

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**REAÇÕES DE ETANOL SOBRE HIDROTALCITAS  
CALCINADAS**

Autora: Sandra Bizarria Lopes Villanueva  
Orientador: Prof. Dr. Renato Sprung

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo  
Julho - 2000



10002-342

UNIDADE 30  
 N.º CHAMADA;  
T/Unicamp  
V712r  
 V. \_\_\_\_\_ Ex. \_\_\_\_\_  
 TOMBO BC/ 42558  
 PROC. 961278100  
 C  D   
 PREC. R\$ 11,00  
 DATA 30/10/00  
 N.º CPD \_\_\_\_\_

CM-00144300-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

V712r Villanueva, Sandra Bizarria Lopes  
 Reações de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas. /  
 Sandra Bizarria Lopes Villanueva.--Campinas, SP: [s.n.],  
 2000.

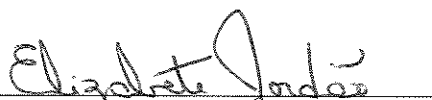
Orientador: Renato Sprung.  
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

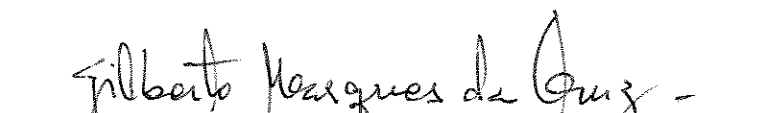
1. Argila. 2. Condensação. 3. Alcool. 4. Butanol.  
 5. Aldeidos. I. Sprung, Renato. II. Universidade  
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
 Química. III. Título.

11/11/00  
 11/11/00  
 11/11/00

Dissertação de Mestrado defendida por Sandra Bizarria Lopes Villanueva aprovada em 20 de julho de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

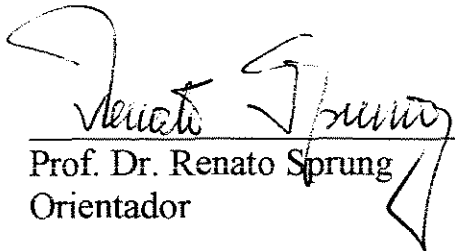
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Renato Sprung  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Elizabeth Jordão

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Esta versão corresponde à redação final da tese de Mestrado, defendida por Sandra Bizarria Lopes Villanueva, aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de julho de 2000.



Prof. Dr. Renato Sprung  
Orientador

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Pelos Teus mandamentos, alcancei  
entendimento pois Tua palavra foi lâmpada  
para os meus pés e luz para o meu caminho.

Sl 119, 114-115

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato Sprung, pela orientação, dedicação e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, pela realização das análises termogravimétricas.

Ao Laboratório de Engenharia e Processos Catalíticos, pelas orientações para a realização das análises de difração de raios-X e adsorção de N<sub>2</sub> e pelo companheirismo de seus membros.

Ao meu esposo, Leonardo, pelas suas idéias criativas, compreensão, amor e presença constante em todo este período.

Aos meus pais Manoel e Cícera e irmã, Sueli, por suas orações e carinho que foram imprescindíveis ao longo deste tempo.

À todos os amigos da UNICAMP pelo companheirismo e incentivo para a conclusão deste trabalho.

À Fabiola e Sandro, por sua amizade e bom humor, tornando os dias de trabalho muito melhores.

À CAPES pelo suporte financeiro

À todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

## RESUMO

Materiais do tipo hidrotalcita  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot y H_2O$  foram sintetizados, calcinados, caracterizados e testados cataliticamente na conversão do etanol.

As sínteses foram realizadas com proporções de alumínio correspondentes a valores de  $x$  variando de 0,25 e 0,33. Ambos os materiais mostraram difratogramas típicos de hidrotalcitas, áreas superficiais BET de cerca de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , e volumes de mesoporos de  $0,16 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectivamente. O volume de microporos é desprezível.

Quando calcinados a temperaturas de  $500^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ , os materiais resultaram em óxidos duplos de magnésio e alumínio para temperaturas de até  $800^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura o óxido duplo decompôs-se progressivamente em óxido de magnésio simples e aluminato de magnésio, uma fase espinélica. As áreas superficiais BET aumentaram para valores de cerca de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para valores de até  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Os volumes de mesoporos também aumentaram de cerca de  $0,16$  e  $0,42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para valores de até  $0,68 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

Nos testes catalíticos,  $1,956 \text{ g/h}$  etanol diluído em nitrogênio na proporção de 1:2 foi passado a  $350^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica sobre as hidrotalcitas calcinadas. Em todos os testes foram obtidos etileno, acetaldeído, éter etílico e n-butanol. A proporção de éter para n-butanol foi cerca de 1:1, independente da temperatura de calcinação da hidrotalcita e do valor de  $x$ . O rendimento global dos produtos de condensação, éter e n-butanol, foi de cerca de 80%, sendo máximo para a temperatura de calcinação de  $650^\circ\text{C}$ , decrescendo continuamente até  $1000^\circ\text{C}$  com acréscimos proporcionais no rendimento de acetaldeído. As conversões totais de etanol foram levemente maiores para hidrotalcitas calcinadas com valor de  $x$  igual a 0,33; o valor máximo de 14% foi obtido para amostras calcinadas a  $650^\circ\text{C}$ . Não foram detectadas variações de conversão de etanol ao longo de 150 minutos de operação do reator.

Testes catalíticos comparativos realizados com óxido de magnésio, obtido a partir da calcinação do hidróxido de magnésio sintetizado em laboratório, resultaram em acetaldeído e traços de etileno. As conversões obtidas nestes testes foram em média apenas de 1%, após rápida desativação do catalisador.

# ABSTRACT

Hydrotalcite-like compounds,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{x/2}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ , were synthesized, calcined, characterized, and tested as catalysts for the vapor phase conversion of ethanol.

Two hydrotalcite-like compounds were synthesized by varying the fraction  $x$  of aluminum in the starting solutions from 0,25 to 0,33. Both materials yielded X-ray diffraction patterns typical of hydrotalcites, with BET surface areas of about 50 and 60  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  and mesopore volumes of 0,16 and 0,38  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectively. Micropore volumes were negligible.

When calcined at temperatures ranging from 500 to 1000°C, the materials first yielded aluminum and magnesium double hydroxides for temperatures up to 800°C. By increasing the calcination temperature, the double hydroxides were progressively decomposed into magnesium hydroxide and a magnesium aluminate spinelic phase. The BET surface areas were increased up to about 200  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  and the mesopores volumes, to 0,68  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ .

Catalytic tests were performed at 350°C and atmospheric pressure by passing 1,96 g/h ethanol diluted in nitrogen at a molar ratio of 1:2 through a fixed bed of calcined hydrotalcite particles. Ethylene, acetaldehyde, ethyl ether and n-butanol were identified as the reaction products. The ratio of ether to n-butanol was close to one for all the hydrotalcite samples utilized. The global yield of the condensation products, ether and n-butanol, was maximum for materials calcined at 650°C, about 80%, and decreased continuously with increasing calcination temperatures. Acetaldehyde yield was maximum for materials calcined at 1000°C. Total conversions of ethanol were slightly higher when using samples with higher aluminum content ( $x=0,33$ ); samples calcined at 650°C yielded the highest ethanol conversion, about 14%. No conversion changes were detected over 150 minutes of reactor operation.

Catalytic tests performed with magnesium oxide, obtained by calcination of synthesized magnesium hydroxide, yielded acetaldehyde and traces of ethylene. Total conversion of ethanol was typically 1% after strong catalyst deactivation.



# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
NOMENCLATURA	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 -- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1    Histórico	3
2.2    Aspectos Estruturais	4
2.2.1    Métodos de preparação	7
2.3    Hidrotalcitas Calcinadas	8
2.4    Caracterização Físico-Química	12
2.4.1    Difração de raios-X	12

---

4.1	Síntese e Tratamento Térmico	48
4.2	Caracterização Físico-Química	50
4.2.1	Difração de raios-X	50
4.2.2	Análise termogravimétrica	55
4.2.3	Adsorção de nitrogênio	63
4.3	Testes Catalíticos	69
4.3.1	Testes preliminares	69
4.3.2	Testes de reação	71
4.3.2.1	Efeito do tempo de operação do reator	71
4.3.2.2	Conversão de etanol	73
4.3.2.3	Distribuição de produtos	77
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		81
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES		83
BIBLIOGRAFIA		84
APÊNDICE I		87
APÊNDICE II		90
APÊNDICE III		93
APÊNDICE IV		96

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
NOMENCLATURA	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1    Histórico	3
2.2    Aspectos Estruturais	4
2.2.1    Métodos de preparação	7
2.3    Hidrotalcitas Calcinadas	8
2.4    Caracterização Físico-Química	12
2.4.1    Difração de raios-X	12

---

2.4.2	Análise termogravimétrica	17
2.4.3	Adsorção de nitrogênio	19
2.5	Basicidade e Acidez Superficial dos Materiais Tipo Hidrotalcita	23
2.6	Atividade Catalítica	29
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS		38
3.1	Preparação dos Catalisadores	38
3.1.1	Síntese	38
3.1.2	Calcinação	41
3.2	Caracterização	41
3.2.1	Difração de raios-X	41
3.2.2	Análise termogravimétrica	42
3.2.3	Adsorção de N <sub>2</sub>	42
3.3	Testes Catalíticos	43
3.3.1	Instalação experimental	43
3.4	Condições Operacionais	45
3.4.1	Sistema de reação	45
3.4.2	Análise por cromatografia gasosa	45
CAPÍTULO 4 -- RESULTADOS E DISCUSSÕES		48

---

4.1	Síntese e Tratamento Térmico	48
4.2	Caracterização Físico-Química	50
4.2.1	Difração de raios-X	50
4.2.2	Análise termogravimétrica	55
4.2.3	Adsorção de nitrogênio	63
4.3	Testes Catalíticos	69
4.3.1	Testes preliminares	69
4.3.2	Testes de reação	71
4.3.2.1	Efeito do tempo de operação do reator	71
4.3.2.2	Conversão de etanol	73
4.3.2.3	Distribuição de produtos	77
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		81
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES		83
BIBLIOGRAFIA		84
APÊNDICE I		87
APÊNDICE II		90
APÊNDICE III		93
APÊNDICE IV		96

## ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Compostos tipo hidrotalcita naturais	6
2.2	Fatores que influenciam a síntese e estrutura de argilas aniônicas	8
2.3	Composição química e parâmetros cristalográficos de diferentes amostras de hidrotalcitas Mg/Al	15
2.4	Dados de análise termogravimétrica	18
2.5	Resultados de análise termogravimétrica	19
2.6	Condições de síntese e área superficial de hidrotalcitas sintetizadas	19
2.7	Propriedades texturais de hidrotalcita Mg/Al com diferentes razões Al/(Al+Mg)	21
2.8	Área superficial de hidrotalcitas calcinadas com várias razões Mg/Al	22
2.9	Composição e área superficial de hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação	22
2.10	Propriedades texturais de materiais tipo hidrotalcita	23
2.11	Caracterização de óxidos duplos de alumínio e magnésio	24
2.12	Seletividade a propanona de hidrotalcitas calcinadas, preparadas a partir de diferentes métodos	25
2.13	Capacidade de adsorção de hidrotalcita, MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
2.14	Comparação das seletividades a propanona determinadas por diferentes métodos	26

---

2.15	Conversão a acetona (Xa) e propeno (Xp) na decomposição de 2-propanol	27
3.1	Nomenclatura das amostras de acordo com a temperatura de calcinação	41
4.1	Hidrotalcitas sintetizadas	49
4.2	Dados de difração de raios-X para amostras sintetizadas e hidrotalcita natural	51
4.3	Área BET	64
II.1	Fatores de resposta relativos determinados a partir de soluções de concentração conhecida	91
III.1	Análise típica na coluna CARBOWAX	94
III.2	Análise típica na coluna PORAPAK N	94
III.3	Áreas equivalentes de etanol e conversão	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Principais aplicações industriais de argilas aniônicas	4
2.2	Estrutura da hidrotalcita	5
2.3	Mudanças nas propriedades da hidrotalcita a partir da decomposição térmica	10
2.4	Esquema da decomposição de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al-CO <sub>3</sub>	11
2.5	Difratograma de hidrotalcitas calcinadas	13
2.6	Difratograma de hidrotalcita Mg-Al: (a) forma original e (b) calcinada	14
2.7	Difratograma de hidrotalcitas não calcinadas com várias razões Mg/Al	15
2.8	Difratograma de raios-X da hidrotalcita: (a) na forma carbonato, (b) calcinada a 600°C, (c) 700°C e (d) 800°C	16
2.9	Parâmetro estrutural $\alpha$ como uma função da razão Al/(Al+Mg) de hidrotalcitas	17
2.10	Características térmicas de material tipo hidrotalcita	18
2.11	Distribuição do diâmetro de poros para amostras sintetizadas por diferentes métodos	20
2.12	Isotermas de adsorção-dessorção de hidrotalcita Mg/Al	21
2.13	Perfil de liberação de CO <sub>2</sub> para hidrotalcitas durante calcinação em fluxo de He com uma taxa de aquecimento de 4 K min <sup>-1</sup>	28
2.14	Perfil de TPD de CO <sub>2</sub> de hidrotalcita calcinada até 450°C (amostra e branco)	29



---

2.15	Seletividade na conversão de isopropanol sobre hidrotalcita versus conversão total	35
3.1	Esquema de preparação dos catalisadores	39
3.2	Esquema da instalação experimental	43
3.3	Cromatograma típico de coluna PORAPAK N	46
3.4	Cromatograma típico de coluna CARBOWAX 20 M em Chromossorb T	47
4.1	Difratogramas de raios-X de $Mg(OH)_2$ e dos produtos calcinados	51
4.2	Difratogramas de raios-X para amostras da série H25 e MgO	52
4.3	Difratogramas de raios-X para amostras da série H33 e MgO	53
4.4	Difratogramas de raios-X de amostras da série H33 calcinadas por 20 horas a 500°C e 800°C	54
4.5	Análises termogravimétricas de hidróxido de magnésio e de óxidos de magnésio obtidas a diferentes temperaturas de calcinação	56
4.6	Análises termogravimétricas de amostras da série H25 calcinadas e não calcinada	58
4.7	Análises termogravimétricas de amostras da série H33 calcinadas e não calcinada	61
4.8	Isotermas de adsorção de $N_2$ de amostras da série H25 antes e após a calcinação a 650°C	63
4.9	Isotermas de adsorção de $N_2$ de amostras de série H33 antes e após a calcinação a 650°C	64
4.10	Gráfico t para amostras da série H25	66

---

4.11	Gráfico t para amostras das série H33	66
4.12	Volume cumulativo total de mesoporos para amostras da série H25	67
4.13	Volume cumulativo total de mesoporos para amostras da série H33	68
4.14	Conversão total de etanol sobre MgO, obtido a partir da calcinação de Mg(OH) <sub>2</sub> a 500°C, em função do tempo de operação	70
4.15	Conversão total de etanol sobre MgO, obtido a partir da calcinação de Mg(OH) <sub>2</sub> a 650°C, em função do tempo de operação	70
4.16	Conversão total de etanol sobre MgO, obtido a partir da calcinação de Mg(OH) <sub>2</sub> a 1000°C, em função do tempo de operação	71
4.17	Conversão de etanol sobre a amostra calcinada H25650 em função do tempo de operação do reator	72
4.18	Conversão de etanol sobre a amostra calcinada H33650 em função do tempo de operação de reator	73
4.19	Conversão total de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas da série H25 e MgO	74
4.20	Conversão total de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas da série H33 e MgO	76
4.21	Rendimento fracionário global para amostras calcinadas da série H25	78
4.22	Rendimento fracionário global para amostras calcinadas da série H33	79
II.1	Cromatograma típico de análise em coluna CARBOWAX 20M com Chromossorb T	90
II.2	Cromatograma típico de análise em coluna PORAPAK N	91

- 
- IV.1 Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H25500 em função do tempo de operação do reator 96
- IV.2 Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H25800 em função do tempo de operação do reator 97
- IV.3 Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H251000 em função do tempo de operação do reator 97
- IV.4 Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H33500 em função do tempo de operação do reator 98
- IV.5 Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H33800 em função do tempo de operação do reator 98
- IV.6 Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H331000 em função do tempo de operação do reator 99

## NOMENCLATURA

$M^{2+}$  - Metal divalente

$M^{3+}$  - Metal trivalente

x – Razão molar dos cátions

y – Teor de água molecular

X – Conversão

$\eta$  - Rendimento

d – Espaçamento entre planos do cristal

$\theta$  - Ângulo de incidência da radiação de raios-X

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Pesquisas em compostos tipo hidrotalcita e outros catalisadores seguiram caminhos paralelos até 1970, quando surgiu a primeira patente [BRÖCKER, 1970] referindo-se especificamente a uma estrutura tipo hidrotalcita como sendo um ótimo precursor para a preparação de catalisadores de hidrogenação. [CAVANI, 1991]

A hidrotalcita foi descoberta na Suécia por volta de 1842 e é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio . Sua estrutura é similar à brucita, com parte dos cátions magnésio substituídos isomorficamente por cátions alumínio; a carga positiva gerada nas lamelas por esta substituição é neutralizada por ânions, em geral, carbonato. [CAVANI, 1991]

A hidrotalcita pode ser utilizada em sua forma natural ou calcinada em reações catalíticas. Na forma calcinada podem ocorrer reações de desidrogenação, desidratação, condensação aldólica, polimerização, isomerização e hidrogenação de acordo com o tipo de hidrotalcita utilizada. Hidrotalcitas calcinadas tem sido utilizadas em reações de desidrogenação e desidratação de álcoois e condensação aldólica de aldeídos e cetonas. [CAVANI, 1991]

Excetuando a parcela de álcool exportada, o etanol produzido no Brasil destina-se, além do uso como carburante, ao consumo nas indústrias químicas e farmacêuticas, cosméticos, tintas e vernizes e nas indústrias de bebidas. A utilização do álcool como insumo para a indústria química pode ser feita tanto via transformação em etileno, intermediário na obtenção dos mesmos produtos dele derivados na árvore petroquímica, quanto na obtenção de compostos, em uma única etapa, como por exemplo crotonaldeído ou butadieno.

O etanol é descrito como um dos compostos orgânicos oxigenados mais importantes, devido às suas propriedades únicas como solvente, germicida, bebida,

anticoagulante, combustível e especialmente por sua versatilidade na produção de outros compostos orgânicos como acetaldeído, etileno, éter etílico e outros. Acetaldeído é um importante intermediário na produção de crotonaldeído, butanol, entre outros.

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores tipo hidrotalcita, caracterizá-los e verificar a atividade catalítica dos materiais calcinados na conversão de etanol em fase vapor.

Os resultados da revisão bibliográfica serão apresentados no Capítulo 2, englobando informações sobre materiais tipo hidrotalcita calcinada, e suas propriedades ácido-básicas, propriedades texturais e reações estudadas com este tipo de catalisador. Serão abordados também o método de preparação do catalisador e sua influência nas propriedades do catalisador.

Em seguida a tese apresenta uma seção sobre Materiais e Métodos, que constitui o Capítulo 3, onde são apresentados os materiais utilizados e as condições experimentais escolhidas para a realização deste trabalho.

No Capítulo 4, Resultados e Discussões, são apresentados os materiais utilizados, a sua caracterização, os resultados dos ensaios catalíticos. Os resultados obtidos nos testes de caracterização do catalisador são discutidos assim como os produtos obtidos na reação de conversão do etanol e suas conversões.

Finalmente, nos Capítulos 5 e 6, são apresentadas as conclusões e as sugestões para futuros trabalhos.

## CAPÍTULO 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre os vários catalisadores utilizados para reações de etanol encontra-se a hidrotalcita calcinada em sua forma Mg-Al. Inicialmente, será apresentada uma introdução referente às argilas aniônicas, depois uma ênfase maior à forma calcinada, que é utilizada como catalisador neste trabalho. Serão apresentados aspectos referentes a estrutura, síntese, tratamento térmico, propriedades ácido-base e caracterização dos materiais tipo hidrotalcita.

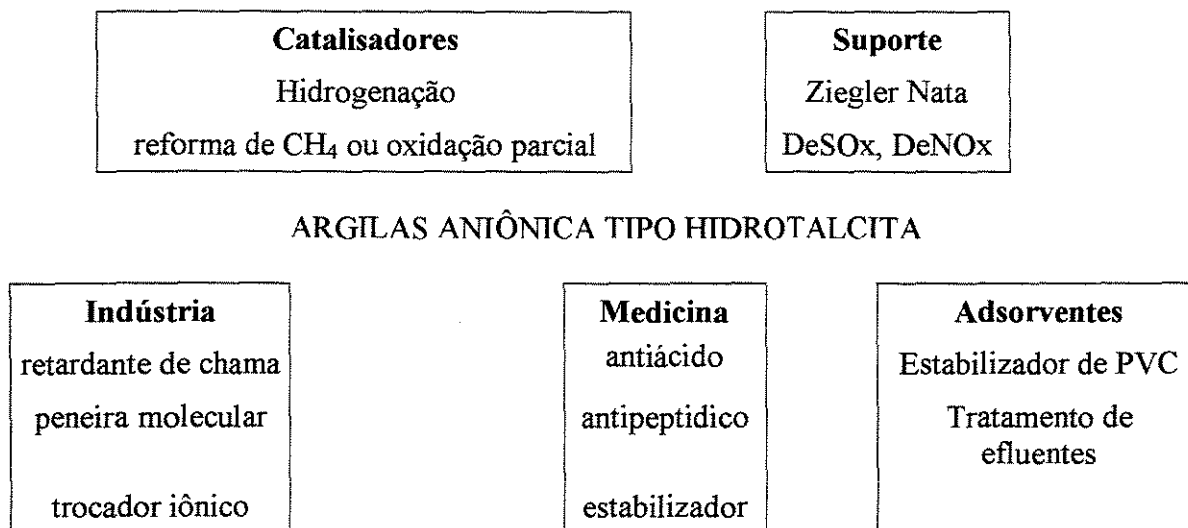
### 2.1 Histórico

Argilas são minerais muito comuns na natureza e foram usadas pelos homens por muitos séculos. Há 2500 anos atrás, povos primitivos da Europa e Ásia usaram argilas para produzir artigos de cerâmica. Argilas são materiais muito versáteis e muitas aplicações podem ser encontradas nas mais diversas áreas. Além dos cerâmicos, incluindo materiais de construção, argilas também são usadas como materiais farmacêuticos, moldes de fundição, adsorventes e catalisadores ou suportes de catalisadores.

As argilas podem ser divididas em dois grupos: argilas catiônicas, comuns na natureza e argilas aniônicas, raras na natureza mas relativamente simples e de baixo custo de síntese. [Vaccari, 1998]

Pesquisas em catálise e argilas aniônicas seguiram separadas até 1970, quando uma patente [BRÖCKER, 1970], referindo-se especificamente a uma estrutura tipo hidrotalcita como precursor de catalisadores de hidrogenação, foi publicada.

A decomposição térmica de materiais tipo hidrotalcita é interessante e importante, porque leva a óxidos mistos de interesse industrial para catálise ou outras aplicações práticas conforme mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** Principais aplicações industriais de argilas aniônicas.

## 2.2 Aspectos Estruturais

Argilas aniônicas são hidróxidos mistos lamelares sintéticos ou naturais com espaço interlamelar contendo ânions que podem ser trocados e são definidas por sua composição química, espaçamento basal e seqüência de empacotamento. A fórmula geral que descreve a composição química destes compostos é:



onde **A**= ânion de compensação, **x**= relação  $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$  e **y**= quantidade de água interlamelar. A fórmula acima reflete as quantidades atômicas para o elemento estrutural indicando que é possível sintetizar compostos com diferentes estequiometrias. Nas hidrotalcitas naturais o valor de *x* é geralmente igual a 0,25, e o ânion carbonato é o mais comum. É possível sintetizar hidrotalcitas com mais de dois cátions metálicos e diversos ânions.

