



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

Marcos Rechi Siqueira

**Síntese e caracterização de hidrotalcitas contendo V, Ti, W, Zr e Sn para
reforma de etanol e hidrogenação do bagaço de cana.**

São José do Rio Preto
2019

Marcos Rechi Siqueira

Síntese e caracterização de hidrotalcitas contendo V, Ti, W, Zr e Sn para reforma 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.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

São José do Rio Preto
2019

S618s

Siqueira, Marcos Rechi

Síntese e caracterização de hidrotalcitas contendo V, Ti, W, Zr e Sn para reforma de etanol e hidrogenação do bagaço de cana. / Marcos Rechi Siqueira. -- São José do Rio Preto, 2019 126 p.

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

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

1. Catálise heterogênea. 2. Óxidos mistos. 3. Etanol. 4. Reação de Guerbet. 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.

Marcos Rechi Siqueira

Síntese e caracterização de hidrotalcitas contendo V, Ti, W, Zr e Sn para reforma 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 Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. 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 Claudio Thoméo
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira
UNESP – Câmpus de Araraquara

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira,
UFSCar – Câmpus de São Carlos

São José do Rio Preto
20 de setembro de 2019

AGRADECIMENTOS

À minha namorada, noiva e esposa que partilhou toda essa fase comigo. Entendendo, apoiando e participando de todas as etapas. Obrigado pelas orações, Ariela, não teria conseguido sem você.

À minha família pelo apoio, as vezes mesmo sem entender, mas sempre torcendo.

Ao Prof. Dr. Maurício Boscolo pela confiança e oportunidade.

Ao Ibilce, foram 10 anos desde o primeiro dia que pisei nesse lugar. É aqui que me sinto em casa.

Ao Olavo Micali Perrone pela amizade e pelo trabalho em conjunto. Aos colegas de laboratório, em especial a Daniela Correa de Oliveira Lisboa e Gustavo Metzker.

RESUMO

Os biocombustíveis são vistos como fontes sustentáveis para substituir os combustíveis fósseis, e o etanol é reconhecido como a principal alternativa. Uma maneira de aumentar a competitividade desse composto é o princípio de biorrefinaria, associando a produção de mais de um produto por processo. Os desafios estão associados ao desenvolvimento e desempenho de novos catalisadores capazes de produzir compostos de maior valor agregado. Os óxidos utilizados são derivados de HDLs e foram modificados com Cu, V, W, Ti, Sn e Zr. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas analíticas e, após a caracterização, foram empregados em reações em batelada a fim de converterem etanol em produtos de maior peso e valor. Em um segundo momento avalia-se a despolimerização da biomassa presente nas reações, e a metodologia de superfície de resposta para a maximização da reforma do etanol e dos produtos condensáveis. Por fim, um desses materiais sintetizados, foi testado em condições severas de tempo e temperatura a fim de avaliar os produtos formados e a robustez desse catalisador durante vários ciclos reacionais. Os produtos foram analisados por CG-FID e CG-MS e os resultados discutidos com base na literatura. A incorporação dos metais foi possível nas condições testadas e a modificação é capaz de apresentar um perfil diferente de conversão e reforma para cada metal modificador. A maior conversão em produtos é do W-OMM (54,7%). Os produtos majoritários encontrados em todas as reações foram butanol e acetato de etila. A modificação com metais revela que a via de Guerbet ocorre e algumas rotas preferencias são dependentes do metal modificador. Nota-se a produção de compostos fenólicos a partir de um recurso renovável com alguns catalisadores. Quando a biomassa está presente na reação há modificações no perfil de conversão em gás e produtos. Foram verificados a presença de compostos fenólicos que não estavam presentes nas reações com ausência de biomassa, evidenciando a despolimerização da lignina. Os testes de otimização utilizando Cu-OMM conseguem dobrar a quantidade de etanol convertido (de 37,1 % a 79,6 %) e tal catalisador é ativo após quatro ciclos de reciclo, apresentando algumas modificações estruturais. Os materiais modificados com Cu ainda apresentaram um perfil de produção de benzeno e tolueno a partir de etanol com conversão de 8,6 % para benzeno e 38,4 % para tolueno nos melhores tempos de reação.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, caracterização, reação de Guerbet, despolimerização da biomassa, superfície de resposta. `

ABSTRACT

Biofuels are seen as sustainable sources to replace fossil fuels and ethanol is recognized as the main alternative. To increase the competitiveness of this compound is the biorefinery principle, associating the production of more product per process. The challenges are development and performance of new catalysts for production of higher value compounds. The oxides used are derived from HDLs and were modified with Cu, V, W, Ti, Sn and Zr. The materials were characterized by various techniques, and after characterization, they were employed in batch reactions to convert ethanol. Secondly, the depolymerization of the biomass present in the reactions and the response surface methodology for maximizing the reforming of ethanol and condensable products are evaluated. Finally, one of these synthesized materials was tested under severe time and temperature conditions to evaluate the products formed and the robustness of this catalyst during reaction cycles. The products were analyzed by CG-FID and CG-MS and the results discussed based on the literature. The incorporation of the metals is possible under the tested conditions and the modification is able to present a different conversion and reforming profile for each modifier metal. The largest conversion in products and the best oxide for conversion is W-OMM (54.7%), with Sn-OMM (10.4%) being the worst. The major products found in all reactions were butanol and ethyl acetate. Modification with metals reveals that the Guerbet pathway occurs and some preferred routes are dependent on the modifying material. Note the production of phenolic compounds from a renewable resource with some catalysts. When biomass is present in the reaction there are modifications in the conversion profile in gas and products. The presence of phenolic compounds that were not present in the reactions without biomass was verified, showing the lignin depolymerization. Optimization tests can double the amount of ethanol converted to Cu-OMM products (from 37.1% to 79.6%) and this catalyst is active after four recycling cycles with only a few structural modifications. The Cu modified materials also showed a benzene and toluene production profile from ethanol, with conversion of 8.6% to benzene and 38.4% to toluene at the best reaction times.

Key-words: Heterogeneous catalysis, characterization, Guerbet reaction, biomass depolymerization, surface response methodology.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1- 1. Principais produtos formados a partir do etanol.	17
---	----

Capítulo II

Figura 2- 1. Modelo da estrutura geral de hidrotalcita (HTc)	20
Figura 2- 2. Esquema do efeito de memória de HDL.....	24
Figura 2- 3. Resumo das vias de preparação dos catalisadores a base de HDL.	25
Figura 2- 4. Espectro de infravermelho dos HDLs modificados.....	35
Figura 2- 5. Difratoograma normalizado dos materiais modificados.	38
Figura 2- 6. Difratoogramas dos óxidos modificados.	39
Figura 2-7. Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos não modificados (OMM), modificados com Cu (Cu-OMM), V (V-OMM) e Ti (Ti-OMM).....	44
Figura 2- 8. Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos modificados com W (W-OMM), Sn (Sn-OMM) e Zr (Zr-OMM).....	45

Capítulo III

Figura 3- 1. Principais passos da reação de Guerbet utilizando etanol.....	49
Figura 3- 2. Mecanismo proposto da etapa de desidrogenação do etanol.	50
Figura 3- 3. Mecanismo proposto para etapa de condensação aldólica e desidratação.....	51
Figura 3- 4. Mecanismo proposto para as etapas de hidrogenação.	51
Figura 3- 5. Mecanismo da etapa de desidratação para formação de etileno.	52
Figura 3- 6. Mecanismo proposto da etapa de desidratação para formação de éteres.....	52
Figura 3- 7. Reator e suporte de alumínio (a), tampa desenvolvida para abrir os reatores (b) e aparato utilizado medir a quantidade de gases gerados durante a reação (c)	54
Figura 3- 8. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Cu-OMM	59
Figura 3- 9. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de V-OMM.	59
Figura 3- 10. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de W-OMM.	60
Figura 3- 11. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Ti-OMM.....	60

Figura 3- 12. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Sn-OMM.	61
Figura 3- 13. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Zr-OMM.	61
Figura 3-14. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Cu-OMM.....	62
Figura 3-15. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Cu-OMM....	63
Figura 3-16. Mecanismo proposto para a formação dos produtos.....	63
Figura 3-17. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando V-OMM.....	64
Figura 3- 18. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando V-OMM...	65
Figura 3-19. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando W-OMM.....	66
Figura 3-20. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando W-OMM...	67
Figura 3- 21. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Ti-OMM.....	68
Figura 3- 22. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Ti-OMM....	68
Figura 3-23. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Sn-OMM.....	69
Figura 3- 24. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Sn-OMM...	70
Figura 3- 25. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Zr-OMM.....	70
Figura 3- 26. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Zr-OMM...	71
Figura 3- 27. Esquema de formação de 1,1-dietóxietano a partir de etanol e acetato de etila...	72

Capítulo IV

Figura 4- 1- Perfil de comparação para a produção de gás e converão de etanol utilizando Cu-OMM.	78
Figura 4- 2. Perfil de comparação para a produção de gás e converão de etanol utilizando V-OMM	78
Figura 4- 3. Perfil de comparação para a produção de gás e converão de etanol utilizando Ti-OMM	79
Figura 4- 4. Perfil de comparação para a produção de gás e converão de etanol utilizando W-OMM.	80

Figura 4- 5. Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando Zr-OMM	80
Figura 4- 6. Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando Sn-OMM	81
Figura 4- 7. Produtos obtidos após a polimerização da biomassa utilizando Cu-OMM como catalisador.....	81
Figura 4- 8. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando CuOMM.....	82
Figura 4- 9. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando V-OMM.....	83
Figura 4- 10. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando Ti-OMM.....	84
Figura 4- 11. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando W-OMM.....	84

Capítulo V

Figura 5- 1. Modelos de delineamentos experimentais de triagem e melhora de condições...86	
Figura 5- 2. Delineamento experimental de todas as variáveis em um modelo fatorial completo	87
Figura 5- 3. Perfis de superfícies de resposta. (a) modelo de máximo, (b) modelo em platô, (c) ótimo fora da região experimental, (d) modelo de mínimo e (e) modelo de sela.....	89
Figura 5- 4. Delineamento experimental de um modelo de composto central de 2 e 3 variáveis.	90
Figura 5- 5. (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a conversão de etanol em função do tempo de reação e da temperatura.....	96
Figura 5- 6. Conversão de etanol e rendimento de 1-butanol e acetato de etila e seletividade para experimentos de reciclo.	98
Figura 5- 7. Comparação do perfil cristalográfico entre os óxidos antes da reação (A), de primeiro (B) e quarto ciclo de reciclo (C).	99
Figura 5- 8. Espectros de EPR de (A) Cu-OMM e (B) após o primeiro ensaio catalítico	100
Figura 5- 9. Perfil de CO ₂ -TPD e n-butilamina-TPD para OMM e Cu-OMM.	101
Figura 5- 10. Micrografias MEV-EDS para Cu-OMM.	102

Capítulo VI

Figura 6- 1. Produtos formados a partir de benzeno.....	104
Figura 6- 2. O perfil temporal do tolueno (azul) e benzeno (vermelho) produzidos na fase condensada.....	107
Figura 6- 3. Mecanismo proposto para a produção de benzeno e tolueno a partir do etanol.....	108

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela 2- 1. Nomenclatura das amostras modificadas com metais.....	31
Tabela 2- 2. Perfil de termodegradação dos HDLs modificados.....	36
Tabela 2- 3. Parâmetros de rede para os materiais modificados.....	38
Tabela 2- 4. Parâmetros de rede para os óxidos.	40
Tabela 2- 5. Área superficial para os óxidos.	41
Tabela 2- 6. Perfil de RTP e D-RTP para os diferentes materiais.....	41
Tabela 2- 7. Sítios ácidos e básicos na superfície dos materiais.	42

Capítulo III

Tabela 3- 1. Relação entre as variáveis e os níveis altos e baixos.....	54
Tabela 3- 2. Condições de reação para cada ensaios catalíticos.....	55
Tabela 3- 3. Valores de produção gasosa e conversão de etanol em produtos para todos os materiais modificados com metais.	58

Capítulo V

Tabela 5- 1. Relação das novas variáveis para os testes de superfície de resposta.	93
Tabela 5- 2. Condições de reação para cada os novos ensaios catalíticos.....	93
Tabela 5- 3. Conversão de etanol em produtos condensados utilizando Cu-OMM.....	95
Tabela 5- 4. Análise da variância para a conversão de etanol utilizando Cu-OMM e metodologia de superfície de resposta.....	95
Tabela 5- 5. Condições ótimas e atingidas pelo modelo proposto.	97
Tabela 5- 6. Número de sítios básicos e ácidos e diferentes forças de sítios determinados por TPD.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HMF - Hidroximetilfurfural

HDL - Hidróxidos duplos lamelares

HTc - Hidrotalcita

ATR - Refletância total atenuada

ATG - Análise termogravimétrica

DTG - Derivada da termogravimetria DTG

JCPDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

I - Espaçamento basal

β - altura do pico

D-RTP – Derivada da redução a temperatura programada

FID - detector por ionização de chama

HDO - Hidrodesoxigenação

OMM – Óxidos mistos de metais

BTX – Benzeno, tolueno e xileno

DMF - 2,5-dimetilfurano

MF - 2-metilfurano

EDS - espectroscopia de energia dispersiva

TPD – Temperatura programa de dessorção

EPR - Espectroscopia de ressonância paramagnética

DOE - Delineamento experimental

FC - Fatorial completo

MSR - Metodologia de superfície de resposta

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - ETANOL	15
CAPÍTULO II – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	20
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1. HDL e óxidos mistos	20
1.2. Métodos de síntese	21
1.2.1. Métodos diretos	21
1.2.2. Métodos indiretos	22
1.3. Propriedades.....	23
1.4. Aplicações.....	25
1.5. Desafios.....	27
1.6. Trabalhos com metais de transição	29
2. OBJETIVOS	30
3. METODOLOGIAS	30
3.1. Síntese	30
3.1.1. Tratamento térmico e nomenclatura	31
3.2. Caracterização.....	31
3.2.1. Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)	32
3.2.2. Análise termogravimétrica (ATG).....	32
3.2.3. Difração de Raio-X.....	32
3.2.4. Redução a temperatura programada	32
3.2.5. Acidez e Basicidade.....	33
3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
CAPÍTULO III – REAÇÃO DE GUERBET	48
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	48
1.1. Reação de Guerbet	49
1.1.1. Etapa de desidrogenação	50
1.1.2. Etapa de condensação aldólica e desidratação	50
2. OBJETIVOS	53
3. METODOLOGIAS	53
3.1. Planejamento experimental.....	53

3.2.	Quantificação do etanol convertido	55
3.3.	Identificação e quantificação de produtos.....	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.	CONCLUSÕES	72
 CAPÍTULO IV – REAÇÕES COM BIOMASSA		74
1.	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	74
2.	OBJETIVOS.....	76
2.1.	Objetivos específicos	76
3.	METODOLOGIAS	77
3.1.	Preparo da biomassa.	77
3.2.	Caracterização da Biomassa.	77
3.3.	Delineamento experimental, identificação e quantificação de produtos.	77
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
5.	CONCLUSÕES	85
 CAPÍTULO V – OTIMIZAÇÃO DE REAÇÕES		86
1.	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	86
1.1.	Fatorial completo	87
1.2.	Metodologia de Superfície de Resposta.....	88
1.2.1.	Modelo de composto central.....	90
1.3.	Reciclo	91
2.	OBJETIVOS	91
3.	METODOLOGIAS	91
3.1.	Caracterização.....	91
3.1.1.	Acidez e basicidade	92
3.1.2.	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	92
3.1.3.	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	92
3.2.	Procedimento estatístico	92
3.3.	Análise dos produtos.....	94
3.4.	Reciclo	94
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	94
4.1.	Metologia de superfície de resposta.....	94
4.2.	Otimização.....	97
4.3.	Reciclo do catalisador e caracterização.	98
5.	CONCLUSÕES	103

CAPÍTULO VI – COMPOSTOS AROMÁTICOS	104
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	104
2. OBJETIVOS	106
3. METODOLOGIAS	106
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	106
5. CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE A – DIAGRAMA DE PARETO.....	125

Capítulo I - Etanol

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento dos recursos fósseis, crescente demanda de energia e constante degradação ambiental estimulam o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, bem como novas estratégias para o abastecimento sustentável e surgimento de novos produtos químicos. Os biocombustíveis são vistos como fontes sustentáveis para substituir os combustíveis fósseis, trazendo benefícios ao meio ambiente devido, principalmente, a preservação dos recursos naturais e mitigação de gases de efeito estufa (LOPES et al., 2016). Nesse cenário, o etanol é reconhecido como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis e seu principal incentivo se dá em relação a conservação ambiental e necessidade de aumentar a segurança energética frente a constante instabilidade mundial do setor petroquímico.

Os primeiros carros foram projetados para funcionar com gasolina ou etanol, no entanto, devido à descoberta de novos campos de petróleo, sua abundância e preços baixos no início do século 20 tornaram a gasolina a principal opção de combustível. Devido à crise do petróleo de 1970, o governo brasileiro, na tentativa de reduzir a dependência do país das importações de petróleo, lançou o programa “Proálcool”. Na primeira fase do programa, o etanol foi adicionado à gasolina e após a segunda crise do petróleo (1979), a indústria automobilística passou a produzir o primeiro carro a operar com etanol para o mercado brasileiro. Em 1980, a produção de veículos leves movidos a etanol atingiu 95% de toda a frota produzida no Brasil (RFA, 2018). Contudo, uma nova combinação de fatores envolvendo quedas no preço do petróleo, redução de subsídios aos produtores, aumento dos preços do açúcar contribuíram para a escassez de combustível levando a uma forte queda de demanda pelo etanol.

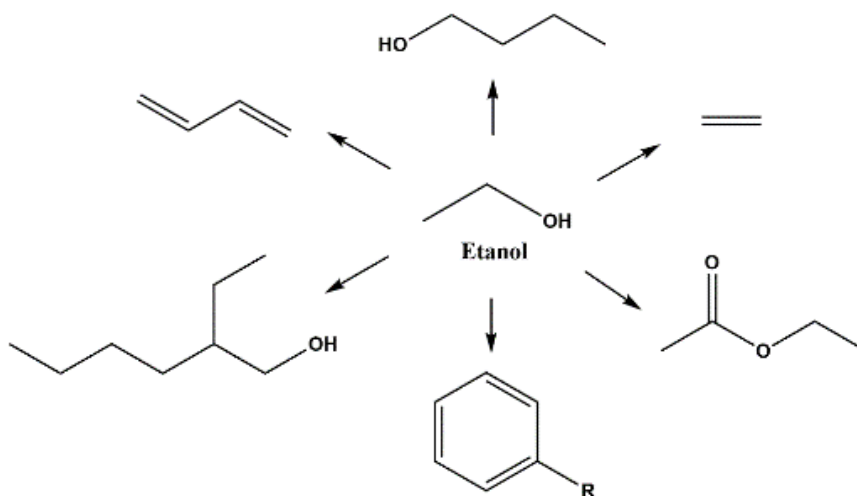
No início do século 21 (Era dos combustíveis limpos), o uso do etanol foi retomado principalmente motivado, mais uma vez, pelos altos preços do petróleo e pelo desenvolvimento da tecnologia *flex*. O uso do etanol no Brasil tem sido o programa de maior sucesso a substituir os combustíveis fósseis em todo o mundo e devido a isso e a entrada em vigor do Protocolo de Kyoto (2005) muitos países promoveram a produção e elaboração de leis para atingir as metas ambientais. Por exemplo, o Japão já instituiu 3% de mistura do etanol na gasolina, a Índia exige 5%, Colômbia 10% e a China exige vários percentuais de mistura em suas províncias, chegando até 10% (RFA, 2018; SOCCOL et al., 2016).

O etanol pode ser produzido por rotas químicas ou processos biológicos. A rota química é baseada na hidratação do etileno, enquanto o processo microbiológico é conduzido principalmente pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* e outros microrganismos (LOPES et al., 2016). A principal rota utilizada para a produção de etanol é o processo microbiológico, também denominado como fermentação alcoólica ou etanólica (primeira geração). Durante esse processo, os açúcares são convertidos em etanol, energia, biomassa celular, CO₂ e outros subprodutos pelas células de levedura (SILVEIRA et al., 2009). Esses açúcares advêm de diferentes matérias-primas e subprodutos agroindustriais. No Brasil a principal matéria-prima é a cana-de-açúcar, enquanto nos Estados Unidos é o milho, esses dois países representam mais de 85% da produção mundial (FITZPATRICK et al., 2010; SERRANO-RUIZ; LUQUE; CLARK, 2013).

O subproduto do etanol de primeira geração mais vantajoso é o bagaço, podendo ser utilizado como matéria prima para a produção de etanol de segunda geração. No entanto as interações entre celulose, hemiceluloses e lignina, que são as principais macromoléculas dessa biomassa, limitam a acessibilidade química e enzimática a esses carboidratos fermentáveis (ANGELICI; WECKHUYSSEN; BRUIJNINCX, 2013). Para um etanol de segunda geração o fornecimento de matéria prima não é problema, uma vez que aproximadamente 30% de toda a produção de cana se transforma em bagaço, mas sim o processo é limitado por desafios técnicos (ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2013). O principal desafio técnico é a necessidade de um pré-tratamento relativamente severo da matéria-prima, que leva a outros dois desafios, baixos rendimentos de açúcares convencionalmente fermentáveis e formação de compostos inibitórios à fermentação (ANGELICI; WECKHUYSSEN; BRUIJNINCX, 2013).

Uma maneira de aumentar a competitividade do setor e reduzir o impacto das flutuações do preço de produtos é melhorar a produtividade no campo, integralizar segmentos e seguir o conceito da biorrefinaria, produzindo mais de um produto por processo. Conforme a Figura 1-1 apresenta, diversos trabalhos abordam a conversão de etanol em produtos de maior valor, tais como o butanol (AKIYAMA et al., 2018; ANGELICI; WECKHUYSSEN; BRUIJNINCX, 2013), 2-etil-1-hexanol (ARBELÁEZ et al., 2012; DIBENEDETTO et al., 2012; KUMAR et al., 2012) utilizado como plastificante, 1,3-butadieno (SUDIYARMANTO et al., 2016) utilizado em pneus e em diversos polímeros, acetato de etila (GALLO; BUENO; SCHUCHARDT, 2014), etileno (UNICA, 2019) e alguns compostos aromáticos (SOCCOL et al., 2010).

Figura 1- 1. Principais produtos formados a partir do etanol.



FONTE: Elaborada pelo autor.

Em relação a biomassa, a celulose é o principal constituinte e pode ser convertido em hidroximetilfurfural (HMF) e outros derivados, tais como o ácido 2,5-furanocarboxílico, álcool furfurílico, dimetilfurano (ARO; PAKULA; PENTTILÄ, 2005). Esses produtos químicos servem como blocos de construção para síntese de fármacos, resinas, solventes e fungicidas. A hemicelulose é composta por pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glucose, galactose) e açúcares acetilados (LI et al., 2018a; LIU; ZHANG; ZHAO, 2013; QU et al., 2014). A hemicelulose pode ser convertida em furfural, ácido levulínico e xilitol, por exemplo (VERZIU et al., 2018).

As ligninas são polifenóis construídos por uma complexa rede de três principais unidades fenílicas monoméricas unidas por um conjunto de diferentes ligações cruzadas. A falta de uma sequência repetitiva e subunidades específicas, torna a caracterização estrutural da lignina uma tarefa difícil (RIBEIRO et al., 2017; RIBEIRO; ÓRFÃO; PEREIRA, 2017). A lignina é considerada a parte mais complexa e uma excelente fonte de fenóis valiosos como benzeno, tolueno, xileno, fenóis, ácidos hidroxibenzóicos, bem como compostos como álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico (PANG et al., 2015; XIAO et al., 2018). No entanto para que isso ocorra novos métodos eficientes para hidrogenar e romper a complexa rede de ligações C-O e C-C devem surgir.

Os desafios em expandir a utilização do etanol e a biomassa lignocelulósica como matéria prima estão associadas ao desenvolvimento e desempenho de novos catalisadores. A produção seletiva de compostos superiores é geralmente relatada em catalisadores heterogêneos à base de metais nobres Rh, Pd, Ir, e Ru (CHAMBON et al., 2015), no entanto esse trabalho tem

foco na utilização de materiais mais simples e baratos, de forma que suas propriedades estruturais sejam ajustadas por simples incorporações de alguns metais modificadores.

2. OBJETIVO

O principal objetivo desse estudo é a construção de materiais que apresentam atividade catalítica para a conversão de etanol e despolimerização em produtos de maior valor agregado.

3. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

O setor sucroalcooleiro brasileiro vive uma gangorra, até 2007 exportava 70% do etanol produzido, 10 anos depois e pela primeira vez na história compra mais etanol do que vende. Fica claro que o etanol brasileiro perde representatividade principalmente por políticas de incentivo mal aplicadas, por crises econômicas, queda no preço do petróleo e valorização do açúcar no mercado internacional.

Uma saída viável é aplicar o conceito de biorrefinarias, na qual integra processos eficientes de conversão em novos produtos, agregando valor ao etanol produzido e consequentemente incentivando a produção. Ainda nesse contexto, o processo pode ser considerado muito promissor, pois torna o etanol um insumo valioso, uma vez que a indústria alcooleira possui a matéria prima e energia necessárias para uma catálise a baixo custo.

O presente trabalho busca catalisadores eficientes para a conversão de etanol e de subprodutos lignocelulósico em produtos com maior valor agregado, contribuindo para um eficiente processo integrado a uma planta de biorrefinaria no futuro. Esse trabalho é exploratório e tem um caráter inovador, os resultados obtidos demonstram uma possível alternativa para a produção de compostos importantes a partir de fontes renováveis.

4. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está organizada em tópicos e foi dividida em seis capítulos. Inicialmente, no Capítulo I, é apresentada uma introdução geral sobre a produção e valorização do etanol e biomassa. Informações, essas, relevantes para a contextualização e entendimento do trabalho desenvolvido. Nesse capítulo também é abordado o principal objetivo proposto.

No Capítulo II são apresentados os precursores dos catalisadores e os metais modificadores. Esse capítulo tem como foco a síntese dos catalisadores com diferentes metais

modificadores e principalmente a caracterização, avaliando, por meio de várias técnicas analíticas mudanças estruturais causadas por essas modificações. A metodologia apresenta cada técnica utilizada de maneira detalhada. Os resultados são apresentados, discutidos e as conclusões desse tema apresentadas em seguida.

No Capítulo III o foco é a utilização dos catalisadores para a reforma parcial do etanol. Esse capítulo aborda a reforma do etanol, focando-se na reação de Guerbet. A metodologia apresenta o processo de reforma, quantificação e determinação dos principais produtos formados durante o processo catalítico. Esse capítulo tem como objetivo explicar o perfil de produtos encontrados relacionando a mudança estrutural causada devido a introdução de metais de alta valência na estrutura do catalisador. Ferramentas estatísticas são utilizadas e o resultados focam-se principalmente da conversão de etanol em produtos, na seletividade dos produtos majoritários e formação de produtos minoritários.

No capítulo IV será apresentado os estudos de desidrogenação da Biomassa. Nesse capítulo o material lignocelulósico é adicionado a reação e os produtos são analisados. Esse capítulo se pauta na investigação se a reação catalítica associada a biomassa é capaz de promover a desidrogenação e consequentemente a quebra e produção de novos compostos.

O capítulo V apresenta uma estratégia de otimização das condições de reação para a conversão de etanol utilizando catalisadores modificados com cobre e avaliação das possíveis mudanças estruturais ocorridas durante a reação.

No capítulo VI foram apresentados resultados sobre a produção de compostos aromáticos a partir de etanol (benzeno e tolueno) e discussão de um possível mecanismo de formação. Esse capítulo se pauta na conversão em tolueno e benzeno em relação ao tempo de reação, como também propõe um mecanismo indicando vias primárias e secundárias de reação.

Os últimos tópicos abordam assuntos concernentes ao trabalho, tais como o cronograma seguido e trabalhos publicados, diretamente ou indiretamente, relacionado a tese.

Capítulo II – Síntese e caracterização

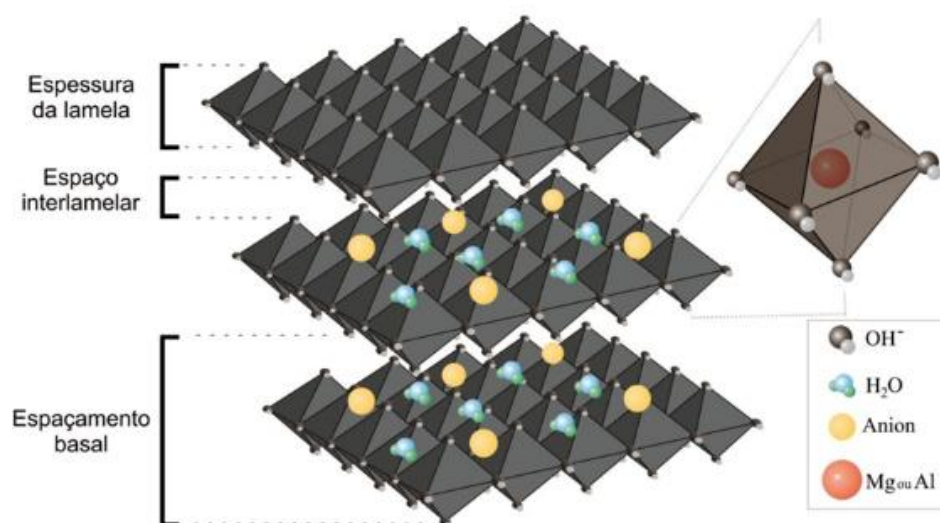
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. HDL e óxidos mistos

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm muitas propriedades físicas e químicas semelhantes às das argilas minerais. Sua estrutura em camadas, variável composição química, carga de camada alterável, densidade, propriedades de troca iônica, espaço interlamela reativo, e as propriedades reológicas e coloidais tornaram os HDLs semelhante a argila mineral (DUSSELIÉ et al., 2017). No entanto, devido às suas propriedades de troca aniônica, os HDL são classificados como argilas aniônicas (AHMED et al., 2017; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018) e a hidrotalcita (HTc) é uma das mais representativas e estudadas desse grupo de minerais.

A estrutura da HTc tem semelhança com a estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), no qual os íons Mg^{+2} estão ligados aos íons OH^- formando uma estrutura octaédrica. Este octaedro compartilha entre si as bordas formando folhas únicas circunscritas por grupos hidroxilas. Essas folhas são montadas uma sobre a outra e mantidas unidas por ligações de hidrogênio (ARO; PAKULA; PENTTILÄ, 2005).

Figura 2- 1. Modelo da estrutura geral de hidrotalcita (HTc)



FONTE: Elaborado pelo grupo de pesquisa.

A formação de HTc ocorre quando os cátions bivalentes (Mg^{+2}) são parcialmente substituído por cátions trivalentes (Al^{+3}) na estrutura da brucita, uma carga positiva é gerada na camada e essa carga deve ser compensada por ânions e moléculas de água presentes na solução que serão posicionados entre as lamelas neutralizando as cargas excedentes e organizando a estrutura em lamelas duplas, conforme a Figura 2-1 apresenta (RAMOS, 2003).

A preparação em escala laboratorial e industrial é fácil e economicamente viável. A fórmula geral das HTc é representada por $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{+x}(A^{-n})_{\frac{x}{n}}.mH_2O$, no qual A^{-n} indica o ânion interlamelar, x é a razão molar ($\frac{M^{+3}}{M^{+2}+M^{+3}}$) e m representa a quantidade de água presente entre as lamelas (DUSSAN et al., 2015; GÜRBÜZ; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012).

Desde o primeiro trabalho publicado, vários métodos vêm sendo empregados para síntese. Os métodos são classificados como métodos diretos, os quais são obtidos a partir de sais ou óxido dos cátions (FURKAN H. ISIKGOR, 2015) e métodos indiretos, no qual são utilizados HDLs previamente sintetizados (BASU et al., 2014).

1.2. Métodos de síntese

Os métodos diretos são assim intitulados, pois os HDLs podem ser obtidos a partir de sais ou óxidos dos cátions pretendidos. As técnicas mais conhecidas são: método co-precipitação, síntese utilizando ureia e o método sol-gel. Nos métodos indiretos são utilizados HDLs previamente sintetizados pelos métodos diretos e os principais métodos de síntese indireta são: método de troca iônica em solução e troca iônica por regeneração de material calcinado.

1.2.1. Métodos diretos

O método de co-precipitação é o mais utilizado, pois é considerado simples e econômico. Neste método, uma solução aquosa de sais de metais divalentes e trivalentes é adicionada lentamente na solução aquosa contendo o ânion desejado para a intercâmara e ocorre a precipitação (F. CAVANI; F. TRIFIRO; A. VACCARI, 1991; GOH; LIM; DONG, 2008; MOBLEY; CROCKER, 2015). Para garantir a precipitação simultânea de um ou de mais cátions, é de extrema importância que a reação ocorra em condições de supersaturação (WAN et al., 2015). A co-precipitação em alta saturação promove a formação de materiais de menor cristalinidade, quando comparada com a co-precipitação em baixa saturação, devido a um

grande número de núcleos de formação de cristais (TITULAER, 1996). Duas variações deste método podem ser utilizadas, dependendo das condições adotadas em relação ao controle de pH durante a etapa de precipitação. No primeiro caso as soluções contendo os metais são adicionadas, o pH não é controlado e a síntese é conduzida em pH variável, ao passo que no segundo caso adiciona-se ao mesmo tempo uma solução alcalina, assim, o pH é mantido constante durante a precipitação. Hoje é de conhecimento comum que a co-precipitação em pH constante produz HDLs com melhor cristalinidade e maior área superficial específica. Assim, a co-precipitação a pH constante leva à formação de materiais com características mais interessantes, enquanto a co-precipitação a pH variável apenas proporciona um preparo simplificado (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; LI et al., 2015; LUGGREN; APESTEGUTA; DI COSIMO, 2016; SANTÓRIO; VELOSO; HENRIQUES, 2016).

O método utilizando ureia, emprega essa base fraca, altamente solúvel em água como agente de precipitação alternativo. A ureia tem uma vantagem sobre o Na_2CO_3 , uma vez que se hidrolisa lentamente, leva a um grau lento de supersaturação enquanto se precipita os hidróxidos. Outra vantagem do uso da ureia é a facilidade de lavagem. No caso de álcalis, lavagens repetidas são necessárias para remover os íons de metais alcalinos e algum cátions não precipitados (ROMERO et al., 2014).

O método sol-gel, se baseia no princípio que os sais metálicos ou seus compostos modificadores são hidrolisados em água ou em solventes orgânicos à temperatura ambiente. Temperaturas mais altas são, no entanto, necessárias no caso de sais mais insolúveis. Às vezes, um solvente alternativo é usado para tornar esses materiais solúveis (SEFTEL; MERTENS; COOL, 2013). A homogeneidade e propriedades estruturais dos sólidos finalizados podem ser melhoradas no nível de síntese, variando simplesmente a composição dos precursores, temperatura, tempo de envelhecimento e remoção ou adição de espécies reagentes. Esse método é comparado ao método de co-precipitação por alguns autores, como Prinetto et al (2000) e Wierzbicki et al (2016) e sua principal vantagem em relação a ele e ao outros métodos é a possibilidade de síntese de vários HDL que, normalmente, não poderiam ser produzidos pelos métodos convencionais (HEIGHT et al., 2006)

1.2.2. Métodos indiretos

Os HDLs possuem uma capacidade de substituição dos ânions interlamelares e essa troca de ânions pode ser realizada de várias maneiras, mas a propriedade requerida para que

estas trocas ocorram é a capacidade dos ânions envolvidos estabilizarem a estrutura lamelar (LABAJOS; RIVES; ULIBARRI, 1992; LIAO; ZHAO; XIA, 2012).

O método de troca iônica em solução utiliza um precursor de HDL (geralmente intercalado com ânions cloreto ou nitrato) que é suspenso em uma solução concentrada do ânion de interesse. As reações de troca iônica em HDLs são dependentes das interações eletrostáticas entre as camadas carregadas positivamente e os ânions envolvidos na troca (FAHAMI; BEALL, 2016; QI; ZHANG; LI, 2013). A capacidade de estabilização da lamela é dependente do tamanho, da carga e geometria do ânion a ser substituído e do ânion a ser intercalado. A principal desvantagem desse método de síntese é a baixa eficiência e a existência de impurezas resultantes do precursor (PAREDES et al., 2006).

O método de troca iônica por regeneração de material calcinado requer a preparação de um HDL intercalado com ânions carbonato (ou outro termicamente instável). Este será, assim, um precursor que deve ser submetido a um tratamento térmico (calcinação) a uma temperatura adequada, de forma a produzir um material isento de ânions. Dessa forma o material é colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado. A hidrólise deste óxido ocorre com regeneração da estrutura do HDL e intercalação do ânion (BENITO et al., 2008a, 2008b; BENITO; LABAJOS; RIVES, 2008). Uma das desvantagens desse método é o fato de o pH da solução sofrer um aumento durante o processo de regeneração. Este aumento pode ocasionar a intercalação de hidroxila que competirão com o ânion de interesse. Um fator importante é quanto a necessidade de evitar o carbonato como ânion, o que levaria à regeneração da estrutura lamelar com a intercalação de carbonato devido à presença de CO_2 na atmosfera é evitado (GABRIËLS et al., 2015a).

1.3. Propriedades

Os HDLs vêm despertando grande interesse industrial nas últimas décadas (F. CAVANI; F. TRIFIRO; A. VACCARI, 1991), pois vem se tornando comumente explorados em pesquisas acadêmicas devido, principalmente, às suas propriedades únicas, tais como a permutabilidade de cátions e ânions, sua ajustável basicidade e acidez de superfície, termoestabilidade, porosidade e área e o “efeito de memória” da estrutura em camadas (VYAZOVKIN, 2006).

