO_2 foram alcançados com o óxido Nb/Ce (1:4). Na Tabela 6.3, é demonstrado o aumento de temperatura da reação de 105 até 195 °C. É possível observar que o aumento na temperatura provoca um aumento no rendimento de acetaldeído de 0,02 em 105 °C para 0,58% em 195 °C, e conseqüentemente há uma diminuição da seletividade para o DEC. Temperaturas acima de 190 °C começam a apresentar a formação de butanol na reação.

Conclusão Geral da Tese

O emprego de hidróxidos duplos lamelares modificados com diferentes íons, como precursores de óxidos, demonstrou ser uma alternativa de fácil síntese, fácil modificação e baixo custo para a aplicação em reações heterogêneas para a valorização e transformação do etanol e da biomassa de cana de açúcar.

A adição de pequenas quantidades de íons modificadores altera sua estrutura e o número de sítios ácidos e básicos na superfície do óxido, e como consequência, o perfil dos produtos obtidos após a reação é diferente para cada pequena modificação feita no material. A adição de Cu^{2+} é essencial para uma boa atividade catalítica do óxido, por outro lado a adição de Ag^+ , Fe^{3+} e Ni^{2+} , apesar das modificações estruturais, não apresentaram boa atividade catalítica.

Os melhores rendimentos e seletividades na síntese de butanol foram obtidos com óxido modificado pelo íon Nb^{5+} sendo possível obter até 30% de butanol na reação com 10 horas e 320 °C. Menores temperaturas de reação foram possíveis com a adição de íons In^{3+} e Pd^{2+} , sendo possível obter butanol em apenas 150 °C, sem este valor no mínimo a metade da temperatura normalmente encontrada na literatura, representando um grande avanço para esta reação. A adição de La^{3+} apresentou um perfil completamente diferente ao atuar melhor quando utilizado álcool hidratado (5%) e favorecer a formação de álcoois de cadeia longa, principalmente hexanol, obtendo uma seletividade de 42% a maior reportada na literatura até o momento.

Etilfenol, etilguaiaicol, ciclohexano, fenólicos e furânicos foram os principais compostos obtidos a partir da reação de desconstrução da biomassa de cana de açúcar, excesso de hidrogênio no meio reacional provocou sucessivas hidrogenações nos compostos aromáticos levando à abertura do anel e à formação de ciclohexano, principal composto obtido. Por fim, óxidos provenientes de HDLs modificados são bons adsorventes de CO_2 , mas o óxido Ce/Nb (4:1) foi o que apresentou melhor seletividade para a síntese de DEC a partir de etanol e CO_2 .

Referências

ABELLÓ, S.; BOLSHAK, E.; MONTANÉ, D. Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 261–274, 2013.

AHMED, F.; AYOUB ARBAB, A.; JATOI, A. W.; et al. Ultrasonic-assisted deacetylation of cellulose acetate nanofibers: A rapid method to produce cellulose nanofibers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 319–325, 2017.

AKIYAMA, S.; MIYAJI, A.; HAYASHI, Y.; et al. Selective conversion of ethanol to 1,3-butadiene using germanium talc as catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 359, p. 184–197, 2018.

ANGELICI, C.; WECKHUUSEN, B. M.; BRUIJNINCX, P. C. A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1595–1614, 2013.

ANGELINI, A.; DIBENEDETTO, A.; FASCIANO, S.; ARESTA, M. Synthesis of di-n-butyl carbonate from n-butanol: Comparison of the direct carboxylation with butanolysis of urea by using recyclable heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 281, p. 371–378, 2017.

ARBELÁEZ, O.; ORREGO, A.; BUSTAMANTE, F.; VILLA, A. L. Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO_2 and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Over Cu–Ni/AC Catalyst. **Topics in Catalysis**,

v. 55, n. 7–10, p. 668–672, 2012.