Compostos tipo hidrotalcita possuem estrutura similar à da brucita Mg(OH)<sub>2</sub>, onde os íons Mg<sup>2+</sup> estão octaedricamente rodeados por seis hidroxilas e os diferentes octaedros compartilham lados para formar camadas infinitas. Estas camadas são empilhadas umas sobre as outras e são mantidas unidas por interações de hidrogênio. [CAVANI, 1991]



Quando alguns íons  $Mg^{2+}$  são substituídos por cátions com carga maior, mas raio iônico similar, as camadas tipo brucita tornam-se positivamente carregadas e a neutralidade elétrica é mantida por ânions de compensação localizados no espaço interlamelar que também contém moléculas de água. O diagrama desta estrutura é mostrado na Figura 2.2.

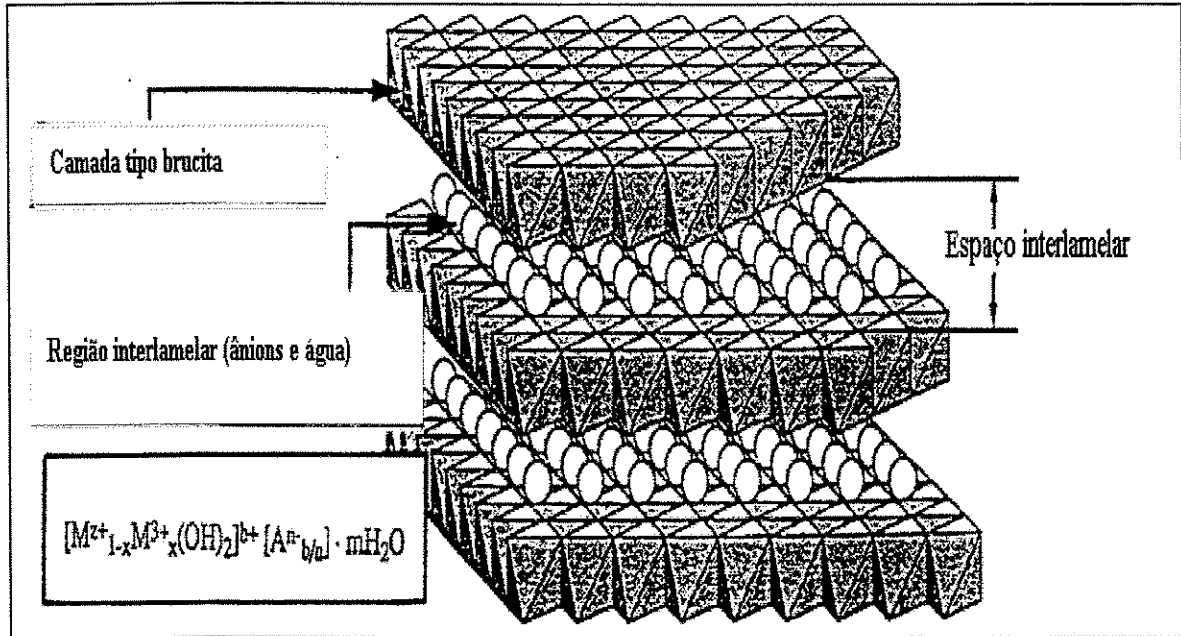


Figura 2.2 Estrutura da hidrotalcita.

Íons  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  podem ser acomodados no centro das configurações de grupos OH nas camadas tipo brucita, desde que tenham um raio iônico similar ao de  $Mg^{2+}$  para formar compostos do tipo hidrotalcita. Na tabela 2.1 são citados alguns exemplos de compostos tipo hidrotalcita e sua respectiva simetria.

Outro fator importante na composição da hidrotalcita é a razão molar  $x$  que equivale à quantidade de íons  $M^{2+}$  substituídos por  $M^{3+}$ . Esta razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido.

Não obstante a afirmação que hidrotalcitas possam existir para valores de  $x$  entre 0,1 e 0,5, muitas indicações mostram que é possível obter hidrotalcitas puras somente para valores entre 0,2 e 0,33. Hidróxidos simples de magnésio ou alumínio tem sido obtidos para valores de  $x$  abaixo desta faixa.

**Tabela 2.1** Compostos tipo hidrotalcita naturais.

<b>Mineral</b>	<b>Composição Química</b>	<b>Simetria</b>
<b>Hidrotalcita</b>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrica
<b>Manasseita</b>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal
<b>Piroaurita</b>	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrica
<b>Sjogrenita</b>	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal
<b>Stichtita</b>	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrica
<b>Barbertonita</b>	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal
<b>Takovita</b>	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrica
<b>Reevesita</b>	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Romboédrica
<b>Meixnerita</b>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Romboédrica
<b>Coalingita</b>	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	Romboédrica

Em alguns casos a formação de hidrotalcita pura também foi reportada quando operando com excesso de Al. Nestes casos, é provável que a formação de fases amorfas como gibsita ( $Al(OH)_3$ ) também ocorra. [PAUSCH, 1986] Os íons  $Al^{3+}$  na camada tipo brucita permanecem distantes uns dos outros, devido à repulsão de cargas positivas. Para valores de x menores que 0,33, o Al octaédrico não tem vizinhos, já para valores maiores de x, o aumento do número de vizinhos do Al leva à formação de  $Al(OH)_3$ . Do mesmo modo, baixos valores de x levam a uma alta densidade de Mg octaédricos na camada tipo brucita, agindo como núcleos para a formação de  $Mg(OH)_2$ .

As moléculas de água e ânions estão localizados no espaço interlamelar e as propriedades físicas e estruturais evidenciam a natureza desordenada desta região, para a qual um estado quase-líquido é assumido. [ALLMANN, 1968]. A quantidade de água depende da temperatura, pressão de vapor d'água e a natureza dos ânions presentes. Por exemplo, argilas aniônicas contendo nitratos ou carbonatos podem perder aproximadamente um terço de sua água interlamelar a baixa temperatura. Além disso, em sólidos microcristalinos uma grande quantidade de água pode ser adsorvida na superfície dos cristalitos.

Praticamente não há limitações para a natureza dos ânions que podem compensar as cargas positivas geradas pela substituição dos cátions da camada tipo brucita, o único

problema pode ser a preparação de materiais puros ou bem cristalizados. Por exemplo, quando prepara-se hidrotalcitas com ânions diferentes de  $\text{CO}_3^{2-}$ , torna-se difícil evitar a contaminação da solução com  $\text{CO}_2$ .

O número, tamanho, orientação e a força das ligações entre os ânions e os grupos hidroxilas, das camadas tipo brucita, determinam o espaçamento entre as lamelas. Os átomos de oxigênio pertencentes ao carbonato e água nas lamelas estão posicionados nos grupos de sítios distribuídos em torno dos eixos simétricos que passam pelos íons hidroxila das camadas de brucita adjacentes [TAYLOR, 1973]

O espaçamento interlamelar observado com carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, este fato foi relacionado à forte ligação de hidrogênio que ocorre nas hidrotalcitas contendo carbonato. [BISH, 1980] Os baixos valores encontrados para o ânion hidroxila, devem-se ao fato de os raios atômicos deste e da água serem semelhantes, assim como pelas fortes pontes de hidrogênio existentes entre a água e as hidroxilas das camadas de brucita.

Quando utiliza-se o nitrato nota-se um espaçamento elevado quando comparado com outros íons monovalentes, devido à necessidade de uma quantidade de íons monovalentes maior do que divalentes para compensar a carga positiva e, também, devido ao maior espaço ocupado pelo íon nitrato na intercamada quando comparado com outros íons.

### **2.2.1 Métodos de preparação**

A Tabela 2.2 apresenta fatores que influenciam a síntese e a estrutura das argilas aniônicas. Na síntese pode-se variar o pH, o método de preparação, a natureza e a razão molar dos cátions. A estrutura é afetada pelo tamanho dos cátions, tipo de ânions de compensação, quantidade de água interlamelar, morfologia e tamanho dos cristais. Assim, materiais para satisfazer necessidades específicas podem ser sintetizados pela seleção de condições apropriadas.

**Tabela 2.2** Fatores que influenciam a síntese e estrutura de argilas aniônicas [CAVANI, 1991].

Variáveis Estruturais	Variáveis de Preparação
tamanho do cátion	pH
valor de x	método de precipitação
estequiometria do cátion	conc. do reagente
mistura de cátions	temperatura e agitação
natureza do ânion	lavagem e secagem
	presença de impurezas

O método mais utilizado para síntese de materiais tipo hidrotalcita é o de co-precipitação. As condições mais utilizadas são pH na faixa de 7-10, temperatura de 60-80°C, e concentrações baixas de reagentes. A lavagem é realizada com água quente e a secagem realizada a temperatura menores que 393K. A co-precipitação a baixa supersaturação leva a materiais mais cristalinos. [MIYATA, 1975]

A precipitação pode ser realizada com concentrações de soluções e/ou a taxa de adição diferentes, ou adicionando uma solução de sais dos elementos em outra contendo um pequeno excesso de bicarbonatos alcalinos. Neste caso, necessita-se de uma lavagem prolongada para reduzir a quantidade de resíduos alcalinos devidos à baixa solubilidade dos bicarbonatos alcalinos.

### 2.3 Hidrotalcitas Calcinadas

A calcinação de materiais tipo hidrotalcita geralmente é caracterizada por transições endotérmicas e estas transições dependem qualitativamente e quantitativamente de muitos fatores, tais como a natureza e quantidade relativa de cátions, tipo de ânion e cristalinidade. Além disso, aquecendo estes materiais em atmosferas contendo ar ou nitrogênio resulta na formação de fases espinel estequiométricas e óxidos divalentes livres.

REICHLE (1985) investigou a natureza da decomposição térmica de argilas aniônicas em especial da hidrotalcita  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Na Figura 2.3 são apresentados os resultados de análises realizadas nas amostras de hidrotalcitas. Com o aquecimento observa-se a perda de massa em dois estágios. O primeiro é a perda de moléculas de água fisicamente adsorvida quando a amostra é aquecida até 250°C, enquanto que as hidroxilas e íons carbonato são retidos. O gráfico de raio-X indica a existência da hidrotalcita até 250°C. O aquecimento de 250°C a 500°C resulta na perda simultânea de grupos hidroxil e carbonato na forma de água e dióxido de carbono. Se a temperatura não exceder os 500°C, a reidratação com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  regenerará a hidrotalcita. No intervalo de 250°C a 450°C, os perfis de raios-X mudam de hidrotalcita para óxido de magnésio. A área superficial e o volume de poros quase dobram. O teor de carbono diminui substancialmente.

REICHLE em 1986, ainda estudando materiais tipo hidrotalcita, verificou que sua decomposição térmica é importante porque leva a óxidos metálicos ativos que provavelmente possuem estrutura irregular. No aquecimento de uma hidrotalcita Mg-Al- $\text{CO}_3$  a perda de massa ocorre em etapas conforme visto na Figura 2.4, onde moléculas de água intersticial são perdidas quando a hidrotalcita é aquecida até 250°C. Esta perda de água é reversível sugerindo que a hidrotalcita pode funcionar como um agente desidratante suave. Aquecendo acima de 250°C ocorre a perda de grupos hidroxil e carbonato na forma de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , respectivamente, com formação do óxido hidróxido  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}(\text{OH})_x)$ . O aquecimento acima de 500°C resulta na perda de água pela condensação de hidroxilas residuais e formação do óxido duplo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2}$ . Quando a temperatura é maior que 800°C tem-se a formação irreversível de duas fases uma de MgO e outra, espinélio, de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que são bem identificadas quando analisadas por difração de raios-X.

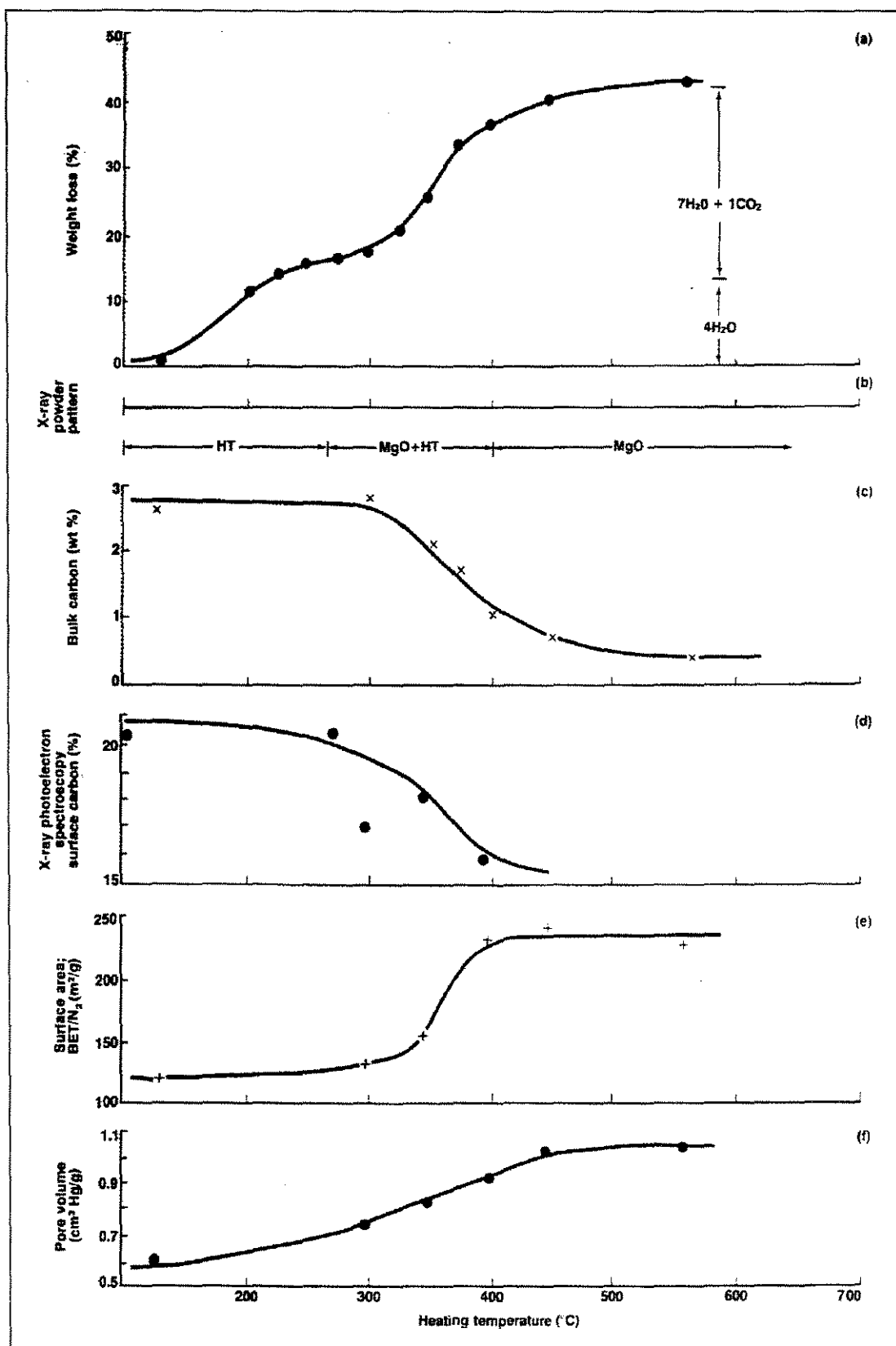
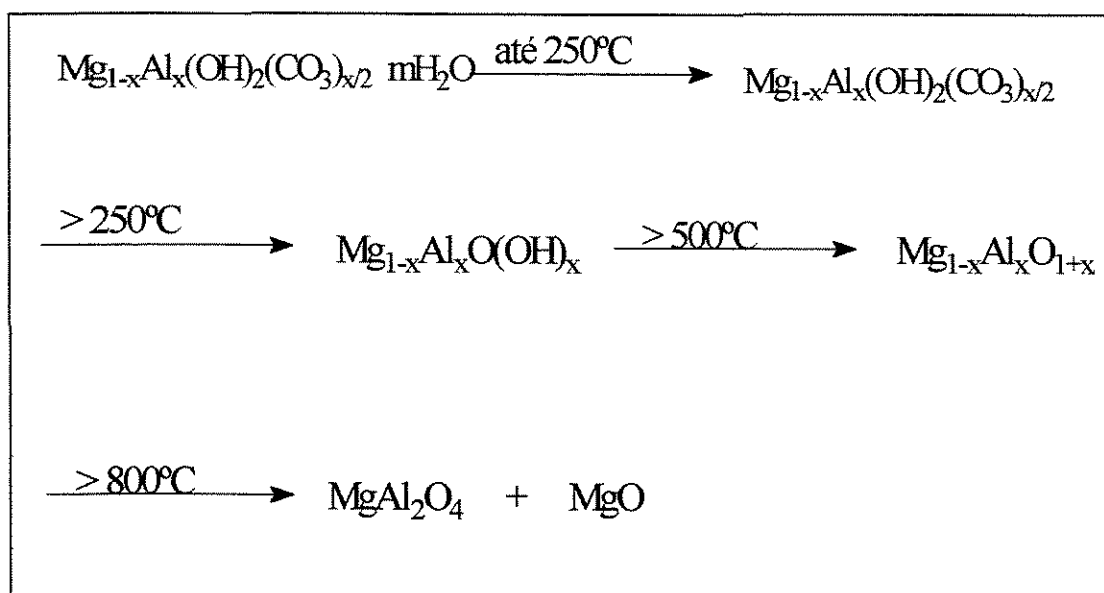


Figura 2.3 Mudanças nas propriedades da hidrotalcita a partir da decomposição térmica.

[REICHLÉ, 1985]



**Figura 2.4** Esquema da decomposição de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

REY e FORNÉS (1992) estudaram a reconstrução pelo ar da hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas. A hidrotalcita calcinada foi exposta à atmosfera a diferentes intervalos de tempo e verificadas as modificações na sua estrutura por meio de análise de difração de raios-X. Os autores concluíram que para uma hidrotalcita calcinada a 200°C, uma exposição à atmosfera de 10 minutos é suficiente para iniciar a re-adsorção das moléculas de água perdidas durante o tratamento térmico, e que 30 minutos são suficientes para se obter uma reconstrução completa. Quando aquecida a 300°C, a reconstrução é mais lenta e 17 horas de exposição ao ar são necessárias para que ocorra a reconstrução completa da estrutura, embora já se tenha iniciado o processo com 10 minutos. Ao contrário do caso anterior, aqui já se iniciou a formação do  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}(\text{OH})_x$  e não apenas uma perda de água interlamelar. Calcinado a 500°C, a reconstrução acontece quando exposta ao ar por 90 dias, ou quando em contato com uma solução aquosa, devido à formação do óxido misto  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2}]$ . Isto sugere que a desidroxilação a temperatura superior a 500°C implica na formação de ligações M-O-M (M=  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$ ) entre as camadas adjacentes, tornando uma reidroxilação mais difícil. Nesta faixa de temperatura, o arranjo lamelar é perdido provocando um colapso na estrutura, que pode ser verificado por difração de raios-X, onde o óxido misto apresenta estrutura similar à do óxido de magnésio.

BRINDLEY et all (1980) justificaram esta reconstrução da hidrotalcita de forma que a perda das moléculas de água interlamelar entre a temperatura ambiente e 200°C é

acompanhada por uma pequena redução no espaçamento da camada. Com o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição progressiva no espaçamento, a qual se deve à decomposição dos ânions carbonato e das camadas de hidroxila, no entanto o mineral pode se reidratar e recuperar o seu espaçamento original.

MARINO e MASCOLO (1982) constataram que a evolução do cloreto da forma clorada da hidrotalcita se dá sob a forma de HCl e/ou Cl<sub>2</sub>, coincidindo com a evolução de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da forma nitrato, que ocorre a uma temperatura de 390°C. A perda de massa associada à eliminação de água interlamelar para hidrotalcitas em diferentes formas, diminui de acordo com a sequência abaixo:



KLOPROGGE (1999) estudando hidrotalcitas de Mg, Ni e Co verificou comportamentos semelhantes na decomposição térmica, ou seja, foram detectadas para as amostras calcinadas a 800°C a presença de MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para hidrotalcita Mg, NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para hidrotalcita Ni e CoO e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para hidrotalcita Co.

## 2.4 Caracterizações Físico-Químicas

As hidrotalcitas e as modificações estruturais que ocorrem com o tratamento térmico têm sido analisados por difração de raios-X, análises térmicas e medidas de área superficial e volume de poros.

### 2.4.1 Difração de raios-X

SATO (1986) reportou os difratogramas de raios-X da Figura 2.5 para uma hidrotalcita [Mg<sub>0,7</sub>Al<sub>0,3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,15</sub> 0,45 H<sub>2</sub>O], antes e após a calcinação a 500°C e 1000°C. São observadas reflexões correspondentes a MgO e ambos MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para amostras calcinadas a 500°C e 1000°C, respectivamente. As linhas de difração para MgO da amostra calcinada a 1000°C estão de acordo com aquelas de MgO puro, embora as linhas de difração da amostra calcinada a 500°C ajustem-se em ângulos 2θ um pouco maiores. Este fato indicou que a substituição de Al dentro da camada de brucita ocorreu para formar



uma solução sólida de  $Mg_{0,7}Al_{0,3}O_{1,15}$  a  $500^{\circ}C$  e uma transformação para  $MgO$  e  $MgAl_2O_4$  a  $1000^{\circ}C$ .