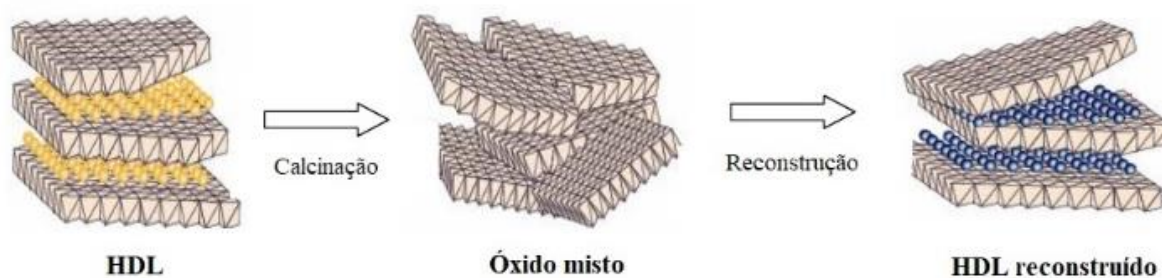
A acidez e a basicidade da superfície de sólidos proporcionam informações significativas sobre o comportamento do sólido. A conversão e a seletividade de uma reação são influenciadas não somente pela natureza dos sítios ativos, mas também pela força e

quantidade de sítios sobre a superfície (CHAIYO et al., 2012). A acidez e basicidade dependem da natureza do óxido e da razão de carga/raio destes cátions metálicos. Para altos valores da razão, os sólidos são mais ácidos. Por outro lado, para baixos valores da razão carga/raio observa-se sítios mais básicos. Outros fatores que influenciam o caráter da ligação metal-oxigênio são os números de coordenação, o preenchimento dos orbitais “d” e a natureza dos ligantes (NISHIMURA; TAKAGAKI; EBITANI, 2013).

A termoestabilidade ou a propriedade de decomposição térmica ocorrem em diferentes temperaturas. Estas transições dependem qualitativa e quantitativamente de vários fatores, como a natureza dos cátions, tipo de ânions, cristalinidade e atmosfera de aquecimento (SUN et al., 2017). Deste modo há uma relação inerente entre a temperatura e a decomposição dos HDLs, promovendo a formação de compostos metaestáveis com fases cristalinas e amorfas. Os óxidos obtidos por calcinação apresentam superfície básica, ácidas ou bifuncionais, que podem ser excelentes catalisadores heterogêneos em vários processos (HOSOGLU et al., 2014)

Pelo termo "efeito de memória" entende-se que é a capacidade de regenerar estrutura lamelar original, destruída por tratamento térmico, quando em contato com solução aquosa contendo ânions passíveis de intercalação, água, ou simplesmente exposição ao ar (SUN et al., 2017), conforme a Figura 2-2 apresenta.

Figura 2- 2. Esquema do efeito de memória de HDL.



FONTE: adaptado de SIMONETTI, 2011.

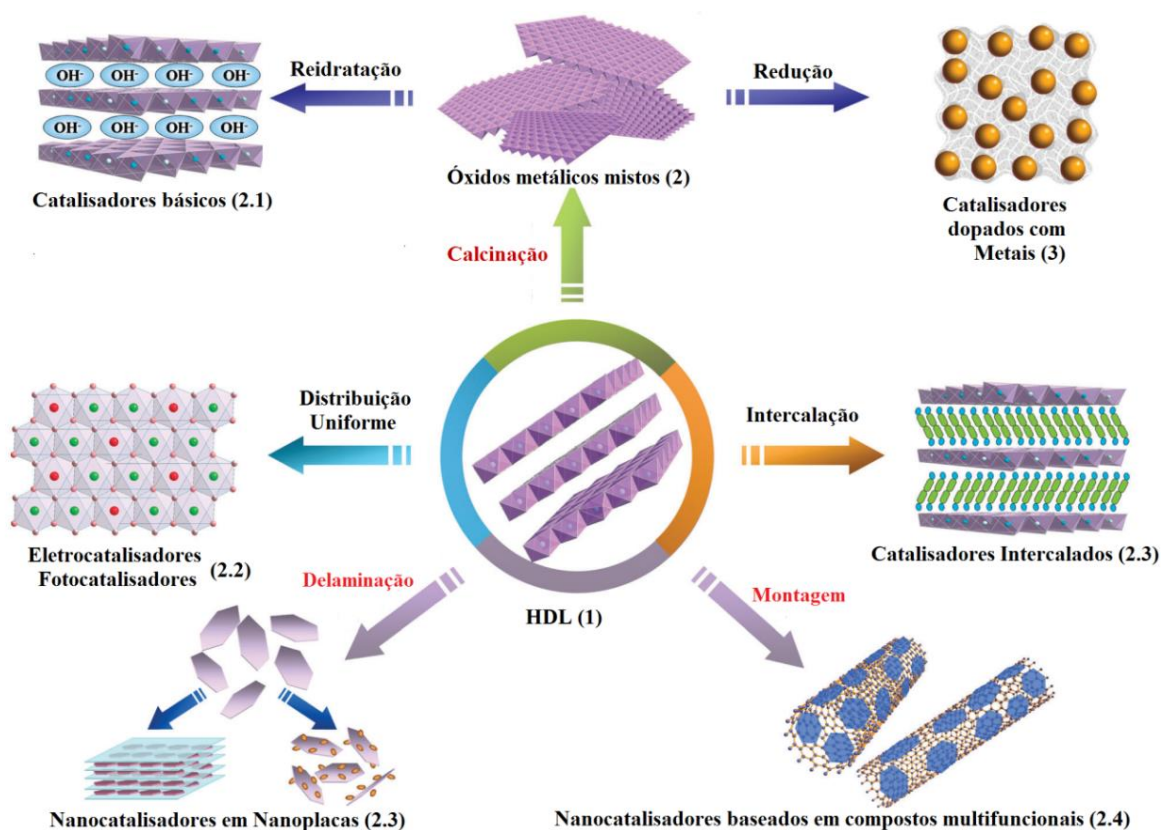
As condições da calcinação podem ser parâmetros determinantes na recuperação da estrutura dos hidróxidos. Além disso, a tendência de diferentes elementos formarem uma fase cristalina (como espinélio para HTc) é um fator importante neste processo (WANG et al., 2014). Outro parâmetro que merece atenção é o ciclo de calcinação-regeneração, pois repetidos ciclos podem segregar alguns cátions e acabar por removê-los durante o tratamento térmico, como também leva a formação de porções cristalinas nos óxidos sem qualquer atividade catalítica (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938)

O método de preparo, tratamento térmico, assim como o tempo utilizado para este tratamento, velocidade de adição das soluções e a concentração utilizadas afetam a forma e porosidade das partículas formadas, afetando assim a área superficial do composto. Esses parâmetros são de grande importância para a aplicabilidade dos HDLs como adsorventes e catalisadores (BÎRJEGA et al., 2005).

1.4. Aplicações

Na última década de estudo, os HDLs vêm sendo adaptados ou construídos para satisfazer requisitos específicos, produzindo diversos materiais destinados a uma ampla variedade de aplicações, tais como aditivos em polímeros, materiais de adsorção, precursores de materiais funcionais, materiais trocadores de íons, produtos farmacêuticos, fotoquímica, eletroquímica e catálise.

Figura 2- 3. Resumo das vias de preparação dos catalisadores a base de HDL.



FONTE: Adaptado de FAN et al (2014)

A Figura 2-3 resume os mais recentes avanços nas aplicações dos HDLs. Fan (2014) divide os últimos avanços em quatro principais modos de derivação desses materiais precursores.

Não é incomum encontrar trabalhos que utilizam HDLs em sua forma natural (Figura 2-3 – item 1) (HERRERO et al., 2007). Esse material tem características importantes e que podem cominar em ótimas propriedades catalíticas. As camadas têm abundância de sítios básicos e um ponto interessante é que, podendo um dos cátions ser cataliticamente ativo em detrimento ao outro, leva a uma atividade catalítica seletiva (RADHA; PRASANNA; KAMATH, 2011).

Por meio da decomposição térmica controlada, os HDLs podem ser utilizados como precursores para gerar uma variedade de materiais óxidos de metais mistos (OMM). A transformação dos precursores HDLs em OMMs, mesmo que desordenada, mantém a distribuição uniforme dos cátions metálicos nas camadas (DEL ARCO et al., 2007). OMMs, apresentados no item 2 da Figura 2-3, que podem apresentar grandes áreas superficiais específicas ($100 - 300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) propriedades ácido-básicas, e uma dispersão dos cátions homogênea e termicamente estável (SUÁREZ et al., 2007). Os OMMs que contêm metais de transição, ou com cátions com altas valências ganham destaque como catalisadores para: fotodegradação de poluentes orgânicos, oxidação de compostos orgânicos, transformações químicas e para a síntese de produtos de química fina, exibindo geralmente, atividades mais elevadas e tempos de vida mais longos do que os catalisadores tradicionais (BÎRJEGA et al., 2005).

Como destacado na Figura 2-3, os óxidos mistos podem ser modificados em catalisadores básicos (item 2.1). Após o tratamento térmico, por meio do processo de reidratação, possível devido ao efeito de memória, os HDLs podem restaurar a estrutura das camadas com ânions hidroxila incorporada na região do interlamelar, produzindo HDLs com abundância de sítios básicos de Brønsted. O desempenho catalítico desses materiais depende fortemente das características estruturais, tais como a natureza, força, interações entre íons e quantidades relativas dos locais de base (LABAJOS et al., 1999; ROELOFS et al., 2002).

A propriedade de intercalação é apresentada pelo item 2.3 da Figura 2-3. HDLs têm relativamente fraca ligação interlamelar, conseqüentemente podendo apresentar expansão das lamelas dependendo do ânion interlamelar. Dessa forma um interesse crescente foi despertado pelo uso desses sólidos como materiais carreadores, a fim de criar uma estrutura supramolecular de intercalação com propriedades físicas e químicas desejáveis. A possibilidade de intercalação

em HDLs amplia enormemente a família de materiais disponíveis (PRADO et al., 2014; ROELOFS et al., 2002).

A intercalação de espécies cataliticamente ativas é uma abordagem eficaz, podendo melhorar a estabilidade e capacidade de reuso do catalisador. As camadas podem impor uma geometria restrita nas intercamadas, levando a um melhor controle estereoquímico e da dispersão das espécies ativas, podendo aumentar taxas de reação (BENITO et al., 2008a). A intercalação de fármacos ou proteínas, anticorpos ou biomarcadores ganha destaque, pois evita o problema de efeitos colaterais comuns em outros carreadores não virais. Essa classe de materiais pode promover liberação sustentada, boa biodisponibilidade, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade, alta capacidade de inserção de espécies e possibilidade de funcionalização do intercalado. Mais recentemente, também foi descrita a possibilidade de controle do alvo por meio da morfologia e tamanho das partículas do material (PRADO et al., 2014).

Em catalisadores dopados com metais (item 3) a estrutura e propriedades dos óxidos podem ser modificadas alterando a composição dos precursores de HDL, resultando em uma enorme gama de novos materiais com propriedades específicas (SANTOS; CORRÊA, 2011). Óxidos dopados com metais de transição são conhecidas por possuírem propriedades básicas que dependem da natureza e quantidade cátions presentes (BENITO et al., 2006).

1.5. Desafios

A classe HDL representa atualmente um dos materiais mais promissores tecnologicamente, pois apresenta: versatilidade, baixo custo e relativa facilidade de preparo. A possibilidade de se controlar a composição e morfologia, e consequentemente, adaptação do composto a função pretendida é um grande trunfo. Materiais catalíticos à base de HDLs podem ser sabidamente concebidos e sintetizados por metodologias simples e bem desenvolvidas, partindo e respeitando algumas propriedades intrínsecas dos componentes da estrutura.

A habilidade dos compostos, principalmente a capacidade catalítica dos compostos derivados de HDL depende principalmente da formação de uma estrutura precursora ativa. Durante a síntese de HDL os materiais podem apresentar diferentes naturezas, um sítio ativo metálico pode ser impregnado na superfície da estrutura, incorporados na estrutura das camadas pela substituição de cátions, ou pode ser preso nas camadas intermediárias da estrutura de dupla camada devido as propriedades que esses materiais apresentam (IDRISS; SEEBAUER, 2000).

A incorporação de cátions metálicos, além de constatada facilidade de preparo, apresenta boa dispersão metálica nas camadas. Após a calcinação, esses óxidos, normalmente

originam partículas metálicas bem dispersas numa matriz de óxido misto. Essa transformação estrutural confere aos materiais de HDL uma capacidade extraordinária como precursores de catalisadores metálicos para uso em diversas reações (HOSOGLU et al., 2015; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013a; O'LENICK, 2001)

O uso da incorporação de metais em precursores tem três vantagens: (i) a distribuição uniforme de cátions ativos de metal sem uma segregação de fases metálicas garante homogeneidade; (ii) as fortes interações metal-metal entre o óxido metálico e os cátions formadas durante a calcinação podem impedir a sinterização durante a reação, e consequentemente diminuir a atividade catalítica; (iii) o tamanho de partícula e a morfologia podem ser controladas pela natureza da transformação de LDHs em MMOs (CARLINI et al., 2005; GABRIËLS et al., 2015a; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; RAMASAMY et al., 2016a; SUN et al., 2017).

Cátions, geralmente com altas valências, tais como metais de transição, lantanídeos e actinídeos, podem conferir características especiais e interessantes aos catalisadores, no entanto, alguns aspectos são importantes para prever se a introdução de um dado cátion pode formar a estrutura de HDL ou levar a segregação de fases inativas. Dentre eles: o primeiro é o tamanho dos raios iônicos dos cátions e dos ânions intercalados; seguido do número de coordenação e carga dos mesmos.

Para fazer parte da estrutura dos HDLs, os cátions metálicos devem ser acomodados no centro das estruturas octaédricas formadas pelos grupos hidroxilas, o que implica em uma faixa coerente de raio iônico, próximo do Mg^{2+} (0,72 Å) e do Al^{3+} (0,54 Å). A maioria dos HDLs conhecidos possuem cátions com raio iônico entre 0,52 e 0,74 Å, para cátions com tamanho superiores a substituição total ou parcial não ocorre de maneira efetiva e não há a formação de HDLs, mas sim estrutura semelhantes, como foi relatado nos trabalhos de Angelescu (2004), Kuhl (2014) e Wang et al (2014) (GABRIËLS et al., 2015a). Em relação aos ânions intercalados, o fator de maior importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion. Quanto melhor a capacidade, mais facilmente a estrutura lamelar se formará. Isso depende, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas do tipo brucita e o ânion em questão. Miyata (1983) estuda e fornece uma ordem comparativa de estabilização. Ele constata que ânions com duas cargas negativas estabilizam muito melhor que os monovalentes, sendo por vezes preferidos em relação a outros, como Cl^- , Br^- , NO_3^- . (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; MARCU et al., 2009; ORDÓÑEZ et al., 2011; RAMASAMY et al., 2016b, 2016a).

Em relação ao número de coordenação, como a ligação metálica é não direcional, geralmente não há restrições quanto ao número e posição dos vizinhos mais próximos. Assim, o número de coordenação corresponde ao número de átomos vizinhos mais próximos, se houver desequilíbrio no número de coordenação entre os cátions há uma distorção do domínio interlamelar e degeneração da camada HDL (DI COSIMO et al., 2000), um exemplo bem conhecido é o cobre, que de maneira geral, sínteses envolvendo Cu^{2+} como metal divalente são difíceis de serem realizadas sem outro metal associado presente estabilizando a estrutura (REKOSKE; BARTEAU, 1999). Complexos octaédricos de Cu^{2+} exibem um forte efeito Jahn-Teller, mas para baixas quantidades de Cu^{2+} a distorção introduzida nas camadas pode ser acomodada pelo retículo cristalino. Entretanto, para altas quantidades o retículo cristalino não é capaz de acomodar a distorção introduzida pelo cobre.

1.6. Trabalhos com metais de transição

Vencendo ou contornando os desafios do uso desses metais, diversos trabalhos apresentam aplicações. Foi demonstrado que os óxidos mistos, derivados de HDLs, modificados com Ni^{+2} ou Fe^{+3} são eficazes para a transesterificação (produção de biodiesel) e reforma de etanol (DI COSIMO et al., 2000; HATTORI, 1995; SHEN et al., 2012). HDLs modificados com pequenas proporções de Zr^{+4} (0,25, 1 e 2,56 %) e calcinados a 200 °C, apresentam características estruturais bem distintas das dos materiais não modificados. Esse materiais foram avaliadas como catalisadores na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, apresentando rendimentos superiores a 91% e nenhuma desativação após 300 horas de reação (CAROTENUTO et al., 2013; IDRIS; SEEBAUER, 2000; INUI; KURABAYASHI; SATO, 2002; SAD; NEUROCK; IGLESIA, 2011).

A incorporação de Au em HDLs modificados com Cr torna os catalisadores heterogêneos muito mais eficientes para a oxidação do álcoois sem outro solvente em solução (IDRIS; SEEBAUER, 2000). Amostras modificadas com Pd foram testadas como catalisadores heterogêneos para a oxidação de álcool benzílico. A amostra com maior quantidade de sítios básicos, modulados pela adição de Pd, é mais ativa na oxidação do álcool benzílico e após cinco ciclos catalíticos ainda fornece altos rendimentos de benzaldeído (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013b).

O óxido misto derivado da hidrotalcita foi modificado com Nb e avaliado como catalisador de conversão de glicerol. Esse óxido exibe alta atividade de conversão de glicerol via catálise heterogênea a 250 °C, apresentando como principais produtos o glicerol, éteres e

cetonas (IDRISS; KIM; BARTEAU, 1993; ORDOMSKY; SUSHKEVICH; IVANOVA, 2010; PENG; BARTEAU, 1989).

Do ponto de vista ambiental, há grande possibilidade de aplicações. A reforma a vapor do tolueno, um exemplo, foi estudada com catalisadores modificados com V (0,9; 1,75; 3%) derivados dos precursores das hidrotalcitas. Os resultados mostraram que o catalisador com 3% de V obteve a melhor atividade catalítica, apresentando uma conversão de 77,5%, a 500 °C (JAIN; N., 1925; PADMANABHAN; EASTBURN, 1972).

2. OBJETIVOS

Frente a tantas aplicações, a gama de possibilidade de síntese e inúmeras características químicas e estruturais, é de suma importância caracterizar o material buscando relacionar a estrutura com a atividade catalítica para que se possa adequar o material as necessidades requeridas sempre que possível.

Essa parte da tese tem como objetivo sintetizar novos hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita modificados com diferentes cátions, tais como Cu e metais de alta valência (V, Ti, W, Zr, Sn), ativa-los por meio do tratamento térmico e caracteriza-los por várias técnicas analíticas considerando sua estrutura morfológica e características físico químicas.

3. METODOLOGIAS

3.1. Síntese

O método utilizado foi o de co-precipitação a pH variável, muito utilizado em trabalhos devido a sua facilidade de preparo (DI COSIMO et al., 2000; JENNESS et al., 2014). Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht, mas vem sofrendo modificações desde então.

Os precursores foram preparados mantendo a razão molar Mg^{+2}/Al^{+3} em 3:1, a 60 °C sob agitação vigorosa (MURTHY et al., 1988). Uma solução de NaOH (4 mol. L⁻¹) foi utilizada para manter o pH a 10.

Na síntese dos precursores foram preparadas três soluções: a solução A contendo $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich, em 99% de pureza) diluídos em, aproximadamente, 150 ml de água deionizada. A solução B foi formada por $Cu(NO_3)_2$ (quando necessário), que foi adicionado a 10 % em substituição a quantidade de Mg^{2+} , e VCl_4 ou $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ou $TiCl_4$ ou

ZrCl₄ adicionados a 5 % em relação a massa final de óxido. Para os precursores contendo W, foi utilizado C₆O₆W (hexacarbonila de tungstênio), e todas as soluções preparadas para esse modificador foram soluções alcoólicas. A solução C foi composta por Na₂CO₃ (0,2 mol. L⁻¹) e solução de NaOH (4 mol. L⁻¹) a atingir pH 10.

Inicialmente a solução A foi adicionada a solução B e, com auxílio de uma bureta, adicionada a solução C a 5 ml.min⁻¹ sob agitação de 600 rpm utilizando um agitador magnético ao longo de aproximadamente 1 hora de preparo.

Ao término da adição, a mistura foi agitada por volta de 30 minutos e a solução obtida foi conduzida à maturação em estufa (60 °C) por 24 horas. Ao final do período de maturação o material foi lavado e centrifugado até o pH final da água de lavagem atingir 7. Após o processo de lavagem, o sólido foi seco a 105 °C por 8 h.

3.1.1. Tratamento térmico e nomenclatura

O tratamento térmico das amostras sintetizadas foi realizado a 450 °C por 5 horas utilizando uma mufla. Finalmente o sólido seco foi desaglomerado e peneirado utilizando uma peneira granulométrica (Tamis®) de 150 # (Mesh), portanto, o sólido utilizado nas próximas fases possui uma granulometria menor que 0,106 mm. A nomenclatura utilizada na identificação das amostras é apresentada na Tabela 2-1.

Tabela 2- 1. Nomenclatura das amostras modificadas com metais.

Metais presentes	Hidróxidos duplos lamelares*	Óxidos mistos
Mg + Al	HTc	OMM
Cu + Mg + Al	Cu-HDL	Cu-OMM
V + Cu + Mg + Al	V-HDL	V-OMM
W + Cu + Mg + Al	W-HDL	W-OMM
Zr + Cu + Mg + Al	Zr-HDL	Zr-OMM
Sn + Cu + Mg + Al	Sn-HDL	Sn-OMM
Ti + Cu + Mg + Al	Ti-HDL	Ti-OMM

* salvo o material de referência HTc, todos possuem Cu.

3.2. Caracterização

Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas afim de construir um perfil estrutural dos precursores (HDLs) e dos óxidos. As técnicas empregadas foram:

3.2.1. Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

Os espectros de infravermelho foram coletados por meio de um espectrômetro PerkinElmer Spectrum Two com dispositivo de Refletância total atenuada (ATR). As medidas foram tomadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações para cada amostra.

3.2.2. Análise termogravimétrica (ATG)

Para realizar o ensaio termogravimétrico utilizou-se uma termo-balança TG 4000 - Perkin Elmer® com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 50 a 450 $^{\circ}\text{C}$ em cadinho de porcelana. Utilizaram-se por volta de 10 mg de amostra e atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Também são obtidas as curvas DTG (termogravimetria derivada), que correspondem à primeira derivada da curva TG, nos quais os eventos (degraus) são substituídos por picos que permitem uma melhor visualização e distinção de diferentes etapas de degradação térmica da amostra

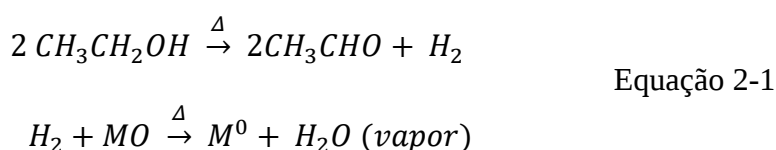
3.2.3. Difração de Raios-X

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku miniflex 300® com radiação de Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$). O equipamento foi operado na potência correspondente a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se um passo por segundo com θ variando de 5 a 70° para os precursores e para os óxidos. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da base de dados JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). O tamanho do cristalito (D) foi determinado de acordo com a fórmula de Debye-Scherrer (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011)

3.2.4. Redução a temperatura programada

As análises foram realizadas por meio de uma balança termogravimétrica modelo TG 4000 - Perkin Elmer®. Para a análise utilizaram-se aproximadamente 20 mg da amostra recém

calcinada. Uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 800 °C e um sistema que utiliza atmosfera redutora composta de vapor de etanol diluído em N₂ com fluxo de 20 mL.min⁻¹ aproximadamente (BRAVO-SUÁREZ; SUBRAMANIAM; CHAUDHARI, 2013; CARLINI et al., 2005; HOSOGLU et al., 2015; LI et al., 2014; MARCU et al., 2009; YAN; CHEN, 2014; ZHOU et al., 2014). A faixa de temperatura de redução é determinada pela diferença de massa resultante da evaporação da água gerada devido a redução do metal, conforme a equação 2-1 apresenta.



3.2.5. Determinação da acidez e basicidade

A basicidade total foi determinada por meio da adsorção de CO₂ utilizando a balança termogravimétrica TG 4000 - Perkin Elmer®, método adaptado de Hosoglu e colaboradores (2015) (HOSOGLU et al., 2015). Aproximadamente 5 mg de amostra foi tratada termicamente a 450 °C com N₂ (20 mL.min⁻¹) para remoção de água, carbonato e qualquer outra substância adsorvida da atmosfera, em seguida o material foi resfriado até 50 °C para adsorção de CO₂. Mantida a temperatura, cessa-se o fluxo de N₂ e inicia-se o fluxo de CO₂ com vazão de 30 mL.min⁻¹. O aumento de massa registrado é referente à adsorção de CO₂. A basicidade é calculada em função do número de mols de CO₂ adsorvidos pelos sítios básicos da superfície do material conforme a equação 2-2.

$$B_c = \frac{n_{\text{CO}_2}}{m_i}$$

Equação 2-2

B_c = Basicidade do material, expressa em mmol de CO₂.g⁻¹de catalisador;

n_{CO₂} = Número de mols de CO₂ calculados;

m_i = Massa inicial do catalisador depois da remoção de substâncias adsorvidas.

Para o cálculo de acidez do óxido o procedimento foi semelhante, no entanto como adsorvente se utiliza uma atmosfera rica em *n*-Butilamina. Aproximadamente 20 mg de amostra foi tratada termicamente e em seguida resfriada. Mantida a 50 °C, o fluxo de N₂ (20 mL.min⁻¹)

não é cessado e adicionado a ele há vapor de *n*-Butilamina. O aumento de massa registrado é referente à adsorção dessa amina e a acidez é calculada em função do número de mols de *n*-butilamina adsorvidos pelos sítios ácidos da superfície do material conforme a equação 2-3.

$$Ac = \frac{n_{n-butilamina}}{m_i} \quad \text{Equação 2-3}$$

Ac = Acidez do material, expressa em *mmol de n – Butilamina. g⁻¹de catalisador*;

n_{CO_2} = Número de mols de *n*-Butilamina (C₄H₁₁N);

m_i = Massa inicial do catalisador depois da remoção de substancias adsorvidas.

3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV é capaz de produzir imagens de alta resolução úteis na avaliação da estrutura superficial das amostras. As características estruturais dos óxidos foram obtidas por um Microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo Leo 435VPi operando em 15 kV e sem a necessidade da etapa de metalização

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A substituição dos cátions originais por metais de transição na estrutura do precursor estrutura pode levar a perturbação da rede e aparecimento de novas características estruturais.

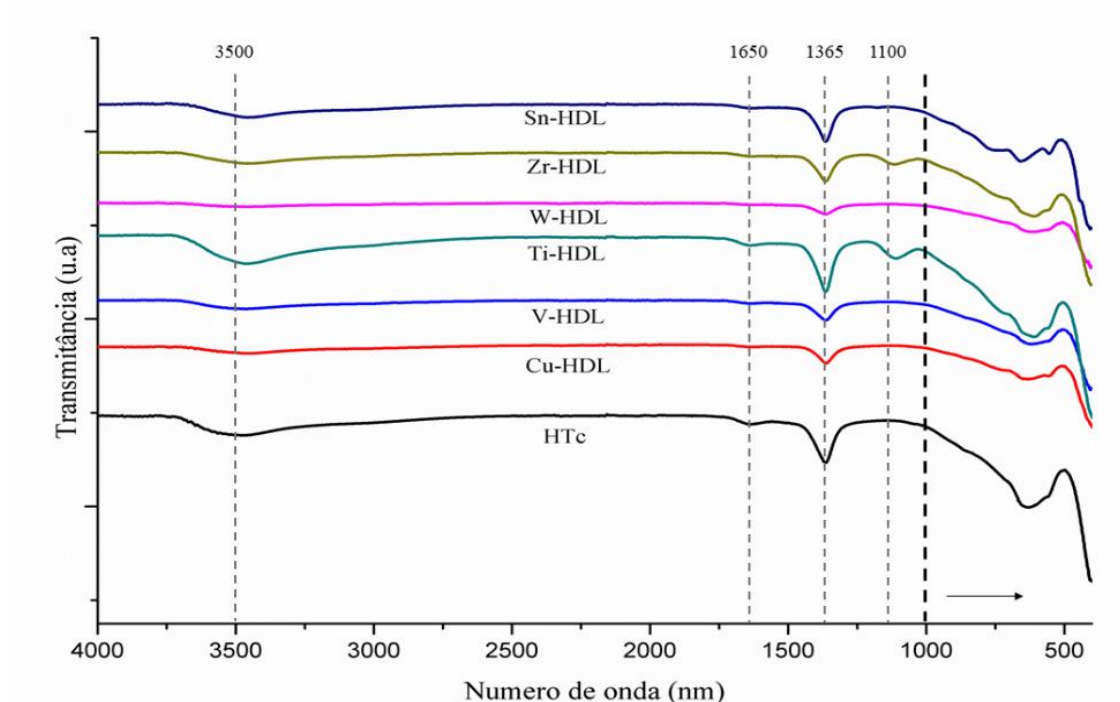
Os espectros de infravermelho dos diferentes precursores são apresentados na Figura 2-4. Uma banda larga e intensa por volta de 3500 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento vibracional de grupos OH (*ν*OH) e das moléculas de água presentes na camada (TONG et al., 2010). Bandas discretas, por volta de 3000 cm⁻¹ são atribuídas à vibração da ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o íon carbonato presentes no espaço interlamelar (DIXIT et al., 2013).

A banda de absorção por volta de 1650 cm⁻¹ é atribuída à vibração das moléculas de água presentes nas intercamadas (LU et al., 2016; TESQUET et al., 2016a). A banda forte em 1365 cm⁻¹ indica a presença de carbonato na região da intercamada (TESQUET et al., 2016a). Bandas em regiões inferiores a 1000 cm⁻¹ são particulares e ocorrem devido a vibrações de ligações metal-oxigênio (LEÓN et al., 2011).

A adição de metais modificadores causa diminuição na intensidade relativa e nitidez das bandas de absorção. Como pode ser observado na Figura 2-4, há semelhança no perfil

espectroscópio entre HTc e Ti-HDL, entre Cu-HDL e V-HDL e entre Sn-HDL e Zr-HDL. A adição de Cu, V e Sn não promoveu alterações substanciais no perfil espectroscópico. Em relação a W-HDL é percebido que a adição do metal na estrutura suprime as bandas de 3500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , como também promove uma diminuição da banda atribuída à vibração das moléculas de água na interlamela (1650 cm^{-1}).

Figura 2- 4. Espectro de infravermelha dos HDLs modificados.



Um fato interessante e que merece destaque é a presença da banda a 1100 cm^{-1} nas amostras contendo Ti e Zr na sua composição, fato que não ocorre nas outras amostras. A natureza desordenada das camadas intermediárias ligadas ao carbonato é associada a bandas em torno de 1400 cm^{-1} . Sikander, Sufian e Salan (2016) indicam que a presença de uma banda a 1100 cm^{-1} , decorre de uma perturbação dos íons carbonato na intercamada, causando um enfraquecimento da ligação entre ânion e as camadas externas, o que pode levar a uma alta atividade catalítica, para reforma de etanol e metanol por exemplo (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2016).

O processo de decomposição térmica envolve alguns estágios, ou seja, existem faixas de temperatura nas quais certas espécies são removidas, podendo variar de um material para outro. Nesse trabalho essas faixas são denominadas eventos.

A decomposição térmica das hidrotalcitas ocorre em quatro etapas (MACALA et al., 2009):

- (i) A remoção de água fisicamente adsorvida na superfície externa do composto;
- (ii) Remoção de água da camada interlamelar;
- (iii) Remoção do grupo hidroxila (formação de um óxido duplo e colapso da estrutura lamelar);
- (iv) Remoção do ânion interlamelar.

Estas transições dependem qualitativa e quantitativamente de vários fatores, como a natureza dos cátions, tipo de ânions, cristalinidade, tempo e atmosfera de aquecimento (SUN et al., 2017). Na maioria dos casos esses eventos se sobrepõem, tornando impossível uma distinção clara entre eles (GHAZIASKAR; CHUNBAO, 2013).

A Tabela 2-2 apresenta os diferentes comportamentos térmicos analisados por ATG e DTG para os diferentes precursores. Foram definidos dois principais eventos de perda de massa e a temperatura que cada evento (endotérmico) acontece. Geralmente o primeiro ocorre de 180 a 240 °C e é atribuído à perda de água na superfície e na intercamada fisicamente adsorvida. O segundo ocorre na faixa de 250 a 460 °C e corresponde a desidroxilação das intercamadas e a liberação de ânions carbonatos das intercamadas (CIMINO; APUZZO; LISI, 2019).

Tabela 2- 2. Perfil de termodegradação dos HDLs modificados.

	Evento	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)
HTc	1º	12,5	192,7
	2º	29,4	386,6
Cu-HDL	1º	14,8	215,5
	2º	25,9	367,7
V-HDL	1º	12,8	188,4
	2º	21,5	367,7
Ti-HDL	1º	5,47	144,3
	2º	9,62	319,1
W-HDL	1º	5,26	170,3
	2º	12,3	373,2
Zr-HDL	1º	6,56	185,1
	2º	13,1	342,6
Sn-HDL	1º	5,82	157,9
	2º	8,43	294,9

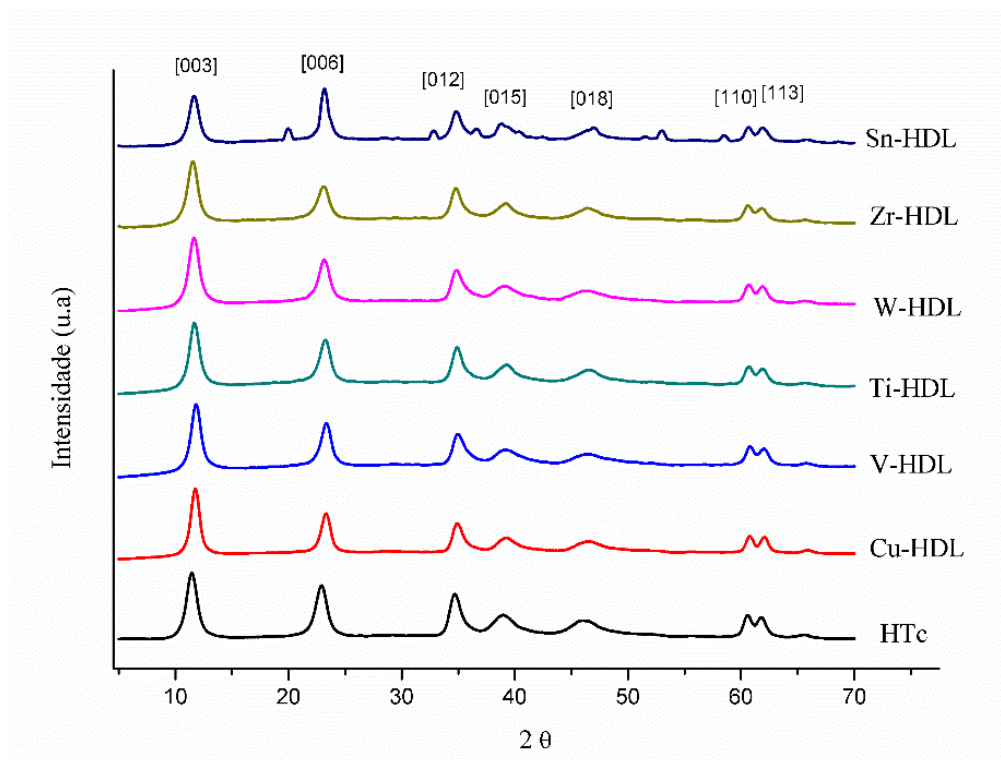
FONTE: O autor.

Como pode ser observado, o precursor contendo Cu (Cu-HDL) apresenta diferenças no perfil de degradação térmica que podem ser atribuídas à interação do cobre com os ânions intercalares, sendo observado que a modificação exige que o primeiro evento (liberação de água) ocorra a temperatura mais elevada e a liberação do carbonato (segundo evento) em temperaturas mais baixas do que o material de referência.

Se esperava um aumento na perda de massa de cada precursor modificado, que poderia estar associado ao aumento de grupos hidroxila ou íons carbonato dentro do espaço interlamelar intercalados para compensar o aumento de cargas positivas na camada de brucita (WANG; LIU; LIU, 2019), mas não é o perfil observado. A perda de massa total é semelhante para os precursores HTc e Cu-HDL (41,9 e 40,7% respectivamente), mas quando introduzidos os outros metais modificados a definição dos eventos fica de difícil percepção e a perda de massa diminui substancialmente. O precursor contendo V (V-HDL: 33,3%) apresenta uma perda de massa 18% menor que Cu-HDL. Em relação aos precursores contendo W (W-HDL: 17,5%) e Zr (Zr-HDL: 19,6%) apresentam uma perda de massa 57% e 52% menor, respectivamente. A diferença é ainda maior quando se utiliza Ti (Ti-HDL: 15,1%) e Sn (Sn-HDL: 14,2%) como modificadores. Para Ti-HDL e Sn-HDL a perda é 63% e 65% menor do que Cu-HDL, indicando menor adsorção de água e carbonato, ou seja, uma maior desorganização da rede lamelar em consequência do enfraquecimento da ligação entre ânion e as camadas externas, corroborando com os dados de infravermelho que sugeriam uma menor incorporação de água e carbonato na interlamela.

A Figura 2-5 apresenta o perfil normalizado de difração de raio-x para todos os precursores. Com pode ser observado o perfil do materiais sintetizados se assemelha ao material de referência (HTc), típico perfil de hidrotalcita (SIQUEIRA et al., 2019), evidenciando uma incorporação dos metais modificadores na estrutura do hidróxido. No entanto o material modificado com Sn apresenta, também, picos incomuns a esse tipo de material, revelando a formação de porções cristalinas segregadas.

Dentre os metais modificadores o único que possuía raio superior a faixa anteriormente descrita no item 1.5 (0,52 e 0,74 Å) era o Sn, que possui um raio iônico de 1,18 Å. Os estudos de Tong et al (2010) e Velu et al (1999) mostram que a incorporação do Sn é estrutura é possível, porém em razões molares inferiores àquelas utilizadas nesse trabalho de pesquisa (TESQUET et al., 2016a). O que observamos no difratograma de Sn-HDL é um material bifásico que contem, além do Sn incorporado ao HDL, uma fase cristalina de MgSn(OH)_6 (JCPDS-41 1445). Em relação ao número de coordenação, como no caso da amostra Sn-HDL já possuir Cu e associado ao grande raio iônico do Sn, possivelmente, a formação de outras espécies seja favorecida em detrimento da formação do hidróxido duplo.

Figura 2- 5. Difrátograma normalizado dos materiais modificados.

FONTE: Elaborado pelo autor.