ARCO, M. DEL; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, C.; RIVES, V. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 133–140, 2007.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. The changing paradigm in CO₂ utilization. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 3–4, p. 65–73, 2013.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; PASTORE, C.; et al. Influence of Al₂O₃ on the performance of CeO₂ used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 44–52, 2010.

ARO, N.; PAKULA, T.; PENTTILÄ, M. Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 29, n. 4, p. 719–739, 2005.

ASCHENBRENNER, O.; MCGUIRE, P.; ALSAMAM, S.; et al. Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1711–1721, 2011.

BASU, D.; DAS, A.; STÖCKELHUBER, K. W.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 594–626, 2014.

BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: What results? What limitations? What trends? **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1839–1854, 2016.

BENITO, P.; GUINEA, I.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Microwave-assisted reconstruction of Ni,Al hydrotalcite-like compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 5, p. 987–996, 2008.

BENITO, P.; GUINEA, I.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J.; RIVES, V. Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 292–302, 2008.

BENITO, P.; HERRERO, M.; BARRIGA, C.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 5453–5463, 2008.

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.

BINDER, J. B.; BLANK, J. J.; CEFALI, A. V.; RAINES, R. T. Synthesis of furfural from xylose and xylan. **ChemSusChem**, v. 3, n. 11, p. 1268–1272, 2010.

BÎRJEĞA, R.; PAVEL, O. D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, n. 1–2, p. 185–193, 2005.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 234–246, 2013.

BRIGGS, D. N.; LAWRENCE, K. H.; BELL, A. T. An investigation of carbon-supported $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$ catalysts for diethyl carbonate synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 71–83, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CARLINI, C.; MARCHIONNA, M.; NOVIELLO, M.; et al. Guerbet condensation of methanol with n-propanol to isobutyl alcohol over heterogeneous bifunctional catalysts based on Mg-Al mixed oxides partially substituted by different metal components. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 232, n. 1–2, p. 13–20, 2005.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BOSSOLA, F.; DAL, V. Applied Catalysis B : Environmental Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 193, p. 93–102, 2016..

CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; SERIO, M. DI; SANTACESARIA, E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. **Catalysis Today**, v. 203, p. 202–210, 2013.

CARVALHO, D. L.; AVILLEZ, R. R. DE; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 415–416, p. 96–100, 2012.

CHAIYO, N.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; et al. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 1023–1029, 2012.

CHAMBON, F.; RATABOUL, F.; PINEL, C.; et al. Conversion of cellulose to 2,5-hexanedione using tungstated zirconia in hydrogen atmosphere. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 664–671, 2015.

CIMINO, S.; APUZZO, J.; LISI, L. MgO Dispersed on Activated Carbon as Water Tolerant Catalyst for the Conversion of Ethanol into Butanol. **Applied Sciences**, v. 9, n. 7, p. 1371, 2019.

CIMINO, S.; LISI, L.; ROMANUCCI, S. Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid-base and redox properties. **Catalysis Today**, , n. June, 2017.

COSIMO, J. I. DI; APESTEGUÍA, 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.

CRESTINI, C.; CRUCIANELLI, M.; ORLANDI, M.; SALADINO, R. Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. **Catalysis Today**, v. 156, n. 1–2, p. 8–22, 2010. .

DIAS, A. S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 229, n. 2, p. 414–423, 2005.

DIAS, M. O. S.; PEREIRA, L. G.; JUNQUEIRA, T. L.; et al. Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part I: Integration to a first generation sugarcane distillery. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1441–1451, 2014. .

DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A.; ARESTA, M.; et al. Synthesis of diethylcarbonate by ethanolysis of urea: A study on the recoverability and recyclability of new Zn-based heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 493, p. 1–7, 2015. .

DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A.; FASCIANO, S.; et al. The reaction mechanism in the ethanolysis of urea with transition metal-based catalysts: DFT calculations and experiments. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 8, p. 27–33, 2014.