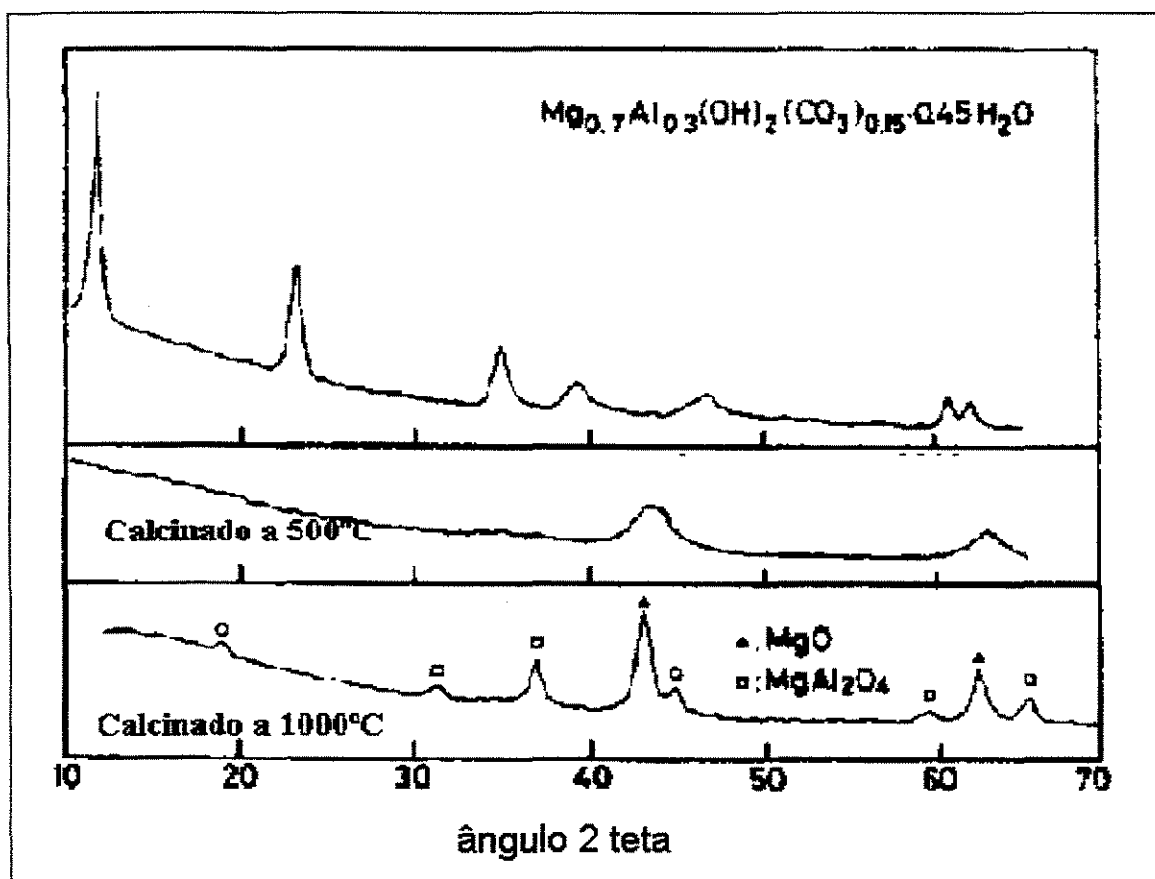
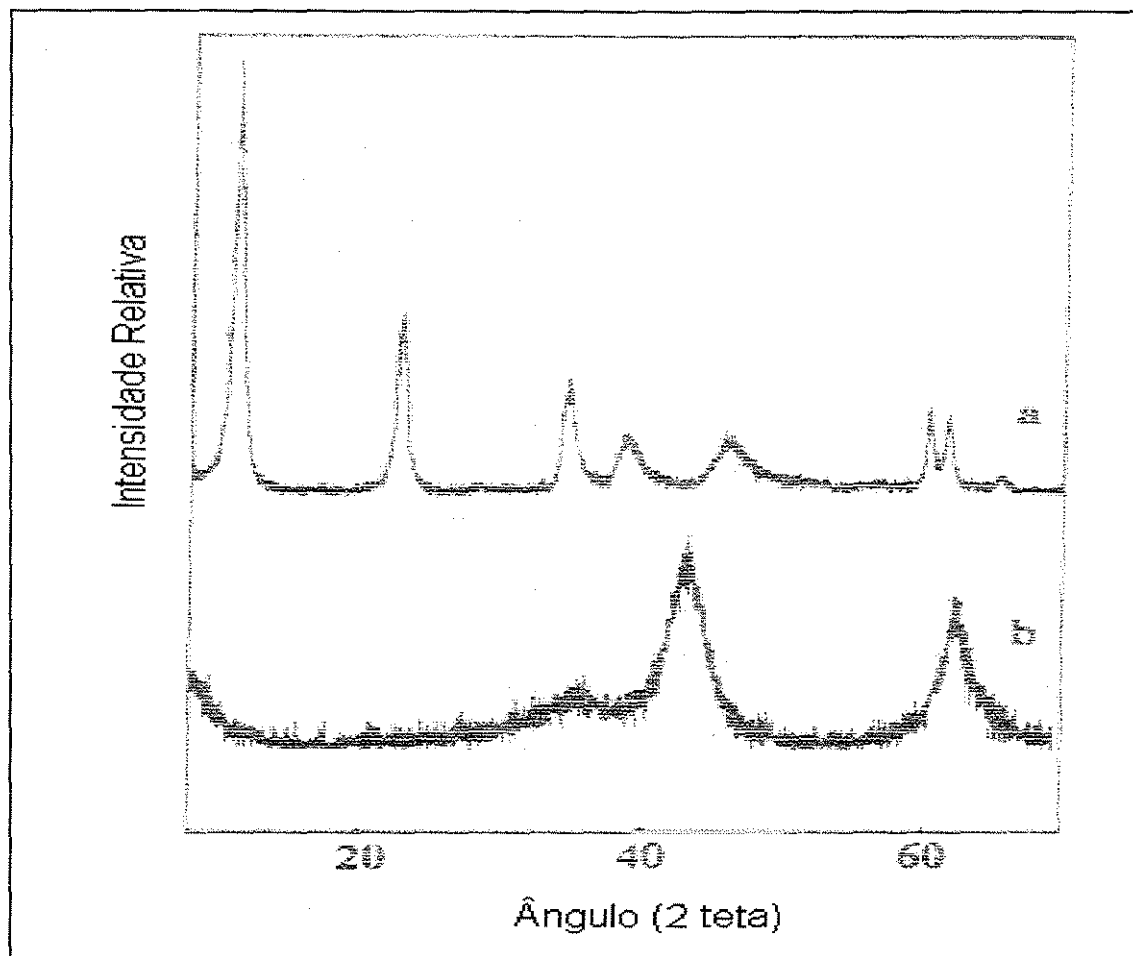


Figura 2.5 Difratograma de hidrotalcitas calcinadas [SATO, 1986].

TICHIT (1997) estudou hidróxidos de dupla camada com diferentes combinações  $M^{2+}/M^{3+}$ , entre eles um material tipo hidrotalcita com Mg e Al. Observou-se que o parâmetro cristalográfico de cela unitária  $a$  diminui para amostras com baixa quantidade de magnésio, e que um leve aumento é observado à medida que se aumenta o teor de Mg na amostra. Notou-se também em amostras calcinadas acima de  $300^{\circ}C$ , a presença de uma reflexão com  $d=0,243$  nm que não pertence à estrutura do óxido misto e foi atribuída a uma fase não estequiométrica de aluminato de magnésio tipo espinélio.

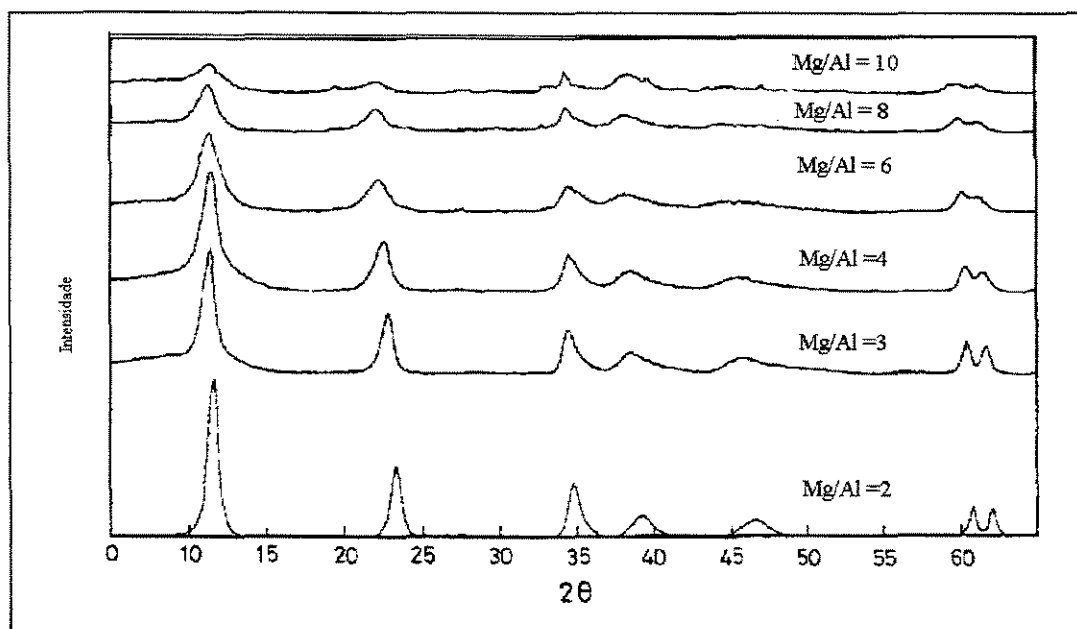
GUIDA (1997) estudou uma hidrotalcita Mg-Al, com razão molar 0,25, contendo dois ânions de compensação:  $CO_3^{2-}$  e  $Cl^-$ . Ao realizar a análise de difração de raios-X (Fig. 2.6) obteve um resultado consistente com uma hidrotalcita bem cristalizada. A análise

realizada com a amostra calcinada a 450°C resultou num difratograma semelhante ao do MgO.



**Figura 2.6** Difratograma de hidrotalcita Mg-Al: (a) forma original e (b) calcinada.

CHEN (1999) preparou hidrotalcitas Mg-Al com razões Mg/Al de 2, 3, 4, 6, 8 e 10 a baixa supersaturação, cujos difratogramas são mostrados na Figura 2.8. O material sintetizado apresentou características de difração típicas de hidrotalcitas Mg-Al; e as intensidades das reflexões diminuem com o aumento da razão Mg/Al. As amostras com menor relação Mg/Al exibiram maior área superficial após a calcinação.



**Figura 2.7** Difratoograma de hidrotalcitas não calcinadas com várias razões Mg/Al.

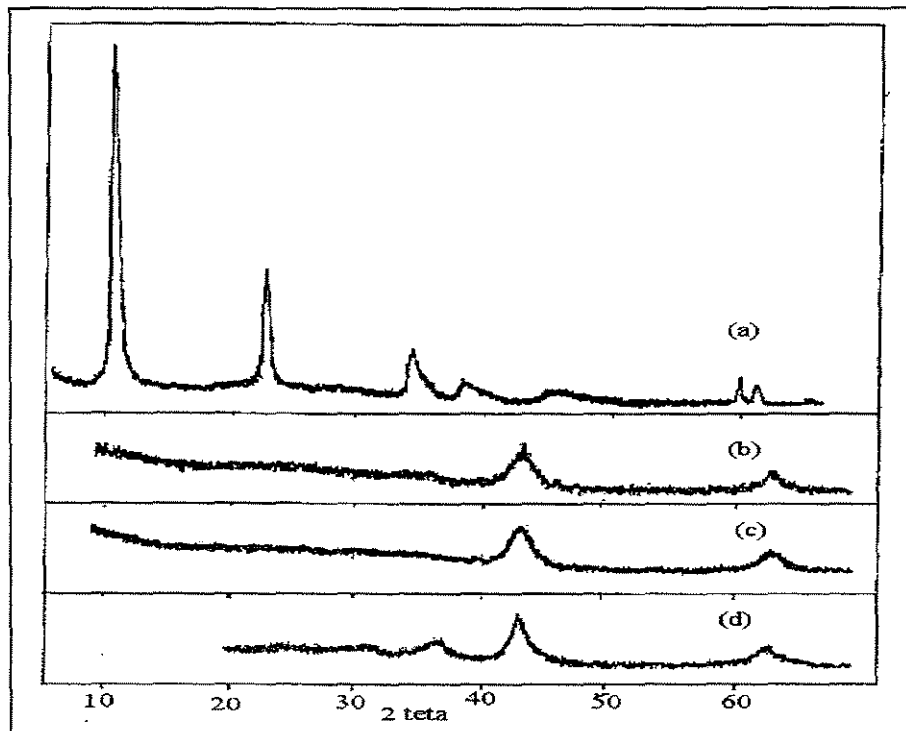
Na Tabela 2.3 são apresentados os parâmetros cristalográficos de cela unitária  $a$  e  $c$ . Observa-se que estes parâmetros diminuem com o aumento da quantidade de Al, o que foi explicado pela substituição de íons  $Mg^{2+}$  grandes por íons  $Al^{3+}$  pequenos.

**Tabela 2.3** Composição química e parâmetros cristalográficos de diferentes amostras de hidrotalcitas Mg/Al.

Composição	$c$ (Å)	$a$ (Å)
$Mg_{0,749}Al_{0,251}(OH)_2(CO_3)_{0,125} \cdot 0,73H_2O$	24,21	3,062
$Mg_{0,687}Al_{0,313}(OH)_2(CO_3)_{0,16} \cdot 0,85H_2O$	22,851	3,046
$Mg_{0,714}Al_{0,286}(OH)_2(CO_3)_{0,143} \cdot 0,70H_2O$	23,094	3,055
$Mg_{0,744}Al_{0,256}(OH)_2(CO_3)_{0,128} \cdot 0,73H_2O$	23,325	3,063

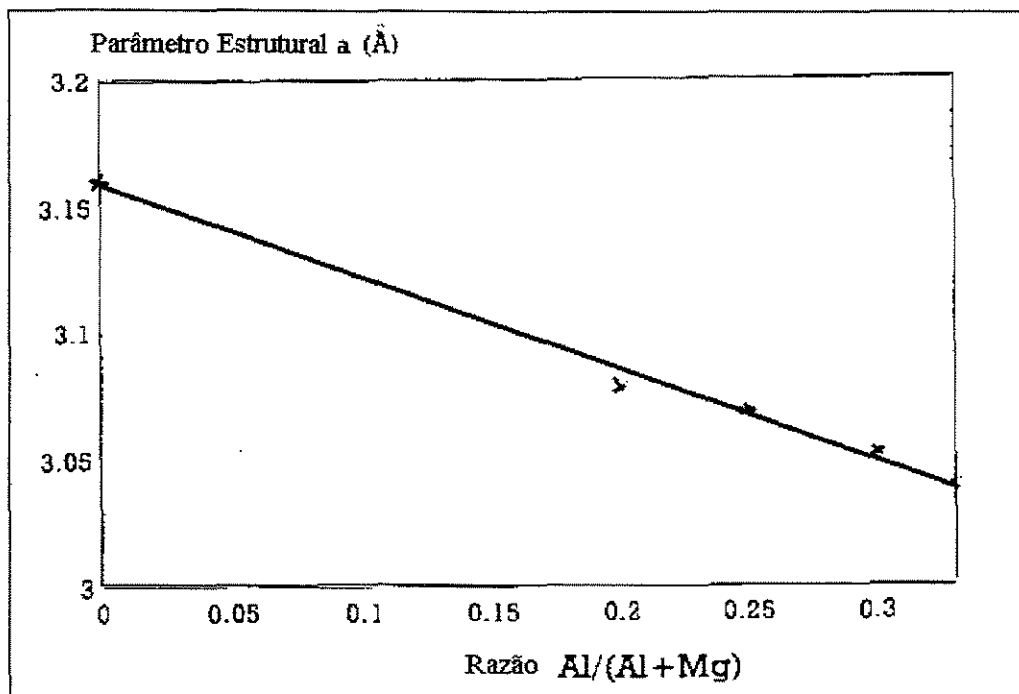
ANDRADE (1997) utilizando hidrotalcitas Mg-Al- $CO_3$  com razão molar 0,27 realizou análise de difração de raios-X em amostras não calcinadas e calcinadas a 600°C, 700°C e 800°C conforme apresentado na Figura 2.8. Observa-se na amostra não calcinada, que o espectro é característico de uma fase hidrotalcita, onde a estrutura lamelar é evidenciada pelas intensidades das reflexões para valores de  $2\theta$  menores que 30°, que são mais fortes, agudas e simétricas se comparadas às reflexões assimétricas em ângulos  $2\theta$  maiores que 30°. Analisando a amostra calcinada a 600°C, verifica-se o desaparecimento da

reflexão forte e aguda a baixos valores de  $2\theta$ , inicialmente presente na forma não calcinada. Como altas temperaturas provocam a evolução de dióxido de carbono e água, este fenômeno é responsabilizado pela destruição da estrutura do sólido e conseqüente perda do arranjo lamelar. A evidência deste colapso está no surgimento das reflexões referentes ao óxido de magnésio. Aumentando a temperatura surgem novas reflexões relacionadas à transformação do óxido misto de Al e Mg em uma fase espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) e óxido de magnésio (MgO).



**Figura 2.8** Difratoograma de raios-X da hidrotalcita na forma carbonato (a) não calcinada, e calcinada a (b) 600°C, (c) 700°C e (d) 800°C.

CORMA (1994) empregando análise de difração de raios-X determinou o parâmetro cristalográfico de célula unitária  $a$ , e na Figura 2.9 é apresentado este parâmetro de uma hidrotalcita versus sua quantidade de alumínio. Observa-se uma correlação linear entre as duas variáveis, como uma consequência do pequeno raio iônico de  $Al^{3+}$  quando comparado com o cátion  $Mg^{2+}$ , sendo esta uma forte evidência de que os cátions são isomorficamente substituídos por  $Al^{3+}$  na estrutura da hidrotalcita.



**Figura 2.9** Parâmetro estrutural  $a$  como uma função da razão  $Al/(Al+Mg)$  de hidrotalcitas. [CORMA, 1994]

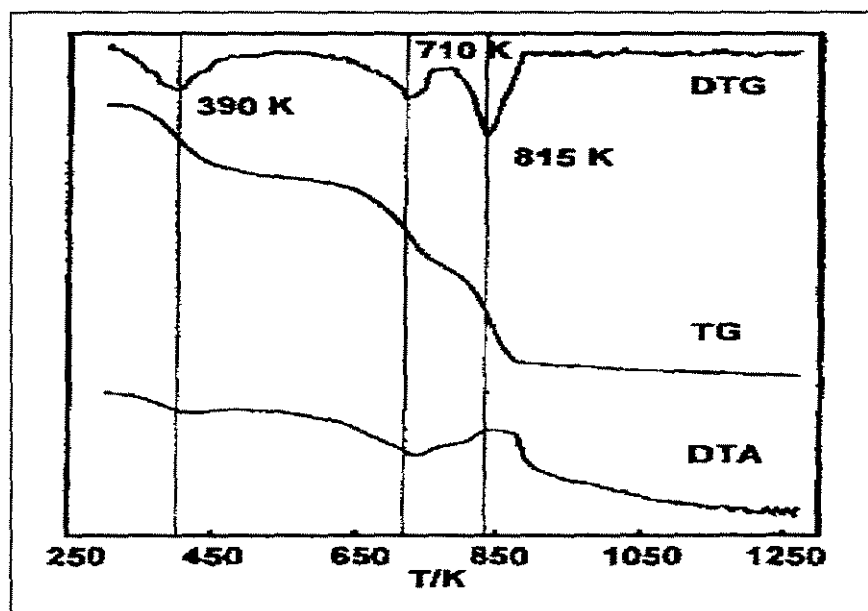
#### 2.4.2 Análise termogravimétrica

DUMITRIU et al (1999) ao realizarem análises termogravimétricas em materiais tipo hidrotalcita, observaram dois estágios de perda de massa, conforme apresentado na Tabela 2.4. O primeiro estágio foi atribuído à água intersticial e o segundo à desidroxilação da estrutura e à decomposição dos ânions. Notou-se que entre as amostras  $Mg/Al$ , a maior perda de massa, em torno de 37%, encontra-se para amostras com razão  $Al/(Al+Mg)$  igual a 0,26 e quando os ânions de compensação são  $Cl^-$  e/ou  $CO_3^{2-}$ . A perda de massa total diminui para aproximadamente 32% quando aumenta-se a carga na camada, ou seja, quando se aumenta a quantidade de  $Al$  na estrutura, ou quando  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  são os ânions de compensação. Os comportamentos destas amostras refletem um processo diferente de decomposição dos ânions de compensação com a natureza e quantidade dos cátions nas camadas tipo brucita.

**Tabela 2.4** Dados da análise termogravimétrica.

Amostra	Análise TG (%m)		
	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m$ (total)
$Mg_{0,74}Al_{0,26}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,17} \cdot 0,62H_2O$	14	23,2	37,2
$Mg_{0,74}Al_{0,26}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,046}(Cl)_{0,186} \cdot 0,5H_2O$	11,7	25	36,7
$Mg_{0,74}Al_{0,26}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,08}(SO_4^{2-})_{0,04} \cdot 0,65H_2O$	14,9	17,3	32,2
$Mg_{0,66}Al_{0,34}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,168} \cdot 0,55H_2O$	12,5	20	32,5
$Ni_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,172} \cdot 0,88H_2O$	14,2	18,2	32,4
$Co_{0,76}Al_{0,24}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,14} \cdot mH_2O$	13,9	14,6	28,5

Béres et all (1999) obtiveram os resultados da Figura 2.10 ao analisar termicamente hidrotalcitas Mg-Al. Observou-se um pico endotérmico (DTG) próximo de 390K, que corresponde à perda de água adsorvida. O segundo e terceiro picos entre 700K e 800K correspondem à combinação da decomposição do íon carbonato e desidroxilação do hidróxido da camada dupla. Esta duas perdas levam ao colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita.

**Figura 2.10** Características térmicas de material tipo hidrotalcita.

Rao et al (1998), ao estudarem a ativação de catalisadores tipo hidrotalcita Mg-Al para reações de condensação aldólica, realizaram análises termogravimétricas em suas amostras. Os resultados são apresentados na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5** Resultados da análise termogravimétrica. [RAO, 1998].

Composição	1° perda de massa (%m)	Temp. (K)	2° perda de massa (%m)	Temp. (K)
$Mg_{0,749}Al_{0,251}(OH)_2(CO_3)_{0,25} \cdot 0,73H_2O$	16,57	490	26,67	682
$Mg_{0,687}Al_{0,313}(OH)_2(CO_3)_{0,16} \cdot 0,85H_2O$	18,18	521	26,23	688
$Mg_{0,714}Al_{0,286}(OH)_2(CO_3)_{0,143} \cdot 0,70H_2O$	15,80	515	26,91	686
$Mg_{0,744}Al_{0,256}(OH)_2(CO_3)_{0,128} \cdot 0,73H_2O$	16,46	495	26,31	683

Analisando a tabela acima observa-se, que uma primeira perda de massa entre 490K e 515 K ocorre em todas as amostras e é atribuída à eliminação de água estrutural. A segunda perda observada entre 680 K e 688 K é atribuída à remoção de moléculas de água condensada e dióxido de carbono a partir do ânion carbonato na camada de brucita.

### 2.4.3 Adsorção de nitrogênio

CORMA (1994b) sintetizou hidrotalcitas a diferentes temperaturas a partir de métodos distintos conforme apresentado na Tabela 2.6. Na Figura 2.11 são representadas as propriedades texturais de várias hidrotalcitas calcinadas a 450°C. Nota-se que a área superficial aumenta fortemente quando as hidrotalcitas são sintetizadas a baixa temperatura. Este aumento de área é acompanhado na distribuição de poros por um aumento de mesoporosidade (50-150 Å).