As características estruturais também foram avaliadas por meio dos parâmetros de rede. Como pode ser observado na Tabela 2-3, adição de íons Cu^{+2} modificadores durante a síntese de Cu-HDL provoca o aumento do espaçamento basal (I_{003}) e redução da altura do pico a meia altura do pico ($\beta_{(003)}$), indicando aumento da cristalinidade do material (MOSIER et al., 2005; PAULY; KEEGSTRA, 2008). No entanto quando os outros metais são adicionados à estrutura há uma diminuição do I_{003} e aumento do $\beta_{(003)}$ o que indica uma perturbação da estrutura e diminuição da cristalinidade dos materiais.

Tabela 2- 3. Parâmetros de rede para os materiais modificados.

Amostra	a (Å)	c (Å)	D (Å)	I_{003}	$\beta_{(003)}$
HTc	3,06	23,2	72,4	2209	1,14
Cu-HDL	3,05	22,7	93,9	3158	0,87
V-HDL	3,05	22,6	82,7	2313	0,99
W-HDL	3,05	22,8	75,3	2983	1,11
Ti-HDL	3,05	22,7	78,8	2286	1,04
Zr-HDL	3,06	22,9	73,6	2518	1,10
Sn-HDL	3,05	22,8	80,2	1672	1,04

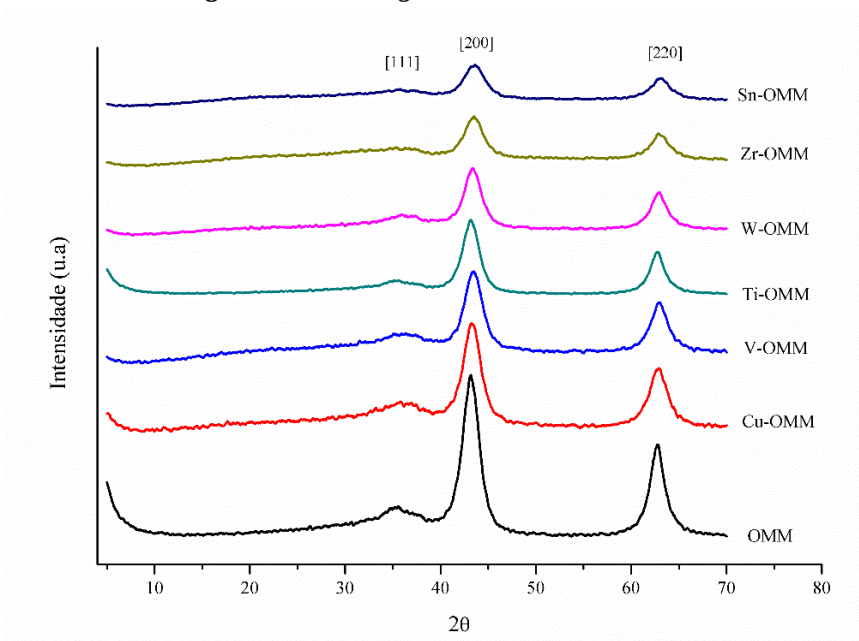
FONTE: Elaborado pelo autor.

O parâmetro de célula (a) representa a distância média entre cátions metálicos no interior da camada (LI et al., 2010; ZHANG, 2008). Não houve diferença significativa nesse parâmetro quando adicionados metais na estrutura do catalisador, simbolizando uma incorporação bem-sucedida dos metais nas camadas.

O parâmetro (c) está relacionado ao espaçamento interlamelar (entre as camadas subjacentes) e 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 (PANDEY et al., 2000). Nota-se que a introdução dos metais promove diminuição da distância entre as camadas, diminuindo de 23,2 Å da HTc para 22,7 Å nas amostras de Cu-HDL e V-HDL. Para os outros metais a diminuição, em relação a HTc, é menor, sendo 22,8 Å nas amostras de W-HDL e Sn-HDL e 22,6 Å para V-HDL e 22,9 Å para Zr-HDL.

O Parâmetro (D) representa o diâmetro médio da partícula e é observado que a adição de metais de Cobre na amostra Cu-HDL promove um aumento de 23% no tamanho da partícula em relação à amostra HTc. De um modo geral a adição de metais causa uma diminuição do tamanho médio da partícula, comportamento esperado, uma vez que o raio iônico dos metais é menor que o raio iônico do Mg.

Figura 2- 6. Difratogramas dos óxidos modificados.



FONTE: Elaborado pelo autor.

O perfil cristalográfico dos materiais precursores é modificado pela calcinação. A Figura 2-6 apresenta os padrões de DRX para os materiais calcinados. Como é observado, o tratamento térmico produz um material com alto grau de amorfização, que também apresenta

três picos: [111], [200] e [220] característicos da formação de periclásio (MgO JCPDS 45946) e espinélio (MgAl₂O₄ - JCPDS 21-11052). Após a calcinação, os picos atribuídos a óxidos de outros metais não são observados.

Como a estrutura lamelar é destruída, os parâmetros que puderam ser calculados são o parâmetro (a) e (D) que utilizam o plano [200] dos óxidos, conforme a Tabela 2-4 apresenta.

Tabela 2- 4. Parâmetros de rede para os óxidos.

Amostra	a (Å)	D (Å)
HTc	4,20	44,7
Cu-HDL	4,19	40,5
V-HDL	4,18	41,9
W-HDL	4,19	44,2
Ti-HDL	4,16	37,4
Sn-HDL	4,19	50,9
Zr-HDL	4,16	41,8

FONTE: O autor.

A adição de metais modificadores diminui o tamanho do cristalito (D) e a distância média entre cátions metálicos (a) indicando compactação e colapso estrutural, mas sem formação de regiões cristalinas. Para o material Sn-HDL se nota um aumento de 25% do tamanho de cristalito em relação a amostra modificada apenas com Cu (Cu-HDL). Isso se deve, provavelmente, ao fato que o raio iônico do Sn (1,18 Å) ser maior que dos outros metais modificadores (V – 0,59 Å; W – 0,64 Å; Ti – 0,60 Å e Zr – 0,72 Å).

Em relação a área superficial, apresentada na Tabela 2-5, a introdução de outros metais facilita a formação de materiais com propriedades texturais diferentes. A introdução do Cu nos óxidos causa uma diminuição da área superficial específica de 178,25 m².g⁻¹ para 171,37 m².g⁻¹, valor próximo ao encontrado por Hosoglu et al (2014) nessas mesmas proporções de Cu (ARO; PAKULA; PENTTILÄ, 2005). Perez (2011) apresenta que a introdução de metais em associação com o Cu aumenta a área superficial (EBRINGEROVÁ; HEINZE, 2000; RAMOS, 2003) como foi observado para as amostras V-OMM, Sn-OMM e Ti-OMM.

Os óxidos contendo W (W-OMM) e Zr (Zr-OMM) apresentam uma diminuição da área superficial específica. Esse fenômeno já foi relatado por Daza et al (2015) que sugere que tal redução na área da superfície é relacionada à agregação dos óxidos metálicos modificados com metais que bloqueiam alguns poros, causando rearranjos estruturais (ARO; PAKULA; PENTTILÄ, 2005).

Tabela 2- 5. Área superficial para os óxidos.

Amostra	Área superficial (m².g⁻¹)
OMM	178,2
Cu-OMM	171,4
V-OMM	189,1
W-OMM	159,7
Sn-OMM	208,3
Ti-OMM	172,3
Zr-OMM	167,6

FONTE: O autor.

Entender o comportamento de redução é essencial para o desenvolvimento de catalisadores, pois é durante o processo de redução que são estruturadas características importantes, como a quantidade e dispersão de espécies ativas no material. A condução incorreta da redução pode levar a um desempenho inferior e a uma menor vida útil do catalisador (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; XU et al., 2014). Por meio da técnica de RTP se encontra a temperatura de redução dos metais modificadores no catalisador, e também se pode obter informações a respeito do tipo de interações existentes entre os metais modificadores e os metais do suporte. Utilizando a primeira derivada (D-RTP) se determinou a temperatura na qual a redução é máxima quando adicionados diferentes metais modificadores na estrutura do óxido, conforme apresentado na Tabela 2-5.

Tabela 2- 6. Perfil de RTP e D-RTP para os diferentes materiais.

Amostra	Faixa de redução (°C)	D-RTP (°C)
Cu-OMM	550 - 585	564
V-OMM	576 - 580	577
W-OMM	497 - 517	502
Sn-OMM	575 - 602	595
Ti-OMM	570 - 606	581
Zr-OMM	556 - 578	566

FONTE: O autor.

A redução de catalisadores contendo cobre é um processo complexo que pode ser influenciada pelo método de síntese do catalisador, pela composição da atmosfera redutora, pela quantidade de cobre adicionada e também pela temperatura de calcinação (HUANG et al., 2017; KIM et al., 2015; SUN et al., 2018). Normalmente, a redução de um catalisador contendo cobre apresenta, pelo menos, dois picos de redução, o primeiro ocorre em baixas temperaturas e está associado à redução de Cu⁺² para Cu⁺¹ e o segundo é observado em temperaturas mais

altas e está associado a redução de Cu^{+1} para Cu^0 (FURKAN H. ISIKGOR, 2015). No entanto, o perfil de redução do material utilizando apenas cobre como metal modificador (Cu-OMM) apresenta um comportamento diferente, semelhante aos estudos de Chiang (2017) e Zeng (2017) (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; CRESTINI et al., 2010; WANG; TUCKER; JI, 2013). Como apresentado na Tabela 2-5, nas amostras de Cu-OMM a redução tem início em 550°C e término em 585°C , a temperatura máxima (D-RTP) associada a essa perda de massa foi de 564°C . Zeng et al (2017) apresenta em seu trabalho que a redução de materiais de cobre também apresenta apenas uma perda de massa com término por volta de 600°C . Chiang et al (2017) observa que há redução total de Cu^{+2} para Cu^0 em 520°C e revela que o cobre em associação com alumínio forma interações Cu-Al, elevando a temperatura de redução de cobre. Altas temperaturas de redução indicam estabilidade da dispersão da fase ativa, podendo significar uma manutenção da atividade catalítica mesmo sob condições severas de reação, como testado. Se esperava que a modificação com metais não influenciasse a temperatura de redução, uma vez que a porcentagem adicionada não passa de 5%. No entanto como pode ser observado, a introdução de metais promove um aumento da temperatura de redução para todas as amostras, exceto para a modificada com W. Esse comportamento pode ser explicado devido a também menor área superficial encontrada para esse material.

A acidez e basicidade pode ser ajustada por meio da incorporação de uma gama de metais ativos, geralmente divalentes, na estrutura da rede de brucita (CRESTINI et al., 2010), porém pouco se sabe quando há incorporação de metais de altas valências. Para o comportamento ácido-base se utiliza a técnica de adsorção de CO_2 e os resultados são apresentados na Tabela 2- 7.

Tabela 2- 7. Sítios ácidos e básicos na superfície dos materiais.

Amostras	Basicidade*	Acidez**	Nb/Na
OMM	0,56	0,38	1,47
Cu-OMM	0,82	0,80	1,02
V-OMM	0,87	0,62	1,40
W-OMM	0,66	0,59	1,12
Ti-OMM	0,68	0,63	1,08
Sn-OMM	0,60	0,46	1,30
Zr-OMM	0,49	0,22	2,23

*mmol $\text{CO}_2.\text{g}^{-1}$ de óxido e ** mmol *n*-Butilamina. g^{-1} de óxido

Como pode ser observado há predominância dos sítios básicos nas amostras de OMM, isso se deve a razão $\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ (3:1) utilizada. No que diz respeito aos óxidos mistos, vem se

construindo conhecimento sobre a estrutura, sendo possível estabelecer uma correlação entre a composição e a basicidade em hidrotalcitas: quando a quantidade de Al aumenta, o número total de sítios básicos diminui (SAHU; SAHU; AGARWAL, 2014). Para amostras contendo Cu (Cu-OMM) há um balanço de sítios básicos e ácidos encontrados na superfície (Razão Nb/Na = 1,02), nesse caso a bi-funcionalidade é uma condição necessária para a continuidade desse trabalho, confirmada em trabalhos recentes (WANG et al., 2017). Mesmo perfil foi encontrado na amostra contendo Ti (Ti-OMM) que apresenta uma razão Nb/Na = 1,08. Em amostras contendo V (V-OMM; Nb/Na = 1,40), W (W-OMM; Nb/Na = 1,12) e Sn (Sn-OMM; Nb/Na = 1,30) há predominância de sítios básicos, mas o que pode ser percebido é que a introdução desses metais também aumentam a presença de sítios ácidos no material. Para a amostra Zr-OMM a introdução desse metal causa uma diminuição dos sítios ácidos, menor até do que o material de referência OMM (0,38).

Conforme Climente et al (2004) destaca, no caso dos óxidos mistos os sítios básicos estão associados a grupos hidróxido, a diferentes pares ácido-base $O^{-2} - Metal^{Valência}$ e a sua coordenação. Esses átomos de oxigênio localizados nos cantos do cristal devem ter uma basicidade mais forte do que os átomos de oxigênio localizados nas bordas ou nas faces de cristal. Então, se esperava que amostras com menor tamanho de cristalito possuiriam uma maior basicidade. Fato que não foi verificado só nas amostras Ti-OMM e Zr-OMM, concluindo que, possivelmente, essa característica não dependa apenas desse fato. Um ponto importante e merece atenção é que o aumento da área superficial não leva a um aumento de sítios ativos, conforme alguns autores relatam (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite observar a morfologia dos óxidos e como ocorre a agregação dos cristalitos. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 2-7 e 2-8.

Figura 2-7. Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos não modificados (OMM), modificados com Cu (Cu-OMM), V (V-OMM) e Ti (Ti-OMM).

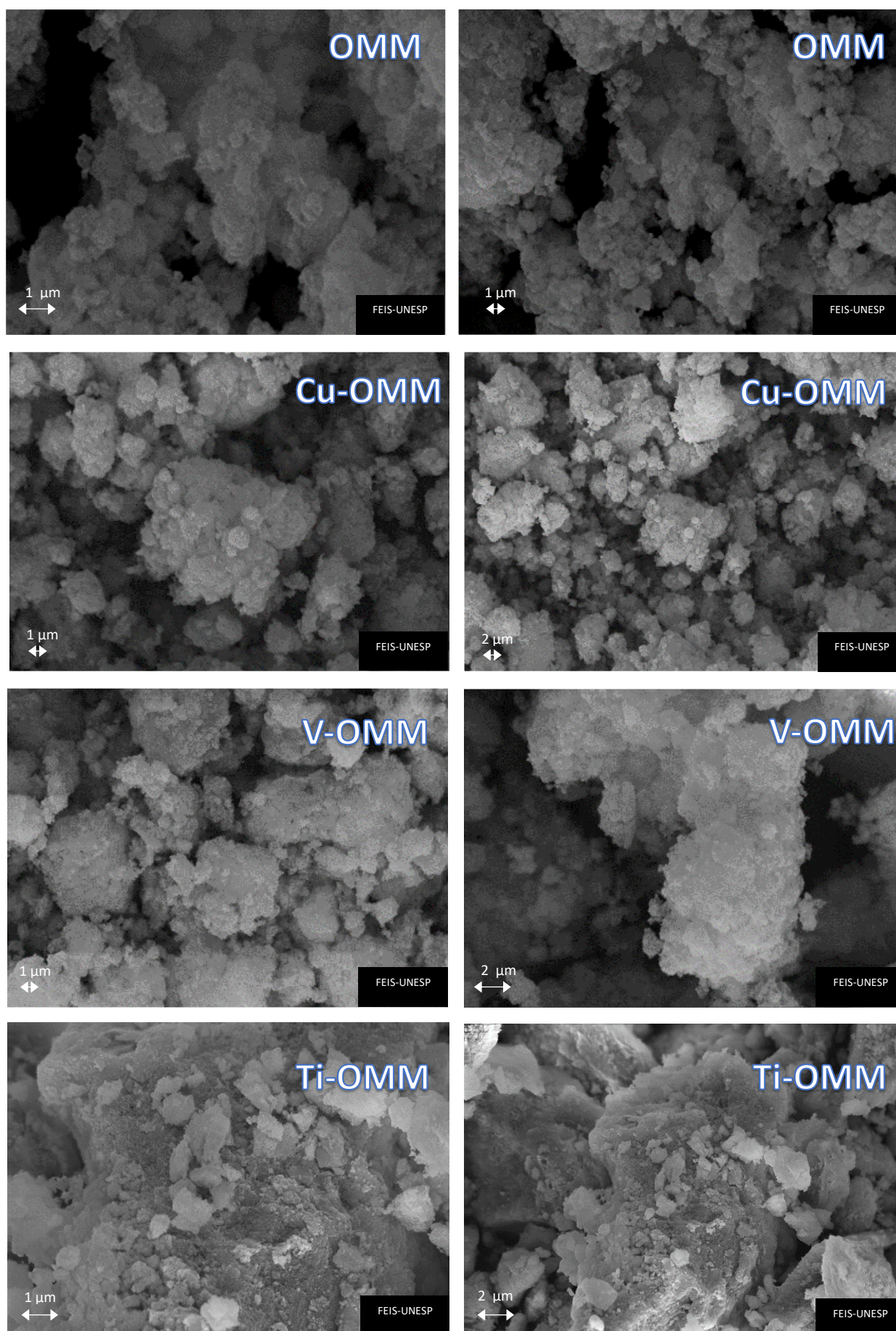
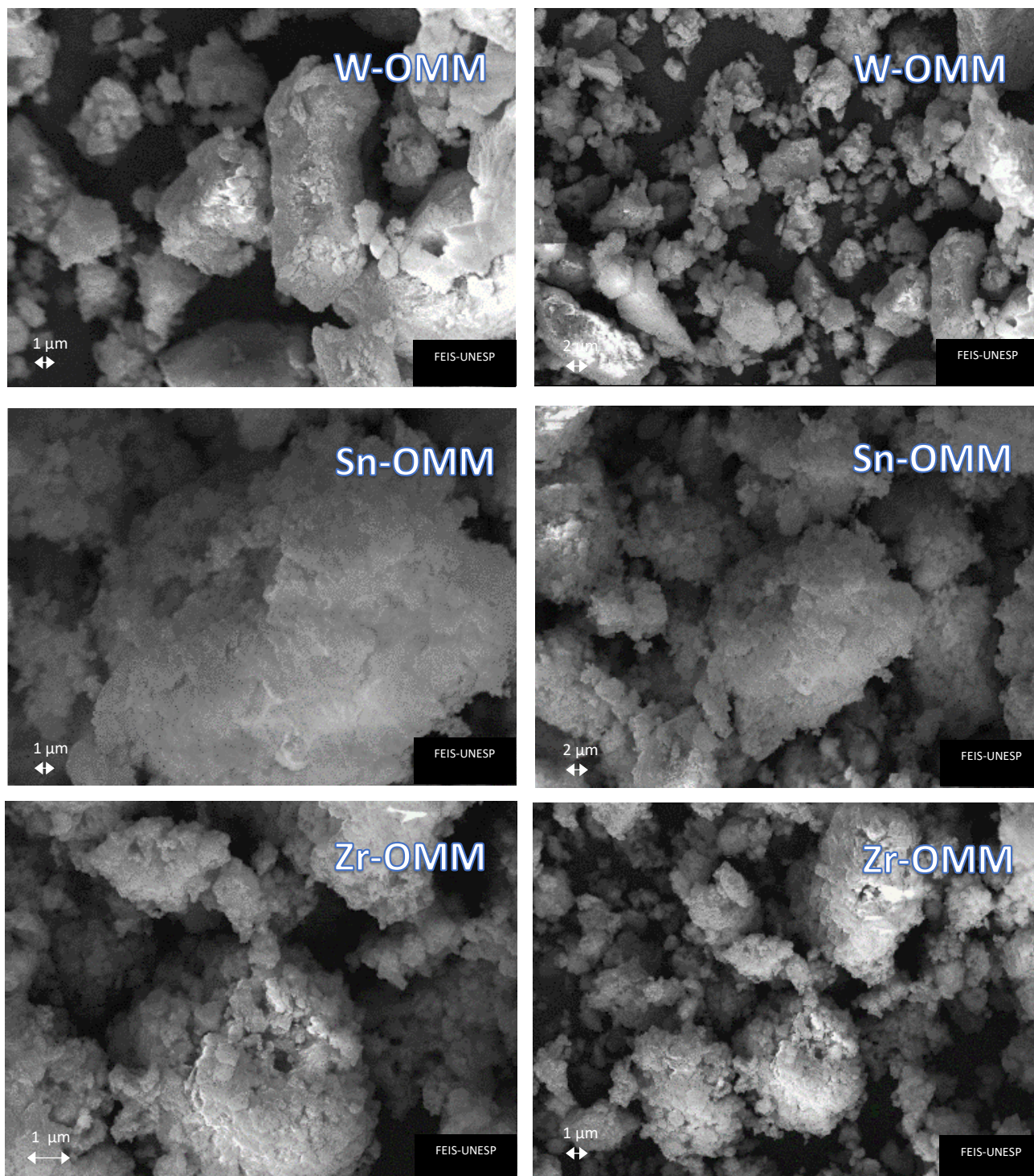


Figura 2- 8. Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos modificados com W (W-OMM), Sn (Sn-OMM) e Zr (Zr-OMM).



FONTE: O autor.

As micrografias são, aparentemente, similares e apresentam porosidade e grandes áreas superficiais, conforme o método de B.E.T apresenta. As amostras após a calcinação apresentam pequenos cristalitos não homogêneos em forma e tamanho, exibindo uma aparência rugosa e

áspera, de aspecto esponjoso. Esse fato se deve às lacunas deixadas pela saída do carbonato e água interlamelar. Mesmo perfil que Kubi, Raabova e Bulanek (2016) e Thangaraj et al (2016) encontram em óxido modificados por metais (ŞENOL et al., 2007).

Se nota que a amostra contendo W (W-OMM; $159,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) apresenta aspecto mais uniforme, ou uma maior compactação, corroborando com a menor área superficial encontrada entre todos os óxidos. Cocheci et al (2010) explica que esse aspecto é típico de ser encontrado quando os precursores HDLs do material são obtidos pelo método de co-precipitação em baixa supersaturação (KIM et al., 2015).

5. CONCLUSÕES

O projeto de síntese de catalisadores que podem satisfazer simultaneamente as exigências de alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade, ainda é um problema no que tange a catálise heterogênea. No entanto um sólido conhecimento sobre HDL vem sendo construindo nas últimas décadas. A caracterização não é simplesmente a identidade do material, mas dá pistas do como a modificação por metais influencia mudanças físico-químicas e consequentemente a possibilidade de adequar a modificação a vários usos.

De modo geral todo o material modificado apresenta uma menor perda de massa, e esses eventos ocorrem em temperaturas menores. A introdução dos metais na estrutura do hidróxido promove uma maior desorganização, consequentemente uma menor incorporação de água e carbonato nas lamelas.

O perfil cristalográfico constata que o único metal que não é eficientemente introduzido é o Sn nas proporções utilizadas, e que todo perfil espectroscópico e cristalográfico é alterado devido a modificação metálica. Há uma amorfização do material precursor, como também diminuição do espaçamento interlamelar e aumento do tamanho do cristalito em relação ao material não modificado. Tudo isso sem mudanças significativas na distância entre os cátions metálicos. Após a calcinação todos os materiais formaram óxidos sem regiões cristalinas. A modificação com metais fornece um material mais compactado e colapsado do que o material sem modificação.

Em relação a área superficial, apenas dois materiais apresentaram área superficial superior ao material de referência (V-OMM e Sn-OMM), nos outros materiais a modificação causa uma agregação dos óxidos, consequentemente um bloqueio de poros e diminuição da área superficial. O comportamento mostra que exceto para o material W-OMM, a introdução de metais na estrutura aumenta a temperatura de redução dos materiais. A microscopia apresenta

aparência áspera e rugosa, semelhante a uma esponja para todos os materiais. Portanto a modificação não foi capaz de alterar a estrutura microscópicas dos catalisadores

A introdução dos metais promove um aumento dos sítios básicos e ácidos para todos os materiais, com exceção do que continha Zr (Zr-OMM). Tal modificação torna a maioria dos catalisadores bifuncionais, ou seja, há um equilíbrio de sítios ácidos e básicos na estrutura, atingindo uma propriedade importante para a conversão de etanol em produtos de maior valor agregado.

Capítulo III – Reação de Guerbet

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dada a alta eficiência de combustão e por não ser poluente, o hidrogênio é considerado uma das fontes de combustível alternativas mais promissoras. Portanto, muitos pesquisadores vem se dedicando a produzir hidrogênio por meio de várias técnicas, incluindo a reforma do etanol (LEE et al., 2012). A produção de hidrogênio por meio da reforma do vapor de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$) tem como principal vantagem ser produzido a partir de fontes renováveis, como o etanol da biomassa (YE et al., 2012).

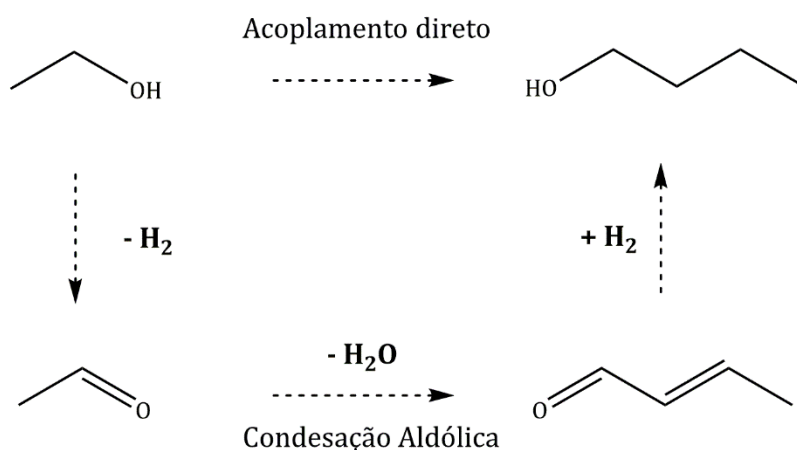
As condições de reação, como temperatura, tempo e tipos de catalisador são importantes parâmetros de controle para a produção de hidrogênio a partir de etanol. Em favor do rendimento de hidrogênio são necessárias alta temperatura e longos tempos de reação para a reforma completa (ZHANG et al., 2015). No entanto atrelado a isso e com um caminho de reação complicado (YE et al., 2012) a reforma poderia ser parcial e muitas reações, de fato poderiam ocorrer, simultânea ou sucessivamente (GAO et al., 2014; GAO; XIAO; VARMA, 2015). Além disso, a via de reação é dependente do catalisador empregado.

Tendo em vista esse potencial e objetivando menor controle de processo e condições mais brandas de reação, a reforma incompleta ganha destaque. A possibilidade de utilizar o etanol para gerar produtos de maior valor agregado vem atraindo cada vez mais a atenção, visto que esse álcool pode se tornar um possível substituto renovável ao petróleo como matéria prima, principalmente para produção de combustíveis. O Etanol como combustível apresenta alguns problemas associados, tais como a baixa densidade energética ($19,6 \text{ MJ.L}^{-1}$), alta solubilidade e corrosividade. No entanto o butanol, comparado ao etanol, pode ser utilizado em motores a gasolina sem praticamente nenhuma modificação, possui maior densidade energética ($29,2 \text{ MJ.L}^{-1}$) e baixa solubilidade, podendo ser um aditivo ao etanol ou até mesmo um substituto sustentável à gasolina (DIAS; PILLINGER; VALENTE, 2005; MOREAU et al., 1998). Muitos trabalhos são focados na reação de Guerbet como uma abordagem eficiente para a conversão de etanol em butanol (PENG et al., 2012; ZHANG; ZHAO, 2011).

1.1. Reação de Guerbet

A reação de Guerbet é conhecida e estudada desde 1899, quando Marcel Guerbet descreve a conversão de butanol a 2-etilhexanol utilizando catalisadores básicos (BINDER et al., 2010) e envolve uma complexa sequência de outras reações, tais como reações de hidrogenação, aldolização, desidratação e hidrogenação. Utilizando etanol como reagente inicialmente há a desidrogenação do álcool para formar um aldeído (acetaldeído). A etapa subsequente envolve a formação de um intermediário crotonaldeído via condensação aldólica e desidratação. Por fim esse aldeído é rehidrogenado para formação do álcool de maior cadeia como produto final, nesse caso o butanol, conforme a Figura 3-1 apresenta (YU; TSANG, 2017).

Figura 3- 1. Principais passos da reação de Guerbet utilizando etanol.



FONTE: o autor.

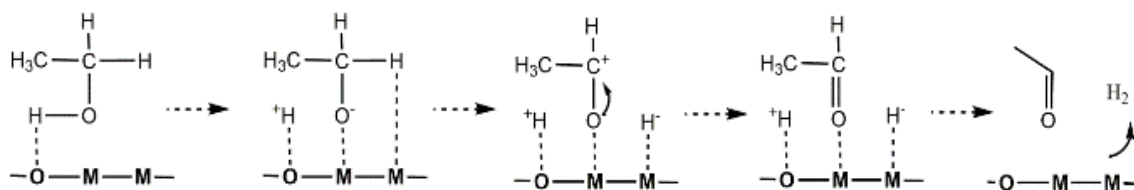
A reação de Guerbet é uma soma complexa de etapas de reação que requerem um catalisador heterogêneo com funcionalidade ácida, básica, de hidrogenação e desidrogenação de uma só vez. (VAN PUTTEN et al., 2013). No entanto a quantidade, tipo de produtos formados e seletividade podem ser controladas modulando as características do catalisador, tais como a acidez e basicidade da superfície, como também a área superficial e condições de reação. Ainda nesse sentido, a utilização de catalisadores heterogêneo permite um fácil reciclo e estabilidade do sistema. Dessa forma possibilita que a reação de Guerbet seja realizada em larga escala e de forma economicamente viável.

1.1.1. Etapa de desidrogenação

A primeira reação de Guerbet converte o álcool em aldeído por meio da reação de desidrogenação. No entanto há a possibilidade de ocorrer a conversão do álcool em éter e olefina, produtos que são formados por reação de desidratação (YAN et al., 2014). A desidrogenação de um álcool a aldeído é geralmente mais rápida do que a desidratação do álcool.

Utilizando etanol, o acetaldeído é o produto primário e a formação desse aldeído ocorre em pares de sítios ácidos e básicos fortes, ocorrendo a ancoragem no primeiro e a captação de hidrogênio no segundo (KIM et al., 2015). A desidrogenação se inicia pelo posicionamento do etanol e é seguida pela quebra da ligação O-H para formar uma espécie etóxi intermediária. Em seguida outro sítio básico capta o α -hidrogênio do etóxi conforme representado pela Figura 3-2.

Figura 3- 2. Mecanismo proposto da etapa de desidrogenação do etanol.



FONTE: Adaptado de Hanspal et al., 2017.

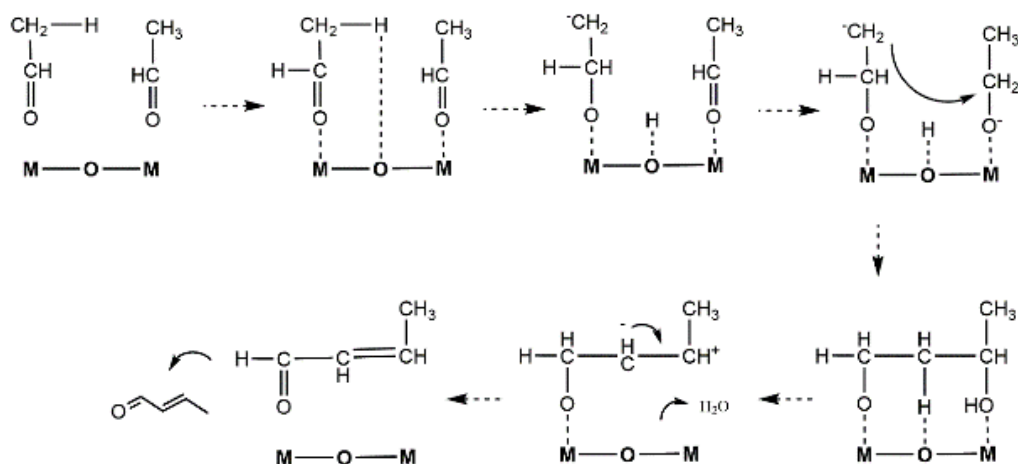
As taxas de desidratação aumentam em amostras contendo uma elevada densidade de pares $\text{Al}^{+3}-\text{O}^{2-}$, ou seja, sítios ácidos favorecem a reação de desidratação do álcool no sentido de etileno por exemplo (HANSPAL et al., 2017)

1.1.2. Etapa de condensação aldólica e desidratação

Para a condensação aldólica um arranjo atômico específico é necessário, esse sistema deve ser composto por um sítio básico adjacente a dois sítios ácidos, tornando o arranjo capaz de acomodar as espécies intermediárias desta reação. Na etapa de condensação a adsorção da carbonila, provavelmente, ocorre em um sítio aceptor de elétrons (ácido). Este local ancora a molécula, permitindo a remoção de hidrogênio do α -carbono. Este sistema além de remover um próton de um dos aldeídos, promove a formação de enolato capaz de provocar um ataque nucleofílico a outra molécula de aldeído. A condensação aldólica do acetaldeído a

crotonaldeído envolve a formação de um carbocátion intermediário e posterior liberação de água, conforme a Figura 3-3 apresenta.

Figura 3- 3. Mecanismo proposto para etapa de condensação aldólica e desidratação.



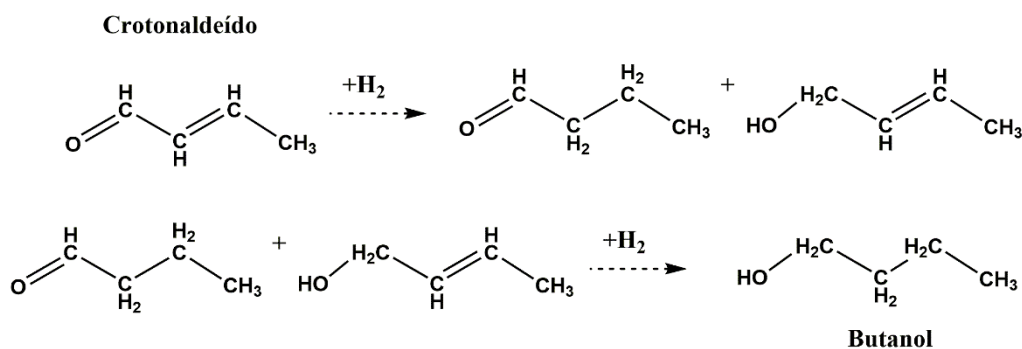
FONTE: Adaptado de Hanspal et al.,2017.

1.1.3. Etapas de hidrogenação

Os dois últimos passos do mecanismo de Guerbet para formação de butanol são etapas de hidrogenação, conforme representado pela Figura 3-4.

Como pode ser percebido, os intermediários na hidrogenação do crotonaldeído para butanol são butanal e 2-buten-1-ol, porém na maioria dos trabalhos é relatada a formação de butanal como principal intermediário (CARVALHO et al., 2012; RIITTONEN et al., 2014; TRINDADE; SANTOS, 2017)

Figura 3- 4. Mecanismo proposto para as etapas de hidrogenação.



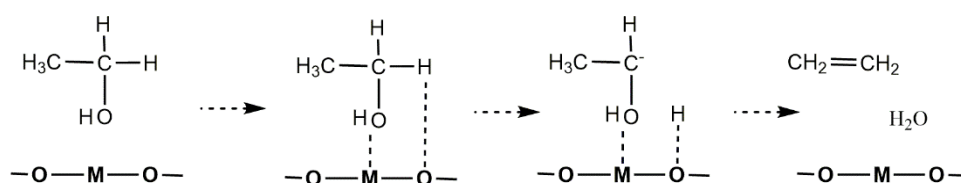
FONTE: Adaptado de Hanspal et al.,2017.

Por conta da reatividade dos produtos formados, novas reações podem acontecer (vias alternativas), levando, por exemplo, a formação de hexanol ou butanoato de etila na superfície do óxido ou conforme relatado no item 1.1.4, podem ocorrer a conversão de etanol em éteres, cetonas e olefinas por meio de reações de desidratação, concorrendo por etanol com o mecanismo de Guerbet.

1.1.4. Vias alternativas

O processo de desidratação do etanol a etileno mais aceito ocorre via reação de eliminação E2 (Figura 3-5). Inicialmente ocorre a interação do hidrogênio do carbono alfa do álcool no oxigênio e interação do grupo hidroxila com o metal da superfície do óxido. Posteriormente a hidroxila se liga ao hidrogênio formando água e olefina (TRINDADE; SANTOS, 2017).

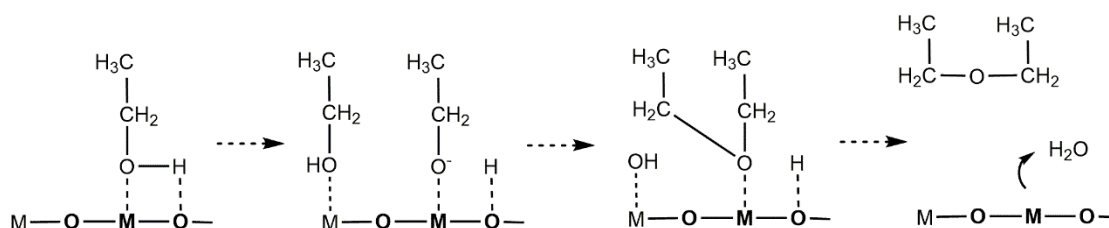
Figura 3- 5. Mecanismo da etapa de desidratação para formação de etileno.



FONTE: Adaptado de Hanspal et al.,2017.

O mecanismo de formação de éteres começa com uma molécula de etanol ligada a um sítio ácido e um etóxi ligado a um segundo local ácido (o H é ligado a um sítio básico próximo). O etóxi executa um ataque nucleofílico na C- α do etanol próximo, levando a formação de nova ligação C-O entre o fragmento etílico e o etóxi adsorvido, e posteriormente ao éter dietílico (DIAS et al., 2014). A eterificação é caracterizada como uma reação do tipo SN2 e é apresentada esquematicamente na Figura 3-6. Esse mecanismo pode explicar a presença de éteres superiores, uma vez que pode haver formação de “butóxi” a partir de butanol, por exemplo.

Figura 3- 6. Mecanismo proposto da etapa de desidratação para formação de éteres.



FONTE: Adaptado de Hanspal et al.,2017.