DIBENEDETTO, A.; ARESTA, M.; ANGELINI, A.; ETHIRAJ, J.; ARESTA, B. M. Synthesis, characterization, and use of Nb(V)/Ce(IV)-mixed oxides in the direct carboxylation of ethanol by using pervaporation membranes for water removal. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 18, n. 33, p. 10324–34, 2012.

DIXIT, M.; MISHRA, M.; JOSHI, P. A.; SHAH, D. O. Physico-chemical and catalytic properties of Mg-Al hydrotalcite and Mg-Al mixed oxide supported copper catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 458–468, 2013. .

DUSSAN, K.; GIRISUTA, B.; LOPES, M.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. Conversion of hemicellulose sugars catalyzed by formic acid: Kinetics of the dehydration of D -xylose, L -arabinose, and D -glucose. **ChemSusChem**, v. 8, n. 8, p. 1411–1428, 2015.

DUSSELIÉ, M.; CLERCQ, R. DE; CORNELIS, R.; SELS, B. F. Tin triflate-catalyzed conversion of cellulose to valuable (α -hydroxy-) esters. **Catalysis Today**, v. 279, p. 339–344, 2017..

EBRINGEROVÁ, A.; HEINZE, T. Xylan and xylan derivatives - Biopolymers with valuable properties, 1: Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 9, p. 542–556, 2000.

F. CAVANI; F. TRIFIRO; A. VACCARI. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

FAHAMI, A.; BEALL, G. W. Mechano-synthesis and characterization of Hydrotalcite like Mg-Al-SO₄-LDH. **Materials Letters**, v. 165, p. 192–195, 2016.

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 8915–8922, 2010.

GABRIËLS, D.; HERNÁNDEZ, W. Y.; SELS, B.; VOORT, P. VAN DER; VERBERCKMOES, A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 8, p. 3876–3902, 2015.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.

GAO, D.; SCHWEITZER, C.; HWANG, H. T.; VARMA, A. Conversion of guaiacol on noble metal catalysts: Reaction performance and deactivation studies. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 49, p. 18658–18667, 2014.

GAO, D.; XIAO, Y.; VARMA, A. Guaiacol Hydrodeoxygenation over Platinum Catalyst: Reaction Pathways and Kinetics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 43, p. 10638–10644, 2015.

GASC, F.; THIEBAUD-ROUX, S.; MOULOUGUI, Z. Methods for synthesizing diethyl carbonate from ethanol and supercritical carbon dioxide by one-pot or two-step reactions in the presence of potassium carbonate. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, n. 1, p. 46–53, 2009.

GHAZIASKAR, H. S.; CHUNBAO, X. One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bio-ethanol at its sub-/supercritical state. **RSC Advances**, v. 3, p. 4271–4280, 2013.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GREEN, E. M. Fermentative production of butanol-the industrial perspective. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 22, n. 3, p. 337–343, 2011.

GÜRBÜZ, E. I.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents. **ChemSusChem**, v. 5, n. 2, p. 383–387, 2012.

HAO, C.; WANG, S.; MA, X. Gas phase decarbonylation of diethyl oxalate to diethyl carbonate over alkali-containing catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, n. 1–2, p. 130–135, 2009.

HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 537–558, 1995.

HEIGHT, M. J.; PRATSINIS, S. E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3–4, p. 305–312, 2006.

HERRERO, M.; BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 3, p. 873–884, 2007.

HOSOGLU, F.; FAYE, J.; MARESEANU, K.; et al. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites–ethanol reactivity. **Applied Catalysis A: General**, p. 1–9, 2014.

HOSOGLU, F.; FAYE, J.; MARESEANU, K.; et al. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites-ethanol reactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 533–541, 2015.

HUANG, S.; YAN, B.; WANG, S.; MA, X. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 10, p. 3079–3116, 2015.