**Tabela 2.6** Condições de síntese e área superficial de hidrotalcitas sintetizadas.

Amostra	razão Al/(Al+Mg)	pH de síntese	Temperatura (°C)	Área superficial ( $m^2g^{-1}$ )
HT1	0,33	10	200	164
HT2	0,33	13	200	175
HT3	0,25	13	200	177
HT4	0,20	13	200	189
HT5	0,25	13	60	240

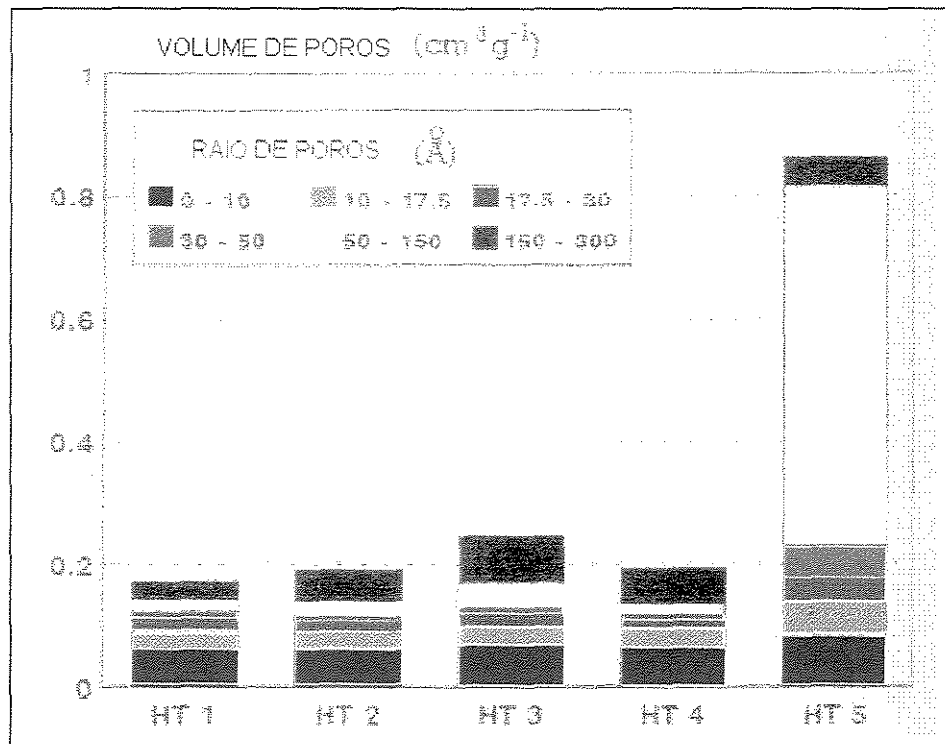


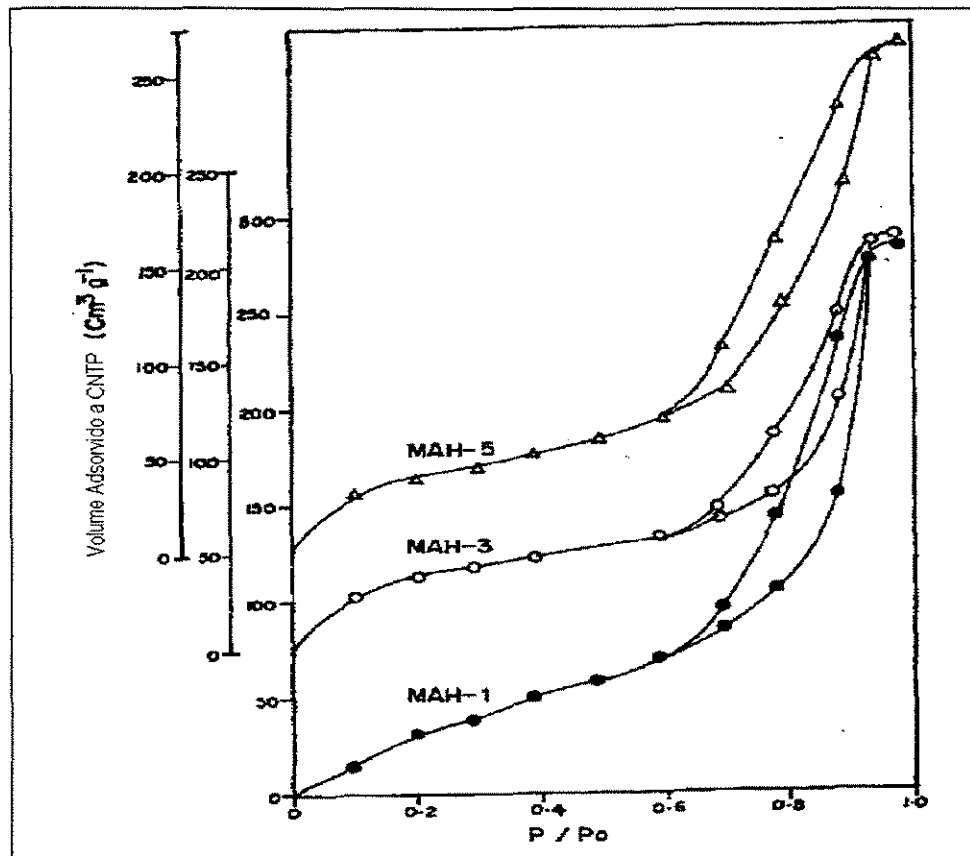
Figura 2.11 Distribuição do diâmetro de poros para amostras sintetizadas por diferentes métodos. [CORMA, 1994].

PARIDA (2000) sintetizou hidrotalcitas com diferentes razões  $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ , e realizou análises de adsorção de nitrogênio obtendo os resultados apresentados na Tabela 2.7. Observa-se que a área superficial aumenta com o aumento de  $x$  até a amostra com razão molar 0,20. Esta amostra apresentou a maior área superficial de  $231 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . As isotermas de adsorção-dessorção dos materiais que são mostradas na Figura 2.12 são do tipo IV. Em todas as amostras, o ciclo de histerese devido à dessorção começa a pressões relativas altas (aproximadamente 0,9) o que suporta a natureza mesoporas das amostras. A partir da natureza do ciclo, concluiu-se que os poros são uniformes. Assumiu-se que os poros eram cilíndricos para calcular o diâmetro médio de poros, obtendo valores na faixa de 40-70 Å.



**Tabela 2.7** Propriedades texturais de hidrotalcita Mg/Al com diferentes razões Al/(Al+Mg).

Amostras	Razão Al/(Al+Mg)	Área BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
MAH-1	0,33	219	58	0,29
MAH-2	0,25	196	64	0,26
MAH-3	0,20	231	50	0,21
MAH-4	0,17	193	43	0,23
MAH-5	0,14	186	70	0,34



**Figura 2.12** Isoterma de adsorção-dessorção de hidrotalcitas Mg/Al.

CHEN et al. (1999) sintetizou hidrotalcitas com diferentes razões Mg/Al. Estas amostras foram calcinadas a 550°C por 18 horas, e realizadas análises de adsorção de nitrogênio. Determinou-se a área superficial pelo método BET conforme a Tabela 2.8. Uma leve redução de área com o aumento da relação Mg/Al de 2 para 4 foi observada nas

amostras de hidrotalcita calcinadas; para amostras com razão acima de 4, a área superficial diminui drasticamente de valores superiores a  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para valores da ordem de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Tabela 2.8** Área superficial de hidrotalcitas calcinadas com várias razões Mg/Al.

Razão Mg/Al	Área BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
2	268
3	224
4	217
6	45,7
8	51,9
10	23,2

TICHIT et al. (1997) sintetizou hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação como apresentado na Tabela 2.9. Observa-se que a hidrotalcita Mg/Al com ânion carbonato apresentou a maior área superficial. A introdução de íons nitrato e/ou substituição de magnésio por níquel resultou em áreas menores. Após a desidratação completa e decomposição dos ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}$ , pela calcinação a  $450^\circ\text{C}$ , os óxidos mistos resultantes apresentam áreas superficiais maiores que  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Tabela 2.9** Composição e área superficial de hidrotalcitas com diferentes cátions e ânions de compensação.

Composição química	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
$\text{Ni}_{12,82}\text{Al}(\text{OH})_{7,64}(\text{CO}_3^{2-})_{0,41}(\text{NO}_3^-)_{0,17} \cdot 2,46\text{H}_2\text{O}$	15
$\text{Mg}_{0,74}\text{Al}_{0,26}(\text{OH})_{27}(\text{CO}_3^{2-})_{0,44}(\text{NO}_3^-)_{0,12} \cdot 2,51\text{H}_2\text{O}$	25
$\text{Ni}_{2,4}\text{Mg}_{0,23}\text{Al}(\text{OH})_{7,26}(\text{CO}_3^{2-})_{0,42}(\text{NO}_3^-)_{0,15} \cdot 2,36\text{H}_2\text{O}$	15
$\text{Ni}_{1,52}\text{Mg}_{1,56}\text{Al}(\text{OH})_8(\text{Cl}^-) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25
$\text{Mg}_{2,70}\text{Al}(\text{OH})_{7,40}(\text{CO}_3^{2-})_{0,60} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	81

MEDINA em 1997 sintetizou materiais tipo hidrotalcita com diferentes cátions e ânions de compensação, e realizou análise de adsorção de nitrogênio em amostras calcinadas e não calcinadas. Na Tabela 2.10 observa-se que os valores da área superficial encontram-se na faixa de  $15\text{-}30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para amostras não calcinadas e de  $200\text{-}240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para amostras calcinadas. Este aumento de área ocorre com um decréscimo do raio médio dos poros de 19 para 5 nm. Destaca-se também que a área específica e a estabilidade ao tratamento térmico no intervalo de temperatura de 623K a 973K aumenta com a quantidade

de Mg na amostra. Quando calcinadas as amostras apresentaram raio médio de poros de aproximadamente 5nm.

**Tabela 2.10** Propriedades texturais de materiais tipo hidrotalcita.

Amostra	T calc (K)	Volume de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Raio médio (nm)	Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$\text{Ni}_{2,82}\text{Al}_1(\text{OH})_{7,64}(\text{CO}_3)_{0,09}(\text{NO}_3)_{0,82} 2,46 \text{H}_2\text{O}$	-	0,075	19,51	15,47
	623	0,236	4,89	192,75
	773	0,243	5,69	171,04
	973		6,32	153,55
$\text{Mg}_{0,42}\text{Ni}_{1,43}\text{Al}_1(\text{OH})_{5,7}(\text{CO}_3)_{0,19}(\text{NO}_3)_{0,62} 2,5\text{H}_2\text{O}$	-	0,109	17,19	25,48
	623	0,299	5,69	210,22
	773	0,354	6,66	212,26
	973	0,356	7,04	202,04
$\text{Mg}_{1,56}\text{Ni}_{1,52}(\text{OH})_{8,16}(\text{CO}_3)_{0,5} 2,51 \text{H}_2\text{O}$	-	0,109	16,59	31,40
	623	0,340	5,10	220,38
	773	0,365	5,25	240,32
	973	0,257	6,35	174,80

## 2.5 Basicidade e Acidez Superficial dos Materiais Tipo Hidrotalcita

A solução homogênea de óxidos resultante da calcinação de hidrotalcitas tem propriedades peculiares, e a basicidade pode ser modificada alterando a composição química, a natureza dos cátions, a razão molar x, a natureza do ânion de compensação e as condições de ativação [DUMITRIU, 1999].

NAKATSUKA (1979) determinou as propriedades ácido-básicas de óxidos duplos de Al e Mg, obtidos a partir da calcinação a 450°C, cujos resultados são mostrados na Tabela 2.11. A quantidade de sítios ácidos foi obtida através da titulação com butilamina em benzeno usando vermelho de metila como indicador e a quantidade de sítios básicos pela titulação com ácido benzóico em benzeno, usando como indicador 2,4 dinitrolamina. Observa-se que a quantidade de sítios básicos cresce com o aumento da razão molar Mg/Al, exceto para as amostras 1 e 2. A quantidade de sítios ácidos aumenta com o aumento do teor de Al nas amostras.

**Tabela 2.11** Caracterização de óxidos duplos de alumínio e magnésio.

Óxido	1	2	3	4	5
Perda na calcinação (%m)	42,5	42,1	41,2	42,9	42,3
Análise química					
MgO (%m)	47,3	56,7	62,5	72,7	79,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m)	48,0	37,7	30,2	19,7	11,4
Razão molar MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,49	3,80	5,23	9,33	17,6
Quantidade de ácido (mmol/g)	0,41	0,32	0,21	0,06	0
Quantidade de base (mmol/g)	0,63	0,54	0,73	0,85	0,94
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	216	133	137	187	209

A reação de 2-propanol é usada para testar a reatividade da superfície de hidrotalcitas calcinadas. Geralmente, 2-propanol sofre desidrogenação formando propanona sobre catalisadores básicos e desidrata a propeno sobre catalisadores ácidos. Além disso, a seletividade desta reação tem sido utilizada para medir a acidez e basicidade relativa dos óxidos mistos comparados aos materiais puros.

MCKENZIE (1992) estudou as propriedades básicas de hidrotalcitas calcinadas sintetizadas por diferentes métodos e com diferentes razões Mg/Al, através da reação de decomposição de 2-propanol. Na Tabela 2.12, são apresentadas as seletividades a propanona para diferentes amostras. As hidrotalcitas foram sintetizadas utilizando bases de potássio e sódio. As reações de 2-propanol foram realizadas a 320°C com conversões típicas de 1-3%. Observa-se que a maior seletividade para a formação de propanona, 97%, foi sobre óxido de magnésio. A seletividade a propanona sobre hidrotalcitas calcinadas foi influenciada tanto pela quantidade de Al como pelo método de preparação. Para hidrotalcitas preparadas com precursores de K, a seletividade de propanona diminuiu com o aumento da quantidade de alumínio. No entanto, esta tendência não foi observada sobre hidrotalcitas calcinadas preparadas com sódio, cuja seletividade de propanona é menor do que a daquelas preparadas com base de K.

**Tabela 2.12** Seletividade a propanona de hidrotalcitas calcinadas, preparadas a partir de diferentes métodos.

Amostra	Razão Al/(Al+Mg)	Base de síntese	Temperatura de calcinação (K)	Seletividade (%)
MgO		-	723	97
HT	0,20	K	723	90
HT	0,33	K	723	85
HT	0,5	K	723	74
HT	0,25	K	823	94
HT	0,33	K	823	84
HT	0,5	K	823	70
HT	0,25	Na	823	58
HT	0,33	Na	823	66
HT <sup>a</sup>	0,5	Na	823	51

<sup>a</sup> HT = hidrotalcita

SZYMANSKY (1993) estudou a decomposição de 2-propanol sobre sólidos contendo C, e observou fortes evidências de que a atividade da desidratação resultou da presença de grupos carboxil de várias forças, enquanto a atividade da desidrogenação foi causada pela presença simultânea de sítios básicos e ácidos de Lewis.

FISCHEL em 1994 utilizou a reação de 2-propanol para verificar as propriedades ácido-básicas de hidrotalcitas com diferentes razões molares preparadas por diferentes métodos. Na Tabela 2.13 são apresentadas as áreas superficiais e os resultados obtidos para as capacidades de adsorção de moléculas teste a partir de análises TPR de 2-propanol, de TGA de 2-aminopropano e de TPD de CO<sub>2</sub>. Todas as amostras foram calcinadas a 550°C por 4 horas. Observa-se que tanto em amostras preparadas com bases de K como amostras preparadas com bases de Na, as quantidades adsorvidas de CO<sub>2</sub> e 2-propanol aumentaram com o aumento da razão Al/(Al+Mg) das amostras.

**Tabela 2.13** Capacidades de adsorção de hidrotalcitas, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Amostras	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2-propanol (10 <sup>-5</sup> mol m <sup>-2</sup> )	2-aminopropano (10 <sup>-6</sup> mol m <sup>-2</sup> )	CO <sub>2</sub> (10 <sup>-6</sup> mol m <sup>-2</sup> )
MgO comercial	100	3,6		5,3
MgO	200	3,6	1,2	4,4
HT (x=0.25)– K	230	2,3	1,1	2,2
HT (x=0.33) K	210	4,5		2,9
HT (x=0.50) K	230	5,3	1,8	2,8
HT (x=0.25) Na	200	2,3	1,5	1,9
HT (x=0.50) Na	240	3,0		2,5
HT (x=0.50) NH <sub>4</sub>	230	5,1		2,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290	3,5	2,2	1,4

Fischel ainda comparou as seletividades a propanona, determinadas pelos métodos de TPR e por reações em estado de equilíbrio a 320°C, conforme apresentado na Tabela 2.14. Uma razão comum para as diferenças de seletividade, é que durante os experimentos no regime estacionário, os óxidos são expostos a uma pressão contínua de 2-propanol durante todo o ciclo catalítico, enquanto no TPR em regime transiente, um pulso de 2-propanol está presente. Além disso, as medidas no estado de equilíbrio são dependentes da temperatura de reação. Observam-se tendências em comum para os dois métodos. Ambos mostram que as hidrotalcitas calcinadas tem seletividade a propanona comparáveis às obtidas com MgO e muito maiores do que as obtidas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, as hidrotalcitas feitas com reagentes contendo K são mais seletivas a propanona do que aquelas com reagentes contendo Na, confirmando a influência do método de preparação.

**Tabela 2.14** Comparação das seletividades a propanona determinadas por diferentes métodos.

Amostras	Seletividade determinada por TPR (%)	Seletividade determinada em regime estacionário (%)
MgO	90	97
HT (x=0,25)– K	92	94
HT (x=0,33) K	94	84
HT (x=0,50) K	85	70
HT (x=0,25) Na	80	58
HT (x=0,50) Na	68	53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	3

A formação de propileno em hidrotalcitas calcinadas pode estar relacionada à presença de sítios ácidos associados aos cátions Al<sup>3+</sup>, que substituíram íons Mg<sup>2+</sup> na estrutura de MgO. Esta substituição produz um excesso de cargas positivas na estrutura do óxido as quais atuam como sítios ácidos. [MCKENZIE, 1992]. Isto foi comprovado pela dessorção em temperatura programada de NH<sub>3</sub>; hidrotalcitas calcinadas adsorvem amônia, ao contrário de MgO.

Segundo REICHLE (1985) no caso de MgO e óxidos mistos Mg-Al derivados de hidrotalcitas a basicidade pode ser associada a grupos hidroxil e oxigênios da estrutura. No início estes podem ser mais fortes do que os grupos hidroxil, e a força básica pode ser diferente dependendo do número de coordenação do oxigênio, isto é, se o oxigênio considerado estiver em um vértice da estrutura, em uma aresta ou numa face cristalina.

Desta forma, mudando o tamanho dos cristais, altera-se a quantidade relativa de diferentes sítios básicos afetando assim a atividade catalítica do sólido. A basicidade de hidrotalcitas pode ser modificadas por um controle rigoroso da quantidade de carbonato, da temperatura de ativação e da razão Mg/Al da camada. O primeiro podendo ser ajustado por troca iônica e o último pela etapa de preparação.

ARAMENDÍA (1996) estudou o comportamento do MgO obtido a partir da calcinação de diferentes precursores em ar (AR) e vácuo (VAC), na decomposição de 2-propanol. O primeiro precursor utilizado foi  $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$  cuja calcinação produziu MgO(I), o segundo foi  $Mg(OH)_2$  cuja calcinação gerou MgO(II). A Tabela 2.15 mostra as conversões a acetona (desidrogenação), e propeno (desidratação), obtidas em todos os catalisadores testados. As amostras MgO(II)AR e MgO(I)VAC exibiram virtualmente a mesma atividade de desidrogenação, especialmente abaixo de 400°C. Acima de 400°C, MgO(I)AR é levemente menos ativo do que os outros dois. Observa-se também o efeito da calcinação em vácuo, onde o catalisador calcinado em ar tem uma atividade de desidrogenação muito baixa em relação às amostras calcinadas em vácuo. Uma comparação dos resultados de MgO(I)AR e MgO(II)AR revela a influência do precursor sintético em procedimentos iguais de calcinação, pois, o sólido feito a partir do hidróxido de magnésio, MgO(II)AR, exibiu um maior poder de desidrogenação. Além disso, as diferentes densidades de sítios básicos para os dois catalisadores podem levar à formação de sítios básicos de forças diferentes.

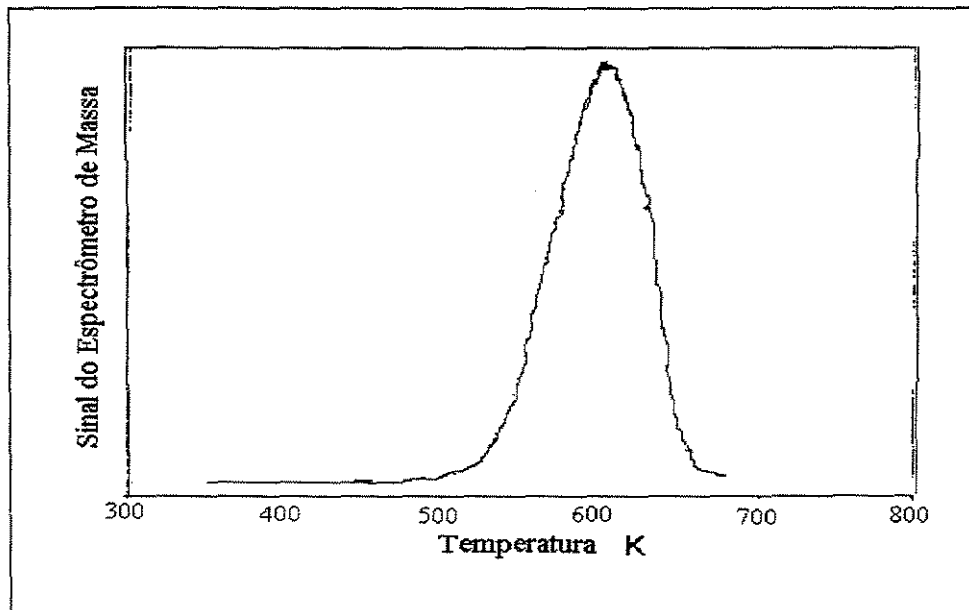
**Tabela 2.15** Conversões a acetona (Xa) e propeno (Xp) na decomposição de 2-propanol.

Amostra	Temperatura de Calcinação(°C)									
	200		300		400		450		500	
	Xa	Xp	Xa	Xp	Xa	Xp	Xa	Xp	Xa	Xp
MgO(II)AR	9,5	10,8	13,9	13,4	21,4	10,1	28,5	9,4	36,7	8,6
MgO(I)VAC	9,2	10,7	12,7	11,3	20,4	8,7	24,4	7,7	31,0	7,1
MgO(I)AR	5,3	5,9	6,4	6,2	12,3	7,2	17,5	6,6	22,1	5,9

A natureza, densidade e força de sítios básicos na superfície dependem da quantidade de Al. Em MgO puros, os sítios básicos fortes são constituídos predominantemente de ânions  $O^{2-}$ , enquanto hidrotalcitas calcinadas contêm em sua

superfície sítios de baixa ( grupos OH), média (pares Mg-O) e forte (ânions  $O^{2-}$ ) basicidade. A abundância de sítios básicos de baixa e média basicidade está relacionada à quantidade de Al. A adição de pequenas quantidades de Al a MgO diminui consideravelmente a densidade de sítios básicos na superfície devido ao seu enriquecimento com Al. [COSIMO, 1998]

A Figura 2.13 mostra um perfil representativo da evolução de  $CO_2$  para uma amostra de hidrotalcita durante a decomposição térmica. A quantidade de  $CO_2$  liberada representada pela área sob a curva de decomposição, corresponde a aproximadamente metade da quantidade de Al na amostra. A decomposição do hidroxicarbonato é completa acima de 650 K; no entanto, grupos hidroxil residuais podem ainda estar presentes.



**Figura 2.13** Perfil de liberação de  $CO_2$  para hidrotalcitas durante calcinação em fluxo de He com uma taxa de aquecimento de  $4\text{ K min}^{-1}$ .

Análises de dessorção realizadas em amostras de hidrotalcitas calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  (Fig. 2.14) apresentaram picos largos de dessorção de  $CO_2$  a temperatura menores que  $450^\circ\text{C}$ , e também observou-se a presença de dois picos, um a  $620^\circ\text{C}$  e outro a  $900^\circ\text{C}$ . A presença destes dois picos acima de  $450^\circ\text{C}$  sugere a decomposição de espécies carbonatadas mesmo depois da calcinação a  $450^\circ\text{C}$ .



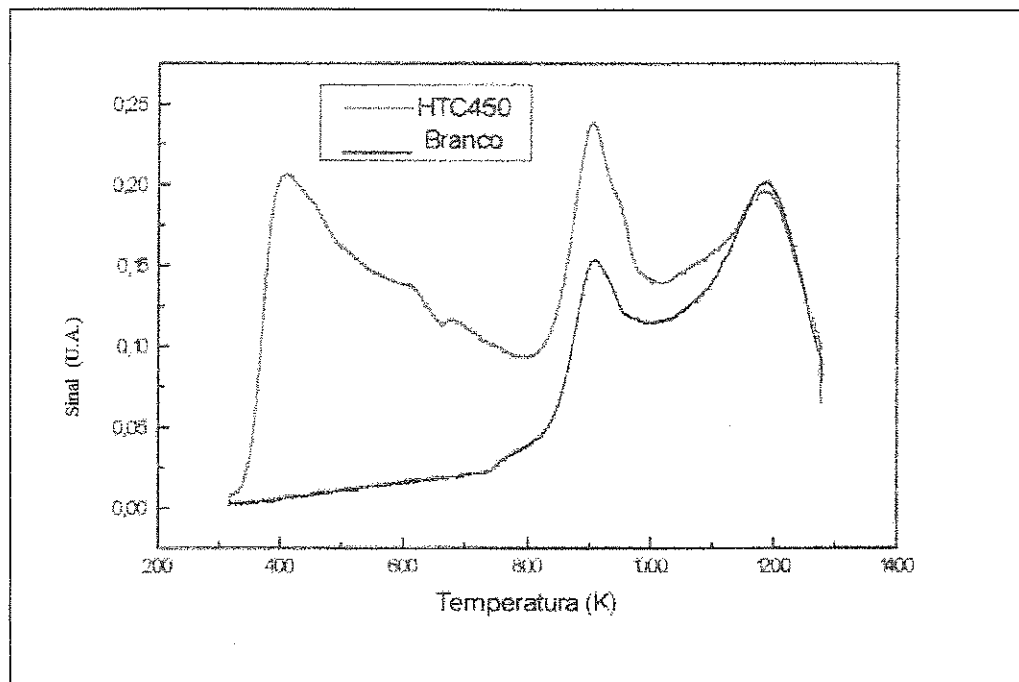


Figura 2.14 Perfil de TPD de CO<sub>2</sub> de hidrotalcita calcinada a 450°C (amostra e branco) [NODA, 1997].