Outra via alternativa é a produção de cetonas, um dos mecanismos propostos é a conversão do etanol a partir da desidrogenação do etanol em acetaldeído (inicialmente), seguido pela oxidação do acetaldeído em ácido acético. Posteriormente os ácidos acéticos reagem formando uma cetona (TRINDADE; SANTOS, 2017). Outro mecanismo é proposto por Hosoglu (2015) e propõe um mecanismo de formação, no qual, antes da formação de crotonaldeído há formação de um intermediário o qual sofre uma série de reações para formar cetonas.

A última via concorrente para formação de álcoois superiores é a de formação de ésteres por meio de reações do tipo *Tishchenko* (GREEN, 2011; PEREIRA et al., 2014). Essa via ocorre entre acetaldeído e outro álcool, como etanol, butanol ou hexanol em uma reação que se forma um intermediário hemiacetal que sofre desidrogenação se transformando em éster (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013a).

Devido a reatividade e disponibilidade dos produtos formados, novas reações podem ocorrer e diversos produtos surgirem. A seletividade para determinada via de formação pode ser ajustada alterando algumas características do catalisador, tais como quantidade de sítios ácidos ou básico na superfície.

2. OBJETIVO

O principal objetivo é aplicar os óxidos na reforma do etanol, avaliando quais variáveis mais influenciam, e de que forma influenciam, a quantidade de gás produzido (reforma) e conversão de etanol em produtos.

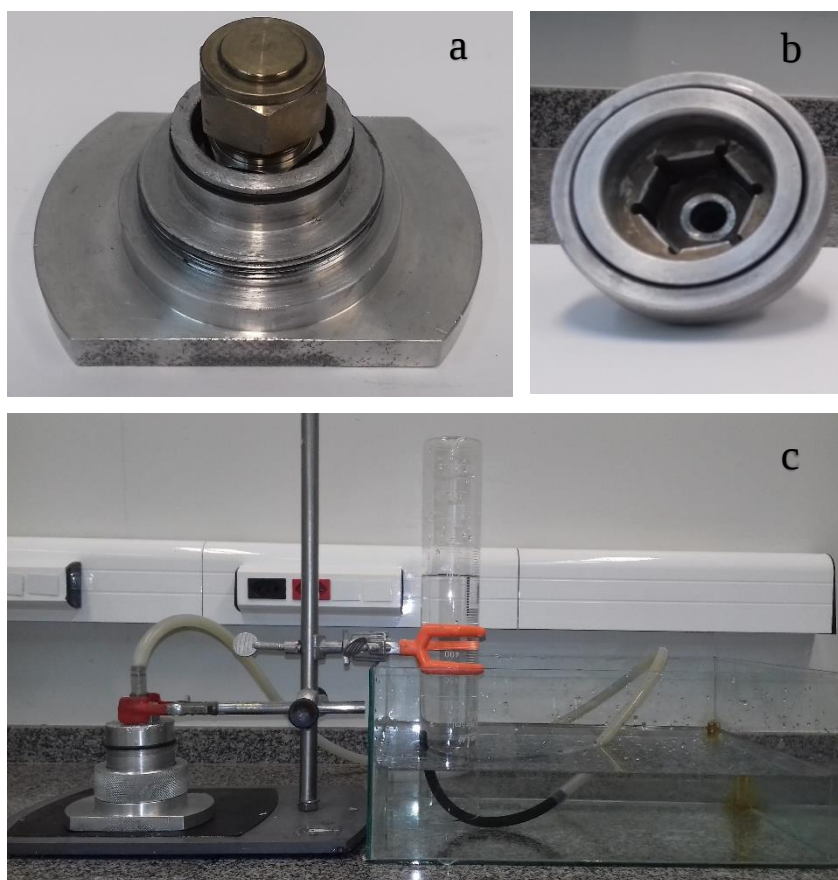
Os objetivos específicos foram: definir a seletividade dos produtos majoritários e identificar os produtos minoritários propondo um mecanismo de formação correlacionando com as propriedades de cada material.

3. METODOLOGIA

3.1. Planejamento experimental

Todas as reações utilizaram 3 mL de etanol em reator de aço inoxidável com capacidade total de 10 mL do tipo Swagelok®. Nos testes de reuso os catalisadores foram lavados com etanol e secos em estufa (70 °C) até completa evaporação do solvente. O volume de gás produzido foi medido por meio de aparato apresentado na Figura 3-7.

Figura 3- 7. Reator e suporte de alumínio (a), tampa desenvolvida para abrir os reatores (b) e aparato utilizado medir a quantidade de gases gerados durante a reação (c)



FONTE: Elaborado pelo autor.

Foi realizado um delineamento fatorial do tipo 2^K e determinadas 4 variáveis, nas quais 3 numéricas e uma categórica, que totalizam 16 experimentos (testes) para cada catalisador. A relação das variáveis e seus respectivos níveis se encontram na Tabela 3- 1.

Tabela 3- 1. Relação entre as variáveis e os níveis altos e baixos.

Variáveis	Baixo (-)	Alto (+)
Catalisador (mg)	30	100
Reação (h)	2	5
Temperatura (°C)	280	320
Hidratação do Etanol	Hidratado (5%)	Anidro

FONTE: O autor.

O delineamento selecionado é um fatorial completo (Full factorial) sem pontos centrais. Para todos os catalisadores o software gerou uma tabela guia, conforme apresentado na Tabela

3-2. A primeira coluna (RunOrder) significa a ordem de realização dos testes e nova codificação utilizada.

Tabela 3- 2. Condições de reação para cada ensaios catalíticos.

RunOrder	Catalisador (mg)	Reação (h)	Temperatura (°C)	Hidratação do Etanol
1	-	-	+	+
2	-	-	+	-
3	+	+	-	-
4	+	+	-	+
5	+	+	+	-
6	+	+	+	+
7	-	+	-	-
8	-	+	+	-
9	+	-	-	+
10	-	-	-	-
11	-	+	+	+
12	-	+	-	+
13	+	-	+	-
14	+	-	-	-
15	-	-	-	+
16	+	-	+	+

Níveis: Massa do catalisador: (+) 100 mg e (-) 30 mg; Tempo de reação (+) 5 h e (-) 2 h; Temperatura de reação (+) 320°C e (-) 280°C; Hidratação do etanol (+) 5% e (-) anidro.

Inicialmente os testes foram avaliados com auxílio do diagrama de Pareto e gráficos dos efeitos principais. O diagrama de Pareto destaca as “poucas variáveis vitais” dentre “muitas variáveis triviais”, ou seja, essa ferramenta permite identificar quais as variáveis e interações tem influência significativa sobre a variável resposta. Os gráficos de efeitos têm como objetivo indicar se o aumento daquela variável reflete um efeito desfavorável ou favorável para a variável resposta.

3.2. Quantificação do etanol convertido

Para a determinação da conversão de etanol foi utilizado um Cromatógrafo gasoso Perkin-Elmer Clarus 480 com detector por ionização de chama (FID). Coluna Elite-5 (30m x

0.25mm x 0.25mm) utilizando N₂ como gás de arraste a 10 psi de pressão, 150 de *split*, 1 µL de volume de injeção, temperatura do detector a 250 °C. A programação térmica: 50 °C (5 minutos), aquecimento de 50 °C a 200 °C e a 200 °C por 5 minutos. Quando necessário as amostras foram diluídas em metanol. A conversão de etanol em produtos foi calculada conforme a equação 2-4 apresenta.

$$\text{Conversão (\%)} = \left[\frac{\eta \text{ EtOH Inicial} - \eta \text{ EtOH não convertido}}{\eta \text{ EtOH Inicial}} \right] * 100 \quad \text{Equação 2-4}$$

$\eta \text{ EtOH inicial}$ = quantidade em mol de etanol inicialmente adicionado ao reator, subtraindo o número de mols de gás.

$\eta \text{ EtOH não convertido}$ = quantidade em mol de etanol detectado após a reação.

3.3. Identificação e quantificação de produtos

A identificação e quantificação dos produtos foi realizada por meio de um Cromatógrafo gasoso GC Clarus 680 com um analisador de massas MSD 600T e ionização de impacto eletrônico (70 eV). Coluna MS-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25mm) com He como gás carreador (1.0 mL.min⁻¹), volume de injeção de 1 µL, e temperatura do injetor a 300 °C. A programação térmica: 50 °C por 6 minutos, aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a 300 °C. Detecção de massa de 40-600 m/z. As identificações foram feitas usando a biblioteca NIST e quando necessário as amostras foram diluídas em metanol. A seletividade foi calculada de acordo com a equação 2-5.

$$\text{Seletividade (\%)} = \left[\frac{F.E * \eta \text{ Produto}}{\eta \text{ EtOH Convertido}} \right] * 100 \quad \text{Equação 2-5}$$

Sendo F.E o fator estequiométrico relacionado ao produto (por exemplo, são necessários 2 mols de etanol para formar 1 mol de butanol).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma triagem inicial foi realizada a fim de verificar o desempenho do catalisador frente a temperatura. Foram encontrados que a temperatura mínima necessária para observar uma

conversão detectável deveria ser superior a 250 °C conforme Chiericato et al (2014) também observa. Em relação ao tempo de reação, testes foram conduzidos em tempos de permanência por volta de 1 h e não se verificou produção de gás, nem conversão etanoica. Esse comportamento foi decisivo para a escolha dos níveis das variáveis, conforme apresentado no item 3.1. Em relação ao óxido misto sem modificação (OMM) não há produção de gás e a melhor conversão não supera 2% nas melhores condições de teste. Dessa forma, os resultados não são apresentados.

A Tabela 3-3 apresenta os resultados da produção gasosa (Reforma) e conversão de etanol para os catalisados modificados com metais. Se nota em todos os ensaios que a maior produção de gás não está relacionada com a maior conversão de etanol para a maioria dos catalisadores.

Observando a Tabela 3-3 se nota que a maior conversão de etanol em produtos ocorre no teste 5 para todos os catalisadores. Nos ensaios com Cu-OMM a reforma e a conversão são relativamente homogêneas, variando de 40 a 150 mL e a conversão de 6,45 a 37,1 %. Em relação ao V-OMM o maior volume produzido também foi de 150 mL, a conversão máxima é maior, mas varia de 0,59 a 44,1%. O catalisador contendo W-OMM é o que apresenta a maior conversão (54,7%), no entanto o maior volume de gás produzido corresponde a 140 mL. Nos catalisadores de Ti (Ti-OMM) o maior volume de gás produzido foi de 100 mL e a conversão não passa 41%. Os catalisadores com Zr (Zr-OMM) apresentam conversão máxima muito parecida (44,7%) com os catalisadores de V (V-OMM; 44,1%). Dentre todos os matérias, o que apresenta o pior perfil de reforma e conversão é o modificado com Sn (Sn-OMM). Esse catalisador produz apenas 20 mL e 10,4 % em sua melhor condição de reforma e conversão, respectivamente. Isso se deve, provavelmente, a segregação de fases não ativas apresentadas pelos precursores Sn-HDL.

Tabela 3- 3. Valores de produção gasosa e conversão de etanol em produtos para todos os materiais modificados com metais.

	Cu-OMM		V-OMM		W-OMM		Ti-OMM		Sn-OMM		Zr-OMM	
Teste	Reforma (mL)	Conversão (%)	Reforma (mL)	Conversão (%)	Reforma (mL)	Conversão (%)	Reforma (mL)	Conversão (%)	Reforma (mL)	Conversão (%)	Reforma (mL)	Conversão (%)
1	50	7,42	-	2,49	50	0,19	30	5,47	-	0,79	70	1,97
2	110	20,6	-	1,47	60	18,8	10	1,23	20	3,66	60	10,3
3	120	35,6	-	14,9	110	24,5	70	15,5	20	4,88	20	22,7
4	120	31,2	140	4,30	60	14,0	70	33,9	-	0,85	60	27,5
5	100	37,1	120	44,1	140	54,7	100	40,7	10	10,4	40	44,7
6	100	33,4	-	4,01	130	40,3	90	20,2	10	3,83	20	37,2
7	110	25,8	150	14,1	50	17,0	40	2,86	-	1,16	80	12,7
8	100	37,1	120	42,9	120	42,6	60	5,45	20	6,21	10	6,08
9	90	20,6	80	2,62	30	4,88	10	20,6	-	0,96	30	2,02
10	70	20,5	20	21,5	30	8,71	20	2,07	-	1,46	20	5,02
11	90	26,8	20	20,8	60	8,93	80	28,9	10	1,64	-	8,22
12	80	24,1	-	0,59	40	4,06	50	21,9	-	0,42	10	14,7
13	150	24,3	80	22,9	130	25,5	10	1,46	20	5,43	40	19,8
14	110	21,7	90	18,1	40	12,5	20	2,49	10	3,51	40	9,12
15	40	17,6	60	12,2	10	1,22	30	8,88	-	0,49	70	0,53
16	120	6,45	-	0,73	60	10,3	20	10,0	10	1,51	70	25,5

Valores não apresentados indicam um volume produzido inferior a 10 mL – **Reforma:** Produção gasosa – **Conversão:** quantidade de produtos condensados após a reação

FONTE: Elaborada pelo autor.

O apêndice A apresenta o diagrama de Pareto para todos os catalisadores. Nos testes com Cu-OMM as variáveis significativas para reforma são a massa do catalisador e a hidratação do etanol. Observando os efeitos dessas variáveis na Figura 3-8 é percebido que maior é a reforma quanto maior a massa de catalisador e quando utilizado etanol anidro ao invés de hidratado. Em relação a conversão a variável significativa é o tempo de reação, no qual um maior tempo promove uma maior conversão.

Figura 3- 8. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Cu-OMM

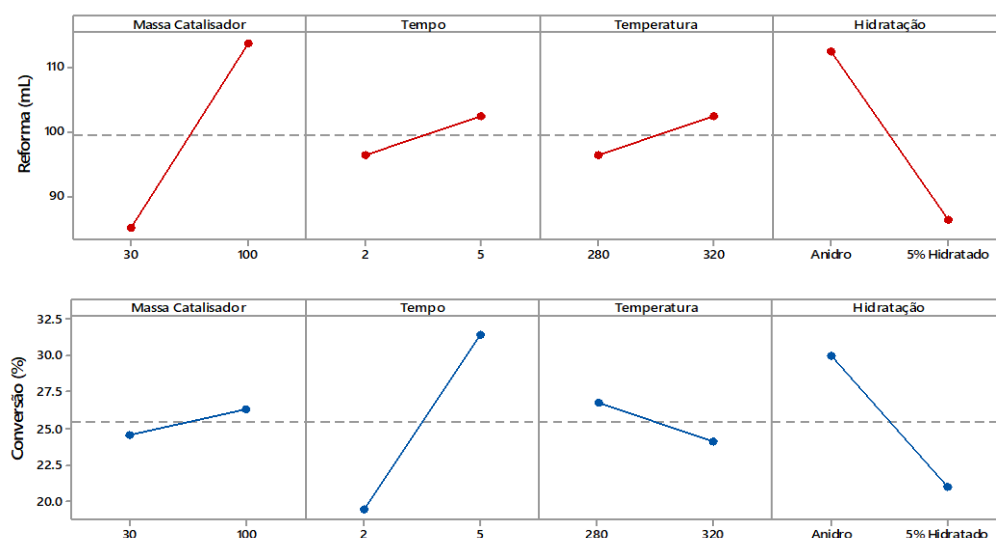
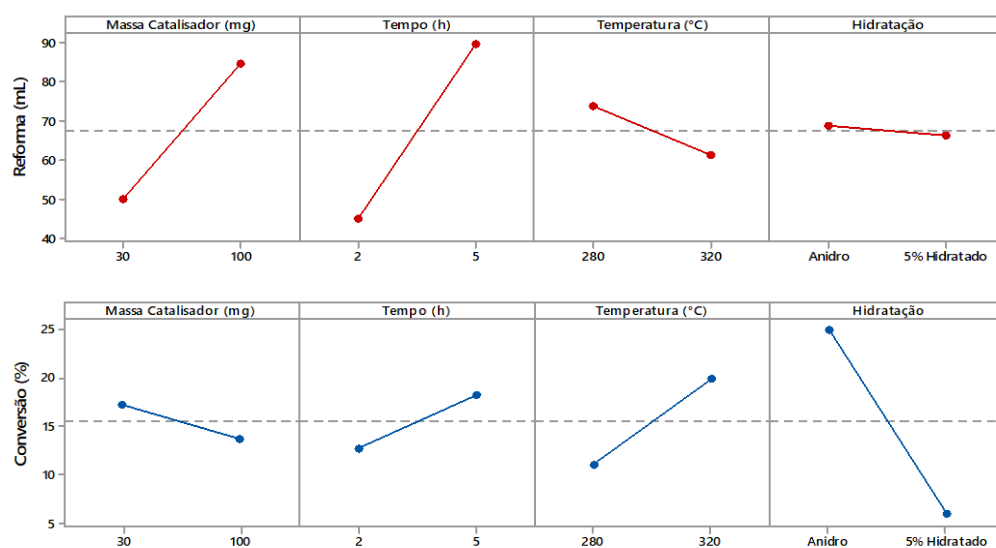


Figura 3- 9. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de V-OMM.



FONTE: Elaboradas pelo autor.

Para os testes dos catalisadores V-OMM nenhuma variável ou interação entre elas é suficientemente significativa para a reforma. No entanto para a conversão a hidratação e a interação entre tempo e temperatura são. Observando os efeitos apresentados na Figura 3-9, se nota que aumentando o tempo e temperatura maior é a conversão e em relação a hidratação, testes com etanol anidro apresentaram a maior conversão.

Diferindo do catalisador anterior, os testes com W-OMM (Figura 3-10) revelam que todas as variáveis, inclusive a interação entre todas, são significativas para a reforma. Se nota que a reforma aumenta conforme aumenta a massa de catalisador utilizado, o tempo de reação e a temperatura. Mais uma vez os testes com etanol anidro apresentam maior reforma. Para a conversão nenhuma das variáveis nos níveis testados é suficientemente significativa.

Figura 3- 10. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de W-OMM.

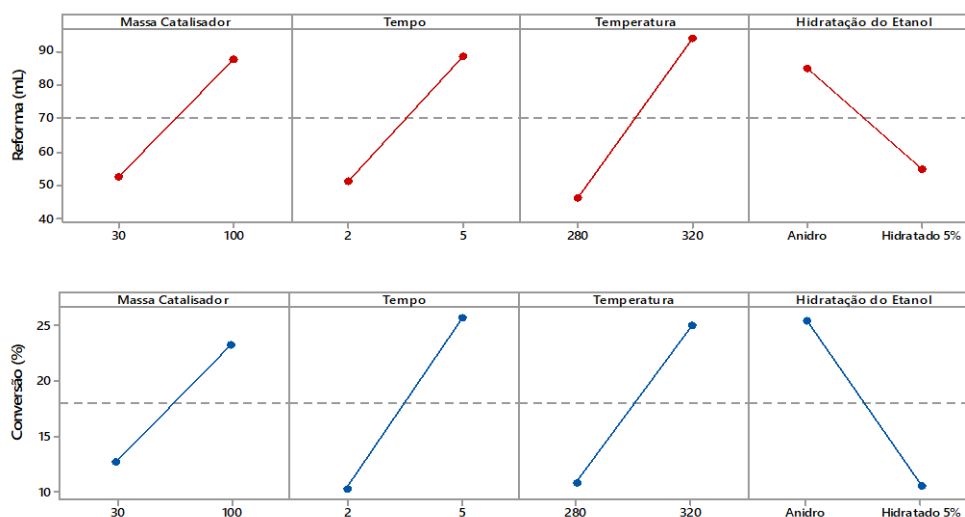
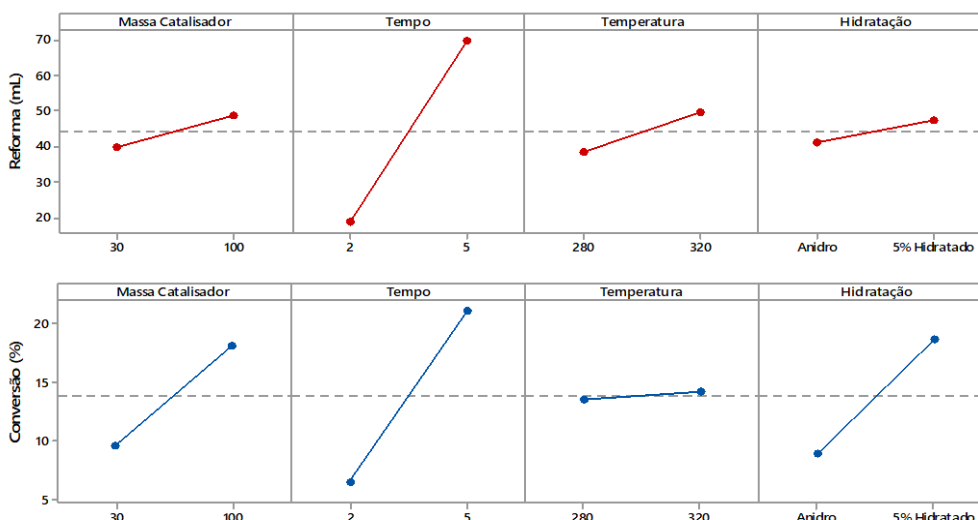


Figura 3- 11. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Ti-OMM.



FONTE: Elaboradas pelo autor.

Para os catalisadores Ti-OMM as variáveis mais significativas para a reforma são tempo de reação e a interação entre massa e tempo. Como pode ser observado na Figura 3- 11, o tempo segue o mesmo perfil dos outros materiais, quanto maior o tempo, maior a reforma. A variável massa também possui essa tendência, mas em um grau mais acentuado. Em relação a conversão o comportamento é semelhante aos testes com W-OMM, nenhuma das variáveis, nesses níveis, são significativas.

Os testes utilizando Sn-OMM revelam que a única variável significativa é a hidratação em relação aos testes de conversão. Maior é a conversão quando se utiliza etanol anidro ao invés do hidratado (Figura 3-12).

Figura 3- 12. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Sn-OMM.

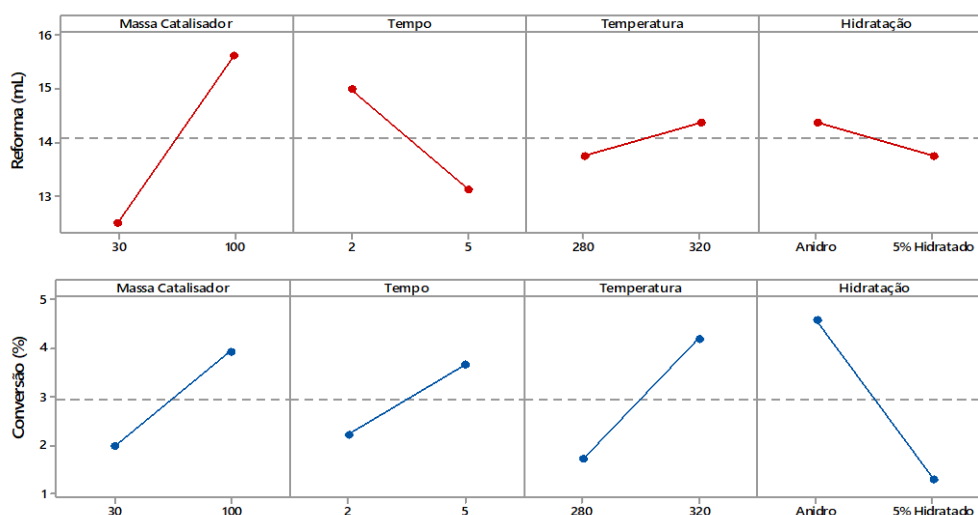
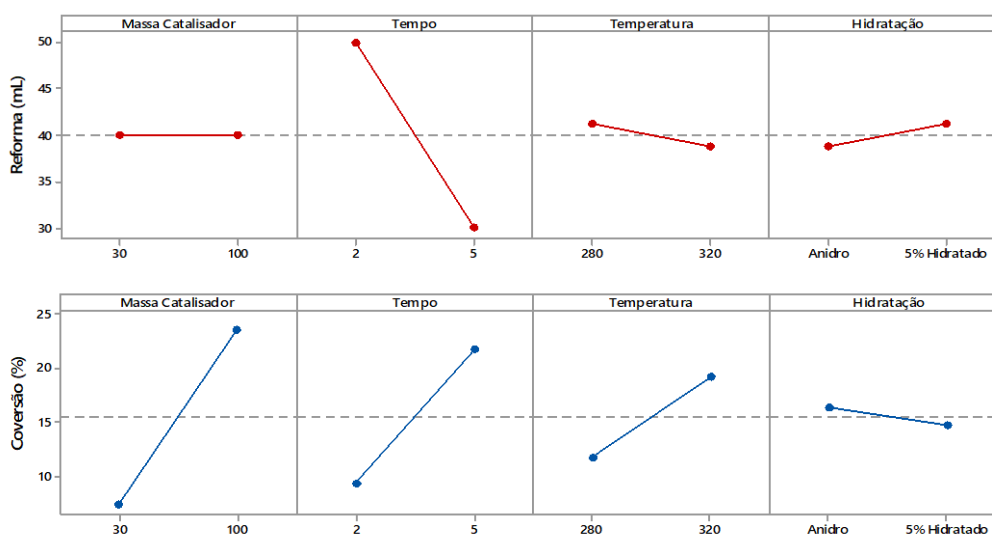


Figura 3- 13. Gráficos dos efeitos principais para Reforma (mL) e Conversão (%) nos testes de Zr-OMM.

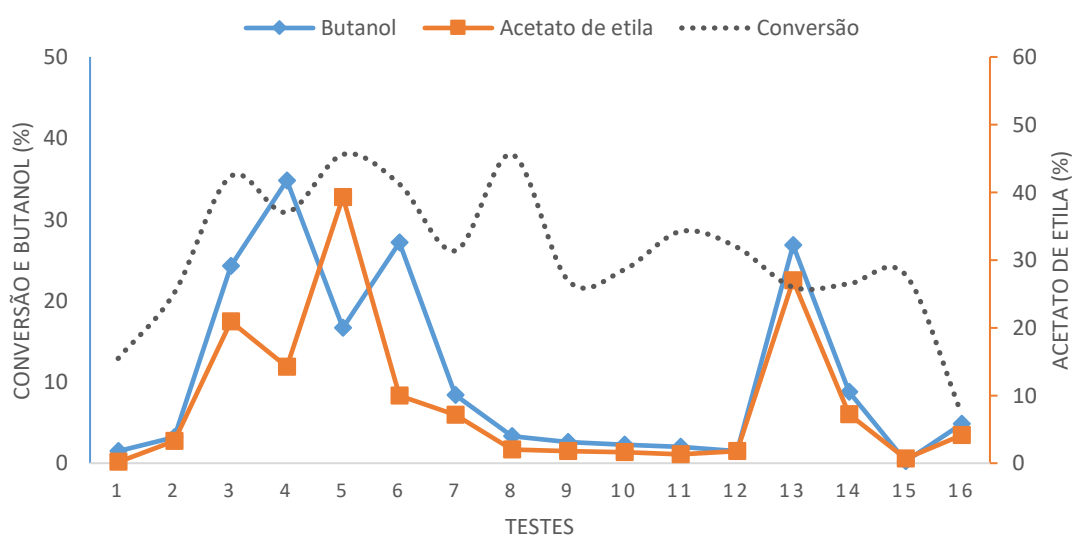


FONTE: O autor.

Por fim foram analisados os testes de Zr-OMM. Para a reforma, nenhuma variável é estatisticamente significativa. No entanto a massa de catalisador, o tempo e a interação entre massa e temperatura são significativas para a conversão. Observando a Figura 3-13 se verifica que a o aumento dos níveis dessas variáveis favorece o aumento da resposta.

Dos produtos formados majoritariamente foram quantificados butanol e acetato de etila. A Figura 3-14 apresenta os valores de seletividade do catalisador Cu-OMM para esses dois principais produtos.

Figura 3-14. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Cu-OMM.



FONTE:Elaborada pelo o autor.

Observando a Figura 3-14 verifica-se que a conversão se mantém mesmo que a via de formação de butanol e acetato não é favorecida. Os testes 1,2; 7 a 12; 15 e 16 apresentam baixas seletividade de butanol e acetato de etila e os testes de 3 a 6; 13 e 14 apresentam as melhores. No entanto, há uma relação antagônica entre a seletividade de butanol e acetato de etila nos testes de 4 a 6, fator que se deve a hidratação do etanol. Uma vez que os testes 4 e 6 apresentam em comum a massa de catalisador, o tempo e a hidratação, e o teste 5 só não apresenta em comum a hidratação do etanol utilizado. Se conclui que a hidratação a 5% leva a uma preferência pela rota de formação de butanol ao invés de acetato de etila para catalisadores modificados apenas com Cu (Cu-OMM). Em relação ao teste 13 as seletividades são equivalentes (26% - Butanol e 27% - Acetato de etila), mesmo utilizando etanol anidro (semelhante ao teste 5) o teste ocorre no menor tempo, ficando claro que o tempo de reação está intimamente ligado a preferência por determinada rota de formação de produtos.

A Figura 3-15 apresenta o perfil dos produtos minoritários mais abundantes nos testes com Cu-OMM. Como pode ser observado há identificação de seis produtos e as possíveis rotas de formação foram apresentadas na Figura 3-18.

Figura 3-15. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Cu-OMM.

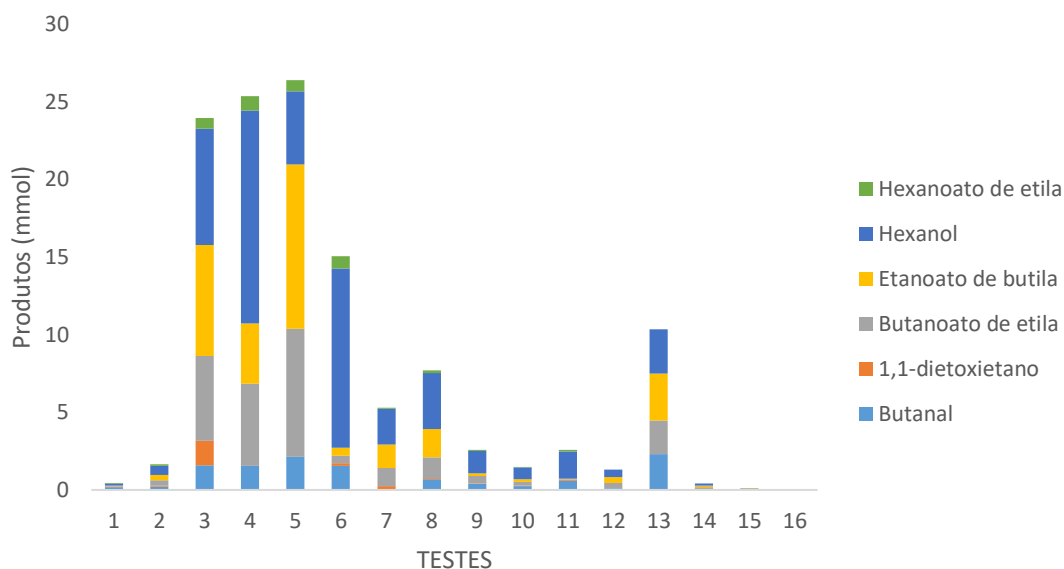
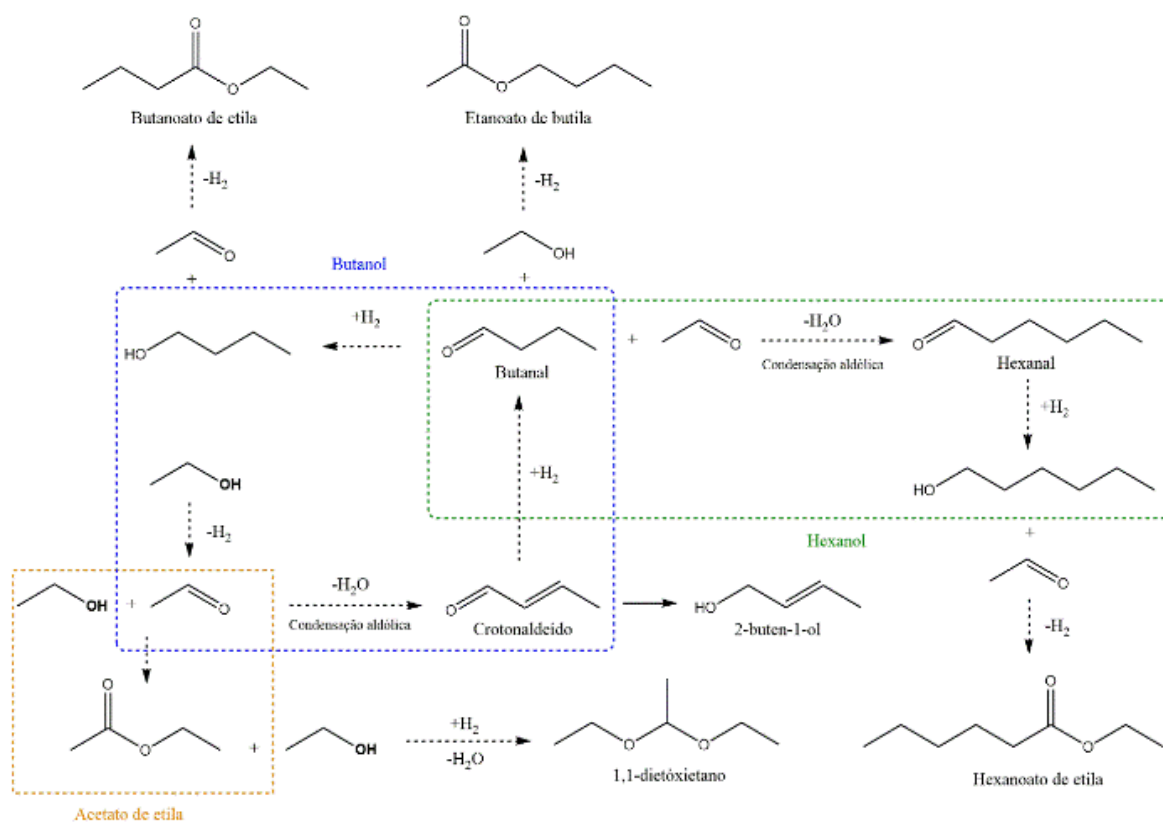


Figura 3- 16. Mecanismo proposto para a formação dos produtos.

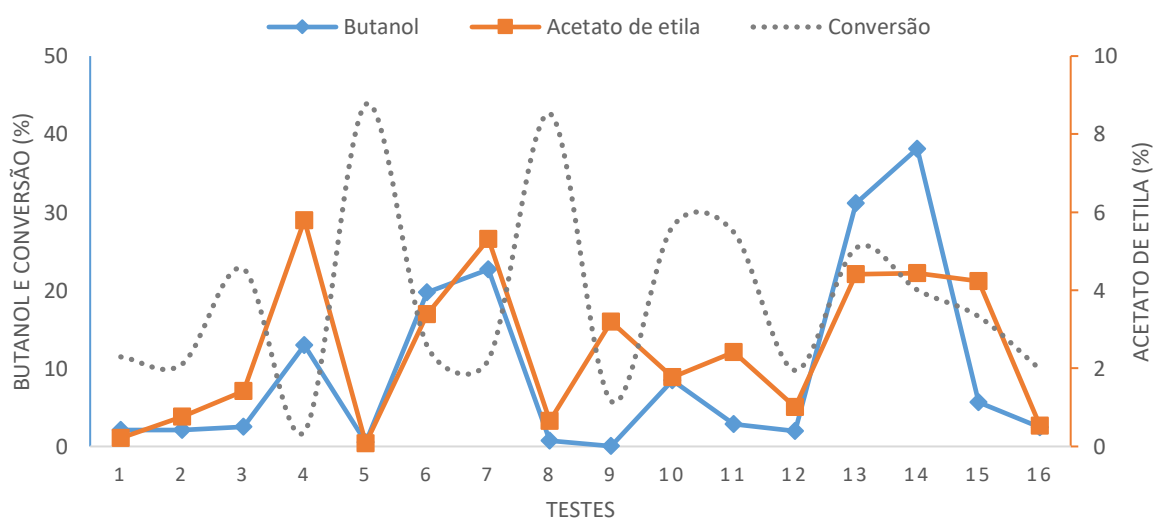


FONTE: o autor

Conforme a Figura 3-16 apresenta, o butanal identificado vem da redução do crotonaldeído formado na condensação aldólica e se torna um importante intermediário da formação de outros produtos. Se observa que a Reação de Guerbet prossegue até a formação de hexanol utilizando Cu-OMM, sendo que o passo de condensação aldólica ocorre entre butanal e acetaldeído. Por fim, há formação de ésteres como produtos secundários, tais como butanoato de etila, etanoato de butila e hexanoato de etila. Esse fato se deve, principalmente, aos desafios termodinâmicos associados a desidrogenação controlada do etanol e alta reatividade do acetaldeído formado (CARVALHO et al., 2012; CIMINO; LISI; ROMANUCCI, 2017).

A Figura 3-16 apresenta os valores de seletividade de butanol e acetato de etila utilizando V (V-OMM). Entre os metais de transição, o Vanádio chama a atenção, devido a sua reatividade com moléculas orgânicas e importante papel em sistemas biológicos (GHAZIASKAR; CHUNBAO, 2013; RAMASAMY et al., 2016a; SUN et al., 2017). O Vanádio é menos sensível a umidade do que outros metais, como também mais barato apresenta atividade mesmo em baixas razões. Outras razões que justificam seu uso são: (1) os estados de oxidação facilmente interconvertíveis (4 e 5 são mais estáveis) (2) a alta afinidade de V (IV) e V (V) para centros com oxigênio doadores de elétrons, (3) os vários números de coordenação possíveis de vanádio (4) (variando de 2 até 5) e (5) a característica do tipo de sítios ácido (MARCU et al., 2013). Devido a estas características, uma gama de compostos de vanádio é sintetizada, especificamente, os complexos de vanádio são catalisadores eficazes para oxidações e também para formação de ligação carbono-carbono (PANG et al., 2016).