HUANG, X.; ATAY, C.; ZHU, J.; et al. Catalytic Depolymerization of Lignin and Woody Biomass in Supercritical Ethanol: Influence of Reaction Temperature and Feedstock. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 11, p. 10864–10874, 2017.

IDRISS, H.; KIM, K. S.; BARTEAU, M. A. Carbon—carbon bond formation via aldolization of acetaldehyde on single crystal and polycrystalline TiO_2 surfaces. **Journal of Catalysis**, 1993.

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

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure. **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 207–215, 2002.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polym. Chem.**, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

JAIN, J. R.; N., C. P. Dehydration of alcohols over alumina. **Journal of the American Chemical Society**, v. 47, n. 4, p. 1163–1167, 1925.

JENNESS, G. R.; CHRISTIANSEN, M. A.; CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G.; GORTE, R. J. Site-dependent Lewis acidity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its impact on ethanol dehydration and etherification. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12899–12907, 2014.

JEONG, S.-K.; INABA, M.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z. AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 119–121, p. 555–560, 2003.

JORDISON, T. L.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. Condensed-Phase Ethanol Conversion to Higher Alcohols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 44, p. 10991–11000, 2015.

JUNG, K. T.; BELL, A. T. An in situ infrared study of dimethyl carbonate synthesis from

carbon dioxide and methanol over zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 339–347, 2001.

KELLER, N.; REBMANN, G.; KELLER, V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 317, n. 1–2, p. 1–18, 2010.

KIM, J. Y.; PARK, J.; HWANG, H.; et al. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 99–106, 2015.

KOZLOWSKI, JOSEPH T.; DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1588–1600, 2013.

KOZLOWSKI, JOSEPH T.; DAVIS, R. J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 2013.

KUMAR, N.; LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; et al. Synthesis and characterization of solid base mesoporous and microporous catalysts: Influence of the support, structure and type of base metal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 71–77, 2012.

LABAJOS, F. M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 1546–1552, 1992.

LABAJOS, F. M.; SASTRE, M. D.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V. New layered double hydroxides with the hydrotalcite structure. , p. 1033–1039, 1999.

LANCEFIELD, C. S.; WESTWOOD, N. J. The synthesis and analysis of advanced lignin model polymers. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4980–4990, 2015.

LEE, C. R.; YOON, J. S.; SUH, Y. W.; et al. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 54–58, 2012..

LEINO, E.; KUMAR, N.; MÄKI-ARVELA, P.; et al. Influence of the synthesis parameters on the physico-chemical and catalytic properties of cerium oxide for application in the synthesis of diethyl carbonate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 1, p. 65–75, 2013..

LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; et al. Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV) oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 176–177, p. 124–133, 2011.

LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; ETA, V.; et al. The influence of various synthesis methods on the catalytic activity of cerium oxide in one-pot synthesis of diethyl carbonate starting from CO₂, ethanol and butylene oxide. **Catalysis Today**, v. 210, p. 47–54, 2013.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides

derived from hydrotalcites. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 436–442, 2011.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; VEGA, A.; ORDÓÑEZ, S.; AUROUX, A. Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3–4, p. 590–599, 2011.

LI, D.; KOIKE, M.; CHEN, J.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Preparation of Ni-Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 21, p. 10959–10970, 2014.

LI, S.; QIN, H.; ZUO, R.; BAI, Z. Friction properties of La-doped Mg/Al layered double hydroxide and intercalated product as lubricant additives. **Tribology International**, v. 91, n. 3, p. 60–66, 2015.

LI, X.; PENG, K.; XIA, Q.; LIU, X.; WANG, Y. Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 528–536, 2018.

LI, X.; XIMENES, E.; KIM, Y.; et al. Lignin monomer composition affects Arabidopsis cell-wall degradability after liquid hot water pretreatment. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, p. 27, 2010.

LIAO, L.; ZHAO, N.; XIA, Z. Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3897–3901, 2012.