## 2.6 Atividade Catalítica

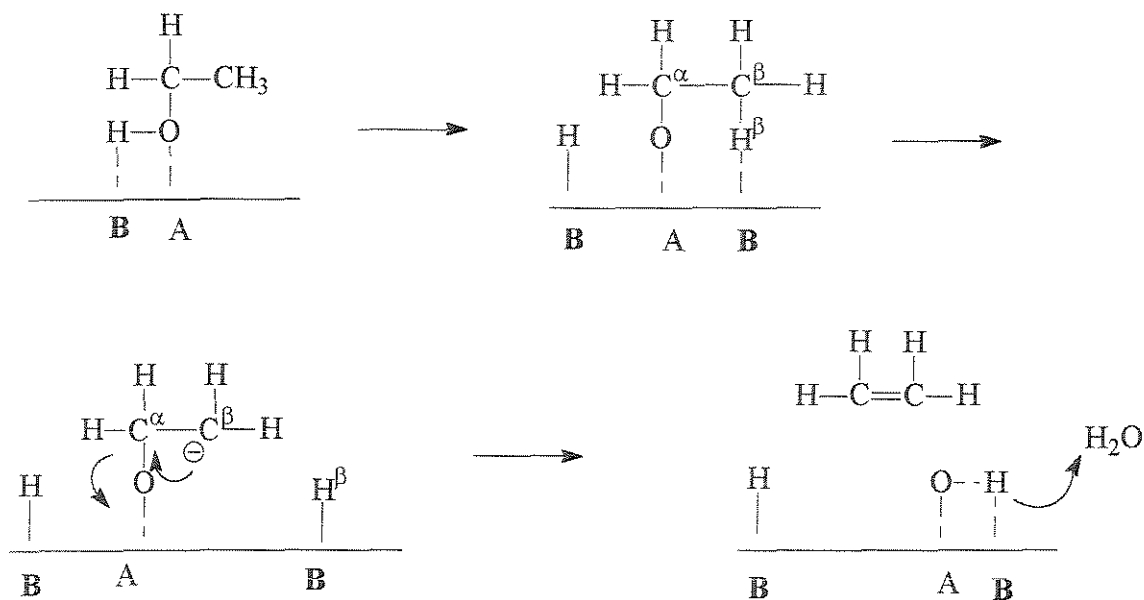
Uma das rotas clássicas para produção de aldeídos e cetonas consiste da desidrogenação do correspondente álcool. Na indústria a desidrogenação catalítica é geralmente realizada sobre Cu ou Ag a aproximadamente 300°C. Formaldeído, o membro mais simples da classe, pode ser produzido pela passagem de metanol sobre Ag aquecida, na presença de ar para oxidar parte do hidrogênio formado. Esta oxidação gera o calor necessário para a reação de desidrogenação. A desidrogenação de etanol é um dos principais caminhos de produção de acetaldeído. De grande importância é a produção de acetona pela desidrogenação de álcool isopropílico. Do mesmo modo, ciclohexanona é feita pela desidrogenação de ciclohexanol; n-butiraldeído, isobutiraldeído e metil etil cetona são outros exemplos da grande variedade de compostos que podem ser produzidos por métodos catalíticos.

Olefinas tais como etileno, propileno e isobutileno podem ser feitas geralmente pelo tratamento do correspondente álcool com um reagente desidratante. A eliminação de

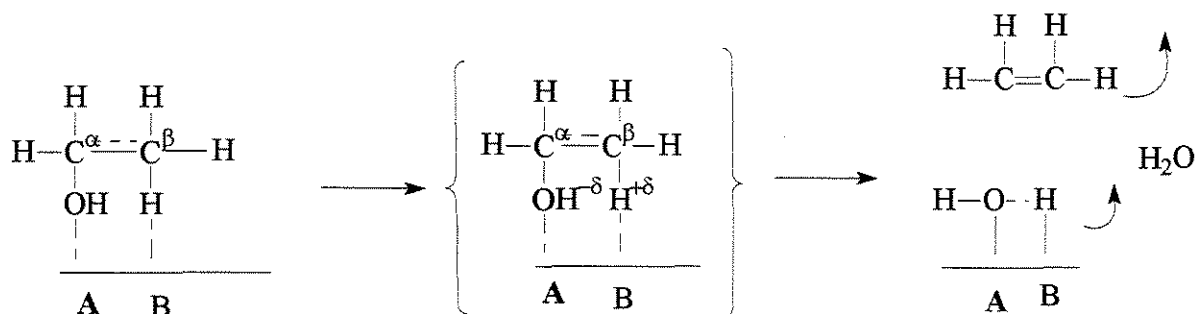
água pode também ser provocada pela passagem do álcool sobre um catalisador aquecido como alumina ou argilas.

Em catalisadores tipo hidrotalcita, devido às suas propriedades ácido-básicas, pode-se observar a ocorrência de diversas destas reações catalíticas. Neste capítulo serão enfatizadas as reações de desidrogenação, desidratação e condensação aldólica.

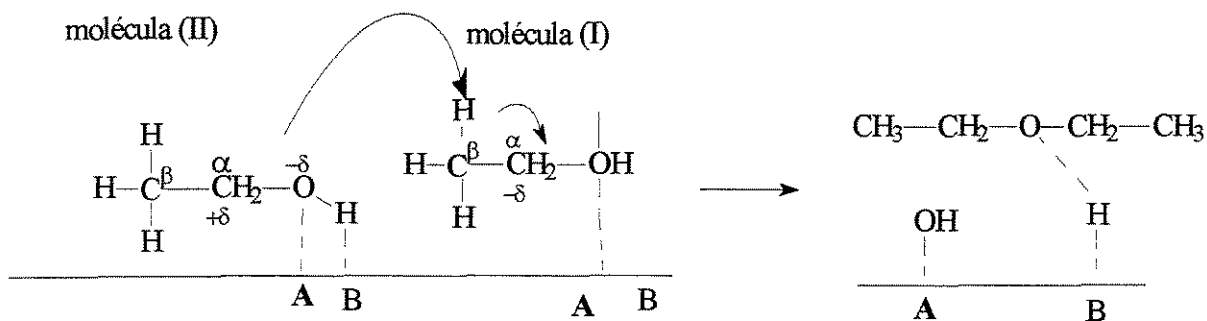
Segundo Kibby (1973), a desidratação de etanol ocorre em óxidos que exibem propriedades ácidas. A formação de olefinas é a reação predominante nestes óxidos, porém a formação de éteres também pode ocorrer. A desidratação de etanol a etileno sobre óxidos mistos de Mg-Al ocorre via dois mecanismos. O mecanismo E1 requer tanto sítios básicos fortes quanto sítios ácidos fracos de Lewis. Inicialmente, a adsorção da molécula de etanol e a quebra da ligação O-H sobre um par de sítios ácido-base forte dá origem a um grupo etóxi na superfície. Então, o mecanismo E1 leva à abstração do próton mais ácido do etóxi intermediário em sítios básicos, com a formação de um carbânio pela ruptura da ligação  $C^{\beta}-H^{\beta}$ . A olefina é formada na etapa final



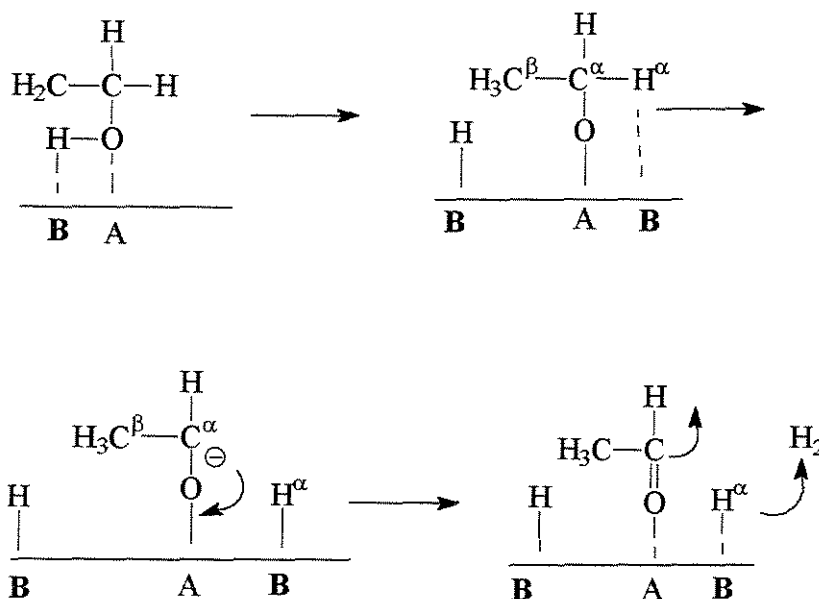
A eliminação E2 é um mecanismo de etapa única que envolve sítios ácidos e básicos de Lewis de força balanceada a fim de que a formação de intermediário iônico não ocorra. O sítio ácido responsável pelo abstração do OH deve ser mais forte do que aquele participante no mecanismo E1:



Segundo Jain (1967) a formação de éter etílico a partir de etanol é uma reação de segunda ordem que envolve moléculas de álcool adjacentes adsorvidas em dois diferentes tipos de sítios. Uma molécula de álcool (I) adsorve em um sítio ácido de Lewis através do oxigênio do grupo OH, e o átomo de C<sup>α</sup> torna-se levemente positivo. A outra molécula de etanol (II) adsorve em um par de sítios ácido-básico via uma ligação H que aumenta a nucleofilicidade do oxigênio no grupo OH. Segundo Jain a molécula (II) é um íon alcóxido incipiente que permite a substituição nucleofílica no átomo C<sup>α</sup> da molécula (I) para formar éter etílico.

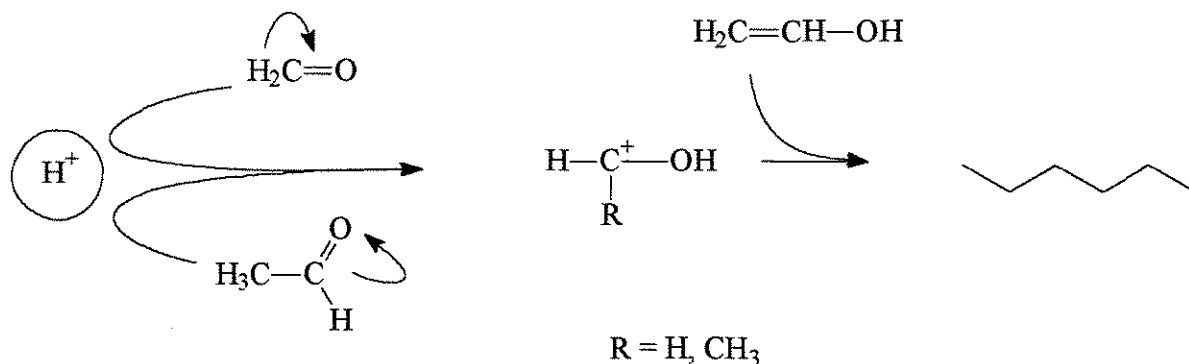


Segundo Kibby (1973) a desidrogenação de um álcool primário ao correspondente aldeído é usualmente mais rápida que a desidratação em óxidos básicos e esta reação parece necessitar de cátions altamente polarizáveis, tais como os íons de terras alcalinas. A desidrogenação envolve a adsorção inicial do etanol em um par de sítios ácido-base forte, que quebra a ligação O-H formando o etóxi intermediário na superfície. Então, o hidrogênio  $\alpha$  do grupo etóxi é abstraído por outro sítio básico forte.



A condensação aldólica pertence a uma classe de reações nas quais aldeídos ou cetonas são condensados a produtos diméricos ou maiores. Estas reações são catalisadas às vezes por complexos metálicos de transição e mais freqüentemente por uma grande variedade de bases. A função do catalisador básico é abstrair o próton adjacente da função carbonila, o qual gera o respectivo ânion enolato. Este por sua vez reage com o grupo carbonila de outra molécula, e, na recaptura do próton da base forma o  $\beta$ -hidroxi cetona ou aldeído.

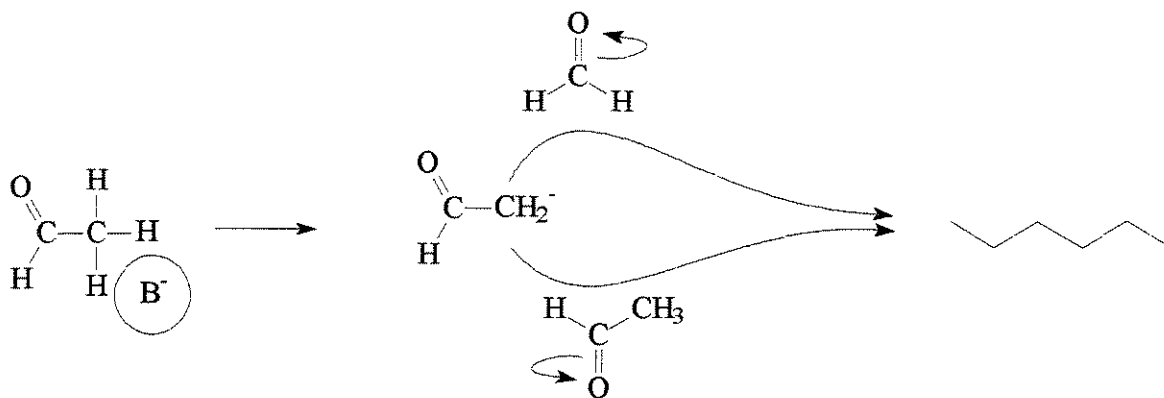
DUMITRIU (1999) propôs um mecanismo de co-operação ácido-base para a condensação aldólica entre acetaldeído e formaldeído a  $300^\circ$  sobre hidrotalcitas calcinadas a  $450^\circ\text{C}$ . Sabendo-se que devido a cargas negativas bastante similares entre os oxigênios dos dois aldeídos, ocorre uma forte competição entre estes aldeídos por sítios catiônicos como segue.



Desta maneira, a condensação ocorre pela atração do grupo carbonila em sítios ácidos. Neste caso, a ativação do acetaldeído é favorecida devido à sua densidade eletrônica de oxigênios ser levemente maior do que formaldeído e porque o acetaldeído também é o substrato da reação, sendo assim a competição entre a auto condensação e cruzada é ajustada para auto condensação.

Em sítios ácidos fracos o acetaldeído é preferencialmente quimissorvido e desta maneira a formação de crotonaldeído é favorecida.

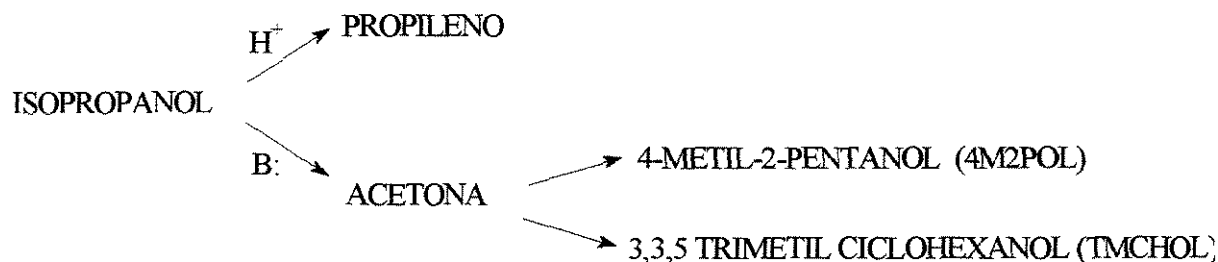
Em sítios básicos a condensação aldólica ocorre pela abstração de um átomo de H na posição  $\alpha$  em relação à função carbonila do acetaldeído formando um carbânio, que a seguir reage com um grupo carbonil. Em superfícies com alta concentração de sítios básicos a maior parte do acetaldeído estará envolvida num processo de ativação como descrito acima. Conclui-se assim que a basicidade do catalisador é um fator chave para a ocorrência da reação.



A condensação aldólica é utilizada para obter um número grande de produtos químicos tais como óxido de mesitila, álcool diacetona, isoporona e 2-etil hexanal, que são freqüentemente hidrogenados produzindo solventes de grande valor. Em escala industrial as condensações aldólicas são mais freqüentemente conduzidas na fase gasosa sobre catalisadores heterogêneos.

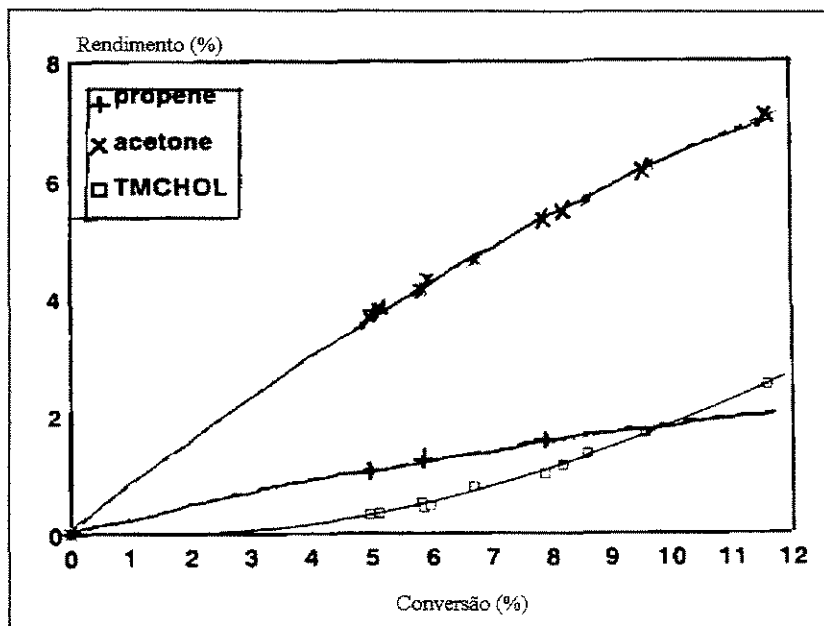
ZHANG (1988) estudou a adição aldólica de acetona catalisada por BaO, SrO, CaO, MgO, e observou que todos os sólidos possuíam propriedades básicas em sua superfície e que quanto maior a força dos sítios básicos maior foi a atividade catalítica para a adição aldólica de acetona para formar álcool diacetona. Com óxido de magnésio, a seletividade com relação ao álcool diacetona diminui quando a temperatura de pré-tratamento excede 600°C, e um aumento da quantidade de óxido de mesitila é observado. A adição de água ao catalisador de óxido de magnésio não só aumenta a atividade mas também a seletividade a álcool diacetona. A desidratação de álcool diacetona a óxido de mesitila é contida pela adição de água. Isto indica que, para catalisadores que foram altamente desidroxilados, a maioria dos sítios ativos de grupos hidroxila foram gerados pela água produzida na desidratação de álcool diacetona a óxido de mesitila.

CORMA (1994 a) estudou a conversão de isopropanol sobre hidrotalcita calcinada a 400°C, em um reator tubular a 350°C, obtendo os seguintes produtos:



A Figura 2.15 mostra o rendimento dos produtos obtidos em função da conversão total. Nota-se que os produtos das reações de desidrogenação e desidratação, comportam-se como produtos primários e o 3,3,5-trimetilciclohexanol (TMCHOL) como um produto secundário. O 4-metil-2-pentanol (4M2POL) é obtido em concentrações muito baixas o que torna difícil afirmações sobre seu comportamento. Foi verificado que o propileno leva à formação de coque na superfície do catalisador por reações de polimerização nos sítios

ácidos presentes no sólido. Estes sítios ácidos estão relacionados aos íons  $Al^{3+}$  presentes na hidrotalcita calcinada. O esquema da reação anterior indica que hidrotalcitas calcinadas possuem os sítios ácidos e básicos e que os sítios básicos são capazes de catalisar reações consecutivas da acetona, tais como condensação aldólica.



**Figura 2.15** Seletividade na conversão de isopropanol sobre hidrotalcita calcinada versus conversão total.

Na condensação aldólica de acetona sobre MgO calcinada a 600°C por duas horas, obteve-se como produtos álcool diacetona e pequenas quantidades de óxido de mesitila. Observou-se também que a atividade de MgO foi maior com pré tratamento da amostra a 300°C; acima desta temperatura há uma queda na atividade e aproximadamente a 600°C ocorre uma estabilização nesta atividade. [ZHANG, 1988]

GUIDA (1997) utilizou hidrotalcitas Mg-Al- $CO_3$  calcinadas a 450°C na reação de condensação de benzaldeído com acetona e de condensação intramolecular de acetonilacetona a 110°C. Nesta reação obteve-se como principais produtos 4-hidroxi-4-fenil butan-2-ona ( $\beta$  aldol), com pequenas quantidades de benzalcetona formada pela desidratação. Conclui-se que nos óxidos mistos obtidos a partir da calcinação da hidrotalcita, o aumento da atividade ocorreu devido à reidroxilação e formação dos grupos hidroxil ativos.

COSIMO (1998) utilizou hidrotalcitas Mg-Al calcinadas, a 400°C por 1 hora com diferentes proporções de Al para as reações de etanol na fase vapor, observando três grupos de reações: desidrogenação, condensação e desidratação. Em amostras com razão molar, Al/(Al+Mg), igual a 0,50 observou-se a formação de acetaldeído como produto primário, seguido de condensação aldólica com formação de n-butanol. A reação de desidratação levou à formação de éter etílico e etileno. Foi observado que a formação de acetaldeído é favorecida quando há pequenas quantidades de Al na estrutura enquanto a taxa de formação de etileno e éter etílico é maior para amostras com alta quantidade de Al ( $0,2 < x < 0,5$ ). Em amostras com 11% a 18% de cátions Mg substituídos por Al, foi possível detectar a formação de um intermediário parcialmente hidrogenado (n-butiraldeído)

O estudo da formação de Citronil a partir de cianoacetato de etila e benzilacetona utilizando catalisadores básicos tipo hidrotalcita, foi realizado com Ca, Mg e Zn como íons bivalentes e Al como íon trivalente. Foi observado que a etapa de condensação do citronil é eficientemente realizada por hidrotalcitas sendo a hidrotalcita cálcio-alumínio mais ativa, por unidade de área, do que a hidrotalcita magnésio-alumínio que por sua vez é mais ativa do que a hidrotalcita zinco-alumínio. [CORMA, 1994b]

Também foram realizados estudos de conversão de acetona sobre materiais tipo hidrotalcitas contendo cátions Ni, Co e Fe. Estes materiais se mostraram eficientes para esta reação; NiMgAl produziu seletivamente metil isobutil cetona, CoMgAl produziu metil isobutil carbinol e FeMgAl produziu óxido de mesitila. A formação de diferentes produtos está relacionada à natureza bifuncional envolvendo tanto a natureza ácido-básico quanto a natureza dos catalisadores. [UNNIKRISHNAM, 1999]

SUSUKI, em 1988, estudou as reações de condensação aldólica entre formaldeído e cetona em hidrotalcitas calcinadas com diferentes cátions e ânions, observando que a conversão de acetona variou de 2,7 – 21% e a seletividade de metil vinil cetona variou de 69 – 100%. Variando-se a temperatura de reação observou-se um aumento na conversão de acetona e nenhuma mudança na seletividade de metil vinil cetona.