Figura 3-17. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando V-OMM

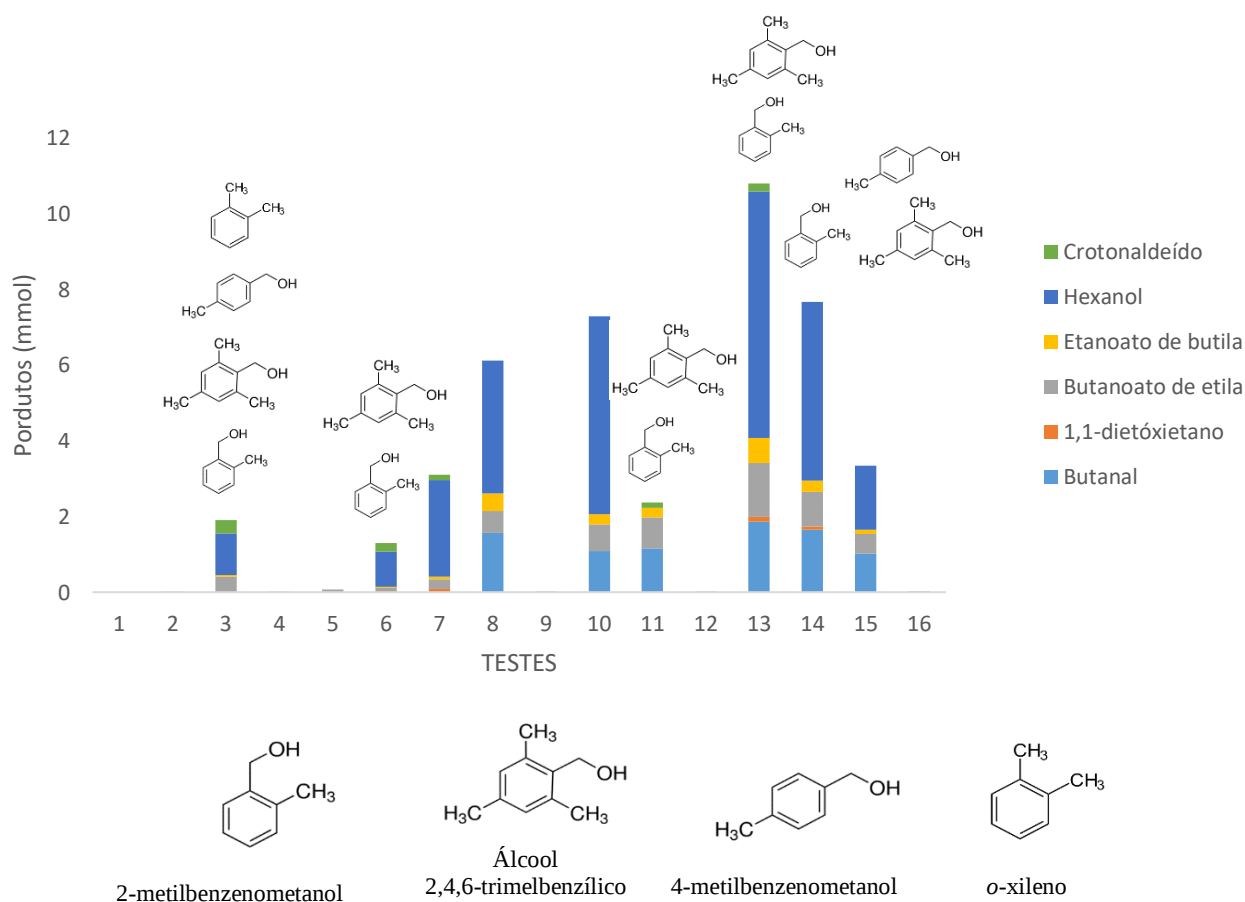


FONTE: Elaborado pelo o autor.

Como verificado na Figura 3-17, a seletividade de butanol e acetato de etila não acompanha a maior conversão, pelo contrário, em geral quanto maior era a conversão, menor era seletividade desses compostos. Os testes que apresentaram as maiores seletividades são o 4, 6, 7, 13 e 14. O vanádio como modificador faz com que o perfil antagônico presente nos testes com Cu-OMM não ocorra, ou seja, as duas vias são formadas sem preferência de determinado produto.

Com V se verifica a presença de crotonaldeído (Figura 3-18), considerado como intermediário chave e indicador do progresso da condensação aldólica (MARCUS et al., 2009). Esse intermediário provavelmente é rapidamente hidrogenado a butanal e butanol, não sendo observado quando outros metais são utilizados como modificadores. A presença de crotonaldeído se correlaciona com maior produção de hexanol em detrimento da formação de ésteres, perfil observado apenas quando o metal modificador é V (V-OMM) e Ti (Ti-OMM).

Figura 3- 18. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando V-OMM.



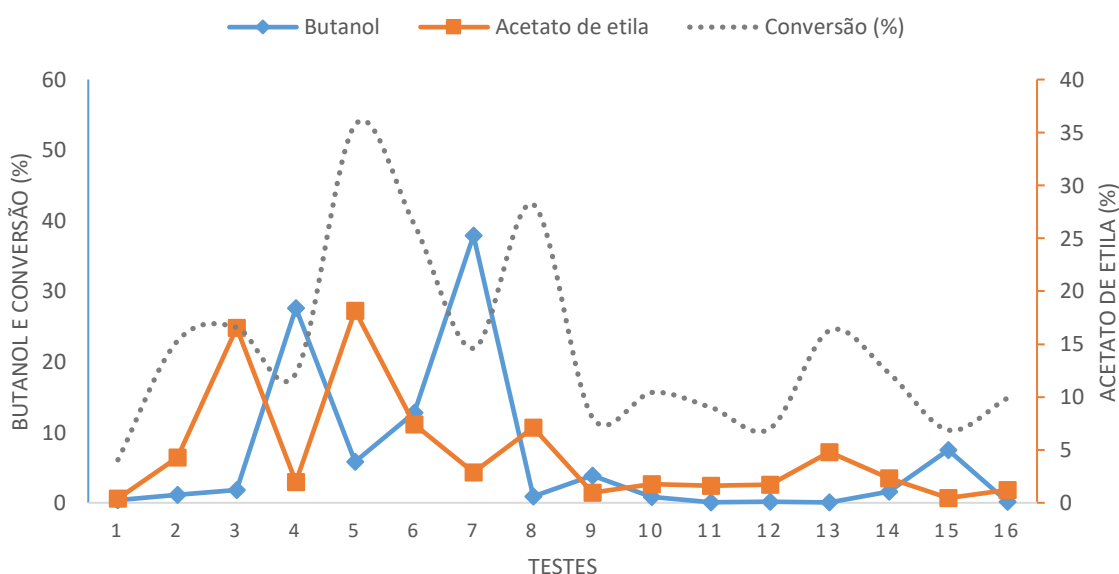
FONTE: Elaborado pelo o autor.

Como a reação de Guerbet é considerada de múltiplos passos a desidrogenação ocorre em sítios básicos de força média ou fracas levando ao acetaldeído. A aldolização entre duas

moléculas de acetaldeído acontece em sítio básico forte para obter o crotonaldeído. Os passos de desidratação e a dupla hidrogenação deste aldeído para produzir 1-butanol ocorrem em sítios ácidos (JORDISON; LIRA; MILLER, 2015). O material V-OMM apresenta o maior número de sítios básicos dentre todos os materiais, o que pode levar a uma maior produção de crotonaldeído, justificando a presença desse aldeído sem sofrer hidrogenação.

Testes com V-OMM revelaram que nas condições testadas também há produção de compostos fenólicos (Figura 3-18). Os testes 3, 6, 11 e 14 possuem em comum traços de 2-metilbenzenometanol e Álcool 2,4,6-trimelbenzílico. Nesse sentido os testes 3 e 14 também apresentam a formação de 4-metilbenzenometanol e *o*-xileno. Ramasamy et al (2016) em seu trabalho mais recente apresenta a possibilidade de formação de compostos fenólicos a partir de etanol utilizando óxidos de Mg e Al, porém utilizando temperaturas superiores a 450°C. Esses autores vão além e propõem possíveis rotas de formação, dando propriedade a produção de compostos aromáticos por uma via sustentável.

Figura 3-19. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando W-OMM.

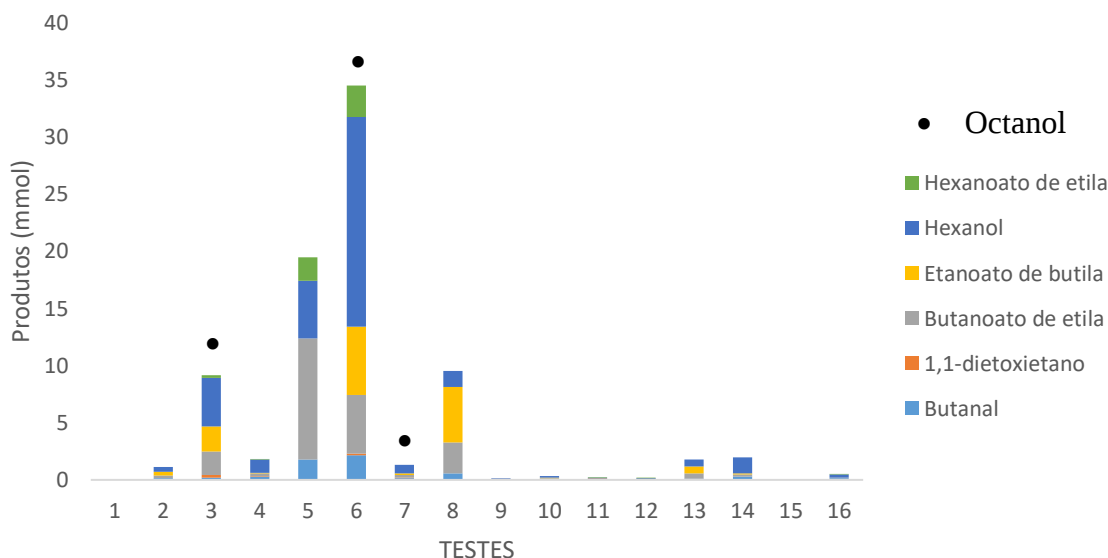


FONTE: Elaborado pelo o autor.

A Figura 3-19 apresenta o perfil de conversão e seletividade para amostras de W-OMM. Como pode ser observado, o perfil de seletividade exibe a mesma relação antagônica apresentava por Cu-OMM. Diversos autores relatam que o W hexavalente dá origem a materiais catalíticos ativos em vários processos catalítico, incluindo reações de desidratação e hidrogenação (RIITTONEN et al., 2012). Mas esse perfil esperado não é observado na

caracterização e nem no perfil de seletividade. Se nota também que os testes de maior conversão (3 e 8) não apresentam a maior seletividade em butanol, mesmo comportamento dos outros materiais. O W modula o perfil de seletividade baseado na temperatura. Quanto menor a temperatura (teste 4 e 7) maior é a preferência para a via de formação de butanol e quanto maior (teste 5) a via preferencial é a formação de acetato de etila.

Figura 3-20. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando W-OMM.



FONTE: O autor.

O perfil de produtos minoritários mais abundantes é apresentado no Figura 3-20. Como pode ser observado, os produtos têm o mesmo perfil do que apresentado nos testes com Cu-OMM, mas a modificação com W possibilita o progresso do mecanismo de Guerbet, uma vez que nos testes 3, 4, 6 e 7 é identificada a presença de Octanol.

A Figura 3-21 apresenta os valores de seletividade de butanol e acetato de etila quando Ti-OMM é utilizado como catalisador. A maioria dos estudos utilizando Ti se concentra no TiO_2 como suporte de metais ativos, pois são capazes de gerar forte interação metal-suporte (GHAZIASKAR; CHUNBAO, 2013). No entanto alguns estudos revelam que óxidos mistos contendo titânio são altamente ativos para condensação aldólica (RAMASAMY et al., 2016a) e em transformações de moléculas orgânicas (SUN et al., 2017). Portanto a síntese de HDL contendo Ti e sua aplicação em reações com etanol despertou grande interesse.

Como pode ser observado, o comportamento é próprio desse material e não se assemelha a outro testado nesse trabalho. Quando modificado com Ti (Ti-OMM) o perfil de conversão acompanha os perfis de seletividade, quanto maior a conversão (teste 4 e 11), maior a seletividade de butanol e acetato de etila.

Figura 3- 21. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Ti-OMM

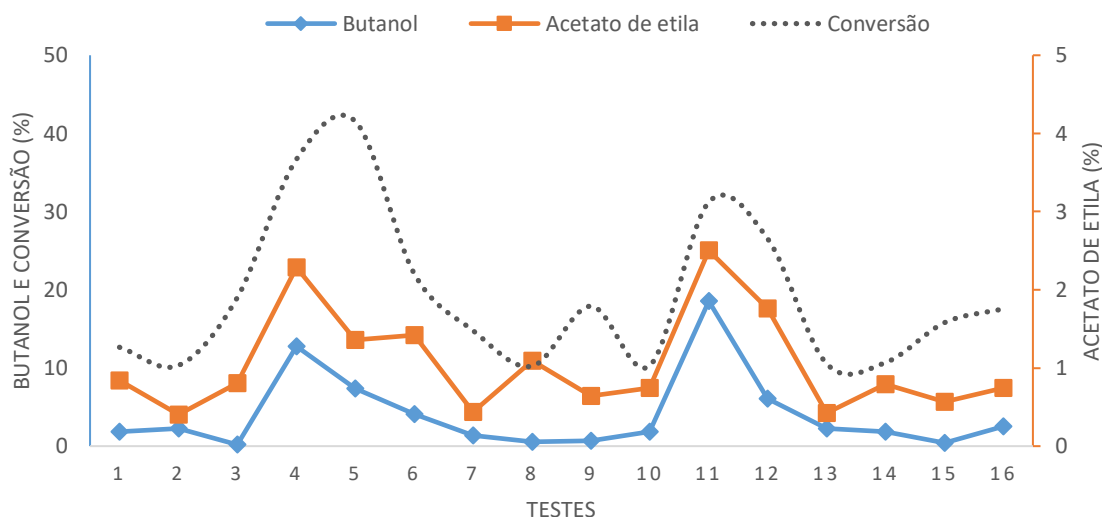
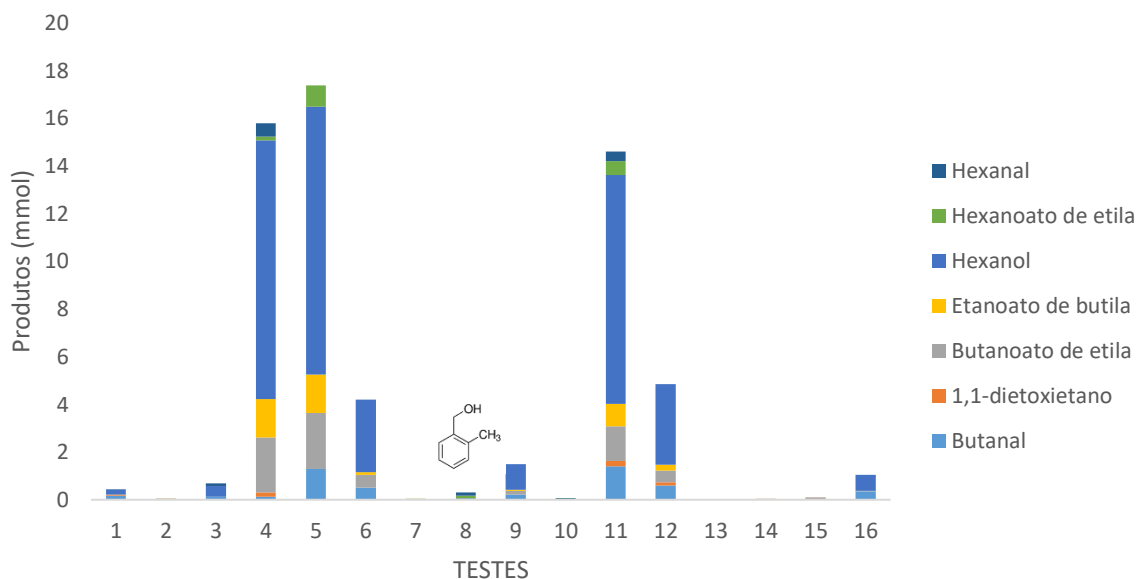


Figura 3- 22. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Ti-OMM.



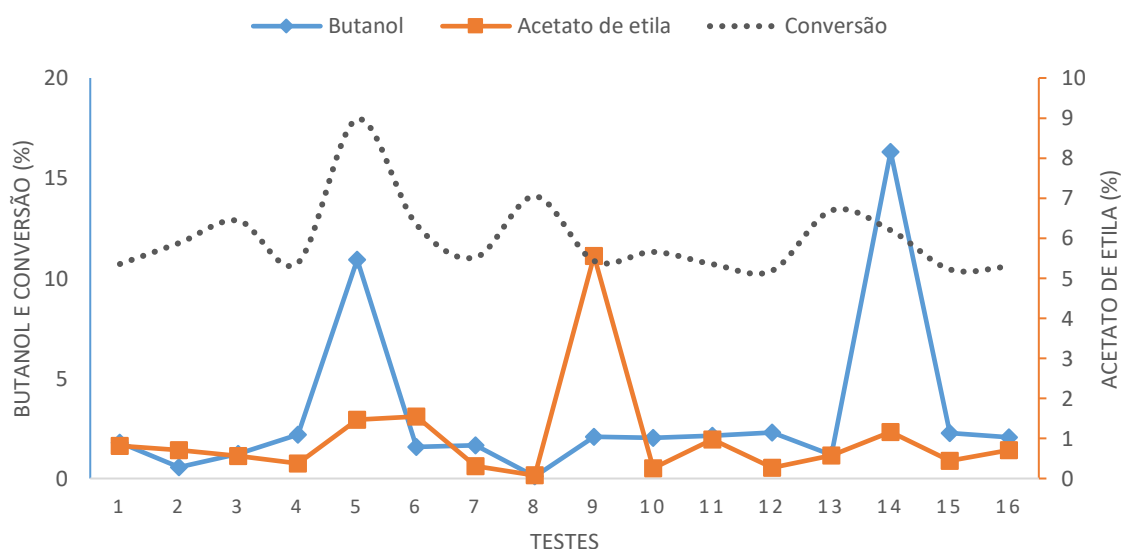
FONTE: Elaboradas pelo o autor.

Em relação aos produtos minoritários, se constata a presença de hexanal formado por meio da condensação aldólica entre butanal e acetaldeído. O hexanal é um importante intermediário indicativo da reação de Guerbet que vem a ser reduzido para formação de

Hexanol, produto mais abundante entre os minoritários. A Figura 3-22 ainda revela a presença 2-metilbenzenometanol, evidenciando que esse material contendo Ti também é capaz de converter etanol em compostos aromáticos.

A Figura 3-23 apresenta os valores de conversão e seletividade de butanol e acetato de etila quando Sn modifica os catalisadores (Sn-OMM). O Sn desperta interesse devido a trabalhos que constatarem que a presença desse metal previne decomposição de espécies intermediárias (RAMASAMY et al., 2016b) e melhora a estabilidade dos catalisadores, diminuindo a deposição de resíduos de carbono na superfície do catalisador (MEUNIER; SCALBERT; THIBAUT-STARYK, 2015). No entanto dentre todos os materiais testados o que apresenta menor conversão e menor seletividade é Sn-OMM, devido, provavelmente a segregação de fases não ativas decorrentes da má incorporação desse metal na estrutura do catalisador.

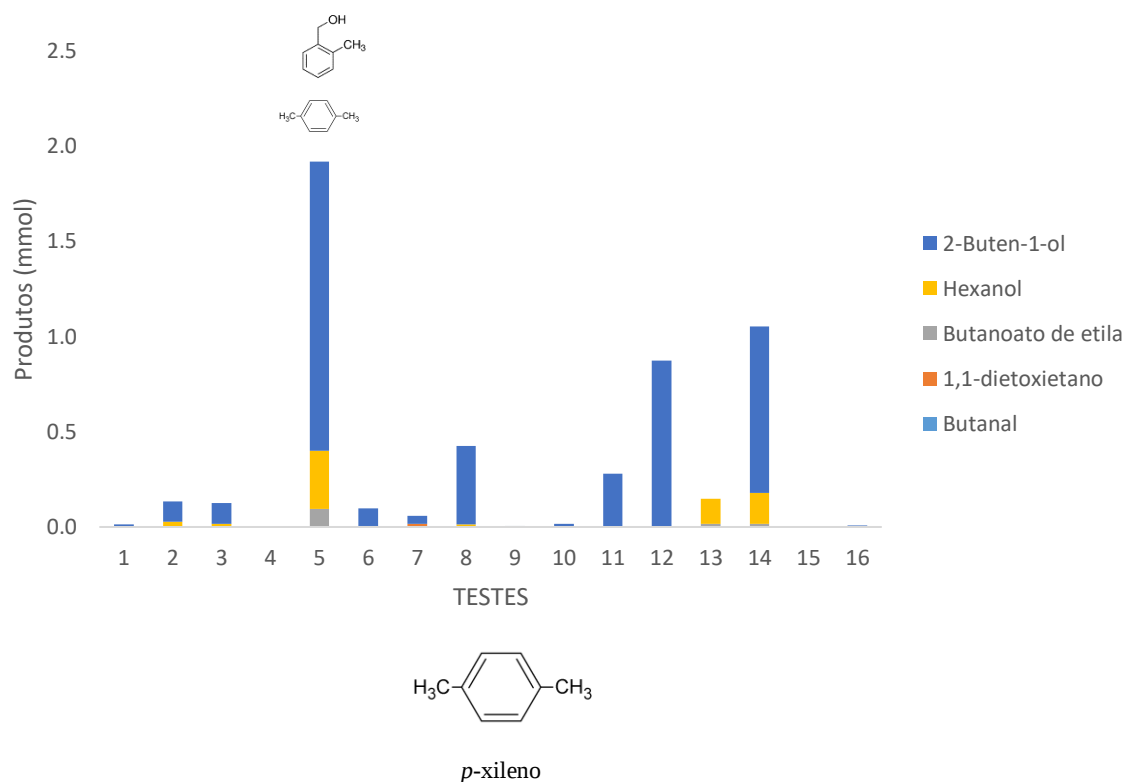
Figura 3-23. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Sn-OMM.



FONTE: O autor.

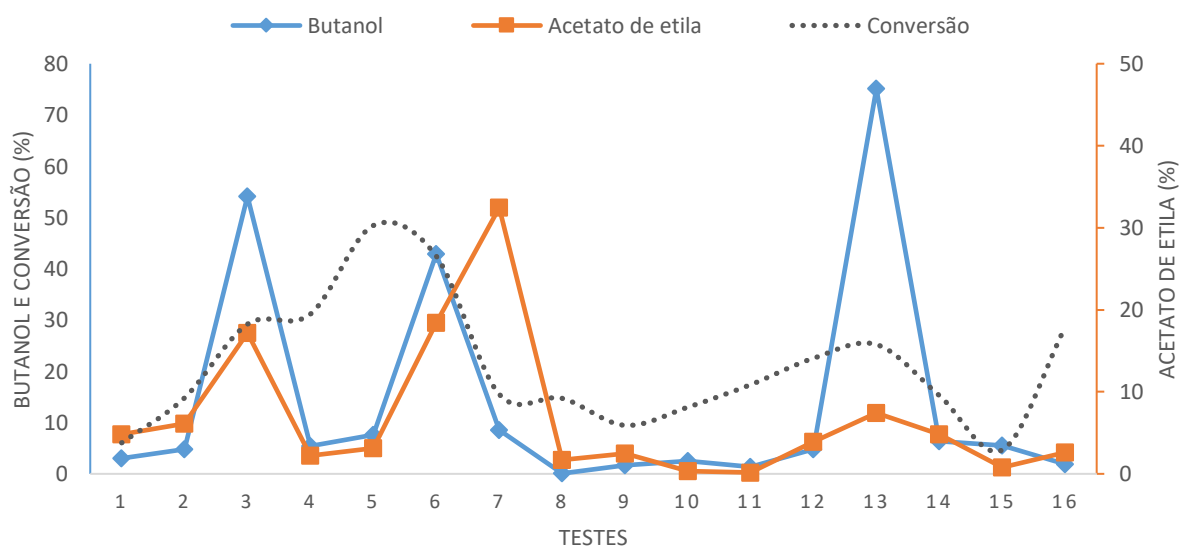
O perfil de subprodutos (Figura 3-24) se difere do demais devido a presença de 2-metilbenzenometano, traços de *p*-xileno e uma preferência pela formação de apenas dois produtos, 2-buten-1-ol e hexanol. Mas o fato que mais chama a atenção é a capacidade de hidrogenação direcionada causada por esses catalisadores. Há uma preferência em hidrogenar a carbonila do crotonaldeído, formando o 2-buten-1-ol ao invés da olefina para formar o butanal, conforme o esquema da Figura 3-4 representa.

Figura 3- 24. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Sn-OMM.



FONTE: Elaborado pelo autor.

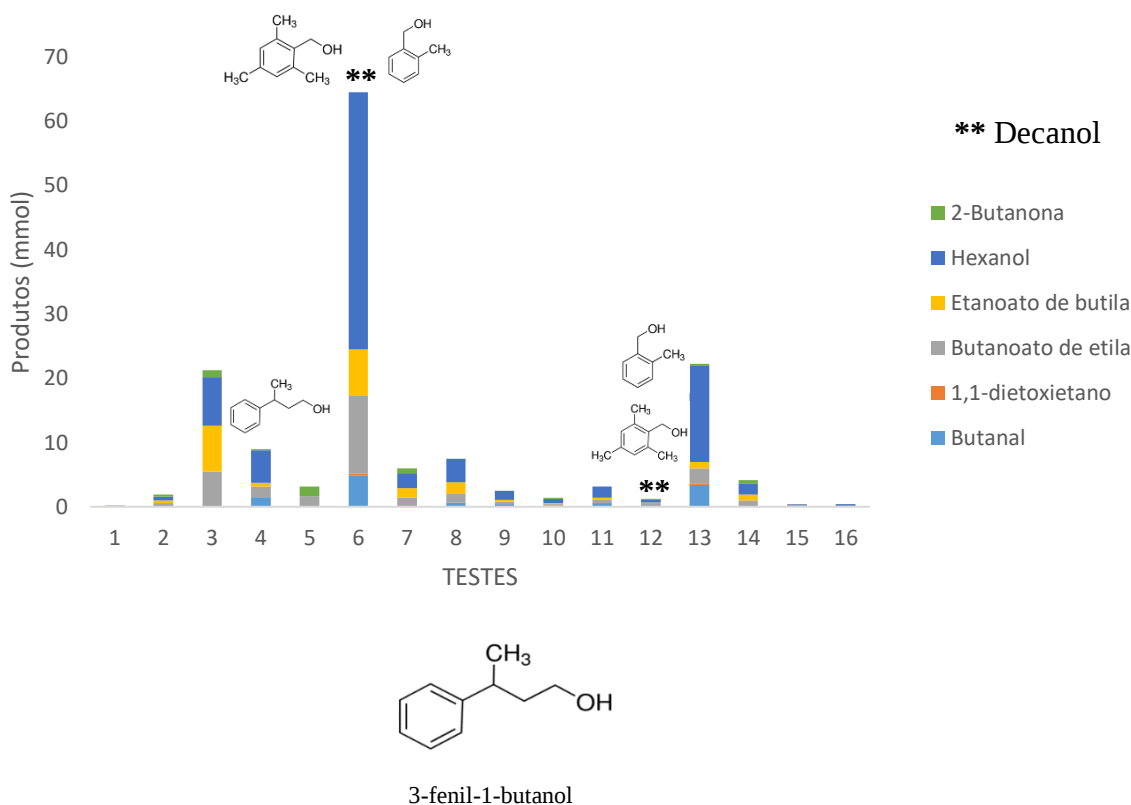
Figura 3- 25. Perfil de conversão de etanol em produtos e seletividade de conversão em Butanol e Acetato de etila, utilizando Zr-OMM.



FONTE: Elaborado pelo autor

Por fim a Figura 3-25 apresenta o perfil de conversão e seletividade para os catalisadores Zr-OMM. O Zr apresenta atividade catalítica na hidroxilação de compostos orgânicos (GABRIËLS et al., 2015a; MARCU et al., 2013; WANG et al., 2015) e ótimos resultados de reforma de etanol como dopante (CARNITI et al., 2016; VENTURA; ARESTA; DIBENEDETTO, 2016). Os testes que apresentam a maior conversão são os de número 3 a 6 e 13. O perfil de seletividade das amostras 3 e 6 se assemelha ao perfil de V-OMM, no qual uma alta seletividade de butanol é acompanhada por alta seletividade de acetato de etila. No entanto os testes 7 e 13 apresentam um perfil de seletividade mais próximo ao perfil dos testes com W-OMM e Sn-OMM, que representam uma preferência para formação de acetato de etila (amostra 7) e butanol (amostra 13).

Figura 3- 26. Perfil dos produtos mais abundantes na fase condensada utilizando Zr-OMM.



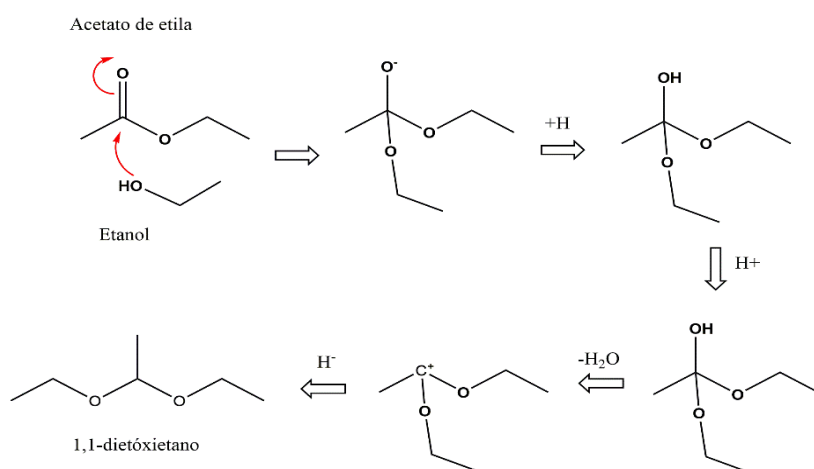
FONTE: O autor.

Em relação ao perfil de formação de produtos minoritários (Figura 3-26), o material Zr-OMM apresenta o perfil mais diversificado entre todos os materiais. Devido à complexidade do caminho de reação e diversidade de locais catalíticos necessários para realizar esta reação, muitos subprodutos podem ser formados, tais como a butanona. Hosoglu (2015) propõe um mecanismo de formação dessa cetona, no qual, antes da formação de crotonaldeído há formação

de 3-hidroxiбутanal como intermediário e após passos de desidrogenação e desidratação forma-se uma enona (metil vinil cetona) que sofre, por fim, uma hidrogenação formando a butanona (XIN et al., 2014).

Dois testes (6 e 12) apresentam a formação de Decanol, álcool de 10 carbonos resultado de quatro condensações aldólicas. Esse material também é capaz de produzir compostos fenólicos. O teste 4 apresenta produz 3 fenil-1-butanol e os 6 e 12 o 2-metilbenzenometanol e Álcool 2,4,6-trimelbenzílico.

Figura 3- 27. Esquema de formação de 1,1-dietóxietano a partir de etanol e acetato de etila.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Se nota que em todos os testes há formação de 1,1-dietóxietano. Esse composto é formado da reação entre acetato de etila e etanol, seguida de passos de desidrogenação, desidratação e hidrogenação, conforme o mecanismo proposto pela Figura 3- 27.

5. CONCLUSÕES

Em virtude dos resultados observado, temperaturas e tempos inferiores ao testados não se mostraram bons para a reforma e conversão utilizando esses óxidos como catalisadores. Para todos os materiais a maior reforma não se relaciona com a maior conversão em produtos e o melhor teste de conversão ocorre nas condições de máxima carga de catalisador, maior tempo e temperatura, utilizando etanol anidro como reagente. O melhor catalisador para a conversão é o W-OMM (54,7%) e o pior é o Sn-OMM (10,4%), nas condições de ensaio. Se nota que a introdução dos metais causa uma mudança considerável no perfil da significância das variáveis, no entanto, a hidratação do etanol causa uma diminuição da conversão em produtos para todos os catalisadores.

Os produtos majoritários encontrados em todas as reações foram butanol e acetato de etila. Analisando o perfil de seletividade de conversão dos produtos majoritários, é percebido a modificação com W causa uma via preferencial entre a formação de butanol ou acetato de etila, só encontrada nas amostras modificadas apenas com Cu (Cu-OMM). Nos outros testes a produção de um acompanha o outro.

Em relação aos produtos minoritários, o principal perfil encontrado foi de síntese de quatro classes de compostos: aldeídos (butanal), éster (etanoato de butila, butanoato de etila e hexanoato de etila), éter (1,1-dietóxietano) e álcool (hexanol). A modificação com metais revela que a via de Guerbet ocorre, uma vez que o crotonaldeído é encontrado em óxidos com vanádio (V-OMM), como também esse mecanismo prossegue, revelado com a presença de hexanal em Ti-OMM e álcoois superiores como o octanol em W-OMM e decanol em Zr-OMM. Um fato que merece destaque é a seletividade alternativa de Sn-OMM, esse óxido, mesmo com baixos valores de conversão, foi capaz de concentrar a hidrogenação do crotonaldeído na olefina.

Por fim, esses testes revelaram a possibilidade de produção de produtos fenólicos a partir de um recurso renovável. Dos cinco catalisadores modificados, quatro apresentaram compostos fenólicos como produtos, com destaque para V-OMM. Dessa forma esse estudo contribui para a área constatando que é possível atingir determinado produto pretendido por meio da modulação de seus catalisadores.

Capítulo IV – Reações com Biomassa

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com a diminuição dos recursos fósseis e aumento da demanda por tecnologias sustentáveis, o mundo é impulsionado a buscar novas alternativas. Com a diminuição de reservas, constantes instabilidades políticas, preocupações ambientais o foco se volta para uma melhor utilização de recursos. Nesse cenário a biomassa é um recurso altamente renovável, abundante e neutro em emissão de carbono, se tornando uma alternativa ideal para a produção de combustíveis como também de outros compostos utilizados pela humanidade (MUSKAT; STRAIN, 1941).

Embora alguns trabalhos apresentem a utilização da biomassa em competição direta com a produção de alimentos, isso não tem propriedade, uma vez que resíduos agrícolas e florestais constituem uma fonte renovável de materiais lignocelulósicos (BRIGGS; LAWRENCE; BELL, 2009; LEINO et al., 2013; ZHU et al., 2011) além disso, os produtos obtidos a partir da biomassa tem potencial para substituir os produzidos por processos petroquímicos.

A biomassa lignocelulósica é o principal componente não alimentar da biomassa, consiste em materiais da parede celular vegetal e é composta por uma associação de três polímeros – celulose, hemicelulose e lignina. Cinzas e outros compostos também estão presentes. A celulose é o componente mais abundante (de 40-50% do peso seco), sendo um polissacarídeo linear formado de unidades de glicose ligadas por ligações β -glicosídicas que podem levar a importantes blocos de construção (por exemplo, ácido levunínico, 5-hidroximetil-furfural) após tratamentos físico-químicos. Dentre todos é o componente mais fácil de ser extraído, e suas principais aplicações são desenvolvidas no campo da produção de papel e derivados, fibras para indústria têxtil, emulsificantes e fármacos (LUO; XIAO, 2001; MURUGAN; BAJAJ, 2011).

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante (25-35%) e é comparativamente composta por monômeros de açúcares C5 e C6, incluindo D-xilose, D-galactose, D-arabinose, D-glucose e D-manose como compostos principais. Esse polímero e celulose se ligam fortemente por atrações não covalentes (HAO; WANG; MA, 2009).

Como terceiro polímero há a lignina (de 15-20%), material complexo e insolúvel formada por uma rede de monômeros que incluem de fenilpropano, *p*-coumaryl, coniferyl e álcool sinapil, ligados por muitas ligações diferentes (por exemplo incluindo β -O-4, β -5, β - β 4-O-5, 5-5 ou β -1) (WANG et al., 2007).

Embora a lignina seja uma matéria-prima promissora para a produção de compostos aromáticos para diversos usos, sua estrutura é altamente recalcitrante tanto pela degradação química quanto biológica, dificultando a conversão eficiente em produtos químicos e até mesmo a combustíveis aromáticos.

1.1. Despolimerização da Biomassa

A biomassa lignocelulósica não contém polímeros simples que podem ser facilmente convertidas durante uma reação. O desafio é a busca de alternativas pra disponibilizar cada parte dessa estrutura que demorou gerações evolucionarias para se estabelecer.

Para a modificação ou despolimerização da estrutura da lignina (material mais recalcitrante) são necessárias condições extremas de temperatura e/ou pressão. A grande variedade de ligações e grupos funcionais e a não especificidade das quebras na lignina podem dar origem a uma grande quantidade de produtos (XIN et al., 2014).

As possíveis estratégias de valorização da lignina estão focadas em duas direções principais: hidrogenação da biomassa, que combina processos hidrogenólise, hidrogenação e descarbonilação (incluindo condesações aldólicas, hidroxialquilação, oligomerização e cetonização) e oxidação seletiva de partes da estrutura causando a despolimerização da lignina (HUANG et al., 2015).

Nos dias de hoje vários processos termoquímicos vem sendo explorados para a despolimerização efetiva da lignina. Tais processos são a pirólise (SHAIKH; SIVARAM, 1996), liquefação (DIBENEDETTO et al., 2014), hidrólise (JEONG et al., 2003; PRYMAK et al., 2015) e hidrogenólise (PACHECO; MARSHALL, 1997; PRYMAK et al., 2015). No entanto, a degradação da lignina nesses processos envolve uma via de reação na qual a distribuição do produto é incontrollável, formando produtos de degradação e provavelmente uma grande quantidade de produtos de repolimerização aleatória (ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2013). O fato de não se conhecer a estrutura com clareza, como também a inconstância de não se conhecer a composição do material (uma vez diversos fatores durante o desenvolvimento da planta podem influenciar na estrutura) dificulta uma abordagem específica para a despolimerização.

A despolimerização redutiva da lignina vem sendo muito estudada nos últimos anos, devido à sua eficácia para a produção de bio-óleo de alto rendimento, que contém grandes quantidades de monômeros fenólicos. Na presença de gás hidrogênio e catalisadores metálicos as ligações aril-alquila de éteres na lignina podem ser clivadas seletivamente via hidrogenólise, produzindo monômeros e oligômeros fenólicos (LIMARTA et al., 2018). Álcoois como etanol e butanol podem e são comumente empregados como solvente para a hidrogenólise da lignina por sua capacidade de doar hidrogênio ao meio reacional. Kim et al (2015) relata que a lignina pode ser despolimerizada (com alto rendimento – 77%) em bio-óleo rico em fenólicos quando se utiliza metais nobre (Pt, Pd e Ru) em etanol supercrítico. E Kloekhorst et al (2015) estuda a despolimerização redutiva de lignina utilizando catalisadores suportado com Ru em misturas de 2-propanol e ácido fórmico. O bio-óleo obtido resulta em um rendimento de 71% de despolimerização (KLOEKHORST et al., 2015). No entanto esses dois trabalhos relatados utilizam moléculas modelo de lignina e isso não representa um verdadeiro avanço nessa área. Pois além da dificuldade na escolha de uma melhor molécula que represente o material, o comportamento durante a reação pode ser diferente de quando estiver no centro de um composto complexo e com maior diversidade de grupos funcionais como a lignina é encontrada na biomassa.