LIU, B.; ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 517–521, 2013.

LOPES, M. L.; PAULILLO, S. C. DE L.; GODOY, A.; et al. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 64–76, 2016.

LU, J.; LI, X.; HE, S.; et al. Hydrogen production via methanol steam reforming over Ni-based catalysts: Influences of Lanthanum (La) addition and supports. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 6, p. 3647–3657, 2016.

LUGGREN, P. J.; APESTEGU??A, C. R.; COSIMO, J. I. DI. Upgrading of biomass-derived 2-hexanol to liquid transportation fuels on Cu-Mg-Al mixed oxides. Effect of Cu content. **Fuel**, v. 177, p. 28–38, 2016.

LUO, H. P.; XIAO, W. DE. A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system: Carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 2, p. 403–410, 2001.

MACALA, G. S.; MATSON, T. D.; JOHNSON, C. L.; et al. Hydrogen transfer from

supercritical methanol over a solid base catalyst: A model for lignin depolymerization. **ChemSusChem**, v. 2, n. 3, p. 215–217, 2009.

MARCOS, F. C. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol and dimethyl ether over Cu-X/V-Al PILC (X = Ce and Nb) catalysts. **Catalysis Today**, v. 289, p. 173–180, 2017. .

MARCU, I. C.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F.; TICHIT, D. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 1, p. 23–30, 2013.

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.

MEUNIER, F. C.; JULIEN, S.; FRÉDÉRIC, T.-S. Comptes Rendus Chimie Unraveling the mechanism of catalytic reactions through combined kinetic and thermodynamic analyses : Application to the condensation of ethanol. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 345–350, 2015.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2018.

MOBLEY, J. K.; CROCKER, M. Catalytic oxidation of alcohols to carbonyl compounds over hydrotalcite and hydrotalcite-supported catalysts. **RSC Adv.**, v. 5, n. 81, p. 65780–65797, 2015.

MOREAU, C.; DURAND, R.; PEYRON, D.; DUHAMET, J.; RIVALIER, P. Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. **Industrial Crops and Products**, v. 7, n. 2–3, p. 95–99, 1998.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

MURTHY, R. S.; PATNAIK, P.; SIDHESWARAN, P.; JAYAMANI, M. Conversion of ethanol to acetone over promoted iron oxide catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 109, n. 2, p. 298–302, 1988.

MURUGAN, C.; BAJAJ, H. C. Synthesis of diethyl carbonate from dimethyl carbonate and ethanol using KF/Al₂O₃ as an efficient solid base catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 77–82, 2011.

MUSKAT, E.; STRAIN, F. Preparation of carbonic acid esters. , 1941. United State America: US Patente 2379250.

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

- O'LENICK, A. J. Guerbet chemistry. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 4, n. 3, p. 311–315, 2001.
- ORDOMSKY, V. V.; SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 85–93, 2010.
- ORDÓÑEZ, S.; DÍAZ, E.; LEÓN, M.; FABÁ, L. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 71–76, 2011.
- PACHECO, M. A.; MARSHALL, C. L. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. **Energy & Fuels**, v. 11, n. 1, p. 2–29, 1997.
- PADMANABHAN, V. R.; EASTBURN, F. J. Mechanism of ether formation from alcohols over alumina catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 24, n. 1, p. 88–91, 1972.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues . I : sugarcane bagasse. , v. 74, 2000.
- PANG, J.; ZHENG, M.; HE, L.; et al. Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni-MgAlO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 184–193, 2016.
- PANG, J.; ZHENG, M.; SUN, R.; et al. Catalytic conversion of cellulosic biomass to ethylene glycol: Effects of inorganic impurities in biomass. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 424–429, 2015.
- PAREDES, S. P.; FETTER, G.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Sol-gel synthesis of hydrotalcite - Like compounds. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 11, p. 3377–3382, 2006.
- PAULY, M.; KEEGSTRA, K. Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels. **Plant Journal**, v. 54, n. 4, p. 559–568, 2008.
- PENG, W. H.; LEE, Y. Y.; WU, C.; WU, K. C. W. Acid-base bi-functionalized, large-pored mesoporous silica nanoparticles for cooperative catalysis of one-pot cellulose-to-HMF conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 43, p. 23181–23185, 2012.
- PENG, X. D.; BARTEAU, M. A. Adsorption of Formaldehyde on Model MgO Surfaces: Evidence for the Cannizzaro Reaction. **Langmuir**, v. 5, n. 4, p. 1051–1056, 1989.
- PEREIRA, L. G.; DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; et al. Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part II: Integration to a second generation sugarcane distillery. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1452–1462, 2014.
- PRADO, R. G.; ALMEIDA, G. D. DE; MARIANA, M. M.; et al. Multivariate method for transesterification reaction of soybean oil using calcined Mg-Al layered double hydroxide as catalyst. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 6, p. 1062–1073, 2014.