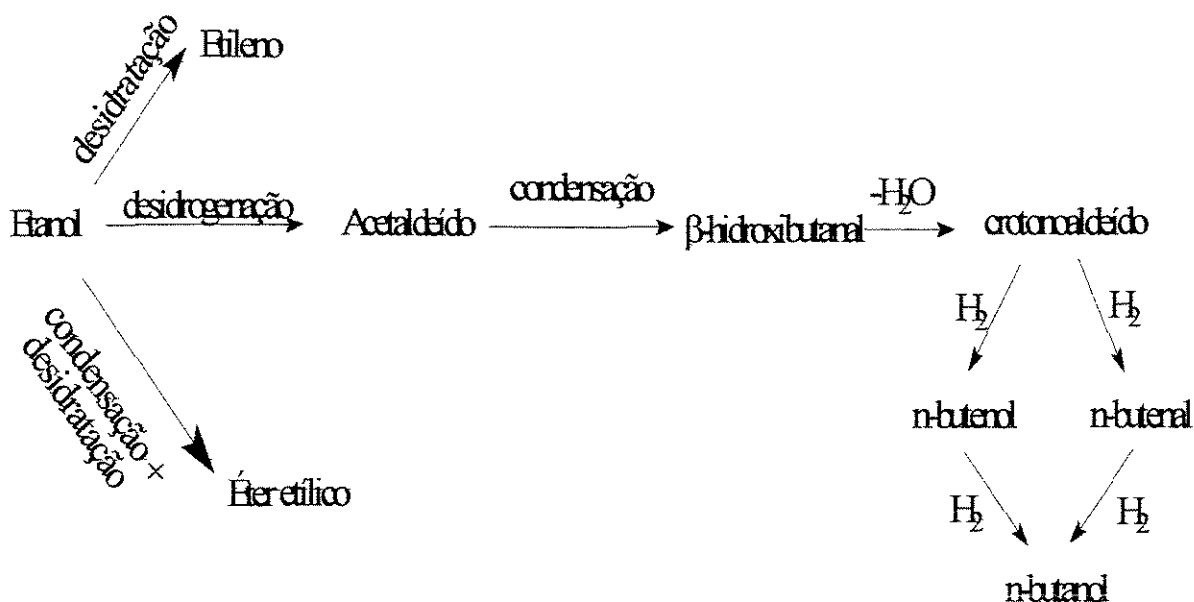
Materiais tipo hidrotalcita contendo metais com propriedades ácido-base se mostraram catalisadores importantes na conversão seletiva de acetona a diferentes produtos



como metil isobutil cetona, metil isobutil carbinol e óxido de mesitila dependendo da natureza do metal presente. [UNNIKRISHNAN, 1999]

RAO em 1998 estudou a reação de condensação aldólica de benzaldeído e acetona sobre hidrotalcitas calcinadas a 450°C. Foram obtidos rendimentos maiores que 85% para os produtos de condensação sugerindo que a aldolização na fase heterogênea é especificamente catalisada por íons hidroxila.

Observou-se em todos os trabalhos realizados, utilizando hidrotalcitas, que as propriedades ácido-básicas dos sólidos são um fator importante na ocorrência das reações em fase heterogênea. Baseando-se nestes trabalhos pode-se esperar que, no caso das reações de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas, nos possíveis produtos estejam incluídos etileno, éter etílico, acetaldeído e n-butanol. A formação destes produtos dar-se-ia por reações de desidratação, desidrogenação e condensação aldólica, como segue:





## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais do tipo hidrotalcita e hidróxido de magnésio foram utilizados e testados cataliticamente no tratamento de etanol em fase vapor a 350°C. Serão descritos neste capítulo as técnicas experimentais, materiais e equipamentos utilizados no presente trabalho. Serão apresentados os procedimentos de síntese, calcinação e caracterização físico-química dos catalisadores utilizados, assim como as condições operacionais para os testes catalíticos.

A partir deste capítulo, materiais tipo hidrotalcita Mg-Al-CO<sub>3</sub> serão referenciados apenas como hidrotalcita.

#### 3.1 Preparação dos Catalisadores

##### 3.1.1 Síntese

Foram realizadas três sínteses: duas de materiais tipo hidrotalcita modificando as quantidades relativas de Al e de Mg, e outra de hidróxido de magnésio para ser utilizado como sólido de referência. Amostras de hidrotalcita com razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,33 serão chamadas de H33; já amostras com razão molar igual a 0,25 serão chamadas de H25.

As sínteses dos materiais foram realizadas a partir de duas soluções A e B, baseando-se na sistemática descrita por REICHLE (1986). Esta sistemática está esquematizada na Figura 3.1.

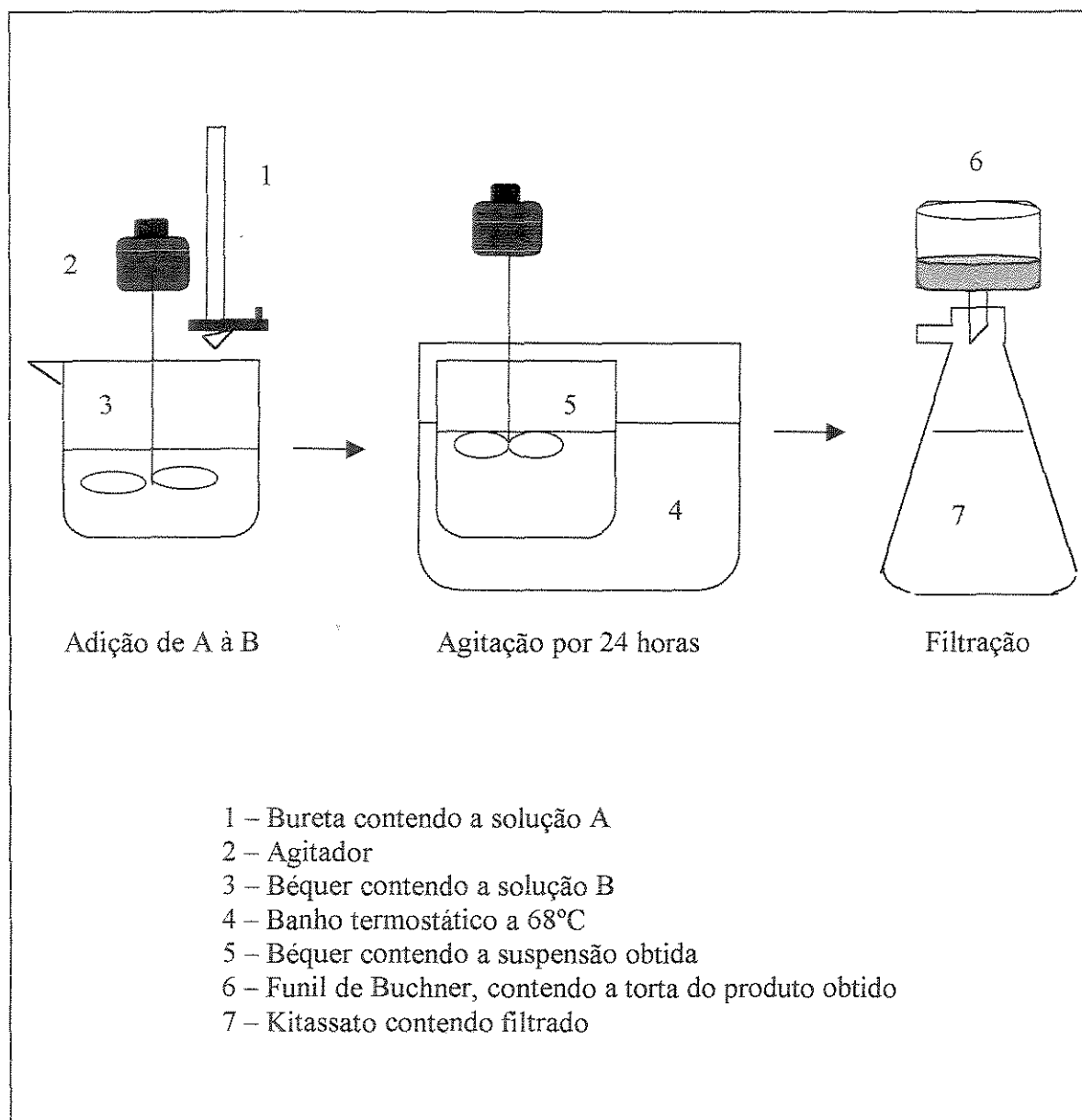


Figura 3.1 Esquema de preparação dos catalisadores.

Na síntese da hidrotalcita H33 a solução A consiste de 204,5 g de nitrato de magnésio hexahidratado (Merck, com grau de pureza de 99%), e 150,3 g de nitrato de alumínio nonahidratado (Merck, com grau de pureza de 98,5%) e 560 ml de água deionizada; e a solução B, de 80g de hidróxido de sódio (Merck, com grau de pureza 99%), 112g de carbonato de sódio anidro (Merck, com grau de pureza de 99,9%) e 910 ml de água deionizada. A dissolução do NaOH sendo exotérmica, foi efetuada em banho de gelo.

A solução A dos sais de magnésio e alumínio foi colocada em uma bureta e adicionada à solução básica B, previamente preparada em um béquer de polipropileno. A adição foi realizada, sob vigorosa agitação mecânica, a uma vazão de aproximadamente 3 ml por minuto ao longo de três horas. Ao final da adição, a mistura foi agitada por uma hora, mantida em repouso por mais uma hora e então transferida para um banho termostático a 68°C e agitada por 24 horas. A suspensão obtida foi então resfriada, filtrada a vácuo utilizando papel quantitativo (Whatman nº 41) e a torta lavada com alíquotas de 500 ml de água deionizada até atingir um pH final de 8.

A torta assim obtida foi secada em estufa a 110°C por 18 horas, e o sólido, moído e classificado granulometricamente utilizando classificador PRODUTEST da Artlab. Nos testes catalíticos foram utilizadas frações de partículas retidas entre as peneiras de 200 e 50 Mesh, correspondentes a diâmetros nominais de 0,074 e 0,249 mm respectivamente.

Na síntese da hidrotalcita H25, a composição da solução A foi alterada para 230,1 de nitrato de magnésio hexaidratado, 112,5g de nitrato de alumínio nonahidratado e 560ml de água deionizada, mantendo-se inalterada a composição da solução B.

Na preparação de hidróxido de magnésio a solução A continha apenas 307,6g de nitrato de magnésio hexaidratado e 560 ml de água deionizada; e a solução B, 112,5g de hidróxido de sódio e 910 ml de água deionizada.

O cálculo da razão molar Al/(Al+Mg) para as duas sínteses é apresentada no apêndice I e é baseado nas quantidades de Al e Mg utilizadas na preparação.

### 3.1.2 Calcinação

Uma cápsula de porcelana limpa e seca foi pesada com uma certa quantidade de material sintetizado e levada a um forno mufla onde foi efetuada a calcinação de acordo com a seguinte programação:

- aquecimento da temperatura ambiente até 150°C, a uma taxa de 5°C/min, e manutenção da temperatura a 150°C por 60 minutos;
- aquecimento de 150°C até 300°C, a uma taxa de 10°C/min, e manutenção da temperatura a 300°C por 60 minutos;
- aquecimento de 300°C até a temperatura de calcinação desejada à taxa de 10°C/min, e manutenção da temperatura desejada por 120 minutos.

Foram utilizadas quatro temperaturas de calcinação para cada amostra sintetizada: 500°C, 650°C, 800°C e 1000°C. Após o correspondente tratamento térmico estas amostras foram pesadas e armazenadas para testes posteriores. A nomenclatura utilizada para identificar as amostras é mostrada na Tabela 3.1.

**TABELA 3.1** Nomenclatura das amostras de acordo com a temperatura de calcinação.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)			
	500	650	800	1000
H25	H25500	H25650	H25800	H251000
H33	H33500	H33650	H33800	H331000

## 3.2 Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de difração de raios -X, análise termogravimétrica e adsorção de N<sub>2</sub>.

### 3.2.1 Difração de raios - X

As caracterizações das hidrotalcitas e Mg(OH)<sub>2</sub>, em suas formas originais e calcinadas, por difração de raios-X tipo pó foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050 no Laboratório de Calibração e

Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Realizou-se uma varredura contínua do espectro a uma velocidade de 0,020°/s utilizando-se radiação  $K\alpha$ -Cu de comprimento de onda 1,5406 Å. Os dados obtidos foram analisados e tratados no programa PC-APD versão 4.0.

### 3.2.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas usando-se um Analisador Termogravimétrico marca Perkin-Elmer, modelo TGA7, localizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processo Catalíticos operando em uma faixa de temperatura de 60°C a 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>. O objetivo desta análise foi verificar o comportamento térmico das hidrotalcitas, ou seja, a sua perda de massa com o aumento da temperatura. Para isso, o equipamento foi inicialmente calibrado usando um sólido de referência, o oxalato de cálcio, que possui um espectro bem definido. As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico.

### 3.2.3 Adsorção de N<sub>2</sub>

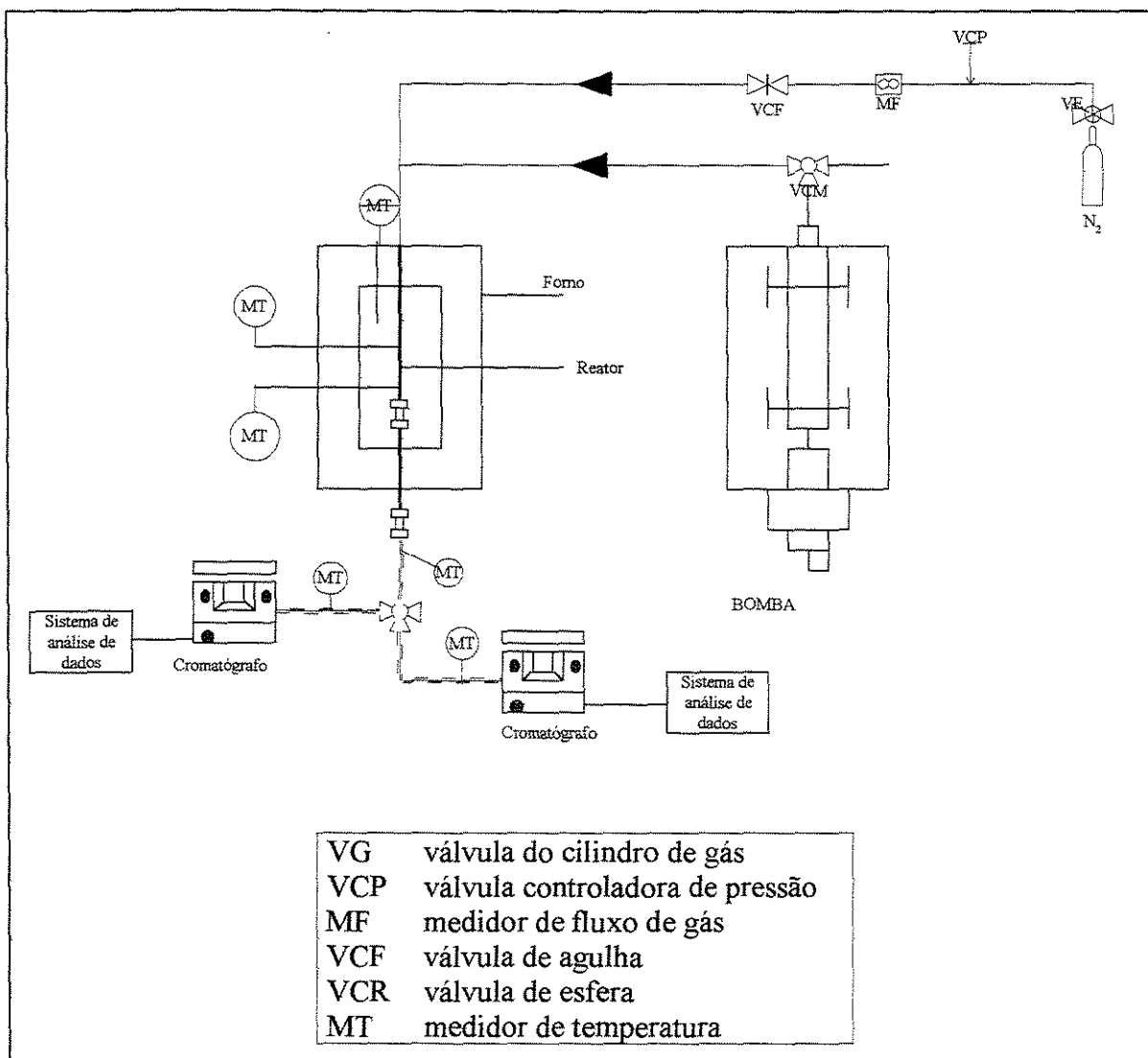
Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, dos materiais utilizados nos testes catalíticos foram obtidas em um equipamento de adsorção volumétrica marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. As amostras de aproximadamente 0,120g das hidrotalcitas e 0,240 g de hidróxido de magnésio foram pré tratadas no equipamento de adsorção a 150°C sob vácuo de  $2 \times 10^{-1}$  mbar por duas horas.

A partir dos dados de adsorção foram determinadas a área superficial pelo método BET, a distribuição cumulativa do tamanho de poros pelo método BJH e o volume de microporos pelos gráficos t.

### 3.3 Testes Catalíticos

#### 3.3.1 Instalação experimental

O fluxograma da instalação é apresentado na figura 3.2, e consiste basicamente de um sistema de alimentação de gases e reagentes líquidos, controladores de temperatura, reator, forno de aquecimento do reator, sistema de aquecimento das linhas de saída do reator e sistema de análise da massa reagente.



**Figura 3.2** Esquema da instalação experimental

Todas as tubulações e válvulas usadas na interligação dos equipamentos principais são de aço inoxidável AISI 304. As linhas de saída do reator são aquecidas por resistências



elétricas comerciais de Ni-Cr ( Pan Eletric ), cobertas por uma camada de silicone e outra de lã de vidro, isoladas termicamente com fita de fibra de amianto e papel alumínio, e ligadas a um variador de tensão que permite variar a potência fornecida às resistências.

Para medir as temperaturas são utilizados termopares do tipo Fe-Constantan instalados nas paredes do reator, no bloco de aquecimento e nas linhas aquecidas e ligados a uma chave seletora.

Etanol é injetado por meio de uma bomba de infusão provida de cilindro de aço inoxidável com êmbolo de Teflon. A bomba foi previamente calibrada.

O nitrogênio é alimentado ao sistema por meio de um cilindro com válvula redutora de pressão e a sua vazão é controlada indiretamente pela deflexão de um manômetro capilar. As vazões de nitrogênio foram medidas antes de cada teste na saída do sistema através de um bolhômetro.

O reator consiste de um tubo de aço inoxidável com diâmetro nominal de ¼", comprimento de 420 mm e diâmetro interno é de 4,5 mm. O reator opera na posição vertical, com fluxo descendente. As medidas de temperatura ao longo do reator são realizadas na parede externa do reator.

O reator é mantido em um forno constituído de um bloco de alumínio aquecido por resistências elétricas. A temperatura é controlada por um controlador PID, que comanda as resistências elétricas do forno.

A massa reagente que deixa o reator é enviada para análise em linha aquecida a 150°C, a dois cromatógrafos a gás (CG-CT). Os resultados das análises são coletados e tratados através do software fornecido pela BORWIN. Um cromatógrafo utilizou coluna PORAPAK N de 2 m de comprimento e 1/8" de diâmetro, que se mostrou eficiente na separação de compostos leves como etileno, acetaldeído e éter etílico. O segundo cromatógrafo utilizou uma coluna CARBOWAX 20 M em Chromossorb T, de 2m de comprimento e 1/8" de diâmetro, muito eficiente na separação de compostos mais pesados como n-butanol.

### 3.4 Condições Operacionais

#### 3.4.1 Sistema de reação

O leito catalítico foi montado com 1,0 g de partículas do sólido a ser testado com diâmetro na faixa de 0,074-0,249 mm. O leito de catalisador foi suportado em uma camada de lã de quartzo. Acima do leito, separado por outra camada de lã de quartzo o tubo foi preenchido com 12g de carvão de silício. O carvão evita a formação de caminhos preferenciais e facilita a vaporização do etanol e o pré aquecimento da mistura reagente.

Os testes dos materiais na catálise das reações de etanol foram efetuados a 350°C. Inicialmente realizou-se um pré-aquecimento do catalisador a 450°C por uma hora em corrente de nitrogênio para só então reduzi-lo à temperatura de reação. Atingida a temperatura de operação, iniciou-se a alimentação de etanol e, 30 minutos após, as análises cromatográficas foram iniciadas. As análises foram efetuadas por um período de 2 horas.

Etanol (Merck, com grau de pureza 99,8%) foi injetado à vazão de 1,9g/h por meio de uma bomba de infusão e diluído por uma corrente de N<sub>2</sub>. (White Martins, grau de pureza 99,999%) para obter razão molar N<sub>2</sub>/Etanol igual a 2:1 na entrada do reator.

O teste em branco foi realizado preenchendo toda a extensão do tubo do reator apenas com carvão de silício, reproduzindo assim o leito catalítico. As mesmas condições do sistema reacional em estudo foram aplicadas neste teste.

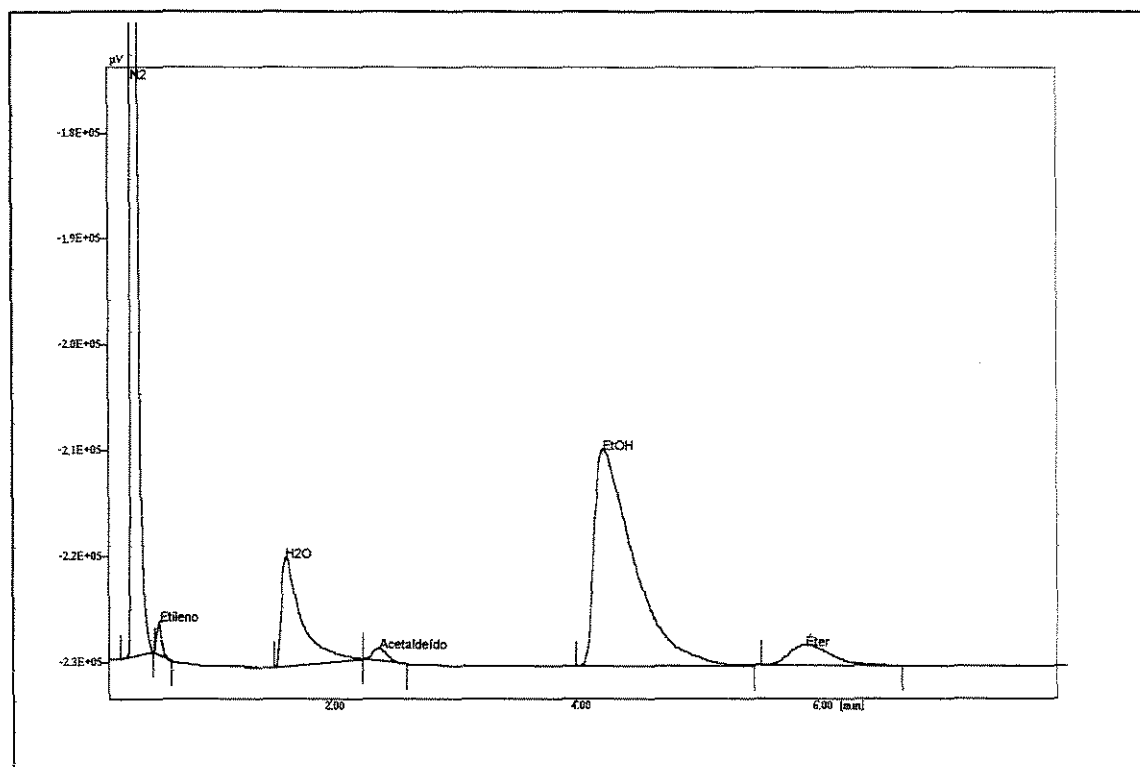
#### 3.4.2 Análise por cromatografia gasosa

Abaixo são apresentadas as condições operacionais dos cromatógrafos utilizados na análise em linha dos produtos de reação na fase gasosa.