Dessa forma um delineamento experimental é uma ferramenta importante para o estudo da temperatura de reação, carga de catalisador e tempo de reação, pois tais variáveis podem alterar diferentes ligações ou grupos funcionais da lignina. Além disso a presença de hidrogênio nos gases da reforma podem contribuir para hidrogenação e hidrogenólise em composto fenólicos.

2. OBJETIVO

Esse capítulo tem por objetivo principal o estudo da despolimerização da biomassa durante as reações catalíticas utilizando todos os materiais modificados.

2.1. Objetivos específicos

Avaliar a influência da biomassa na produção gasosa e na conversão de etanol em produtos condensáveis.

Verificar quais produtos são resultantes da despolimerização dessa biomassa presente na reação.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo da biomassa.

Inicialmente o bagaço de cana utilizado como biomassa foi lavado até completa eliminação de açúcares redutores presentes, seco em estufa (60 °C) com circulação de ar por 2 dias, triturado e armazenado.

3.2. Caracterização da Biomassa.

O teor de celulose, hemicelulose e lignina foi caracterizada de acordo com Sluiter (2002). Em um erlenmeyer de 200 mL, 300 mg da fibra foi adicionada juntamente com 3 mL de ácido sulfúrico (72%). Após 5 minutos em repouso 85 mL de água foram adicionados, as amostras foram autoclavadas por 1 hora. A solução resultante foi filtrada em filtros previamente e por meio de uma técnica espectrofotométrica (a 240 nm) o teor de lignina solúvel foi quantificada. O teor de glicose e xilose foram determinados por HPLC-Dionex. O material sólido retido no filtro foi lavado em água quente. O conjunto foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas e pesados para obtenção do teor lignina insolúvel. Para determinação de cinzas o material restante foi submetido à mufla à 550 °C.

3.3. Delineamento experimental, identificação e quantificação de produtos.

Para os estudos com Biomassa o delineamento experimental é o mesmo realizado o item 3.1 do Capítulo III, porém com adição de biomassa. Essa biomassa na forma de bagaço o foi adicionada em uma quantidade constante de 50 mg em casa teste.

A identificação e quantificação dos produtos foi a mesma utilizada nos itens 3.2 e 3.3 do Capítulo III.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A biomassa foi caracterizada e apresenta como perfil de fibra de 42% de celulose, 22% de hemicelulose, 29 % de lignina e aproximadamente 4% de cinzas. O volume de gás gerado e a conversão de etanol em produtos condesáveis foram comparados com os resultados sem a presença da biomassa. Na Figura 4-1 é apresentado a quantidade de gás liberado em cada reação

com Cu-OMM com e sem biomassa presente. 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. Apenas nos testes 5 e 6 o volume e a conversão são maiores na presença de biomassa. A diminuição do gás gerado na reação pode estar diretamente ligada a hidrogenação dos compostos fenólicos presentes na estrutura da biomassa.

Figura 4-1- Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando Cu-OMM.

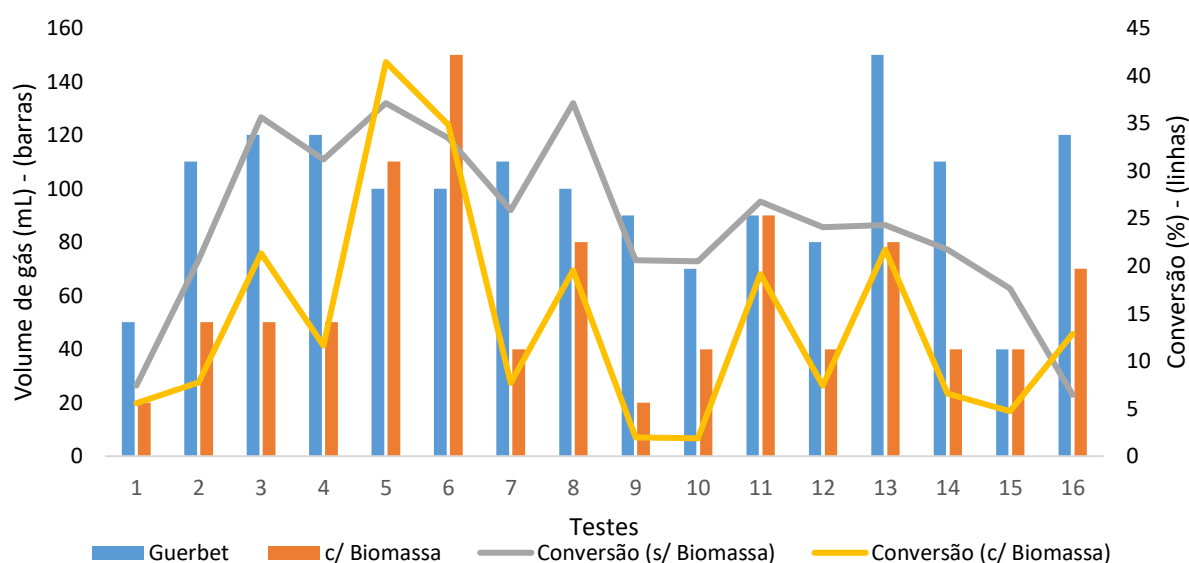
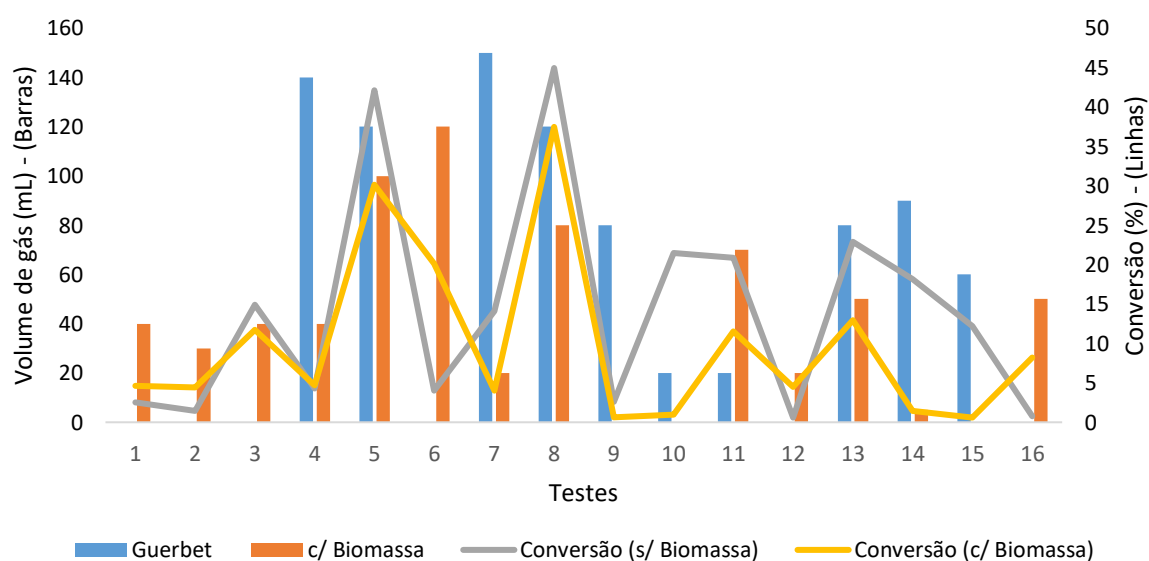


Figura 4- 2. Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando V-OMM

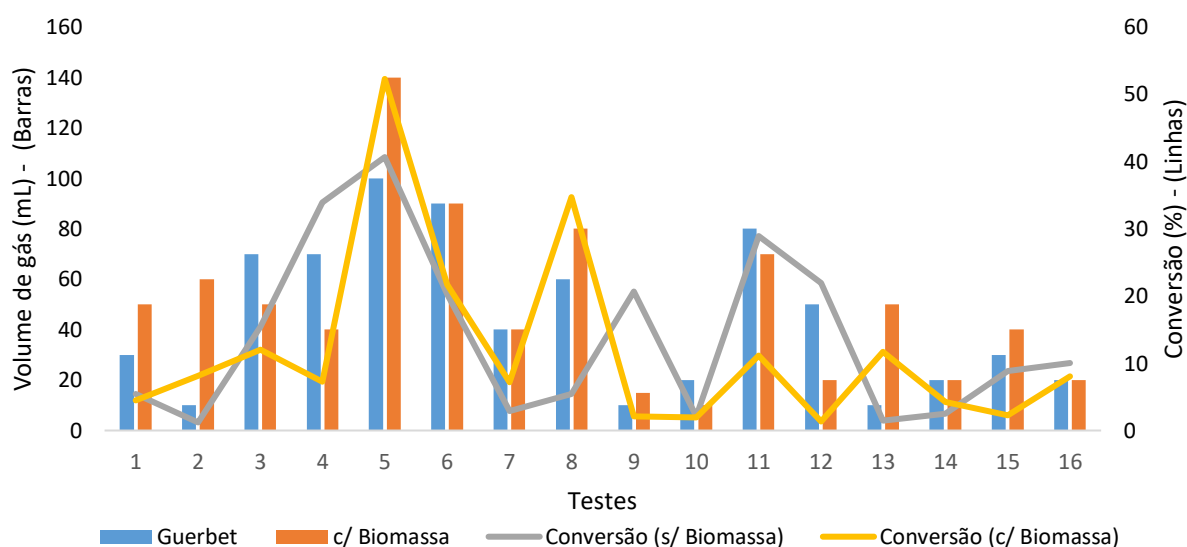


Em relação a V-OMM (Figura 4-2), se observa um perfil desordenado em que apenas 2 testes apresentam altos volumes de gás e conversão tanto na presença como na ausência de

biomassa. Tal perfil está presente no teste 5 e 8, ambos nos maiores tempos de reação, maiores temperaturas e que utilizam etanol anidro.

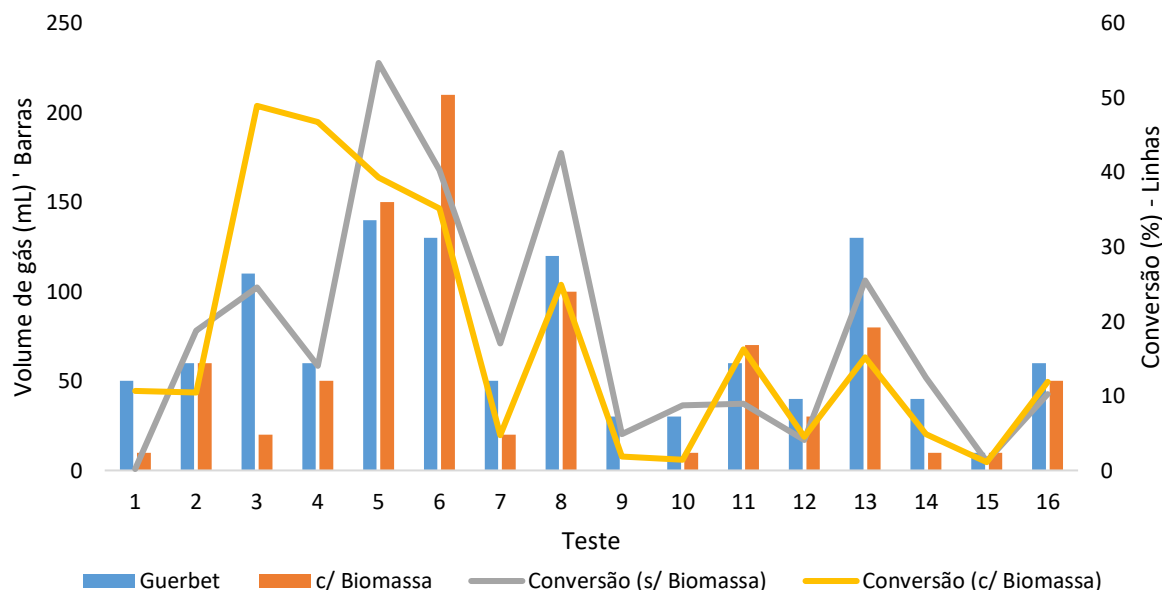
A Figura 4-3 apresenta o perfil de comparação quando utilizados Ti-OMM como catalisadores. O perfil que merece atenção é a conversão em produtos na presença de biomassa, mais uma vez os testes 5 e 8 apresentam a maior conversão, maior até do que os testes sem biomassa.

Figura 4- 3. Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando Ti-OMM



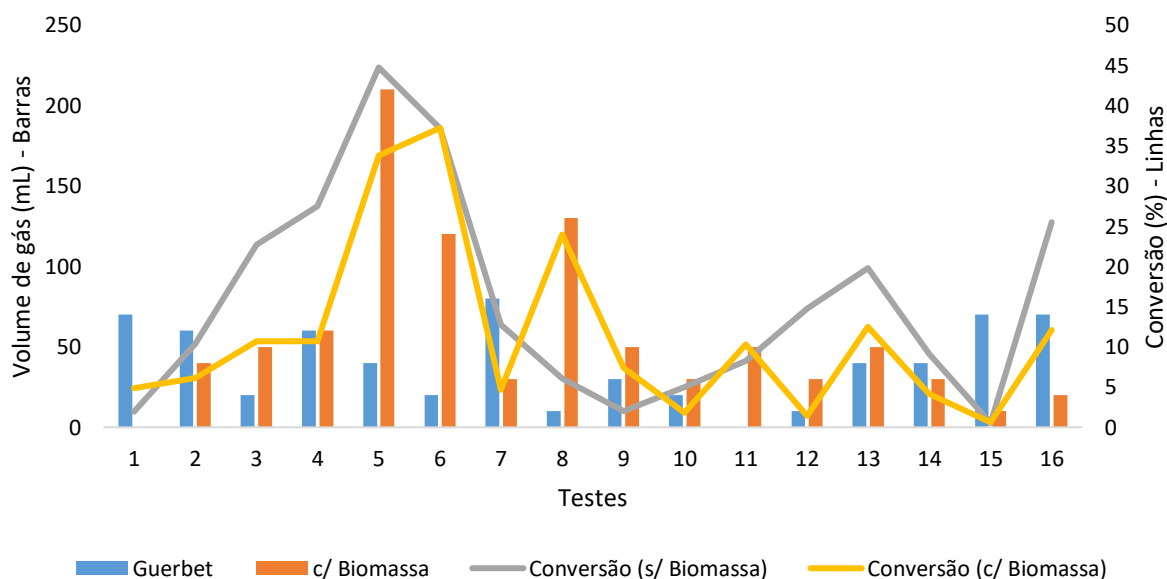
O perfil de comparação utilizando W-OMM como catalisador é apresentado na Figura 4-4. O que pode ser observado é que na maioria dos testes a produção de gás sem biomassa é maior, com exceção aos testes 5 e 6. Em relação ao volume gerado na presença de biomassa o perfil é comparado ao de Cu-OMM, evidenciando que a modificação com W não altera o perfil geral de produção de gás, mas aumenta em 30% a produção na amostra 6.

Figura 4- 4. Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando W-OMM.



Em relação ao catalisador com Zr (Zr-OMM) o perfil de produção gasosa se inverte (Fig 5-5), a maioria dos testes apresentam maiores volumes de produção gasosa na presença de biomassa. Evidenciando, provavelmente, nenhuma alteração polimérica da biomassa. No entanto o teste que apresenta a maior conversão é de número 5, mesmo perfil encontrado para todos os catalisadores.

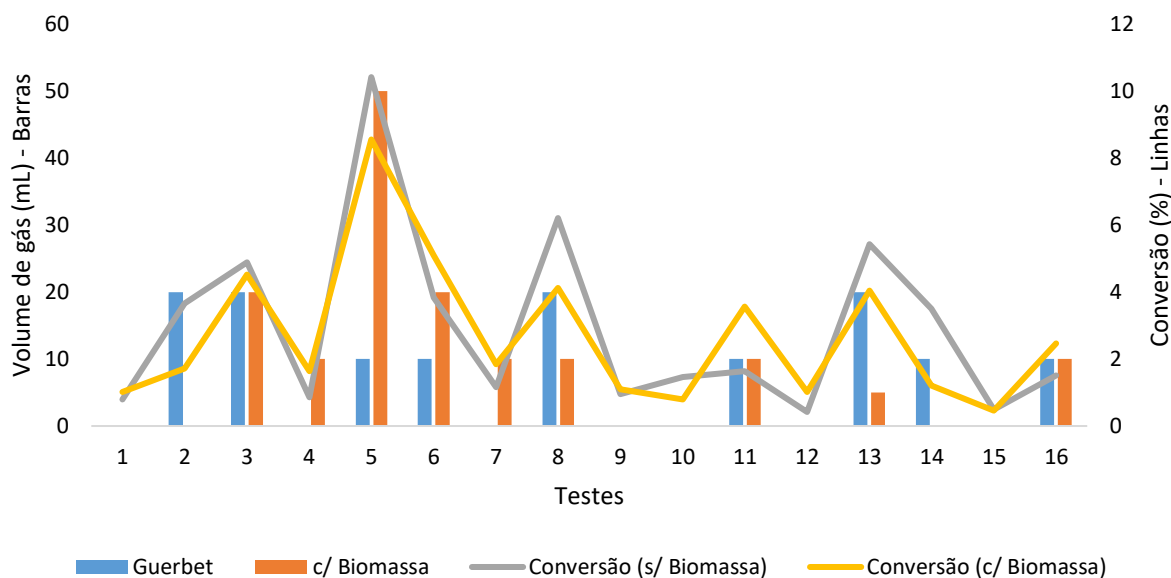
Figura 4- 5. Perfil de comparação para a produção de gás e converção de etanol utilizando Zr-OMM



Por fim a Figura 4-6 apresenta o perfil de comparação quando se utiliza Sn como metal modificador. Dentre todos os perfis estudados esse é o que apresenta os menores valores de

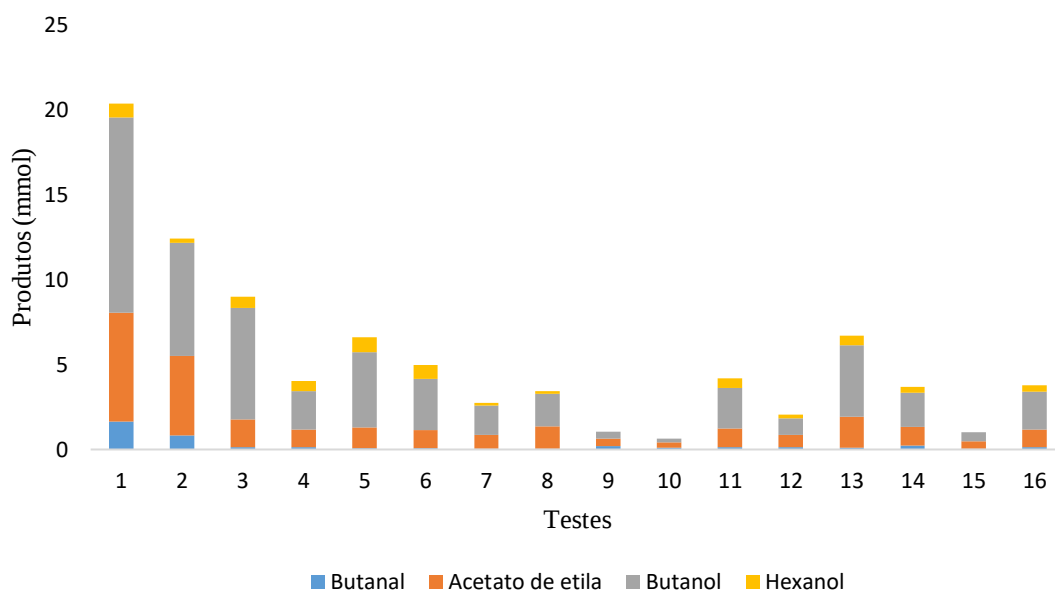
produção gasosa e conversão em produtos condensáveis, fato que se justifica provavelmente má incorporação do Sn na estrutura e baixa atividade de despolimerização.

Figura 4- 6. Perfil de comparação para a produção de gás e converão de etanol utilizando Sn-OMM



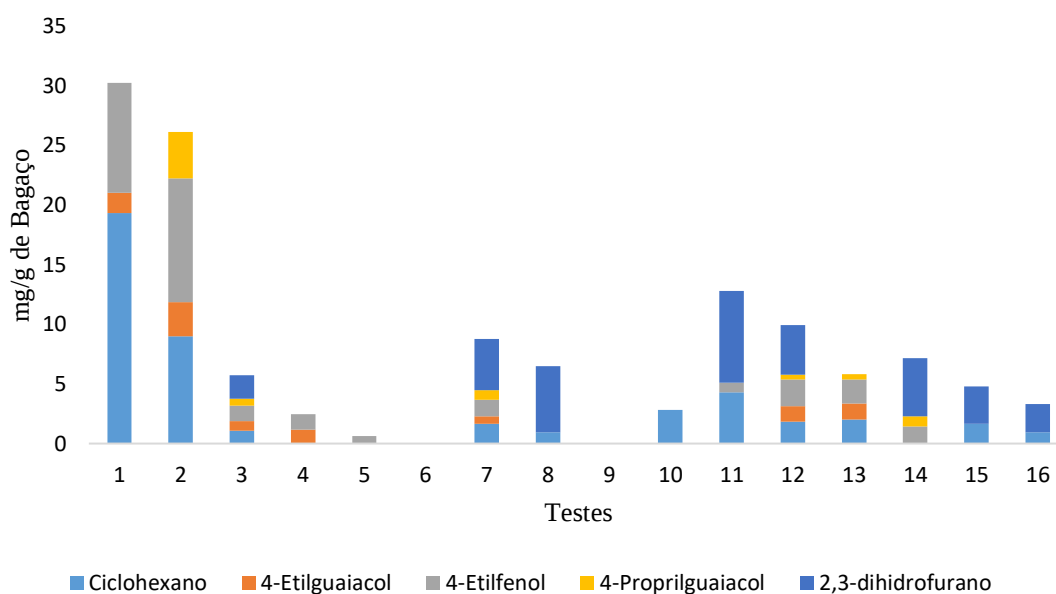
Uma mudança de perfil é notada na produção de condensáveis quando é introduzido bagaço de cana no reator. A presença de biomassa diminui drasticamente a quantidade de produtos condensados. Acetato de etila e butanol ainda são majoritários, no entanto agora são compráveis a butanal e hexanol, outrora (reações de Guerbet) minoritários. A Figura 4-7 apresenta o perfil dos quatro principais produtos formados em todas as reações.

Figura 4- 7. Produtos obtidos após a polimerização da biomassa utilizando Cu-OMM como catalisador.



Como pode ser observado a mudança na temperatura, massa de catalisador presente na reação, tempo e hidratação do etanol alteram todo o perfil de despolimerização da biomassa. Por exemplo, o teste 5 não apresenta a maior conversão em produtos como acontecia no Capítulo III. A Figura 4-8 apresenta um perfil de formação de alguns compostos relatados na literatura como provenientes da despolimerização do material lignocelulósico. Esse perfil é verificado uma vez que esses compostos não são encontrados nos testes em ausência de biomassa.

Figura 4- 8. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando Cu-OMM.



O ciclohexano é encontrado na maioria dos testes, esse composto indica a desestruturação do material e pode ser obtido por meio da hidrodessoxigenação (HDO) de diversos fenólicos. Alguns estudos apresentam esse hidrocarboneto saturado como produto final do processo de HDO. Normalmente, o primeiro estágio da reação é a hidrogenação do anel aromático, seguido pela clivagem das ramificações por hidrogenólise e desidratação (ZHANG et al., 2019). Resende et al (2019) e Zhang et al (2019) em seus estudos mais recentes demonstram o ciclohexano como principal produto quando fenol é submetido a reações de hidrogenação e a hidrogenólise (RESENDE et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Dessa forma quando se utiliza guaiaicol, por exemplo, em reações catalisadas por óxidos metálicos o produto obtido também é o ciclohexano (BROGLIA et al., 2019; DWIATMOKO et al., 2017).

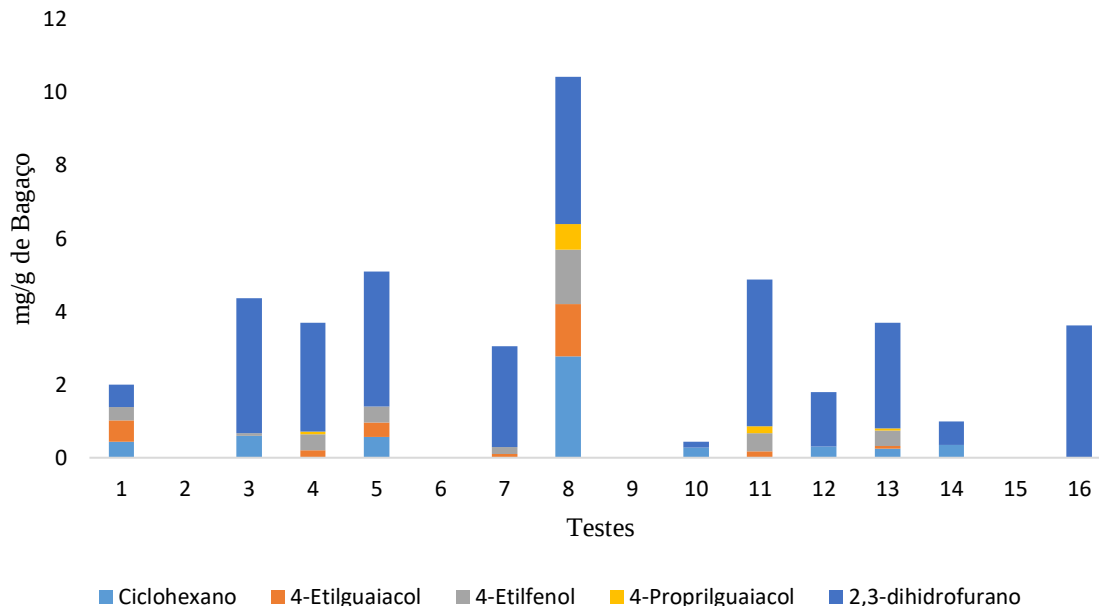
O 4-etilguaiaicol e 4-etilfenol são encontrados em reações nas quais o ciclohexano também está presente, podendo significar uma conversão desses compostos em ciclohexano, uma vez que a atmosfera e o equilíbrio proporcionam essa condição. Esses produtos podem ser

utilizados como combustível de alta densidade, antissépticos, anestésicos, estabilizantes e antioxidantes para plásticos e borrachas (FENG et al., 2019; LI et al., 2018b; LU et al., 2017). Tradicionalmente esses compostos são produzidos utilizando o petróleo.

Por fim se encontra 2,3-dihidrofurano. A classe de dihidrofuranos multi-substituídos são intermediários valiosos nas sínteses de produtos farmacêuticos apresentando atividades biológicas anti-influenza, anti-herpes (anti-HSV-1), anticonvulsivante, anti-tumoral e analgésica (HWU; SAMBAIAH; CHAKRABORTY, 2003; SAFAEI-GHOMI; SHAHBAZI-ALAVI, 2017). O maior interesse nos monômeros obtidos da lignina como os até aqui listados e outros é pela possibilidade de substituição (funcionalização) de cadeias laterais para diversos usos. Dessa forma a busca de métodos mais eficientes de produção de dihidrofuranos é de grande importância.

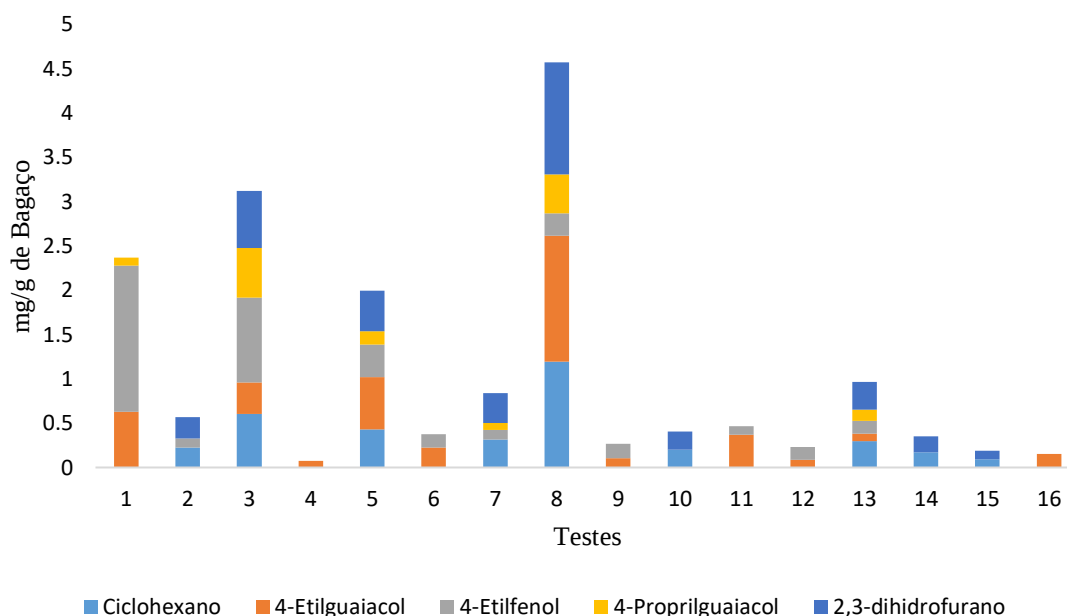
Apenas o perfil de produtos da despolimerização da biomassa é apresentado para os outros catalisadores. Como pode ser observado na Figura 4-9, o perfil de produtos é totalmente alterado com a presença de Vanádio na estrutura do catalisador.

Figura 4- 9. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando V-OMM.

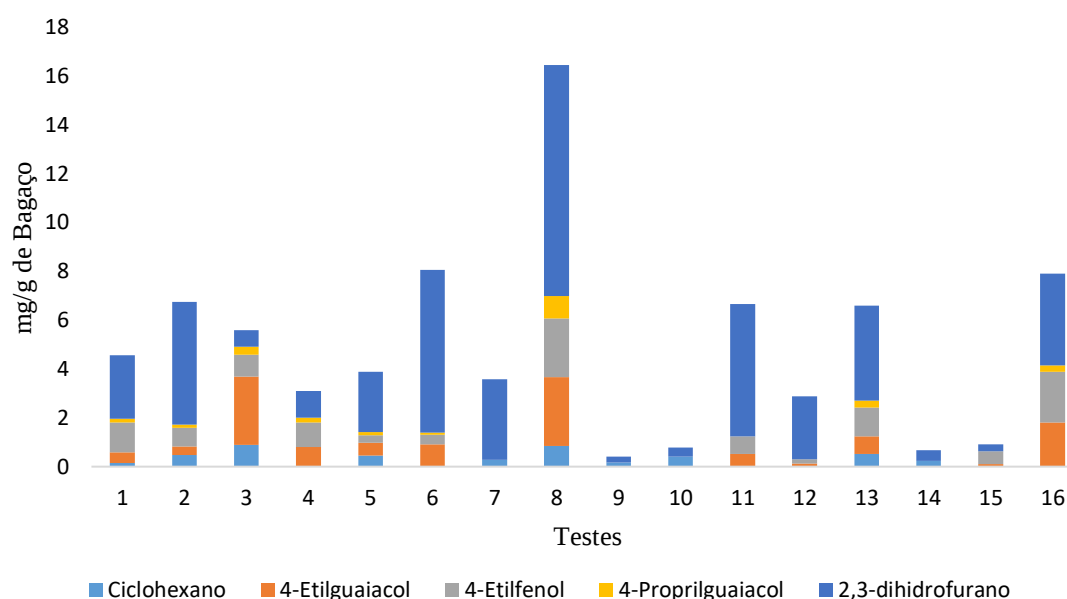


Mesmo com menores taxas de despolimerização, V-OMM demonstra uma maior seletividade para produção de 2,3-dihidrofurano, uma vez que foi o produto majoritário em todos os testes que apresentaram produtos.

A Figura 4-10 apresenta o perfil de produtos quando a reação foi conduzida utilizando Ti-OMM como catalisador.

Figura 4- 10. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando Ti-OMM.

É observado (na Figura 4-10) que a produção é menor do que quando se utiliza outros metais modificadores, mas se pode notar o maior rendimento nos testes 3, 5 e 8. Os quais possuem em comum os maiores tempo de Reação (5 h) e utilizam etanol anidro. Se nota que todos os ensaios que apresentam ciclohexano também apresentam 2,3-dihidrofurano, o que evidencia, provavelmente, que a despolimerização acontece de duas formas quando se utiliza Ti-OMM.

Figura 4-11. Principais produtos da despolimerização da biomassa utilizando W-OMM.

A Figura 4-11 apresenta o perfil de despolimerização utilizando W-OMM. Esse material apresenta o mesmo comportamento do material modificado com V (V-OMM), o qual tem preferência pela formação de 2,3-dihidrofurano, uma vez que todos os testes produziram esse composto. O teste 8 merece destaque (condições: 50 mg de catalisador, 5 h de reação, 320 °C e utilizando etanol anidro), apenas o material Cu-OMM não apresenta os maiores valores de produtos. Isso significa que uma maior carga de catalisador não é benéfica para a despolimerização, mesmo comportamento observado por KIM et al., (2015).

5. CONCLUSÕES

Em conclusão, o material modificado apenas com cobre (Cu-OMM) possui os melhores resultados de volume de gás e conversão em produtos condensáveis. Um fato observado para todos os catalisadores, e de poucas exceções, é a menor conversão em produtos na presença de biomassa, isso se deve a possível reação desses produtos na despolimerização do material lignocelulósico.

Acetato de etila e butanol ainda são produtos mais abundantes, mas diminuem consideravelmente. A presença de bagaço muda completamente o perfil de produção desses compostos em relação aos testes sem biomassa.

Em relação aos testes de despolimerização 5 produtos derivados da lignina são observáveis, ciclohexano, 4-etilguaicol, 4-etilfenol, 4propilguaicol e 2,3-dihidrofurano. Para os materiais modificados com Zr e Sn as quantidades de produtos de despolimerização foram muito baixas, dessa forma se conclui que para essas condições de reação, esses materiais não poderiam ser utilizados com eficiência. O material que apresenta os melhores rendimentos ainda é o modificado apenas com Cu, no entanto esse material é pouco seletivo. Dentre os materiais mais seletivos para 2,3-dihidrofurano se encontra V-OMM e W-OMM. Essa parte do estudo, mesmo que simplista e exploratório fornecem informações valiosas sobre alternativas as técnicas de pré-tratamento da biomassa e obtenção de produtos valiosos por meio de um processo integrado.

Capítulo V – Otimização de Reações

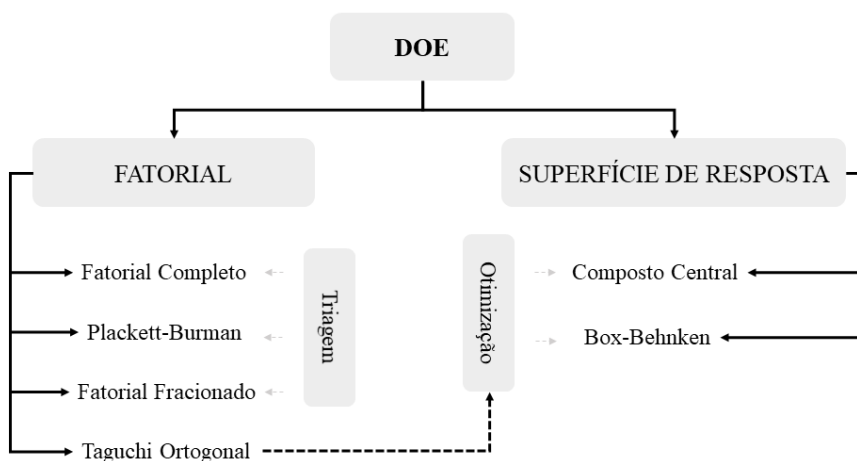
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um trabalho de pesquisa é um processo ou estudo de coleta de dados. Os resultados são atingidos por meio de experimentos e, geralmente, tais experimentos são conduzidos em situações que os pesquisadores podem manipular as condições do experimento e contornar fatores irrelevantes aos objetivos da pesquisa.

Uma definição clara das variáveis e condições dos experimentos possibilita análises estatísticas desejadas e quase sempre minimiza o empirismo, melhora a utilidade dos resultados, corta custos e diminui tempo de experimentação. O plano geral de coleta e análise de dados tem por objetivo encaixar os resultados em um modelo que atenderá aos objetivos específicos e satisfazer restrições práticas.

Desde a década de 1940, o delineamento experimental (DOE) foi aplicado em indústrias e no setor militar para a melhoria da qualidade. Mais de meio século depois, o desenho experimental tem desempenhado um papel importante na química analítica devido às vantagens na otimização de variáveis individuais clássicas, pois gera grande quantidade de informações utilizando um número mínimo de experimentos e possibilidade de avaliar o efeito de interação entre as variáveis na resposta (NARENDERAN; MEYYANATHAN; KARRI, 2019). O delineamento visando a otimização deve ser feito em duas etapas (triagem e melhora de condições), conforme a Figura 5-1 apresenta.

Figura 5- 1. Modelos de delineamentos experimentais de triagem e melhora de condições.



Fonte: Elaborado pelo autor

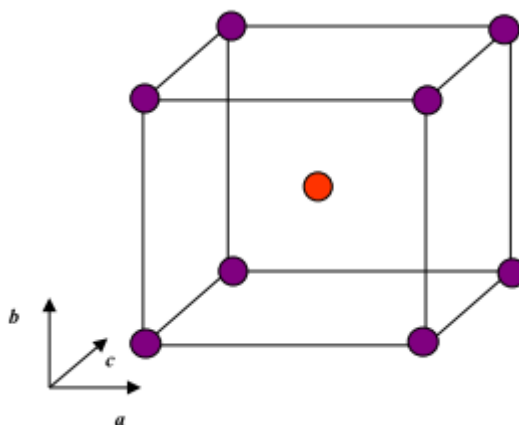
Os projetos de triagem mais comuns são: fatorial completo, fatorial fracionário e modelo de Plackett-Burman, usados para identificar as variáveis potenciais que formam um experimento inicial. Composto central, Box-Behnken e Taguchi são abordagens secundárias úteis para identificar os níveis críticos das variáveis mais importantes obtidas a partir de um projeto de triagem (HIBBERT, 2012). O delineamento final escolhido depende do propósito do modelo, preferências do analista, limitações técnicas e do número de variáveis.