PRYMAK, I.; KALEVARU, V. N.; WOHLRAB, S.; MARTIN, A. Continuous synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO₂ over Ce–Zr–O catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 4, p. 2322–2331, 2015.

PUTTEN, R. J. VAN; WAAL, J. C. VAN DER; JONG, E. DE; et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.

QI, F.; ZHANG, X.; LI, S. A novel method to get methotrexatum/layered double hydroxides intercalation compounds and their release properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 8, p. 1101–1108, 2013.

QU, Y.; WEI, Q.; LI, H.; et al. Microwave-assisted conversion of microcrystalline cellulose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 162, p. 358–364, 2014.

RADHA, S.; PRASANNA, S. V.; KAMATH, P. V. Polytype selection by intercalated anions: Design and synthesis of the 3R2 polytype of the layered double hydroxide of Zn and Al. **Crystal Growth and Design**, v. 11, n. 6, p. 2287–2293, 2011.

RAMASAMY, K. K.; GRAY, M.; JOB, H.; SANTOSA, D.; et al. Role of Calcination Temperature on the Hydrotalcite Derived MgO–Al₂O₃ in Converting Ethanol to Butanol. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 46–54, 2016.

RAMASAMY, K. K.; GRAY, M.; JOB, H.; SMITH, C.; WANG, Y. Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds. **Catalysis Today**, v. 269, p. 82–87, 2016.

RAMOS, L. P. The Chemistry involved in the steam treatment of lignocellulose materials. , v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.

RECHI SIQUEIRA, M.; MICALI PERRONE, O.; METZKER, G.; et al. Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal oxides: Reaction optimization and catalyst structure behavior. **Molecular Catalysis**, v. 476, p. 110516, 2019..

REKOSKE, J. E.; BARTEAU, M. A. Competition between acetaldehyde and crotonaldehyde during adsorption and reaction on anatase and rutile titanium dioxide. **Langmuir**, v. 15, n. 6, p. 2061–2070, 1999.

RIBEIRO, LUCÍLIA S.; DELGADO, J. J.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Carbon supported Ru–Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 265–274, 2017.

RIBEIRO, LUCÍLIA SOUSA; ÓRFÃO, J. J. D. M.; PEREIRA, M. F. R. Simultaneous catalytic conversion of cellulose and corncob xylan under temperature programming for enhanced sorbitol and xylitol production. **Bioresource Technology**, v. 244, n. August, p. 1173–1177, 2017.

RIITTONEN, T.; ERÄNEN, K.; MÄKI-ARVELA, P.; et al. Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina. **Renewable Energy**, v. 74, p. 369–378, 2014.

RIITTONEN, T.; TOUKONIITTY, E.; MADNANI, D. K.; et al. One-Pot Liquid-Phase Catalytic Conversion of Ethanol to 1-Butanol over Aluminium Oxide—The Effect of the Active Metal on the Selectivity. **Catalysts**, v. 2, n. 4, p. 68–84, 2012.