Coluna	PORAPAK N	CARBOWAX 20M T
Gás de arraste	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Temperatura da Coluna	140°C	120°C
Temperatura do Vaporizador	180°C	170°C
Temperatura do Detector	210°C	200°C

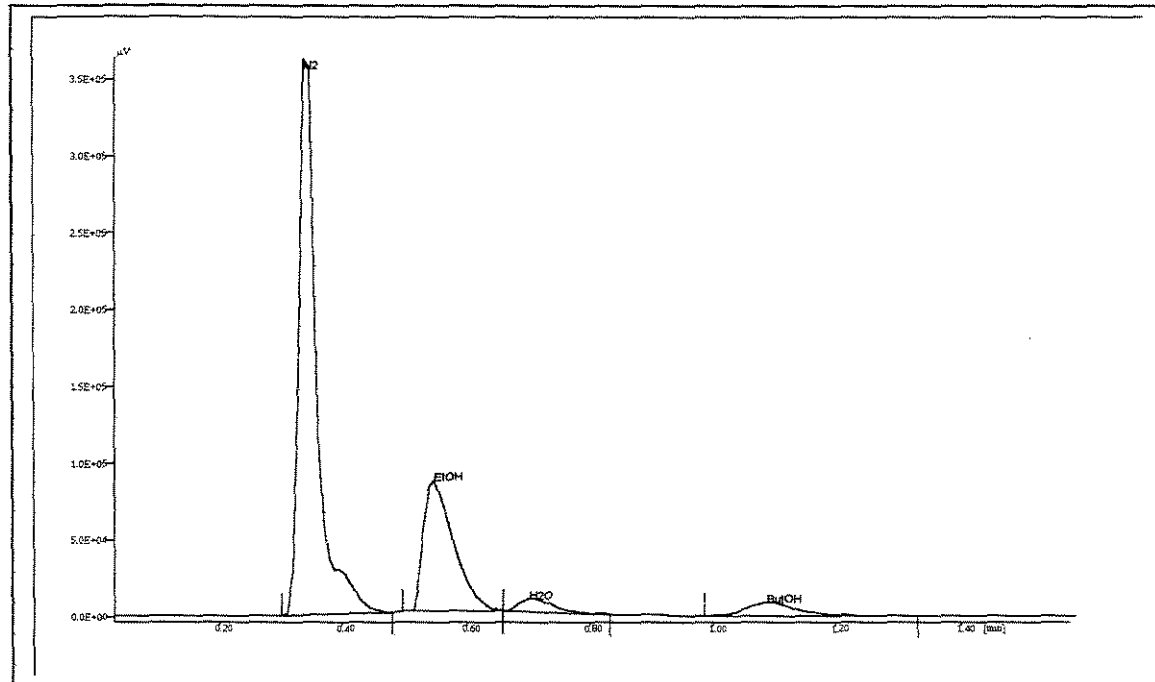
Nestas condições a separação dos componentes é nítida, e os picos dos componentes são bem definidos como mostram as figuras seguintes.

Com base em testes preliminares de reação, a coluna PORAPAK N foi utilizada para separar e quantificar etileno, água, acetaldeído, etanol e éter etílico, como mostrado na Figura 3.3. Foi verificado que hidrogênio produzido na reação é eluído junto com o nitrogênio, isto foi verificado realizando um teste onde o nitrogênio era utilizado como gás de arraste. Butanol tem tempo de retenção de 35 minutos, mas o pico é extremamente disperso.



**Figura 3.3** Cromatograma típico de coluna PORAPAK N

A Figura 3.4 mostra que a coluna CARBOWAX 20 M em Chromossorb T, não permite a separação de nitrogênio e hidrogênio de etileno, acetaldeído e éter etílico, mas separa n-butanol de forma bem menos dispersa. Adicionalmente foi verificado que é possível verificar a presença de crotonaldeído, cujo tempo de retenção nesta coluna está situado, entre água e n-butanol, embora não mostrado na figura.



**Figura 3.4** Cromatograma típico de coluna CARBOWAX 20 M em Chromossorb T

O tratamento dos dados fornecidos pelos cromatógrafos foi feito com o auxílio de computador, através de um programa, fornecido pela BORWIN. A quantificação dos diversos componentes identificados foi feita com base em fatores de resposta previamente obtidos. Estes fatores resposta foram determinados através de injeções cromatográficas de misturas, de composições definidas conforme mostrado no Apêndice II. Etanol foi utilizado como referência, com fator de resposta igual a um.

Amostras dos produtos da reação foram condensadas e coletadas na saída do reator, em um recipiente imerso em banho de gelo e enviadas ao Instituto de Química da UNICAMP para serem analisadas por cromatografia gasosa a gás acoplada à espectrometria de massa sendo realizada nas seguintes condições:

CG	HP8990 série II
CG/MS	HP5972-A
Coluna	capilar HP-ultra, 25 m x 0.25 mm x 0.25 um (filme)
Gás de arraste	Hélio a 1mL/min

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão discutidos a síntese e o tratamento térmico das hidrotalcitas com relações (Al/Al+Mg) iguais a 0,25 e 0,33 e do hidróxido de magnésio que foi utilizado com fins comparativos.

Depois serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização físico-química dos materiais obtidos, através de análise termogravimétrica, difração de raios-X e adsorção de nitrogênio. Finalmente serão discutidos os resultados dos testes reacionais.

#### 4.1 Síntese e Tratamento Térmico

Na síntese, desde o início da adição da solução de sais de alumínio e magnésio ao meio básico, verificou-se a formação local e instantânea de um precipitado branco. Com o aumento da quantidade de precipitado formado durante o processo obteve-se uma suspensão densa, que se assemelhava a um gel. Apesar desta aparência a filtração da suspensão e a lavagem da torta foram relativamente rápidas, demandando aproximadamente 2 horas.

Após a secagem a 110°C, as quantidades de sólido obtidas foram determinadas por meio de pesagem resultando, em cada síntese, em cerca de 86 a 90 gramas de um sólido branco com aparência de flocos. Estas quantidades correspondem a rendimentos de 4,2 a 4,5% em massa, se incluir a massa de água utilizada na síntese, ou de 14,7 a 16,5% se esta água não for incluída.

Ao serem submetidos a tratamentos térmicos de calcinação, os sólidos sofreram perdas de massa total de 43% a 46,5%. Estas perdas são comparáveis com aquelas relativas aos tratamentos térmicos reportados na literatura e citados no item 2.4.2.

Foram observadas perdas de massa maiores para as amostras da série H25, variando de 45% a 46,5%, sendo a maior para a amostra tratada a 1000°C. Nas amostras da série H33 esta perda foi um pouco menor, variando de 43% a 44%, sendo a maior perda para a amostra calcinada a 1000°C.

Após o tratamento térmico das amostras das séries H25 e H33 não foi observada qualquer alteração na coloração dos sólidos.

A Tabela 4.1 apresenta algumas características das hidrotalcitas sintetizadas. No cálculo das fórmulas idealizadas, considerou-se que a totalidade dos cátions Al e Mg presentes na solução de síntese tenham sido incorporados aos sólidos obtidos. Admitiu-se também que, devido à alta seletividade por ânions carbonato, íons nitrato e hidróxido não tenham sido incorporados nas hidrotalcitas para compensar a carga positiva das lamelas.

Na amostra H25, a relação de cátions Al/Mg utilizada na solução de síntese foi de 0,33, o que resulta para fração molar  $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  da hidrotalcita em um valor de 0,25. Para a amostra H33, estes valores são de 0,50 e 0,33 respectivamente. Os valores do parâmetro x representam as frações dos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  da brucita substituídos por  $\text{Al}^{3+}$  na formação da hidrotalcita correspondente.

**Tabela 4.1** Hidrotalcitas sintetizadas.

Amostras	Razão Molar Al/Mg	Fração Molar $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$	Fórmula Idealizadas
H25	0,33	0,25	$\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125} \cdot y_1\text{H}_2\text{O}$
H33	0,50	0,33	$\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165} \cdot y_2\text{H}_2\text{O}$

Na síntese de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , do mesmo modo, verificou-se a formação local de um precipitado branco. Durante o processo obteve-se uma suspensão densa, assemelhando-se a um gel. Apesar disto a filtração da suspensão e a lavagem da torta foram relativamente rápidas. Assim como nas sínteses de H25 e H33, após a secagem a 110°C, a quantidade de sólido obtida foi determinada por meio de pesagem, resultando em cerca de 90g de um sólido branco com aparência de flocos.

Ao ser submetido a tratamentos térmicos o sólido sofreu perdas de massa total entre 31,5% e 36%, sendo a maior perda observada na amostra calcinada a 1000°C.

Não foram observadas alterações na cor do sólido quando calcinado a 500°C, 650°C e 800°C, no entanto, quando tratado a 1000°C, houve alteração de cor passando de branco para levemente caramelado.

## 4.2 Caracterização Físico-Química

A seguir são apresentados os resultados das análises efetuadas com amostras dos materiais sintetizados no presente trabalho, com o objetivo de caracterizá-los físico-quimicamente.

### 4.2.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tanto na forma original como calcinada são apresentados na Figura 4.1; estas análises foram realizadas logo após a calcinação.

De acordo com a Figura 4.1, efetivamente obteve-se  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Esta amostra foi calcinada a 500°C, 650°C, 800°C e 1000°C e estas calcinações levaram à eliminação de água estrutural e consequente formação de  $\text{MgO}$  confirmada por comparação das linhas de difração com as fichas do Banco de Dados de Difração de Pó do Joint Commite of Powder Diffraction Standard (JCPDS), não tendo sido notada a presença de carbonatos.

Na Tabela 4.2 são apresentados os espaçamentos  $d$  entre planos atômicos obtidos nos difratogramas das amostras H25 e H33 e os valores tabelados (JCPDS) para a hidrotalcita natural.

Na tabela, observam-se pequenas diferenças nas distâncias interplanares e nos ângulos  $2\theta$  obtidos, provavelmente devido a diferenças de composição química das amostras sintetizadas e da natural. As amostras sintetizadas apresentam distanciamentos interplanares levemente menores do que a amostra natural, sendo que a amostra da série H25 possui os valores mais próximos da hidrotalcita mineral. Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.2, observa-se que as amostras H25 e H33 efetivamente

apresentam os padrões de difração correspondentes à hidrotalcita na forma carbonato, com pequenas distorções em seus ângulos.

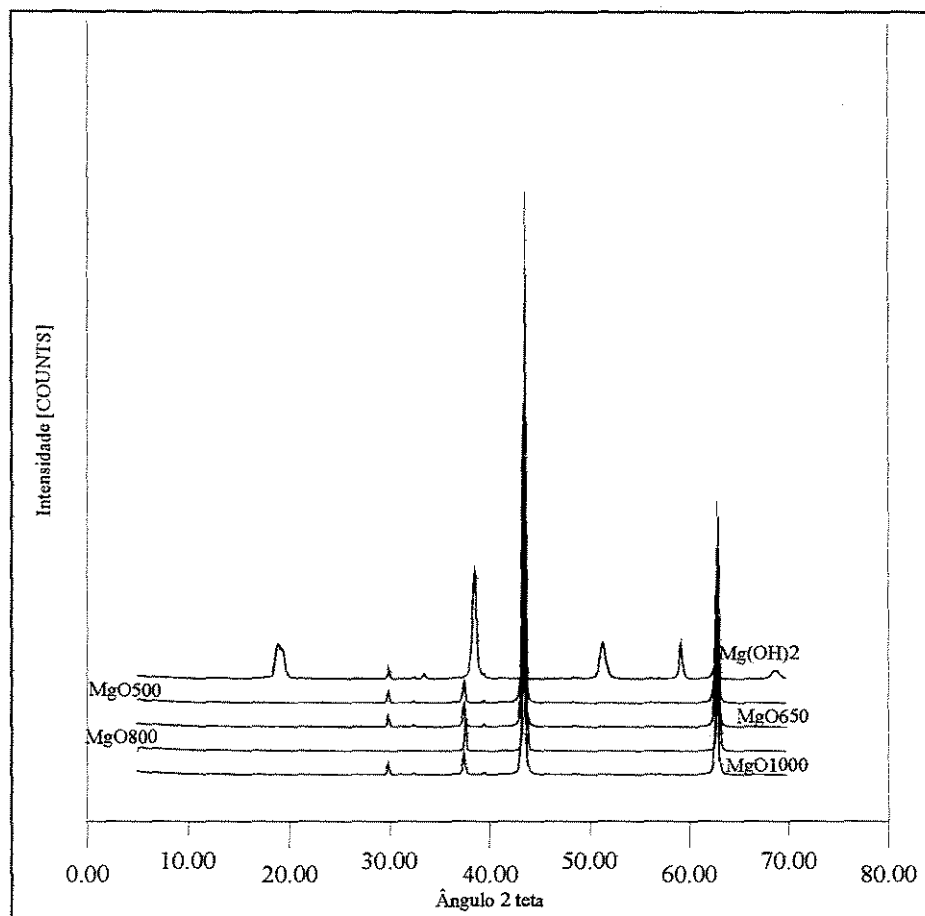


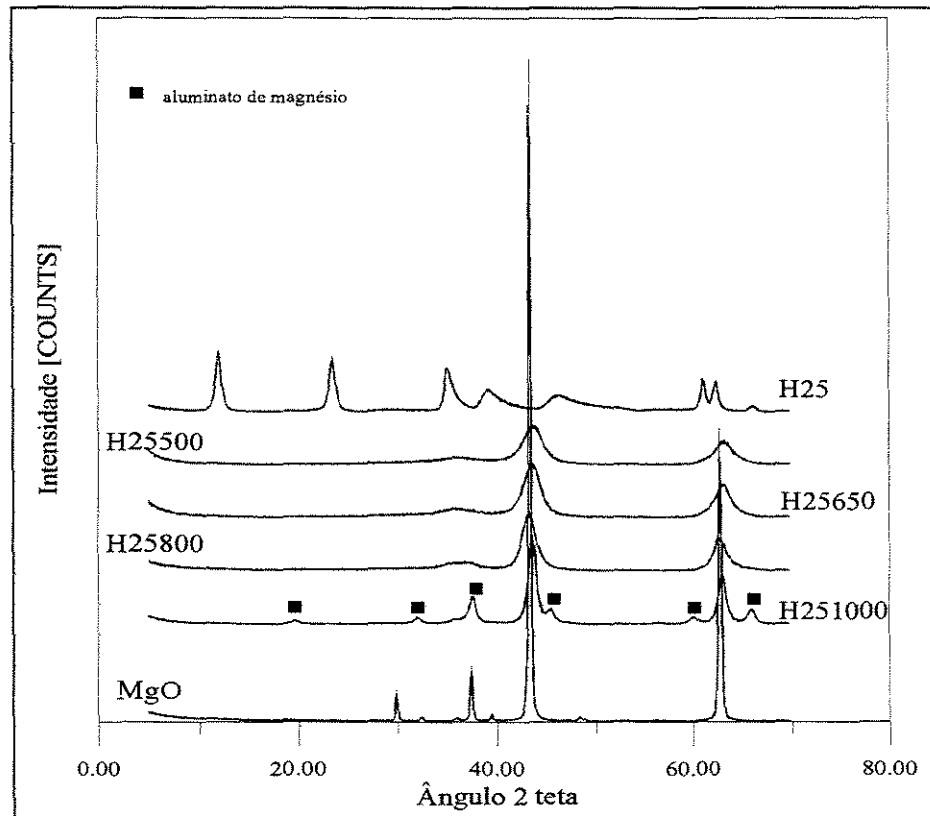
Figura 4.1 Difratoograma de raios-X de  $Mg(OH)_2$  e dos produtos calcinados.

Tabela 4.2 Dados de difração de raios-X para amostras sintetizadas e hidrotalcita natural.

H25			H33			Hidrotalcita Natural	
$2\theta$	I/I0	d (Å)	$2\theta$	I/I0	d (Å)	I/I0	d (Å)
12,0	100	7,36	12,20	100	7,24	100	7,69
23,5	43,8	3,78	23,9	41	3,71	70	3,88
34,9	22,3	2,56	35,9	6,5	2,49	20	2,58
38,6	4,8	2,32	38,9	2,5	2,30	20	2,33
45,7	2,7	1,98	46,3	2,1	1,95	20	1,96
						10	1,75
						10	1,65
61,0	10,6	1,52	61,4	4,9	1,51	20	1,53
62,3	9,2	1,48	62,7	4,2	1,48	20	1,50



Na Figura 4.2 são apresentados os difratogramas das amostras da série H25 nas formas calcinadas e não calcinada e observa-se que com a calcinação das hidrotalcitas há o desaparecimento das reflexões para ângulos menores que  $30^\circ$ , que estão presentes nas amostras não calcinadas.

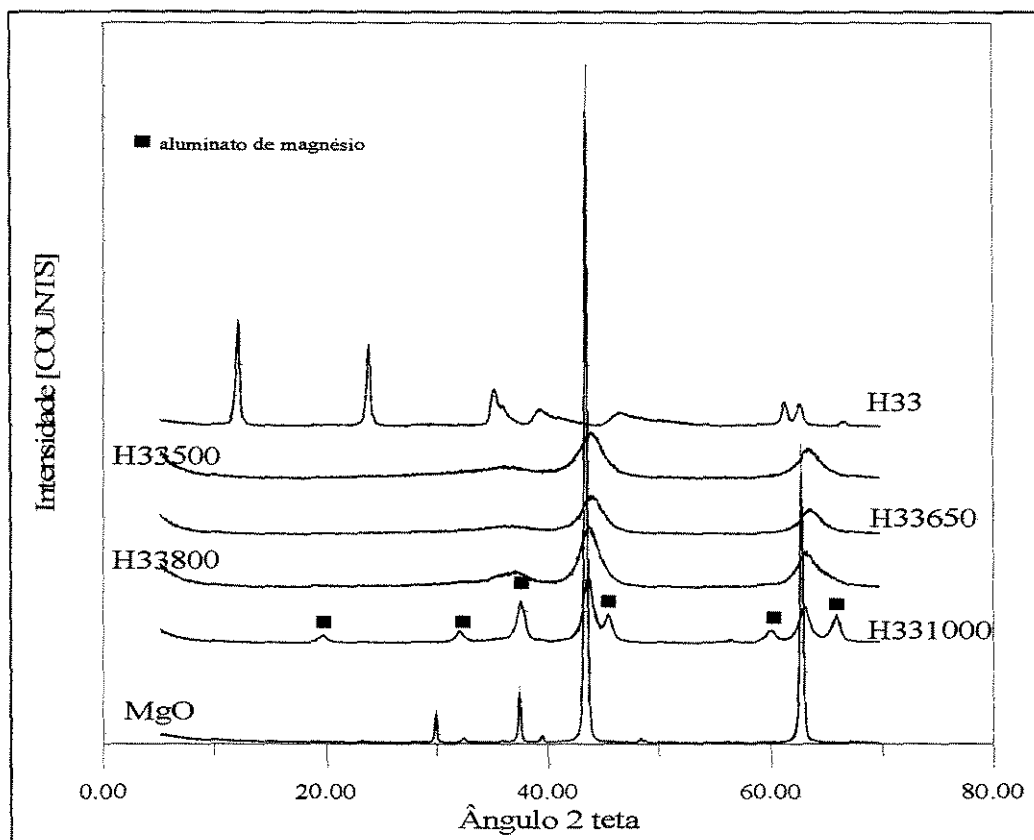


**Figura 4.2** Difratograma de raios-X para amostras da série H25 e MgO.

O desaparecimento das reflexões para ângulos menores que  $30^\circ$  indica que a estrutura das hidrotalcitas sofre um colapso com a calcinação, gerando um óxido misto de magnésio e alumínio com estrutura similar à do óxido de magnésio para as amostras tratadas a  $500^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ . No entanto, quando estas hidrotalcitas são calcinadas acima de  $800^\circ\text{C}$  é possível notar a transformação do óxido misto em duas fases distintas: óxido de magnésio e uma fase espinélio de aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), comprovando o apresentado por SATO (1986).

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras calcinadas e não calcinada da série H33, e assim como na série H25 a calcinação leva ao desaparecimento das reflexões para ângulos menores que  $30^\circ$  que estão presentes na amostra não calcinada.

Observa-se nos difratogramas das amostras calcinadas, a ocorrência de um colapso da estrutura inicial que levou à formação de um sólido com estrutura similar à do óxido de magnésio. Um deslocamento das reflexões referentes ao óxido de magnésio é observado nas amostras H33500 e H33650. Quando estas hidrotalcitas são calcinadas a 800°C (H33800) tem início a formação de uma fase espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) que é completada quando calcina-se a amostra a 1000°C.

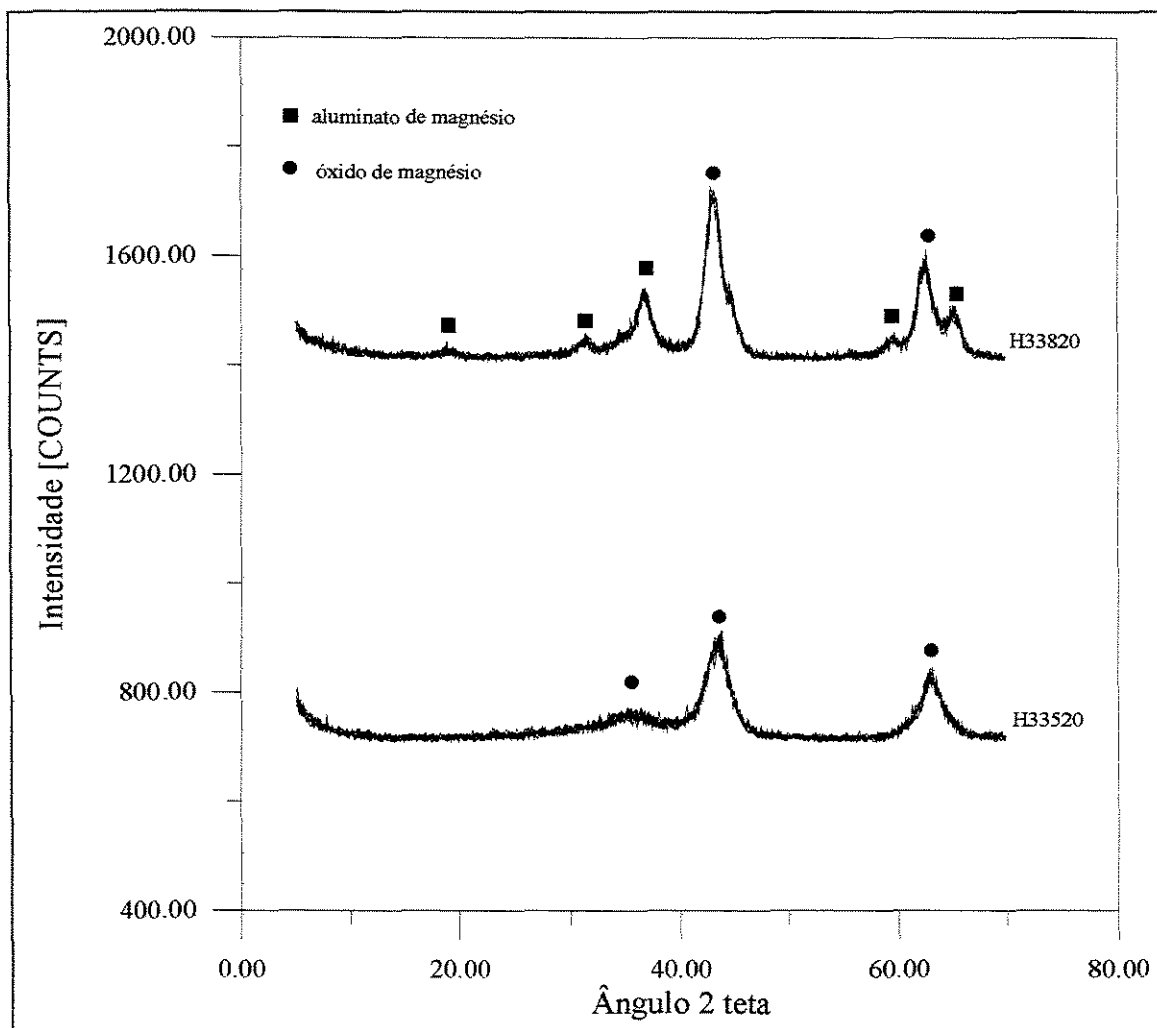


**Figura 4.3** Difratograma de raios-X para amostras da série H33 e MgO.

Destaque-se que tanto na amostra H25800 como na amostra H33800 as reflexões referentes à fase espinélio não são muito evidentes.