1.1. Fatorial completo

O modelo fatorial completo (FC) é uma parte de triagem empregada para a investigação de parâmetros significativos, indicando também o sentido de uma variação em relação a resposta. O FC é composto por teste em 2^k onde k é o número de variáveis estudadas. Essas variáveis são estudadas em dois níveis, alto (+) e baixo (-). O aumento do número de fatores gera um aumento no número de experimentos. O Capítulo III dessa tese faz a triagem utilizando esse método.

A abordagem DOE mais utilizada é a triagem por meio de um modelo fatorial de 2 níveis de experimentos, seja completo ou fracionário, executando os ensaios em relação ao projeto de um cubo e levando a um modelo linear. A técnica de planejamento fatorial consiste em explorar as respostas nas condições de “cantos desse hiperespaço cubico” de dimensão k , eventualmente com determinação de um ponto central para testar a não-linearidade (caso ocorra) da função de resposta, conforme a Figura 5-2 apresenta. (RÜTTIMANN; WEGENER, 2015)

Figura 5- 2. Delineamento experimental de todas as variáveis em um modelo fatorial



Fonte: Adaptado de RÜTTIMANN; WEGENER, 2015

Executar todas as combinações de fatores possíveis significa que podemos estimar todos os efeitos principais e de interação. Existem três efeitos principais, três interações de dois fatores e uma interação de três fatores. A análise de como esses fatores influenciam a resposta se dá pelos gráficos de efeitos principais e a significância de cada fator por meio do diagrama de pareto. Realizada essa etapa de triagem e fixando as variáveis não significativas, pode-se prosseguir para a etapa de otimização.

1.2. Metodologia de Superfície de Resposta

Por muito tempo a otimização em química analítica se dá por meio do monitoramento da influência de uma variável de cada vez refletindo na resposta experimental. Enquanto apenas um parâmetro é alterado os outros são mantidos constantes. Essa técnica de uma variável de cada vez apresenta desvantagens tais como, não incluir os efeitos interativos entre as variáveis e aumento do número de experimentos (BEZERRA et al., 2008), o que leva a um alongamento do tempo e despesas com reagentes/materiais e equipamentos.

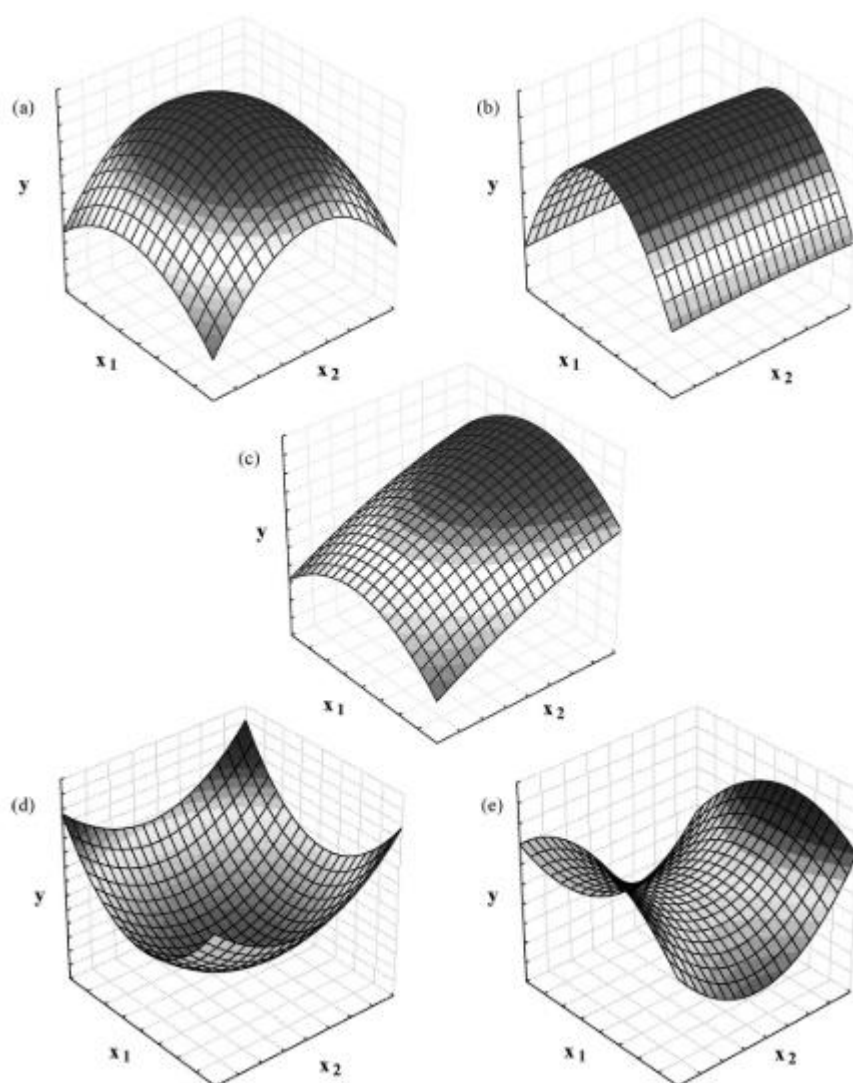
Entre as técnicas mais usadas na otimização, a metodologia de superfície de resposta (MSR) é a mais conhecida. Essa metodologia utiliza técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de uma equação polinomial aos dados experimentais, descrevendo o comportamento de um conjunto de dados com o objetivo de fazer previsões estatísticas (MÄKELÄ, 2017). Essa metodologia é usada para refinar modelos fatoriais, especialmente quando existe a possibilidade de curvatura na resposta. O objetivo do uso é otimizar simultaneamente os níveis das variáveis obtendo, assim, o melhor desempenho do sistema.

Para o uso da metodologia de resposta algumas etapas devem ser seguidas (CHAROEN et al., 2017; SCHULZE LOHOFF; KIMIAIE; BLUM, 2016; SU et al., 2016; YATISH et al., 2016):

- 1) Delimitação da região experimental (de acordo com os objetivos) e seleção de variáveis independente da resposta, definidas por meio de uma etapa de triagem;
- 2) Escolha do desenho experimental e execução dos experimentos;
- 3) Tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos por meio de uma função polinomial;
- 4) Valiação da adequação do modelo;
- 5) Verificação da necessidade de realizar um deslocamento em direção à região ideal, quando possível;
- 6) Por fim, obter os valores ótimos para cada variável em relação a resposta desejada.

É de extrema valia quando o modelo de triagem possui experimentos em um ponto central, pois a presença de curvatura já pode ser notada, no entanto para avaliar a curvatura um modelo de segunda ordem deve ser usado. A visualização da equação do modelo pode ser obtida pelo gráfico de resposta superficial. A Figura 5-3 ilustra alguns perfis clássicos de superfície de resposta (BEZERRA et al., 2008).

Figura 5- 3. Perfis de superfícies de resposta. (a) modelo de máximo, (b) modelo em platô, (c) ótimo fora da região experimental, (d) modelo de mínimo e (e) modelo de sela.



Fonte: BEZERRA et al., 2008

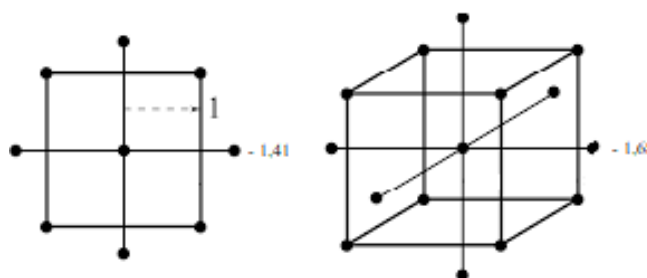
A Figura 5-3 representa duas variáveis (x_1 e x_2) e (y) como resposta. Como pôde ser observado em (a) e (b) as superfícies de resposta apresentam o ponto máximo localizado dentro na região experimental, no entanto em (b) a variação de x_2 não afeta (y). Em (c) observa-se que o ponto máximo se encontra fora da região experimental, havendo necessidade de

deslocamento ou ampliação da faixa estudada para as variáveis. Em (d) o ponto “ótimo” é o mínimo e em (e) há um perfil de “sela” que consiste em um ponto de inflexão entre um máximo mínimo relativos, mas se o objetivo é encontrar uma região de máximo (ou ótima) esse perfil não deve ser escolhido (MÄKELÄ, 2017).

1.2.1. Modelo de composto central

Um modelo de composto central é o experimento de superfície de resposta mais comumente utilizado. Esse modelo consiste em experimentos fatoriais completos ou fracionados com pontos centrais, ampliados com um grupo de pontos axiais que permitem estimar curvas, como apresentados na Figura 5-4.

Figura 5- 4. Design experimental de um modelo de composto central de 2 e 3 variáveis.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Modelos de composto central apresentam as seguintes características (CHAROEN et al., 2017):

- 1) O número experimental (n) obedece a $n = k^2 + 2k + pc$, sendo k o número de variáveis e pc o número de repetições no ponto central.
- 2) Os valores de α dependem do número de variáveis e são calculados por $\alpha = 2^{\frac{(k-p)}{4}}$. Sendo 1,41; 1,68 e 2,00 para 2, 3 ou 4 variáveis, respectivamente.
- 3) Os fatores são estudados em 5 níveis: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$.

As superfícies de resposta geradas pelos modelos descritos têm por objetivo atingir as condições ideais desejadas, entretanto se a região experimental não se adequar ao modelo (por razões físicas, instrumentais ou de segurança) o pesquisador deve encontrar uma melhor condição determinada por outro método ou mesmo pelo simples método de observação.

1.3. Reciclo

A química sustentável estimula o desenvolvimento de processos menos prejudiciais ao ambiente. Esse estímulo se pauta na redução de resíduos, minimização de reagentes e energia, renovabilidade, uso de materiais não tóxicos e processos cada vez mais eficientes (ASVELD, 2019; BLUM et al., 2017).

Em particular, o reuso/reciclo, ou seja, a reutilização de catalisadores é uma questão importante quando se considera a disponibilidade limitada e o custo de metais nobres para o uso como catalisadores (MOLNÁR; PAPP, 2017).

Catalisadores heterogêneos são de fácil recuperação e podem ser facilmente separados por técnicas simples (filtração, centrifugação ou separação magnética). Uma longa vida útil do catalisador e a capacidade de reciclo são altamente desejáveis para aplicações industriais, sendo assim, considerações ambientais e econômicas impulsionam o desenvolvimento de processos que permitem a separação e a recuperação, bem como a reutilização desses catalisadores (BANSAL et al., 2018; CARMO et al., 2019; SCHMIDT et al., 2017).

O principal requisito para um material ser considerado um bom catalisador é alta atividade, no entanto rendimentos consistentemente altos em corridas repetidas não podem ser tomados como evidência satisfatória para escolha desse catalisador. Esse material também deve ser de fácil recuperação e alta estabilidade para atestarem a natureza robusta de um sistema de catalisador, que é um requisito necessário para usos a longo prazo (MOLNÁR; PAPP, 2017).

2. OBJETIVOS

Otimizar a conversão de etanol em produtos, como também avaliar a estabilidade do material sintetizado e possíveis modificações na estrutura do catalisador durante a reação.

3. METODOLOGIA

O catalisador utilizado foi o Cu-OMM previamente sintetizado e tratado termicamente conforme descrito nos itens 3.1 e 3.1.1 do Capítulo II.

3.1. Caracterização

Além das técnicas de caracterização descritas no Capítulo II, técnicas complementares foram utilizadas e são apresentadas a seguir.

3.1.1. Acidez e basicidade

A basicidade e acidez foram determinadas pelo método de adsorção/dessorção de CO₂ e *n*-butilamina em um analisador termogravimétrico TGA-4000 (PerkinElmer, Waltham, EUA). Aproximadamente 20 mg de amostras foram tratadas a 450 °C por 10 min em atmosfera de N₂ (20 mL.min⁻¹). Logo após, a amostra foi resfriada a 35 °C, e submetida a atmosfera de CO₂ ou *n*-butilamina (20 mL.min⁻¹) por 10 min para adsorção. Em seguida, as amostras foram aquecidas de 35 a 900 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ e a perda de massa (causada pela remoção do CO₂ ou *n*-butilamina absorvida) foi monitorada e usada para determinar a distribuição dos sítios básicos e ácidos. A perda de massa derivada foi deconvoluída em três picos de dessorção para calcular o número de sítios ácidos e básicos e classificados como fraco (W), médio (M) e forte (S).

3.1.2. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As medidas de EPR foram realizadas utilizando um espectrômetro EMX plus (Bruker, Billerica, EUA), operando na frequência de microondas X-Band (9,77 GHz). As amostras foram colocadas num tubo capilar de quartzo (1 mm de diâmetro interno) e os experimentos foram realizadas à temperatura ambiente.

3.1.3. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O perfil foi obtido por um microscópio eletrônico de varredura Leo 435VPi (Zeiss, Oberkochen, Alemanha) (15 kV) e um sistema Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), acoplado ao microscópio com uma tensão de aceleração de 3,7 keV. 5 iterações. Previamente, os sólidos foram preparados por pulverização de ouro nas superfícies.

3.2. Procedimento estatístico

Para a fase de triagem foi utilizado um planejamento fatorial completo que serviu como modelo nordeador para otimização de uma variável resposta. A partir desse teste preliminar

(apresentado no Capítulo 3) se pode, por meio de novos testes, refinar as variáveis que influenciam mais o modelo de conversão de etanol adotado nessa tese. Para a continuidade da otimização foi escolhida a metodologia de superfície de resposta utilizando um modelo de composto central.

Conforme é observado na Figura A-1 do apêndice, a variável significativa que influencia a conversão de etanol para Cu-OMM é o tempo de reação. Logo, a massa de catalisador e a temperatura podem ser fixas em todos os testes. Esses valores foram determinados tendo em vista os efeitos principais para conversão (Figura 3-7). A relação das variáveis e seus respectivos níveis foram definidos conforme a Tabela 5-1.

Tabela 5- 1. Relação das novas variáveis para os testes de superfície de resposta.

Variáveis	Fixas	
Catalisador (mg)	100	
Hidratação do Etanol	Anidro	
Níveis	Low (-)	High (+)
Reação (h)	2	7
Temperatura	280	380

Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo escolhido totaliza 14 experimentos com 8 repetições no ponto central. Esse modelo gera uma tabela guia conforme a Tabela 5-2 apresenta.

Tabela 5- 2. Condições de reação para cada os novos ensaios catalíticos

Teste	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)
1	4,5	330
2	4,5	400
3	4,5	330
4	4,5	330
5	8	330
6	0,96	330
7	4,5	256
8	4,5	330
9	4,5	330
10	2	280
11	7	280
12	4,5	330
13	7	380
14	2	380

Após os testes os resultados foram expressos em uma equação polinomial de segunda ordem que descreve a contribuição dos fatores na resposta.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Sendo: Y- rendimento (%);

n: é o número de variáveis;

b_0 : é o termo de interceptação;

b_i : coeficientes dos parâmetros lineares;

b_{ii} : coeficientes do parâmetro quadrático;

b_{ij} : coeficientes dos parâmetros de interação,

X_i e X_j : as variáveis independentes e

ε : o resíduo associado aos experimentos (erro aleatório).

3.3. Análise dos produtos

A conversão do etanol em produtos, quantificação dos produtos majoritário e identificação dos minoritários foi realizada conforme itens 3.2 e 3.3 da Capítulo III

3.4. Reciclo

Para os testes de reciclo o catalisador foi lavado com hexano, centrifugado e seco a 60°C. Para garantir a mesma carga de catalisador em cada ciclo, os experimentos de reciclo começaram com quatro reatores usando as condições de reação descritas anteriormente. Após cada corrida, o catalisador de todos os reatores foi coletado, seco e redistribuído para o próximo ciclo de reação. Devido ao material perdido no decurso, no quarto ciclo de reação, a reação foi conduzida com apenas três em vez de quatro reatores simultaneamente e assim por diante.

Os produtos da fase condensada foram separados do catalisador por centrifugação a 10 krpm por 10 minutos e filtrados em filtros de seringa de HPLC (0,22 μ m X 25 mm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Metodologia de superfície de resposta.

A Tabela 5-3 apresenta os resultados da conversão de etanol em produtos na fase condensada em teste otimizado utilizando Cu-OMM, com esses resultados se aplica MSR.

Esse teste gera uma tabela de análise de variância (ANOVA) (Tabela 5-4), analisando-a pode-se avaliar a significância estatística do modelo e determinar uma condição ótima para a continuidade dos testes.

Tabela 5- 3. Conversão de etanol em produtos condensados utilizando Cu-OMM.

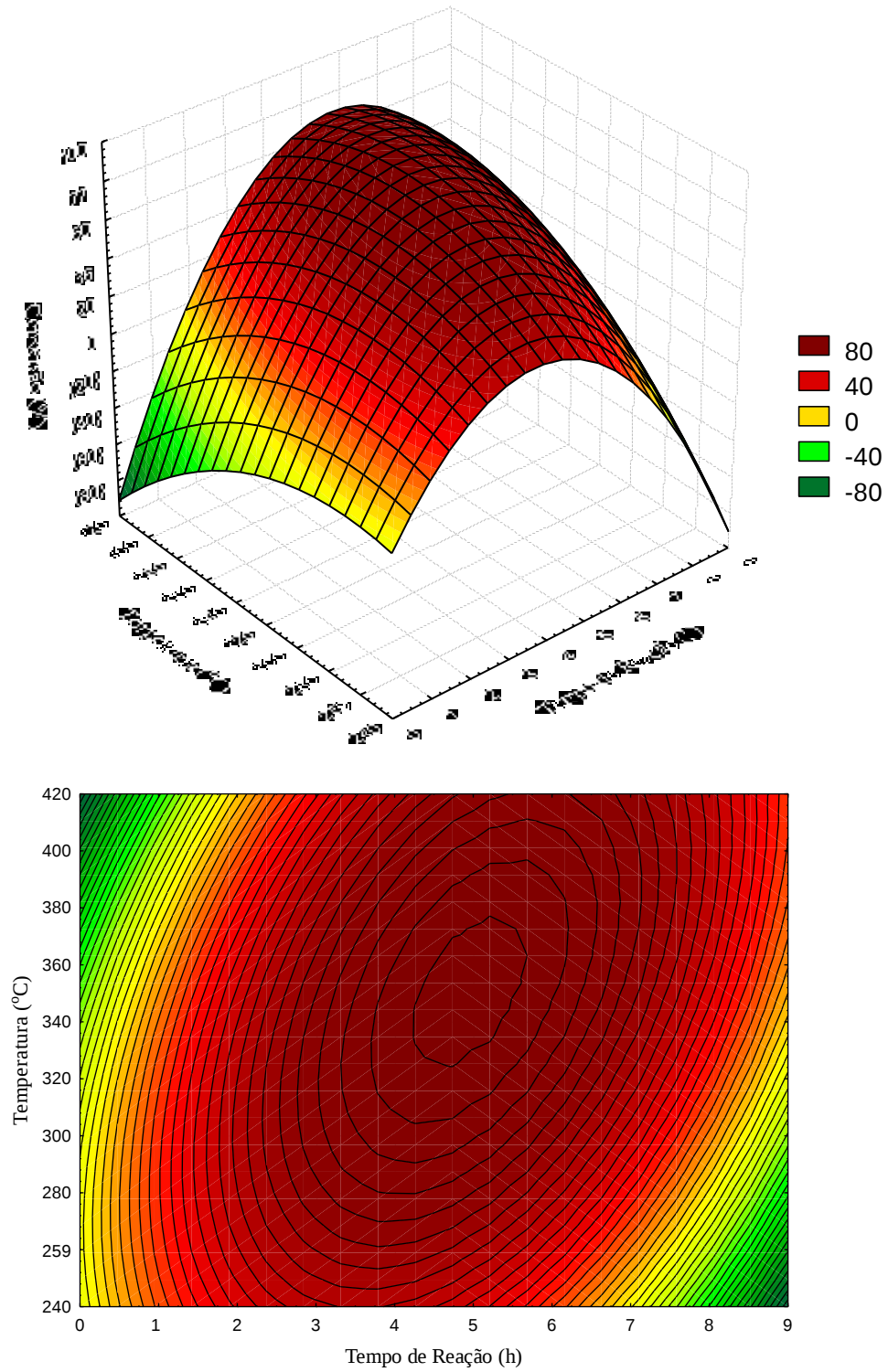
Teste	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	4,5	330	77,1
2	4,5	400	67,6
3	4,5	330	78,9
4	4,5	330	81,7
5	8	330	29,6
6	0,96	330	23,1
7	4,5	256	68,9
8	4,5	330	80,1
9	4,5	330	77,5
10	2	280	35,8
11	7	280	20,1
12	4,5	330	88,6
13	7	380	68,6
14	2	380	25,3

É observado na Tabela 5-4 que o modelo por ser considerado estatisticamente significativo, uma vez que o valor de F (a 95% de confiança) é 22,56, superior ao valor tabelado (2,92) como também apresenta um valor de $p < 0,05$. O coeficiente de determinação (R^2) é de 0,9463, indicando que mais de 94% da variabilidade da resposta pode ser explicada por esse modelo. Em relação a parte linear se observa ter um valor de $p > 0,05$ indicando não ser parte significativa do modelo. Em relação a porcentagem de contribuição, o termo quadrático Tempo de Reação (h)² é o de maior contribuição para o modelo (76,1%) enquanto o termo de Temperatura (°C)² é o de menor contribuição significativa (6,51%) .

Tabela 5- 4. Análise da variância para a conversão de etanol utilizando Cu-OMM e metodologia de superfície de resposta.

Fonte	Contribuição (%)	F	p - valor
Modelo	94,6	20,56	0,000
Linear	3,91	2,55	0,147
Tempo de Reação (h)	1,99	2,59	0,151
Temperatura (°C)	1,92	2,50	0,158
Quadrático	79,6	51,94	0,000
Tempo de Reação (h) ²	76,1	99,24	0,000
Temperatura (°C) ²	6,51	8,49	0,023
Interação	10,2	13,34	0,008
Reação (h) * Temperatura (°C)	10,2	13,34	0,008

Figura 5- 5. (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a conversão de etanol em função do tempo de reação e da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo estatístico gera uma equação que indica o efeito do termo sobre a resposta. Para esse teste essa relação pode ser expressa pela Equação 5-1. Coeficientes de sinal positivo têm efeito favorável ao aumento da conversão e coeficientes com sinal negativo têm efeito desfavorável.

$$\begin{aligned} \text{Convers\~ao (\%)} = & -256 + 5,5 \text{ Tempo de Rea\~ao (h)} + 1,846 \text{ Temperatura} \\ & - 4,738 \text{ Tempo de Rea\~ao (h)} * \text{Tempo de Rea\~ao (h)} - 0,00346 \text{ Temperatura} \\ & * \text{Temperatura} + 0,1180 \text{ Tempo de Rea\~ao (h)} * \text{Temperatura} \end{aligned} \quad \text{Equa\~ao 5-1}$$

As superfícies de respostas são ferramentas matemáticas de interpretação e correlação de variáveis independentes em relação a uma resposta desejada. A Figura 5-5 apresenta a superfície de resposta e contorno para a conversão otimizada do etanol. Como pode ser observado, em temperaturas inferiores a 300 °C e em tempos de reação menores que 3 horas e superiores a 7 o valor de conversão atinge por volta de 60 %. No entanto em temperaturas próximas a 350 °C e 5 horas de reação há o máximo de conversão para esse catalisador.

4.2. Otimização.

O método de otimização numérica foi empregado a fim calcular as condições ótimas de reação. Para obter estas condições, a função de conveniência (*desirability function*) foi aplicada. O critério limite foi a maximização da conversão de etanol em produtos, dessa forma o modelo polinomial de segunda ordem (apresentado no item 3.2 desse capítulo) foi utilizado para gerar a condição na qual a conversão fosse máxima utilizando as variáveis testadas. A condição ótima prevista pelo modelo e atingida nos posteriores testes são apresentadas na Tabela 5-5.

Tabela 5- 5. Condições ótimas e atingidas pelo modelo proposto.

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	
			Previsto	Testado
Cu-OMM	4.9	350	82	79,6

Como pode ser observado na Tabela 5-5 a condição ótima prevista pelo modelo é de 82 % de conversão. Mesmo que a conversão testada nessas condições seja inferior ao previsto, o valor se encontra no intervalo de confiança do modelo que é 74,27 % – 89,74 %. Portanto essa condição de teste será utilizada para a fase de reciclo desse catalisador.

4.3. Reciclo do catalisador e caracterização.

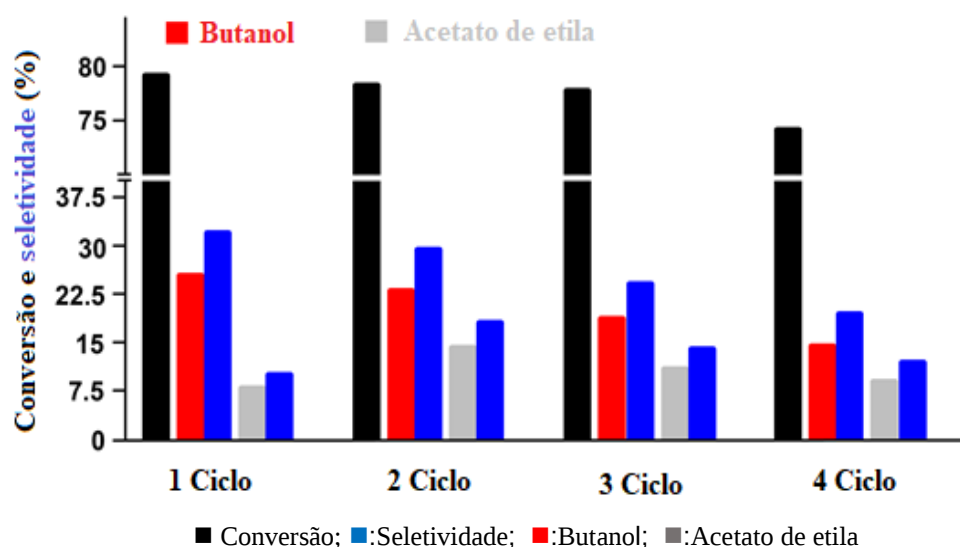
Após o tempo determinado, aproximadamente 800 mL de gás foi gerado, provando que o catalisador também promoveu a reforma. Aproximadamente 69% da quantidade inicial de etanol foi convertida em produtos gasosos e conforme relatado na literatura, esses produtos são uma mistura de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e etileno (BUSCA et al., 2010; DE et al., 2016; DEWOOLKAR; VAIDYA, 2016). Os outros 31% correspondem aos produtos da fase condensada e etanol não convertido.

Com em testes anteriores o produto de reação mais abundante foi o butanol, seguido pelo acetato de etila. Os produtos minoritários corresponderam a 45% da fase condensada são compostos de ésteres, principalmente, butanoato de etila e butila, álcoois de maior cadeia (1-hexanol, 4-nonanol) e cetonas (3-hexanona, 2-heptanona).

A maior seletividade apresentada pelo butanol na reação pode ser explicada pela viabilidade das reações de redução, uma vez que durante a desidrogenação do etanol estão sendo formadas espécies hidreto no metal da superfície do catalisador. Esta hipótese é fortemente apoiada pela alta pressão parcial de hidrogênio dentro do reator em batelada, favorecendo a redução de crotonaldeído a butanol.

O reciclo dos catalisadores é uma questão importante para aplicações industriais e do ponto de vista ambiental. Experimentos de reciclo foram conduzidos utilizando Cu-OMM em quatro ciclos. A Figura 5-6 apresenta a conversão de etanol e a seletividade dos produtos.

Figura 5- 6. Conversão de etanol e rendimento de 1-butanol e acetato de etila e seletividade para experimentos de reciclo.

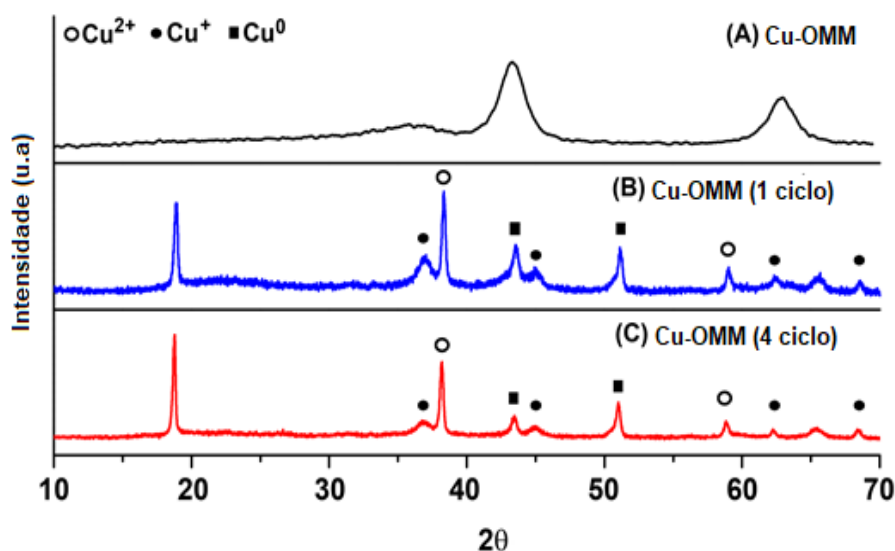


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a figura 5-6 apresenta, após três reciclos, a conversão de etanol permanece quase constante (variando de 79 a 73%), demonstrando um catalisador ainda ativo ao final do quarto ciclo. No entanto, a distribuição dos produtos mudou. A produção de butanol diminuiu (de 25,4 para 14%) enquanto a produção de acetato de etila aumentou. Assim, a seletividade muda, diminuindo para butanol (de 32 a 20%) e aumentando para acetato de etila (de 10 a 12%).

Tentando entender o comportamento da superfície do catalisador durante os ensaios catalíticos, foram realizados experimentos de difratometria de Raio-X. A Figura 5-7 apresenta os difratogramas para o Cu-OMM; (A) após a reação, (B) após o primeiro ciclo catalítico e (C) após o quarto ciclo.

Figura 5- 7. Comparação do perfil cristalográfico entre os óxidos antes da reação (A), de primeiro (B) e quarto ciclo de reciclo (C).

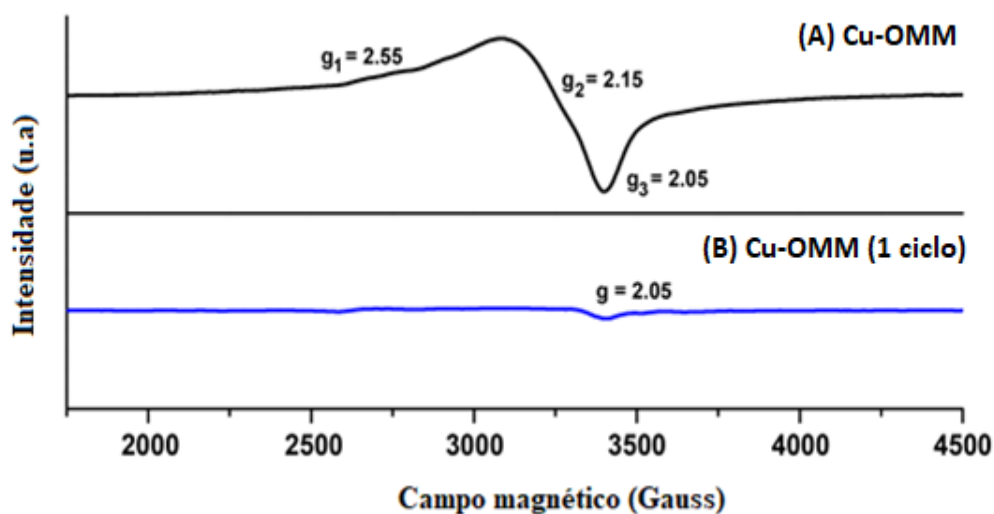


Fonte: Elaborado pelo autor

O difratograma (B) mostra que o Cu-OMM sofreu grandes modificações, indicando a formação de três diferentes estados de oxidação (variando de +2 a 0), conforme indicado na Figura 5-3. Além disso, a forma do pico mudou significativamente nos difratogramas (B) e (C), indicando que, após a reação, o tamanho dos cristalitos aumenta. Este novo material mostrou-se estável e ainda ativo após quatro ciclos de reação.

Para confirmar as alterações na oxidação do cobre durante as reações catalíticas, foram realizados experimentos de EPR. A Figura 5-8 apresenta os espectros de OMM (A) antes e (B) após o primeiro ciclo catalítico.

Figura 5- 8. Espectros de EPR de (A) Cu-OMM e (B) após o primeiro ensaio catalítico



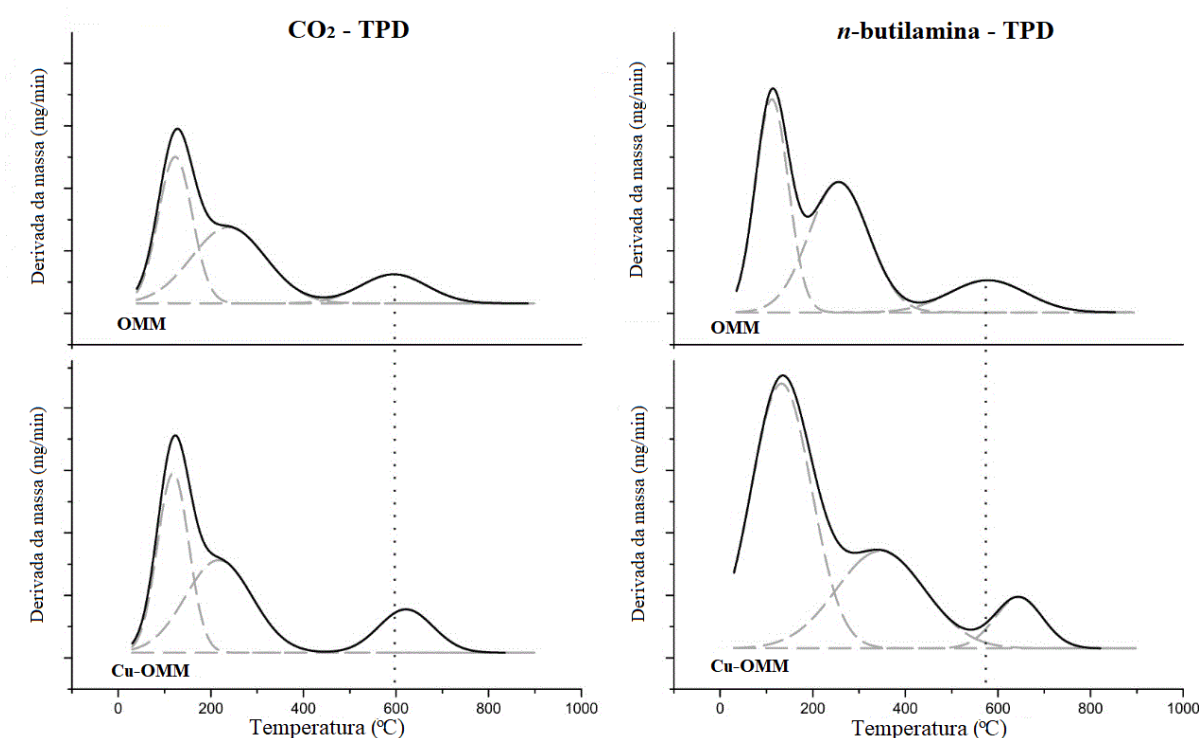
Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro da Figura 5-8 (A) indica que o Cu-OMM é composto de íons Cu^{2+} em um arranjo de coordenação octaédrica, mostrando três valores g distintos ($g_1 = 2,55$, $g_2 = 2,15$ e $g_3 = 2,05$). Após ao primeiro ciclo catalítico, o sinal de Cu^{2+} quase desapareceu, com apenas um sinal de baixa intensidade com um valor de g em 2,05. Esta observação indica que os íons Cu^{2+} na estrutura Cu-OMM foram reduzidos às espécies Cu^+ e Cu^0 , devido à produção de hidrogênio durante as reações (GÜNTER et al., 2001). No entanto, ainda resta uma pequena quantidade de Cu^{2+} na estrutura do Cu-OMM, demonstrada pela presença do sinal de baixa intensidade. Além disso, a alta pressão dentro do reator pode contribuir para a mudança de estrutura do material observada. A mudança no estado de oxidação do cobre observada nos experimentos de EPR corrobora com as observações de raio-X.

A área de superfície e os dados de raio-X são coerentes, uma vez que o aumento dos cristalitos no material leva a uma diminuição na área superficial (de 178 ± 1 para 98 ± 2). As figuras 5-7 e 5-8 mostram a natureza real das espécies catalíticas. Resultados semelhantes durante a reação de Guerbet foram recentemente relatados por Barret et al (2018). Seus resultados foram obtidos com substituição de 20% de Cu^{2+} no catalisador sob diferentes condições de reação. No entanto, uma vez que os resultados relatados na literatura e aqui seguem a mesma tendência, é indicativo que o óxido usado como catalisador se comporta de forma semelhante, mesmo sob condições de reação ligeiramente diferentes (BARRETT et al., 2018).

A técnica de TPD fornece a força e o número de sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador determinados pela temperatura de dessorção e pela área do pico, respectivamente (MICALI et al., 2018). Os óxidos OMM e Cu-OMM apresentaram três picos de dessorção para determinação da acidez e basicidade da seguinte forma: sítios fracos (entre 80 e 180 °C), sítios de força média (geralmente entre 180 e 380 °C) e sítios fortes (a temperaturas de 630 °C) (EARLEY et al., 2015; PATEL et al., 2015). Os perfis TPD são apresentados na Figura 5-9.

Figura 5- 9. Perfil de CO₂-TPD e *n*-butilamina-TPD para OMM e Cu-OMM.



Fonte: Elaborado pelo autor

As áreas dos respectivos picos mostram a distribuição dos sítios (ácidos e básicos) e sua quantificação é apresentada na Tabela 5-6.

Tabela 5- 6. Número de sítios basicos e ácidos e diferentes forças de sítios determinados por TPD.