ROELOFS, J. C. A. A.; BOKHOVEN, J. A. VAN; DILLEN, A. J. VAN; GEUS, J. W.; JONG, K. P. DE. The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. **Chemistry - A European Journal**, v. 8, n. 24, p. 5571–5579, 2002.

ROMERO, A.; JOBBÁGY, M.; LABORDE, M.; BARONETTI, G.; AMADEO, N. Ni(II)-Mg(II)-Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 398–404, 2014.

SAD, M. E.; NEUROCK, M.; IGLESIA, E. Formation of C-C and C-O bonds and oxygen removal in reactions of alkanediols, alkanols, and alkanals on copper catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 50, p. 20384–20398, 2011.

SANTÓRIO, R.; VELOSO, C. DE O.; HENRIQUES, C. A. Preparation, basic properties and catalytic activity of Mg/La and Al/La catalysts for biodiesel production from refined and acid soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 234–247, 2016.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274–280, 2011.

SEFTEL, E. M.; MERTENS, M.; COOL, P. The influence of the Ti⁴⁺ location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO₂ and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 274–285, 2013.

ŞENOL, O. I.; RYYMIN, E. M.; VILJAVA, T. R.; KRAUSE, A. O. I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 277, n. 1–2, p. 107–112, 2007.

SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; CLARK, J. H. **The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future**. 2013

SHAIKH, A.-A. G.; SIVARAM, S. Organic carbonates. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 3, p. 951–976, 1996.

SHEN, W.; TOMPSETT, G. A.; XING, R.; CONNER, 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.

SILVEIRA, J. L.; BRAGA, L. B.; SOUZA, A. C. C. DE; ANTUNES, J. S.; ZANZI, R. The

benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2525–2534, 2009.

SOCOL, C. R.; BRAR, S. K.; FAULDS, C.; RAMOS, L. P. **Green Fuels Technology - Biofuels**. Green Ener ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.

SOCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. DE S.; MEDEIROS, A. B. P.; et al. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4820–4825, 2010.

SUÁREZ, D. R.; ZEIFERT, B. H.; GARDUÑO, M. H.; BLÁSQUEZ, J. S.; SERRANO, A. R. Cu hydrotalcite-like compounds: Morphological, structural and microstructural properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, n. SPEC. ISS., p. 783–787, 2007.

SUDIYARMANTO; KRISTIANI, A.; H., L. N.; ANDREAS; ABIMANYU, H. Catalytic conversion of ethanol to aromatic compounds using metal/zeolite catalysts. p. 080007, 2016.

SUN, Z.; FRIDRICH, B.; SANTI, A. DE; ELANGOVAN, S.; BARTA, K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 614–678, 2018.

SUN, Z.; VASCONCELOS, A. C.; BOTTARI, G.; et al. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1738–1746, 2017.

TESQUET, G.; FAYE, J.; HOSOGLU, F.; et al. Ethanol reactivity over $\text{La}^{1+x}\text{FeO}^{3+\delta}$ perovskites. **Applied Catalysis A: General**, v. 511, p. 141–148, 2016.

TITULAER, M. K. The Formation of Ice Between Hydrotalcite Particles Measured by Thermoporometry. **Clay Minerals**, v. 31, n. 2, p. 263–277, 1996.

TOMISHIGE, K.; IKEDA, Y.; SAKAIHORI, T.; FUJIMOTO, K. Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 192, n. 2, p. 355–362, 2000.

TRINDADE, W. R. DA S.; SANTOS, R. G. DOS. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, n. November 2016, p. 642–651, 2017.

UNICA. Brazilian Sugarcane Industry Association (Unica), Sugarcane, ethanol and sugar production - 2018/2019 harvest season. Disponível em: <<http://english.unica.com.br/>>. Acesso em: 12/6/2019.