Catalisador	CO ₂ (mmol g ⁻¹) ^a				<i>n</i> -butilamina (mmol g ⁻¹) ^b				B/A ^c
	W	M	S	Total	W	M	S	Total	
OMM	0,24	0,13	0,04	0,41	0,30	0,34	0,11	0,75	1,22
Cu-OMM	0,24	0,27	0,10	0,62	0,57	0,31	0,09	0,97	1,55

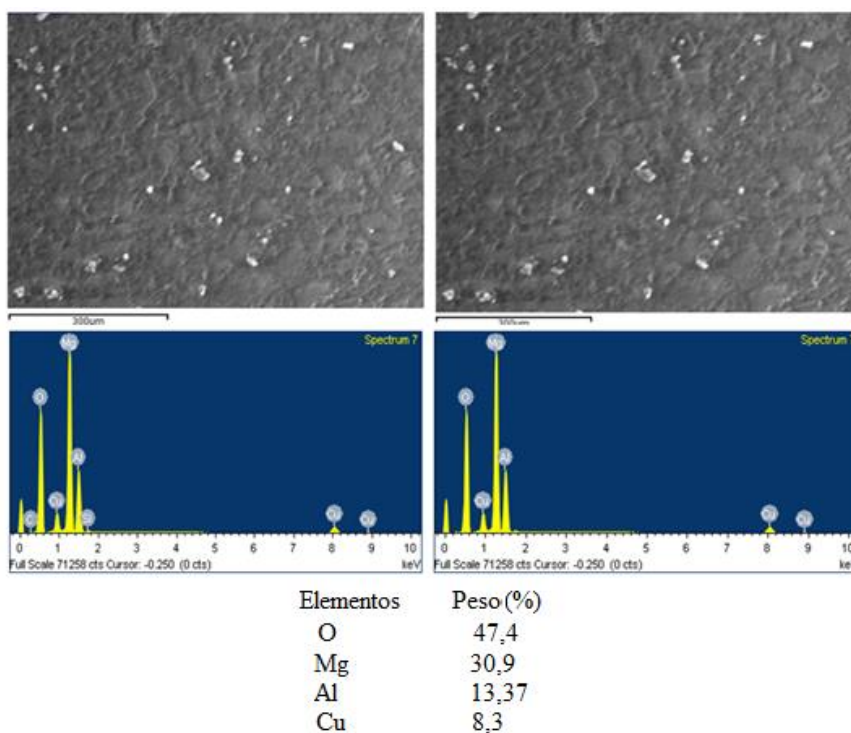
^a mmols de CO₂ por grama de óxido ^b mmols of *n*-butilamina por grama de óxido; ^c Basicidade dividido pela acidez. Sendo sítios de força W: fracos; M: media; S: forte.

Em comparação com o material não modificado (OMM), o óxido de Cu-OMM mostrou um aumento nos sítios básicos médios e fortes, consequentemente aumentando a basicidade geral do óxido. Em relação aos sítios ácidos, o cobre levou a um aumento nos sítios fracos e uma ligeira diminuição nos sítios ácidos médios e fortes em comparação com o OMM, mas a acidez global foi maior do que o material de referência, seguindo a mesma tendência observada para a basicidade.

No material Cu-OMM, existe uma relação de sítios básicos e ácidos (B/A) igual a 1,55. 20% superior ao OMM. A bifuncionalidade ácido-base é necessária para a reação de Guerbet e já foi confirmada na literatura recente (GABRIËLS et al., 2015b). Esta propriedade anfotérica é importante, pois a desidrogenação do etanol para o acetaldeído ocorre em sítios básicos fracos/médios, a aldolização dos aldeídos ocorre em locais fortes e, finalmente, a desidratação e as hidrogenações ocorrem em sítios ácidos (TESQUET et al., 2016b).

Por fim, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) fornece informações sobre os diferentes elementos presentes na camada superficial mais externa do material. Os espectros de EDS, mostrados na Figura 5-10, indicam a presença de Cu, Mg e Al e suas porcentagens. Como pode ser observado, e como as outras técnicas também indicam, há uma incorporação do Cu na estrutura, não a 10 %, mas a 8,3%.

Figura 5- 10. Micrografias MEV-EDS para Cu-OMM.



Fonte: Elaborado pelo autor

5. CONCLUSÕES

O modelo de superfície de resposta é de extrema valia para obter as melhores condições de reação para o catalisador em questão. Depois de testes sistemáticos, o modelo foi capaz dobrar a conversão de etanol utilizando Cu-OMM, como também constatar que o tempo de reação é o fator mais importante para a catálise.

O catalisador mantém a conversão praticamente inalterada por quatro ciclo de reuso, indicando a robustez desse material. Embora a conversão do etanol em vários ciclos de reciclagem tenha sido quase constante, o rendimento e a seletividade do butanol e acetato de etila mudaram, provavelmente devido a modificações estruturais na superfície do catalisador.

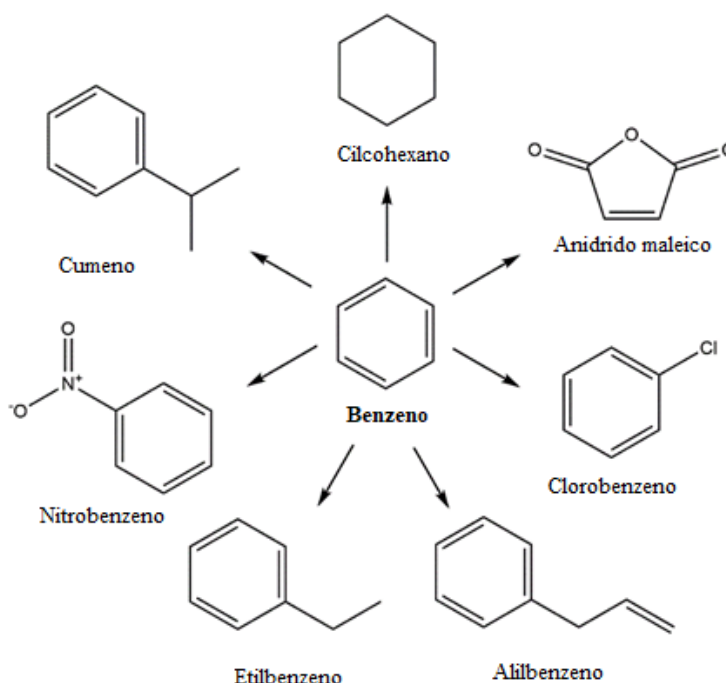
O Cu-OMM sofreu modificações em sua estrutura, dando origem a um novo material durante o primeiro ciclo catalítico e se mantendo cataliticamente ativo durante quatro ciclos. O estado de oxidação do cobre e as mudanças estruturais do catalisador são consequências do ambiente redutor indicando que o catalisador é uma mistura das espécies Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 geradas *in situ* durante a reação.

Capítulo VI – Compostos aromáticos

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de benzeno, tolueno e xileno (BTX) continua crescendo em todo o mundo, atingindo 50 milhões de toneladas em 2018 (LOZANO et al., 2018). Mais de 70% da produção de BTX vem do petróleo, seguida pela pirólise da gasolina (23%) e liquefação de carvão em fornos de coque (7%) (KIM et al., 2016). Os BTX são essenciais para a indústria química tornando base para varios produtos, tais como perfumes, medicamentos, explosivos, tintas e revestimentos (LOCH et al., 2016; ONEL, 2003; PARRA-SANTIAGO; GUERRERO-FAJARDO; RICARDO, 2015; ZHAO; JIANG; ZHUO, 2005), portanto necessitam de um método de produção sustentável.

Figura 6- 1. Produtos formados a partir de benzeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

O tolueno é usado como bloco de construção química para a produção de produtos amplamente utilizados na construção, indústria automotiva, vestuário, eletrodomésticos, computadores, eletrônicos, bens duráveis e não duráveis. O benzeno não é mais extensivamente usado como solvente industrial há décadas devido aos perigos potenciais, no entanto nenhuma alternativa segura e tão versátil é conhecida para total substituição desse material. A figura 6-1

apresenta compostos industriais importantes derivados do benzeno. Por exemplo etilbenzeno é utilizado na produção de plásticos e borrachas sintéticas (HUSSAIN; MINH; LEE, 2017); nitrobenzeno para produção de corantes, fármacos e pesticidas (ZHANG et al., 2017); cumeno na produção de acetona, fenol e resinas (tipo epóxi) (LIU et al., 2017); alilbenzeno para produção de detergentes (CONTURSO; SIRIGNANO; D'ANNA, 2017; IVANCHINA et al., 2016); clorobenzeno utilizados na produção de pesticidas, corantes e resinas (BRAHUSHI et al., 2017; SUN et al., 2016); anidrido maleico para resinas de poliéster e pesticidas (TORRES et al., 2016) e cyclohexane, composto precursor do nylon (FISCHER; IRIBARREN, 2014).

Tal como a biomassa, esses compostos aromáticos podem ser considerados blocos de construção química para a síntese de diversas substâncias. A produção desses compostos a partir de compostos renováveis é uma abordagem promissora e grande alternativa para a substituição de produtos atuais derivados do petróleo (GREEN et al., 2016).

A biomassa como fonte renovável de compostos aromáticos é uma rota promissora para a produção de BTX (CARATZOULAS; FAN; VLACHOS, 2015; CHANG et al., 2014; WIJAYA et al., 2016). Inicialmente essa via converte carboidratos em furanos (2,5-dimetilfurano (DMF), 2-metilfurano (MF)) para posterior reação com etileno formando aromáticos via cicloadição de Diels-Alder e subseqüentes reações de desidratação (GREEN et al., 2016; WIJAYA et al., 2016). Esta abordagem pode gerar rendimentos de xileno superiores a 90%, no entanto os rendimentos de benzeno e tolueno são menores (< 46%). A ocorrência da dimerização durante a reação de Diels-Alder usando furanos pode ser uma explicação para os menores rendimentos de benzeno e tolueno (GREEN et al., 2016) devido à posição alfa do carbono protegida por grupos metila do MF e DMF (CHANG et al., 2014; WILLIAMS et al., 2012a).

A reação de reforma parcial de etanol (reação de Guerbet) tem sido estudada há muito tempo como uma nova rota de obtenção de produtos químicos, principalmente álcoois superiores como butanol e hexanol e gerando produtos gasosos como hidrogênio e etileno (CHEN et al., 2016; ZHANG; YU, 2013a). A conversão de etanol em álcoois de cadeia longa representa uma sequência complexa de várias etapas consecutivas, como desidrogenação, aldolização, desidratação e hidrogenação. Além disso, alguns estudos relatam que essa sequência pode ser apenas uma parte de várias vias de reação que podem dar origem a produtos distintos dos álcoois alifáticos mais comuns (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013).

2. OBJETIVO

Avaliar o perfil de compostos aromáticos produzidos em condições mais severas de tempo e temperatura, como também propor um mecanismo de produção desses compostos partindo apenas de etanol.

3. METODOLOGIA

O modelo de superfície de resposta funciona bem para modelagem e definição da condição máxima de conversão de etanol, no entanto não serve para prever a conversão quando algumas condições se encontram fora da faixa previamente definida pelo modelo. Devido a esse fato, optou-se por testar uma condição mais severa de tempo e temperatura para, assim, avaliar o perfil dos principais produtos formados.

Para cada teste o reator foi preenchido com 3 mL de etanol anidro e 100 mg de Cu-OMM. As reações foram conduzidas a 450 °C em tempos de reação de 1, 3, 5, 7 e 9 h. Após o tempo desejado o reator foi resfriado, cessando a reação. A fase condensada foi centrifugada a 10000 krpm e diluída 20 vezes em hexano.

A identificação dos compostos é a mesma descrita no item 3.3 do capítulo III e a quantificação foi realizada por meio de uma curva analítica.

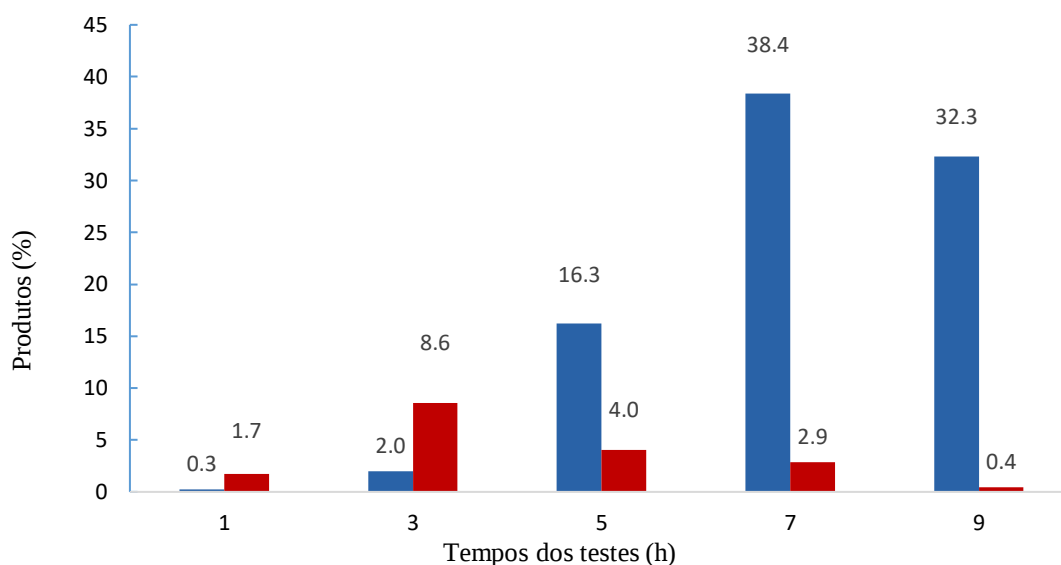
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessas condições a quantidade de gás não pôde ser determinada com precisão, dessa forma apenas a fase condensada foi estudada. Diferente das amostras em temperaturas menores, acetato de etila e butanol não foram identificados. O perfil de produtos majoritários muda, tornando o tolueno e benzeno a maior parte da fase condensada.

A Figura 6-2 apresenta a proporção de benzeno e tolueno presentes na fase condensada após a reação do etanol com Cu-OMM. Como observado, há baixa produção de aromáticos na primeira hora de reação. No entanto, a produção de tolueno aumenta atingindo o máximo (38,4%) em 7 h de reação e então diminui a 9 h. Em relação ao rendimento de benzeno, observa-se um perfil em forma de sino entre 1 a 9 h, indicando que a produção de tolueno pode estar relacionada ao consumo de benzeno. Pelas diferenças expressivas entre a composição de benzeno e tolueno na fase condensada, principalmente a partir de 5 h, é possível inferir també

que a constante de velocidade para a formação de tolueno é maior que a da formação de benzeno.

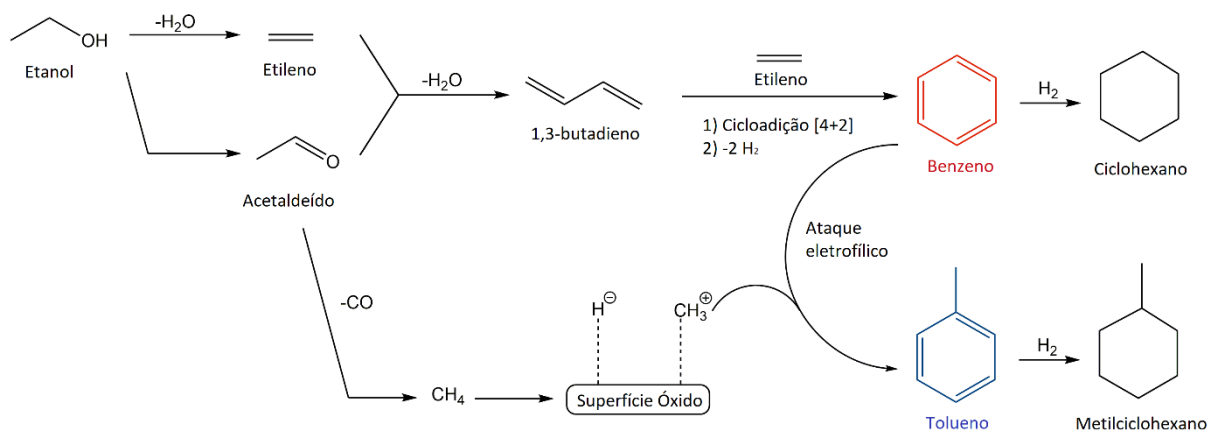
Figura 6- 2. O perfil temporal do tolueno (azul) e benzeno (vermelho) produz na fase condensada.



Fonte: Elaborado pelo autor

Com base nesses resultados, um mecanismo de reação proposto foi elaborado para a produção de benzeno e tolueno a partir do etanol. A Figura 6-3 apresenta o mecanismo que parte do etileno e do 1,3-butadieno, ambos produtos da reação de reforma parcial do etanol. O etileno pode ser obtido a partir da desidratação do etanol em sítios ácidos do catalisador (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013a; NIZIOLEK et al., 2016) e 1,3-butadieno a partir da reação de acoplamento/desidratação de acetaldeído-etileno (PARRA-SANTIAGO; GUERRERO-FAJARDO; RICARDO, 2015; SERRANO-LOTINA et al., 2012). Esses compostos sofrem uma cicloadição de Diels-Alder [4+2] permitida pela simetria, seguida de desidrogenação para produzir benzeno, considerado um produto intermediário para esse mecanismo (HE et al., 2018; WIJAYA et al., 2016). Concomitantemente, pode ocorrer a desidrogenação do metano na superfície do óxido durante a reforma do etanol (WILLIAMS et al., 2012b; ZHANG; YU, 2013b), seguida do ataque eletrofílico promovido pelo benzeno no grupo metil na superfície do óxido, corroborando com o aumento do tolueno acompanhado da diminuição de benzeno. Além disso, ciclohexano e metilciclohexano foram identificados na fase condensada, indicando uma via alternativa para o consumo de benzeno e uma via primária para o consumo de tolueno observada após 7 h de reação. A hidrogenação dos aromáticos é viável, tendo em vista que em muitas etapas da reação de reforma do etanol, hidrogênio é formado como produto.

Figura 6- 3. Mecanismo proposto para a produção de benzeno e tolueno a partir do etanol.



Fonte: Elaborado pelo autor

5. CONCLUSÕES

O comportamento deve ser melhor explorado, mas como o Capítulo III já observa, óxidos modificados com cobre (metal mais abundante e de menor custo) podem ser empregados na produção de compostos aromáticos independentes do petróleo, utilizando apenas etanol como matéria-prima, indicando uma rota alternativa e verde para a produção de BTX.

Frente aos dados encontrados um mecanismo é proposto para a produção compostos cíclicos e aromáticos. Controlando o tempo de reação, é possível favorecer a produção de benzeno ou tolueno, indicando que de certa forma se pode ajustar a condição de reação com a demanda de um produto desejado.

REFERÊNCIAS

- ABELLÓ, S.; BOLSHAK, E.; MONTANÉ, D. General Ni – Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A** v. 450, p. 261–274, 2013.
- AHMED, F. 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. 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.; WECKHUYSSEN, 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.
- ARBELÁEZ, O. et al. Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO₂ and CH₃CH₂OH Over Cu–Ni/AC Catalyst. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 7–10, p. 668–672, 2012.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. The changing paradigm in CO₂ utilization. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 3–4, p. 65–73, 2013.
- 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.
- ASVELD, L. Towards including Social Sustainability in Green and Sustainable Chemistry. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2019.
- BANSAL, P. et al. ZrO₂ nanoparticles: An industrially viable, efficient and recyclable catalyst for synthesis of pharmaceutically significant xanthene derivatives. **Vacuum**, v. 157, n. July, p. 9–16, 2018.
- BARRETT, J. A. et al. A Pinch of Salt Improves n-Butanol Selectivity in the Guerbet Condensation of Ethanol over Cu-Doped Mg/Al Oxides. **ACS Sustainable Chem. Eng.** 2018.
- BASU, D. et al. 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. et al. 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.
- BENITO, P. et al. 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, 2008a.
- BENITO, P. et al. Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 5453–5463, 2008b.

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

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BINDER, J. B. et al. Synthesis of furfural from xylose and xylan. **ChemSusChem**, v. 3, n. 11, p. 1268–1272, 2010.

BÎRJEGA, R. et al. 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.

BLUM, C. et al. The concept of sustainable chemistry: Key drivers for the transition towards sustainable development. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 5, n. June 2016, p. 94–104, 2017.

BRAHUSHI, F. et al. Fate Processes of Chlorobenzenes in Soil and Potential Remediation Strategies: A Review. **Pedosphere**, v. 27, n. 3, p. 407–420, 2017.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Applied Catalysis A : General 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 CuCl₂/PdCl₂ catalysts for diethyl carbonate synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 71–83, 2009.

BROGLIA, F. et al. Guaiacol hydrodeoxygenation as a model for lignin upgrading. Role of the support surface features on Ni-based alumina-silica catalysts. **Fuel**, v. 243, n. January, p. 501–508, 2019.

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.

BUSCA, G. et al. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5356–5366, 2010.

CARATZOULAS, S.; FAN, W.; VLACHOS, D. G. Diels-Alder Cycloaddition of 2-Methylfuran and Ethylene for Renewable Toluene. **Elsevier B.V.**, 2015.

CARLINI, C. 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.

CARMO, M. et al. PEM water electrolysis: Innovative approaches towards catalyst separation, recovery and recycling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 7, p. 3450–3455, 2019.

CARNITI, P. et al. 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. et al. 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. et al. 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. 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. 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.

CHANG, C. C. et al. Ultra-selective cycloaddition of dimethylfuran for renewable p-xylene with H-BEA. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 585–588, 2014.

CHAROEN, K. et al. Application of response surface methodology to optimize direct alcohol fuel cell power density for greener energy production. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1309–1320, 2017.

CHEN, B. et al. Dehydration of bio - ethanol to ethylene over iron exchanged HZSM - 5. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 11, p. 1941–1948, 2016.

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.

CONTURSO, M.; SIRIGNANO, M.; D'ANNA, A. Effect of C_9H_{12} alkylbenzenes on particle formation in diffusion flames: An experimental study. **Fuel**, v. 191, p. 204–211, 2017.

CRESTINI, C. et al. 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.

DE, S. et al. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 11, p. 3314–3347, 2016.

DEL ARCO, M. et al. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 133–140, 2007.

DEWOOLKAR, K. D.; VAIDYA, P. D. Tailored hydrotalcite-based hybrid materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 14, p. 6094–6106, 2016.

DI COSIMO, J. I. et al. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on MgyAlOx catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 190, n. 2, p. 261–275, 2000.

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. 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. et al. 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.

DIBENEDETTO, A. 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.

DIXIT, M. et al. 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. et al. 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.

DUSSELIER, M. et al. Tin triflate-catalyzed conversion of cellulose to valuable (α -hydroxy-) esters. **Catalysis Today**, v. 279, p. 339–344, 2017.

DWIATMOKO, A. A. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on tungstated zirconia supported Ru catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 543, n. March, p. 10–16, 2017.

EARLEY, J. H. et al. Continuous catalytic upgrading of ethanol to *n* -butanol and C_4 products over Cu/CeO₂ catalysts in supercritical CO₂. **Green Chem.**, v. 17, n. 5, p. 3018–3025, 2015.

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.

FENG, P. et al. Selective production of guaiacol from black liquor: Effect of solvents. **Carbon Resources Conversion**, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2019.

FISCHER, C. D.; IRIBARREN, O. A. Hydrogen recovery from the purge stream of a cyclohexane production process using a mass exchange heuristic. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20094–20104, 2014.

FITZPATRICK, M. et al. 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.

FURKAN H. ISIKGOR, C. R. B. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. **Polymer Chemistry**, 2015.

GABRIËLS, D. et al. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 3876–3902, 2015a.

GABRIËLS, D. et al. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 8, p. 3876–3902, 2015b.

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. et al. 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.

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.

GREEN, S. K. et al. Diels-Alder cycloaddition of 2-methylfuran and ethylene for renewable toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 487–496, 2016.

GÜNTER, M. M. et al. Redox behavior of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam reforming of methanol studied by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 133–149, 2001.

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.

HE, J. et al. Methane dehydrogenation and oxidation process over Ni-based bimetallic catalysts. **Fuel**, v. 226, n. March, p. 400–409, 2018.

HEIGHT, M. J. et al. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3–4, p. 305–312, 2006.

HERRERO, M. et al. 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.

HIBBERT, D. B. Experimental design in chromatography: A tutorial review. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 910, p. 2–13, 2012.

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

HOSOGLU, F. 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. et al. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 10, p. 3079–3116, 2015.

HUANG, X. 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.

HUSSAIN, A.; MINH, L. Q.; LEE, M. Intensification of the ethylbenzene production process using a column configured with a side reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 122, p. 204–212, 2017.

HWU, J. R.; SAMBAIAH, T.; CHAKRABORTY, S. K. New transformations of 2-nitro-2, 3-dihydrofurans to multi-functionalized dihydrofurans. v. 44, p. 3167–3169, 2003.

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.

IVANCHINA, E. et al. Application of Mathematical Modeling for Optimization of Linear Alkylbenzenes Sulphonation Modes in Film Reactor. **Procedia Engineering**, v. 152, p. 73–80, 2016.

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. et al. 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. et al. 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.

KIM, J. Y. 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.

KIM, T. et al. Applied Catalysis B: Environmental Selective p -xylene production from biomass-derived dimethylfuran and ethylene over zeolite beta nanosponge catalysts. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 185, p. 100–109, 2016.

KLOEKHORST, A. et al. Catalytic hydrodeoxygenation and hydrocracking of Alcell[®] lignin in alcohol/formic acid mixtures using a Ru/C catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 80, n. 0, p. 147–161, 2015.

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

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

KUMAR, N. 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. et al. New layered double hydroxides with the hydrotalcite structure. **Applied Clay Science** p. 1033–1039, 1999.

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.

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. et al. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 54–58, 2012.

LEINO, E. 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. et al. 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.

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.

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

LI, X. et al. Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 528–536, 2018a.

LI, Z. et al. Synthesis of high-performance jet fuel blends from biomass-derived 4-ethylphenol and phenylmethanol. **Chemical Engineering Science**, v. 191, p. 343–349, 2018b.

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.

LIMARTA, S. O. et al. Efficient depolymerization of lignin in supercritical ethanol by a combination of metal and base catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 45–54, 2018.

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.

LIU, Y. et al. Deactivation mechanism of beta-zeolite catalyst for synthesis of cumene by benzene alkylation with isopropanol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 9, p. 1195–1201, 2017.

LOCH, C. et al. Benzaldehyde in cherry flavour as a precursor of benzene formation in beverages. **FOOD CHEMISTRY**, v. 206, p. 74–77, 2016.

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

LOZANO, F. J. et al. New perspectives for green and sustainable chemistry and engineering: Approaches from sustainable resource and energy use, management, and transformation. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 227–232, 2018.

LU, J. 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.

LU, Q. et al. Selective production of 4-ethyl guaiacol from catalytic fast pyrolysis of softwood biomass using Pd/SBA-15 catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 237–243, 2017.

LUGGREN, P. J.; APESTEGU??A, C. R.; DI COSIMO, J. I. 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. 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.

MÄKELÄ, M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. May, p. 630–640, 2017.

MARCU, I. C. et al. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3–4, p. 231–238, 2009.

MARCU, I. C. et al. 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.

MEUNIER, F. C.; SCALBERT, J.; THIBAUT-STARYK, F. Unraveling the mechanism of catalytic reactions through combined kinetic and thermodynamic analyses: Application to the condensation of ethanol. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 3, p. 345–350, 2015.

MICALI, O. et al. Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III). **Fuel Processing Technology**, v. 177, n. May, p. 353–357, 2018.

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.

MOLNÁR, Á.; PAPP, A. Catalyst recycling—A survey of recent progress and current status. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 349, p. 1–65, 2017.

MOREAU, C. et al. 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. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

MURTHY, R. S. et al. 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** United State AmericaUS

Patente 2379250, , 1941.

NARENDERAN, S. T.; MEYYANATHAN, S. N.; KARRI, V. V. S. R. Experimental design in pesticide extraction methods: A review. **Food Chemistry**, v. 289, n. November 2018, p. 384–395, 2019.

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

NIZIOLEK, A. M. et al. Biomass-Based Production of Benzene, Toluene, and Xylenes via Methanol: Process Synthesis and Deterministic Global Optimization. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 6, p. 4970–4998, 2016.

O'LENICK, A. J. Guerbet Chemistry. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 4, n. 3, p. 311–315, 2001.

ONEL, A. M. N. AND O. Production of Benzene, Toluene, and Xylenes from Natural Gas via Methanol: Process Synthesis and Global Optimization. **AIChE Journal**, v. 62, n. 504, p. 3–194, 2003.

ORDOMSKY, V. V.; SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 85–93, 2010.

ORDÓÑEZ, S. et al. 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. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues . I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology** v. 74, 2000.

PANG, J. et al. Catalytic conversion of cellulosic biomass to ethylene glycol: Effects of inorganic impurities in biomass. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 424–429, 2015.

PANG, J. et al. Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni-MgAlO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 184–193, 2016.

PAREDES, S. P. et al. Sol-gel synthesis of hydrotalcite - Like compounds. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 11, p. 3377–3382, 2006.

PARRA-SANTIAGO, J. J.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; RICARDO, J. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Distillation process optimization for styrene production from a styrene-benzene-toluene system in a Petlyuk column. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 98, p. 106–111, 2015.

PATEL, A. D. et al. Analysis of sustainability metrics and application to the catalytic

production of higher alcohols from ethanol. **Catalysis Today**, v. 239, p. 56–79, 2015.

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. et al. 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. 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. 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. et al. 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.

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. 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. 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, 2016a.

RAMASAMY, K. K. et al. Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds. **Catalysis Today**, v. 269, p. 82–87, 2016b.

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

RECHI SIQUEIRA, M. 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, out. 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.

RESENDE, K. A. et al. Thermodynamic analysis of phenol hydrodeoxygenation reaction system in gas phase. **Renewable Energy**, v. 136, p. 365–372, 2019.

RFA. Industry Statistics.

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

RIITTONEN, T. 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.

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

ROELOFS, J. C. A. A. et al. 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. et al. 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.

RÜTTIMANN, B. G.; WEGENER, K. The Power of DOE: How to Increase Experimental Design Success and Avoid Pitfalls. **Journal of Service Science and Management**, v. 08, n. 02, p. 250–258, 2015.

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.

SAFAEI-GHOMI, J.; SHAHBAZI-ALAVI, H. Synthesis of dihydrofurans using nano-CuFe₂O₄@Chitosan Synthesis of dihydrofurans. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 698–707, 2017.

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.

SCHMIDT, M. et al. Palladium catalyzed methoxycarbonylation of 1-dodecene in biphasic systems – Optimization of catalyst recycling. **Molecular Catalysis**, v. 439, p. 1–8, 2017.

SCHULZE LOHOFF, A.; KIMIAIE, N.; BLUM, L. The application of design of experiments

and response surface methodology to the characterization of a direct methanol fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 28, p. 12222–12230, 2016.

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. et al. 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-LOTINA, A. et al. Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12342–12350, 2012.

SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; CLARK, J. H. **The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future**. [s.l.] © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved., 2013. v. #volume#

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

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

SOCCOL, C. R. et al. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4820–4825, 2010.

SOCCOL, C. R. et al. **Green Fuels Technology - Biofuels**. Green Ener ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.

SU, L. et al. Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments. **Applied Energy**, v. 163, p. 201–210, 2016.

SUÁREZ, D. R. et al. 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 et al. Catalytic conversion of ethanol to aromatic compounds using metal/zeolite catalysts. **Advances of Science and Technology for Society**, v. 080007, n. 2016, p. 080007, 2016.

SUN, P. et al. Mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/H-ZSM5 catalysts under dry and humid conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 389–397, 2016.

SUN, Z. 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.

SUN, Z. et al. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 614–678, 2018.

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

TESQUET, G. et al. Applied Catalysis A : General Ethanol reactivity over $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_{3+\delta}$ perovskites. **Applied Catalysis A: General journal**, v. 511, p. 141–148, 2016b.

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

TORRES, C. C. et al. Maleic anhydride hydrogenation to succinic anhydride over mesoporous Ni/TiO_2 catalysts: Effects of Ni loading and temperature. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 441–448, 2016.

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.**

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

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. 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. et al. Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al- CO_3 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. et al. Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 8, p. 807–812, 2007.

WANG, D. 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, D.; LIU, Z.; LIU, Q. Efficient conversion of ethanol to 1-butanol and C_5 – C_9 alcohols over calcium carbide. **RSC Advances**, v. 9, n. 33, p. 18941–18948, 2019.

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. et al. Highly effective C–C bond cleavage of lignin model compounds. **Green Chem.**, v. 19, n. 13, p. 3135–3141, 2017.

WANG, Z. et al. Reconstructed La-, Y-, Ce-modified MgAl-hydrotalcite as a solid base catalyst for aldol condensation: Investigation of water tolerance. v. 318, p. 108–118, 2014.

WIJAYA, Y. P. et al. Production of renewable toluene from biomass-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions: A comparative study of Lewis acid catalysts. **Fuel**, v. 182, p. 588–596, 2016.

WILLIAMS, C. L. et al. Cycloaddition of biomass-derived furans for catalytic production of renewable p-xylene. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 935–939, 2012a.

WILLIAMS, C. L. et al. Cycloaddition of biomass-derived furans for catalytic production of renewable p-xylene. **ACS Catalysis**, 2012b.

XIAO, Z. 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. et al. 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. et al. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 43, p. 7485–7500, 2014.

YAN, K. et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663–676, 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.

YATISH, K. V. et al. Optimization of scum oil biodiesel production by using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 667–672, 2016.

YE, Y. et al. Selective production of 4-ethylphenolics from lignin via mild hydrogenolysis. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 648–651, 2012.

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, E. et al. Efficient removal of nitrobenzene and concomitant electricity production by single-chamber microbial fuel cells with activated carbon air-cathode. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 111–118, 2017.

ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of ethanol to ethylene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 28, p. 9505–9514, 2013a.

ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene. 2013b.

ZHANG, X. et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst. **Catalysis Today**, v. 319, n. March 2018, p. 41–47, 2019.

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. 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.

ZHAO, W. J.; JIANG, X. Z.; ZHUO, G. L. Selective carbonylation of benzene to benzaldehyde using O₂ as the oxidant in the presence of cobalt complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 225, p. 131–135, 2005.

ZHOU, M. et al. 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. 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.

APÊNDICE A – DIAGRAMA DE PARETO

Figura A- 1. Diagrama de Pareto para as amostras Cu-OMM, V-OMM e W-OMM. Sendo os Fatores: A – Catalisador (mg), B – Tempo (h), C – Temperatura (°C) e D – Hidratação (anidro ou hidratado).

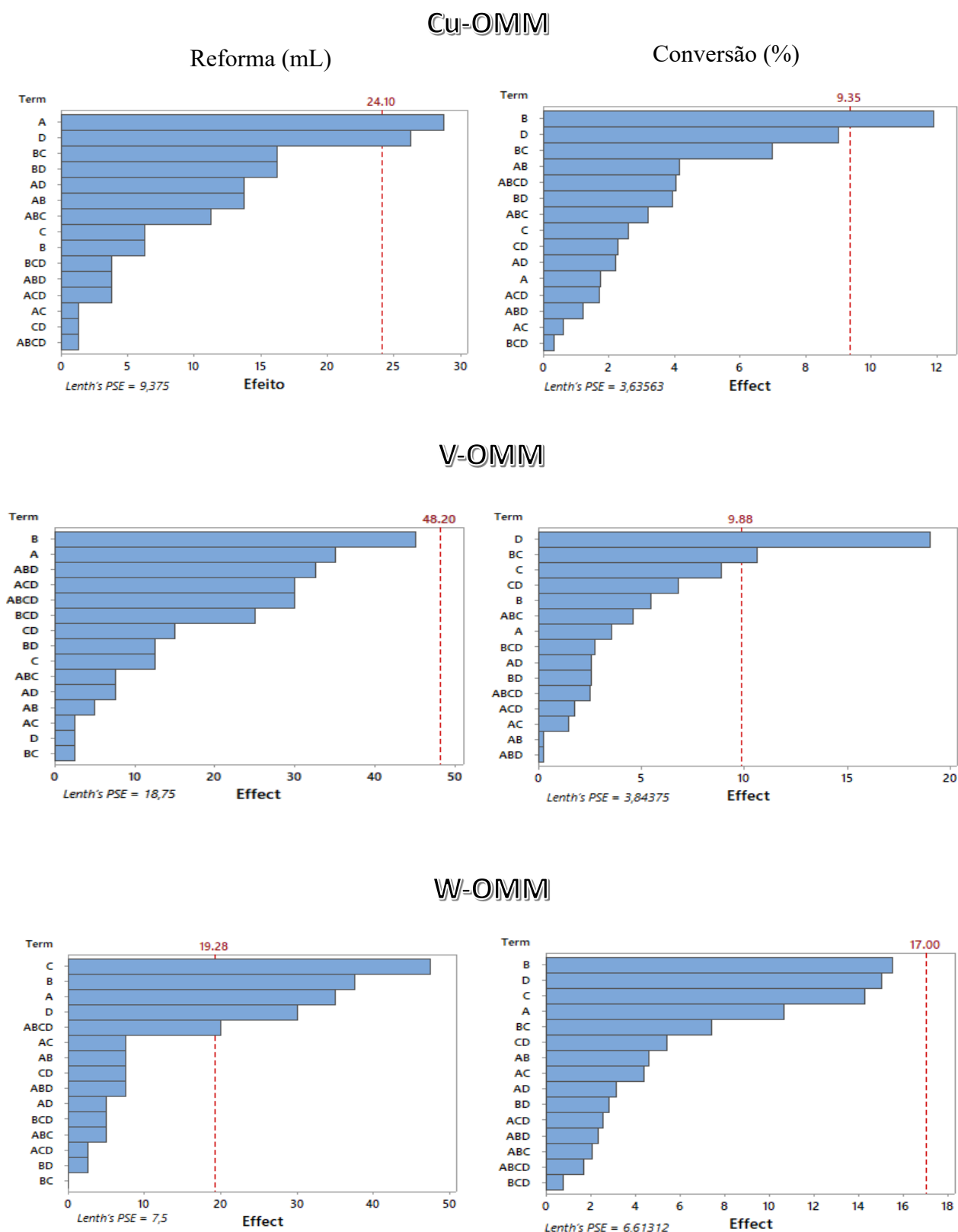


Figura A- 2. Diagrama de Pareto para as amostras Ti-OMM, Sn-OMM e Zr-OMM. Sendo os Fatores: A – Catalisador (mg), B – Tempo (h), C – Temperatura (°C) e D – Hidratação (anidro ou hidratado).