VENTURA, M.; ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A. Selective Aerobic Oxidation of 5- (Hydroxymethyl) furfural to 5-Formyl-2-furancarboxylic Acid in Water. **ChemSusChem**, , n. 9, p. 1096–1100, 2016.

VERZIU, M.; SERANO, M.; JURCA, B.; et al. Catalytic features of Nb-based nanoscopic

inorganic fluorides for an efficient one-pot conversion of cellulose to lactic acid. **Catalysis Today**, v. 306, p. 102–110, 2018.

VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 45–51, 2006.

WAN, D.; LIU, Y.; XIAO, S.; CHEN, J.; ZHANG, J. Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p. 307–314, 2015.

WANG, D.; LIU, Z.; LIU, Q. Efficient conversion of ethanol to 1-butanol and C5 –C9 alcohols over calcium carbide . **RSC Advances**, v. 9, n. 33, p. 18941–18948, 2019. Royal Society of Chemistry.

WANG, D.; YANG, B.; ZHAI, X.; ZHOU, L. Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 8, p. 807–812, 2007.

WANG, D.; ZHANG, X.; LIU, C.; et al. Transition metal-modified mesoporous Mg-Al mixed oxides: Stable base catalysts for the synthesis of diethyl carbonate from ethyl carbamate and ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 478–486, 2015.

WANG, H.; TUCKER, M.; JI, Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2013, p. 1–9, 2013.

WANG, Y.; WANG, Q.; HE, J.; ZHANG, Y. Highly effective C–C bond cleavage of lignin model compounds. **Green Chem.**, v. 19, n. 13, p. 3135–3141, 2017.

WANG, Z.; FONGARLAND, P.; LU, G.; ESSAYEM, N. Reconstructed La-, Y-, Ce-modified MgAl-hydrotalcite as a solid base catalyst for aldol condensation: Investigation of water tolerance. **Journal of Catalysis**, v. 318, p. 108–118, 2014.

XIAO, Z.; FAN, Y.; CHENG, Y.; et al. Metal particles supported on SiO₂-OH nanosphere: New insight into interactions with metals for cellulose conversion to ethylene glycol. **Fuel**, v. 215, n. September 2017, p. 406–416, 2018.

XIN, S.; WANG, L.; LI, H.; HUANG, K.; LI, F. Synthesis of diethyl carbonate from urea and ethanol over lanthanum oxide as a heterogeneous basic catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 453–459, 2014.

XU, C.; ARNEIL, R.; ARANCON, D.; LABIDI, J.; LUQUE, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev**, v. 43, n. 43, p. 7485–7500, 2014.

YAN, K.; CHEN, A. Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst. **Fuel**, v. 115, p. 101–108, 2014.

YANG, L.; SESHAN, K.; LI, Y. A review on thermal chemical reactions of lignin model

compounds. **Catalysis Today**, v. 298, p. 276–297, 2017. Elsevier

YE, Y.; ZHANG, Y.; FAN, J.; CHANG, J. Selective production of 4-ethylphenolics from lignin via mild hydrogenolysis. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 648–651, 2012.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 204–209, 2001.

YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 716–732, 2017.

ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 367–375, 2008.

ZHANG, Z.; LU, Q.; YE, X.; et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Selective production of 4-ethyl phenol from low-temperature catalytic fast pyrolysis of herbaceous biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 307–315, 2015.

ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3970–3972, 2011.

ZHOU, M.; ZENG, Z.; ZHU, H.; XIAO, G.; XIAO, R. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of furfural to cyclopentanol over Cu-Mg-Al hydrotalcites derived catalysts: Model reaction for upgrading of bio-oil. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 91–96, 2014.

ZHU, D.; MEI, F.; CHEN, L.; et al. An efficient catalyst Co(salophen) for synthesis of diethyl carbonate by oxidative carbonylation of ethanol. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2098–2102, 2011.