Este fato levou à realização de dois testes: o primeiro foi calcinar a amostra H33 a 500°C por 20 horas e o segundo calcinar a amostra a 800°C por 20 horas. Os difratogramas destas amostras são apresentados na Figura 4.4, e pode-se observar que na amostra calcinada a 500° por 20 horas são identificadas apenas as reflexões referentes ao óxido de magnésio. Já na amostra calcinada a 800°C por 20 horas, nota-se a formação de duas fases:

uma fase espinélio e outra óxido de magnésio, indicando que não só a temperatura, mas também o tempo de calcinação são fatores importantes para o surgimento de novas fases.



**Figura 4.4** Difratogramas de raios-X de amostras da série H33 calcinadas por 20 horas a 500°C e 800°C

Através das análises de difração de raios-X, foi possível observar que as amostras sintetizadas eram de fato do tipo hidrotalcita. A calcinação provocou o colapso da estrutura gerando um sólido de estrutura similar à do óxido de magnésio e que o aumento da temperatura acima de 800°C leva à formação de uma nova fase denominada espinélio. Além disso, tanto a temperatura de calcinação quanto o tempo são fatores importantes para o surgimento das novas fases.

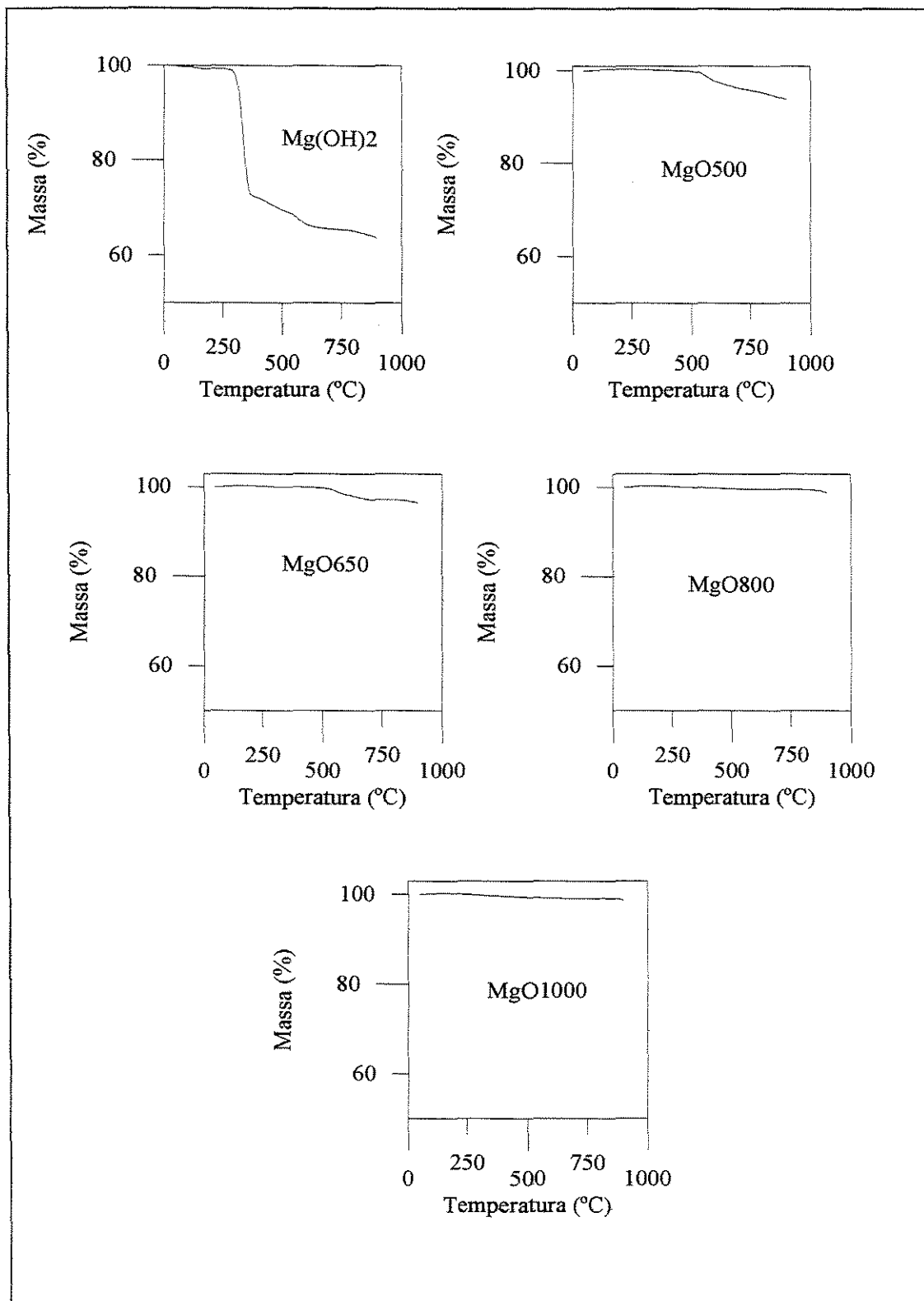
#### 4.2.2 Análise termogravimétrica

Na Figura 4.5 são apresentadas análises termogravimétricas para as amostras de hidróxido de magnésio e do óxido de magnésio obtido a partir da calcinação do hidróxido, ressaltando que estas análises foram realizadas aproximadamente 2 meses após as amostras terem sido calcinadas.

Para a amostra de hidróxido de magnésio, uma pequena perda de massa de 2% é observada até 250°C, que está associada a água fisicamente adsorvida pelo sólido. Acima de 250°C ocorre uma perda de 30,2% da massa inicial, decorrente da água liberada com a transformação do hidróxido no óxido. A maior proporção desta perda acontece a cerca de 300°C, mas se estende progressivamente até o final da análise. A calcinação do hidróxido de magnésio provoca a eliminação de água fisicamente adsorvida e a condensação dos grupos hidroxila gerando o óxido de magnésio.

Nas amostras calcinadas, onde apenas MgO é encontrado segundo análise de difração de raios-X, pequenas perdas de 3% são observadas nas amostras calcinadas a 500°C e 650°C. Estas perdas são menores ainda nas amostras calcinadas a 800°C e 1000°C, cerca de 1%. Observa-se que estes valores são coerentes com as perdas observadas no hidróxido acima destas temperaturas de calcinação.

Estas análises não apresentaram indícios de reconstrução do hidróxido a partir do óxido após dois meses de armazenamento; portanto pode-se afirmar que as amostras utilizadas nas reações efetivamente eram óxidos.

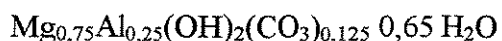


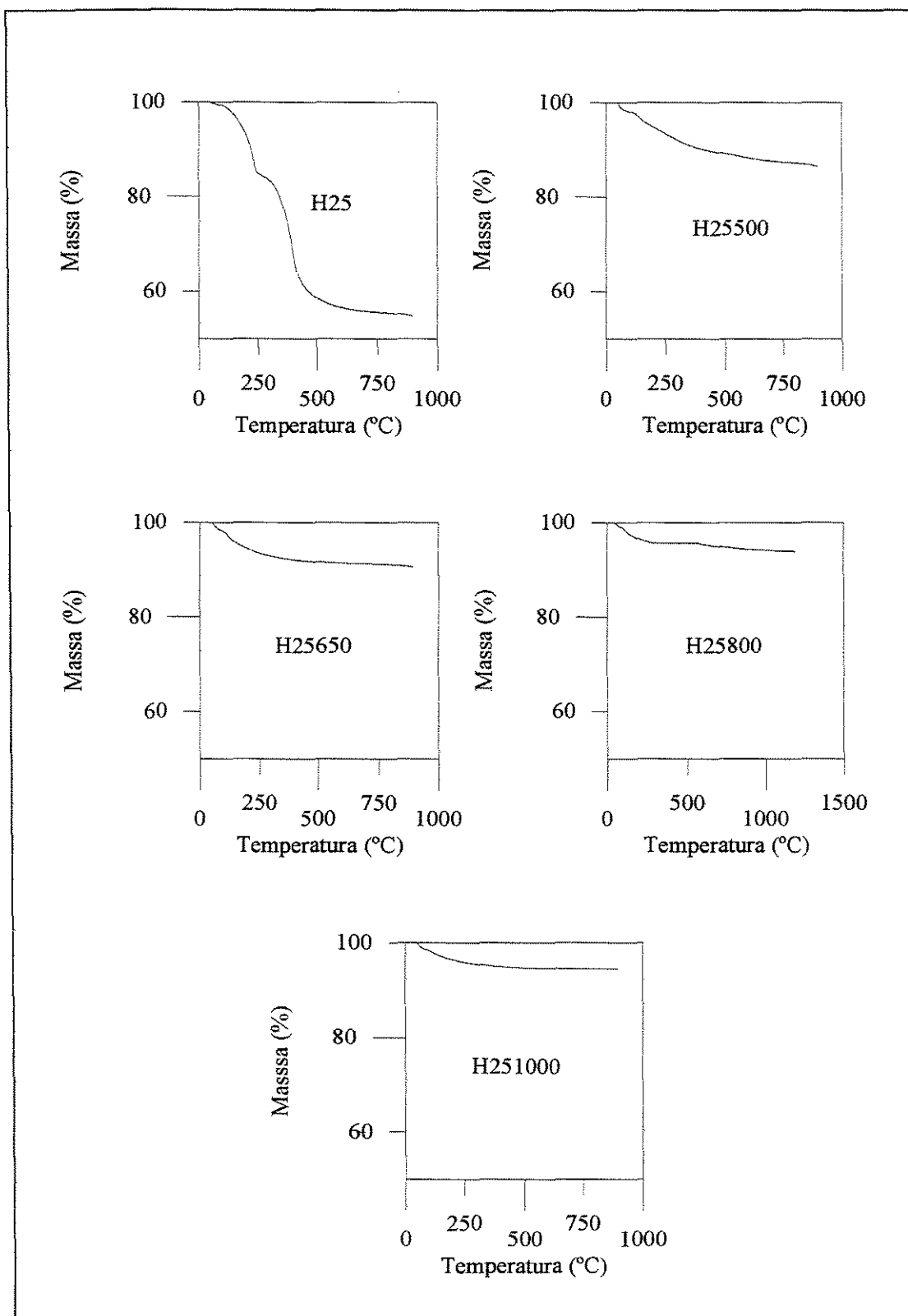
**Figura 4.5** Análises termogravimétricas de hidróxido de magnésio e de óxidos de magnésio obtidos a diferentes temperaturas de calcinação.

Na Figura 4.6 são apresentadas as análises termogravimétricas para amostras de hidrotalcita calcinada e não calcinada da série H25.

Verifica-se uma grande semelhança no comportamento térmico da amostra não calcinada H25 com a análise reportada na Figura 2.10 para a hidrotalcita natural, com a existência de dois estágios principais de perda de massa. No primeiro estágio, a amostra não calcinada H25 perde 15% da massa inicial a temperaturas abaixo de 250°C referente à água intersticial da estrutura lamelar. A condensação dos grupos hidroxila e decomposição do ânion carbonato com formação de CO<sub>2</sub> ocorrem acima de 250°C e são responsáveis pelo segundo estágio de perda de massa de 33%. Neste segundo estágio ocorre o colapso da estrutura lamelar com a formação progressiva do óxido misto e acima de 800°C o aparecimento de uma fase espinélio de aluminato de magnésio e outra de óxido de magnésio simples.

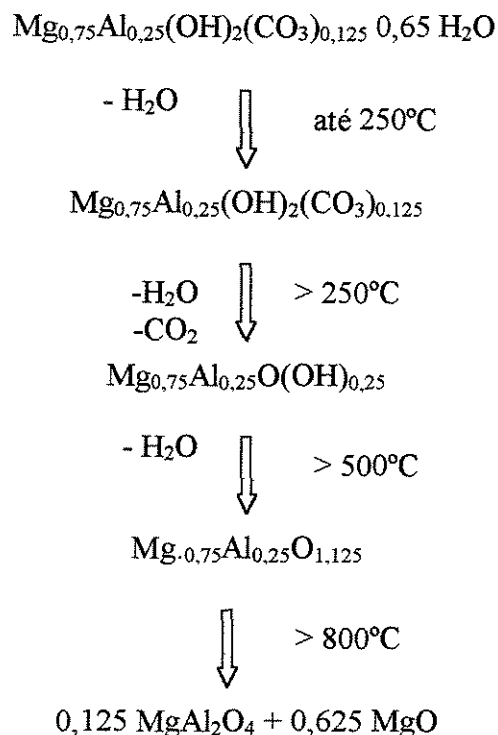
A partir do resultado do primeiro estágio de perda de massa da amostra H25 é possível determinar o teor de água na fórmula teórica da hidrotalcita (Apêndice I) sintetizada. Supondo que esta perda de massa refira-se apenas à água intersticial fisicamente adsorvida pode-se escrever a fórmula da página 49 com o correspondente valor de  $y_1$  igual a 0,65, como segue:





**Figura 4.6** Análise termogravimétrica de amostras da série H25 calcinadas e não calcinada.

Segundo REICHLÉ (1986) as etapas que descrevem a decomposição térmica, e se adaptam aos dois patamares de perda de massa verificados, podem ser escritas para a amostra H25 como segue:



Com base neste esquema é possível calcular as perdas teóricas, notando que até 250°C uma perda de 15% é obtida; esta perda equivale ao primeiro estágio de perda de massa observado na amostra não calcinada H25. Acima de 250°C até a decomposição final a perda teórica obtida é de 35%, que está próxima dos 33% obtidos na análise termogravimétrica. Acima de 800°C não ocorrem perdas teóricas de massa. A fase  $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}(\text{OH})_{0,25}$  não foi identificada na análise de difração de raios-X da amostra calcinada H25500 como uma fase distinta do óxido duplo.

Para a hidrotalcita calcinada a 500°C, amostra H25500, a Figura 4.6 mostra uma perda total de 13,5% sendo que metade desta perda ocorre até 250°C, água fisicamente adsorvida, e o restante devido aos grupos hidroxila e ânions carbonato perdidos na forma de água e dióxido de carbono acima de 250°C. Na amostra H25650 a perda total é de 9%



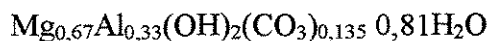
sendo que 6% desta perda equivale a água fisicamente adsorvida. Na amostra H25800 a perda total de massa é de 6% sendo 4% associada a perda de água fisicamente adsorvida. A 1000°C (H25100) a perda de 5%, está associada apenas à água fisicamente adsorvida na amostra.

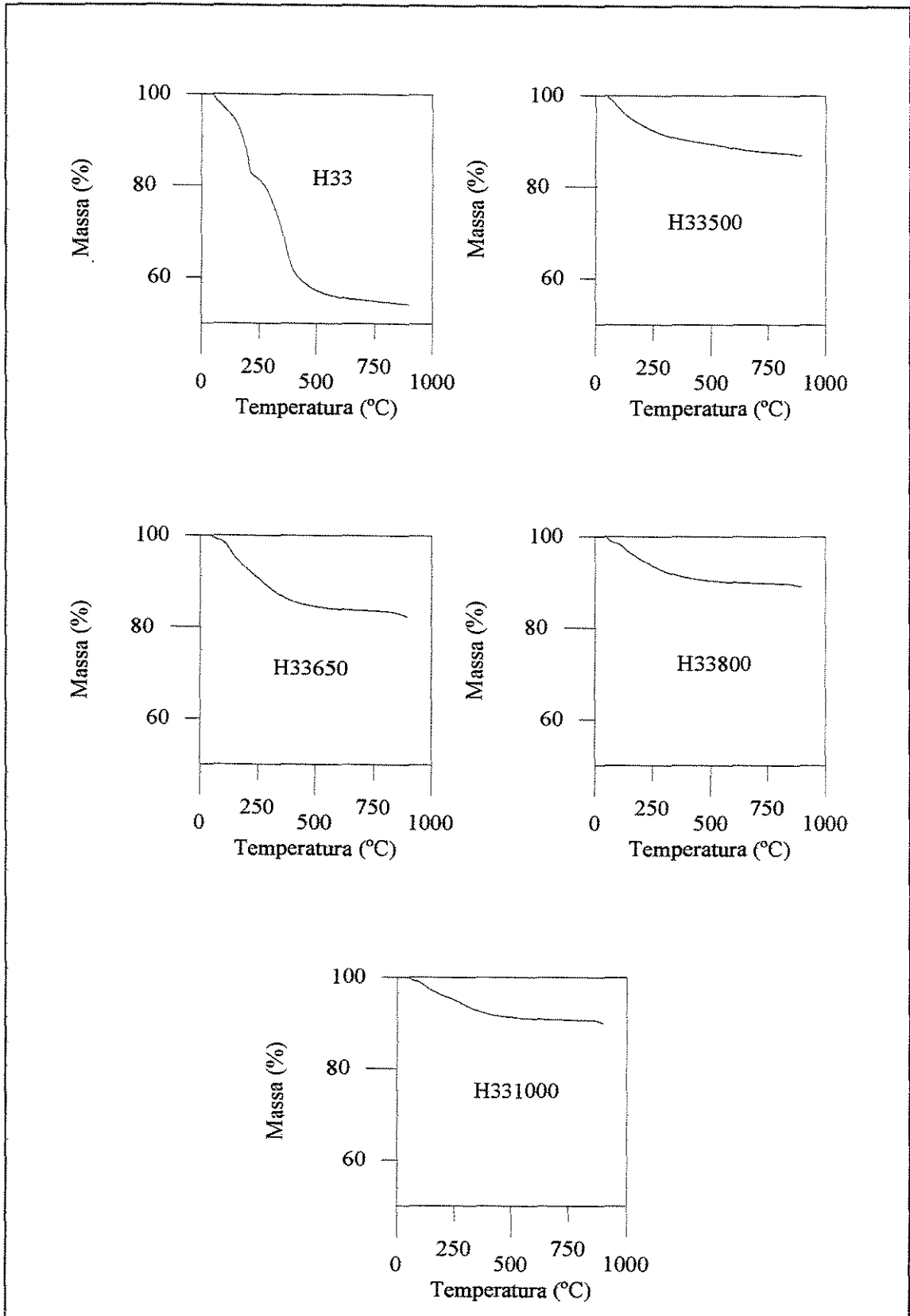
Nas amostras calcinadas não há evidências de reconstrução da hidrotalcita original após 60 dias de armazenamento; apenas observou-se perdas de massa típicas deste tipo de amostra. Como as amostras da série H25 foram utilizadas nas reações catalíticas logo após a calcinação, podemos ter segurança que os testes catalíticos foram realizados com amostras calcinadas não reconstruídas.

Na Figura 4.7 são apresentadas as análises termogravimétricas para amostras da série H33. Verifica-se uma grande semelhança da amostra não calcinada com o diagrama ATG reportado na revisão (Fig. 2.10) concluindo-se que o composto obtido possui o mesmo comportamento térmico descrito para a hidrotalcita natural, com dois estágios de perda de massa.

O primeiro estágio de perda de massa ocorre a temperaturas inferiores a 250°C, e equivale a 19% da massa inicial. O segundo estágio acima de 250°C refere-se à condensação de grupos hidroxila com liberação de água e decomposição dos ânions carbonato com evolução de CO<sub>2</sub>, sendo esta perda de 27%.

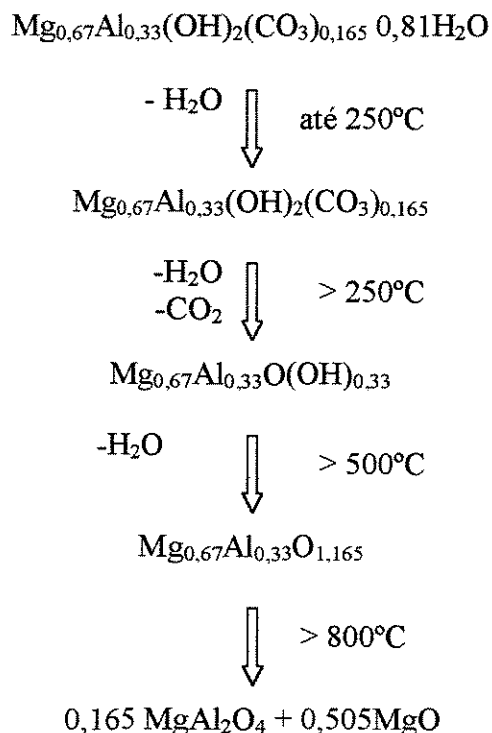
O resultado do primeiro estágio de perda de massa da amostra H33 permite determinar o teor de água na fórmula teórica da hidrotalcita sintetizada, supondo que esta perda refira-se apenas a água intersticial, podendo-se escrever a fórmula teórica da Tabela 4.1 da seguinte maneira:





**Figura 4.7** Análises termogravimétricas de amostras da série H33 para amostras calcinadas e não calcinada.

Assim como nas amostras da série H25, a partir da fórmula teórica é possível escrever as etapas que descrevem a decomposição térmica, segundo Reichle (1986) e que justificam os dois patamares de perda de massa existentes no diagrama ATG:



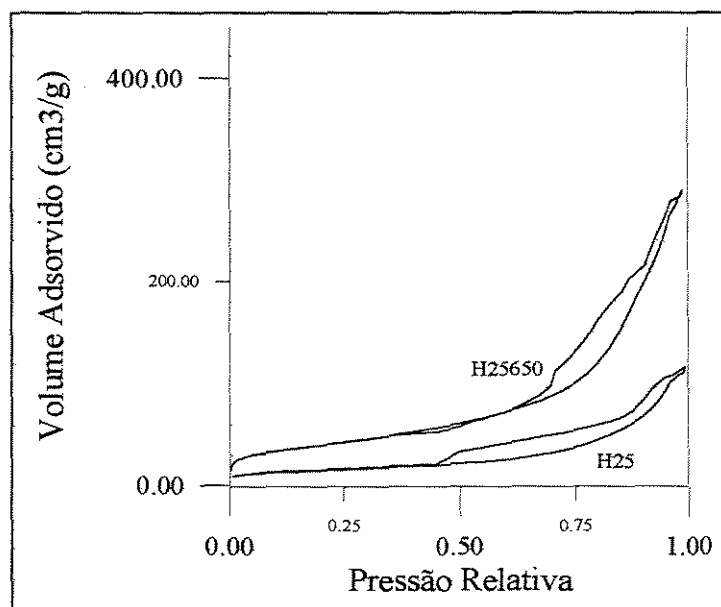
A partir do esquema de decomposição da hidrotalcita é possível obter as perdas teóricas com o aumento das temperatura de tratamento. Observa-se até 250°C uma perda teórica de 17% que é obtida na análise termogravimétrica. Acima de 250°C uma perda total de 36% é obtida, devido a eliminação de grupos hidroxila e carbonato, valor bem mais elevado que os 27% resultantes da análise térmica.

Observa-se na Figura 4.7, que para todas as amostras calcinadas a maior contribuição na perda de massa ocorre até 250°C e está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida e que acima de 250°C as maiores perdas foram encontradas nas amostras H33500 e H33650. As perdas destas amostras estão coerentes com as perdas mostradas pela amostra não calcinada acima destas temperaturas.

### 4.2.3. Adsorção de nitrogênio

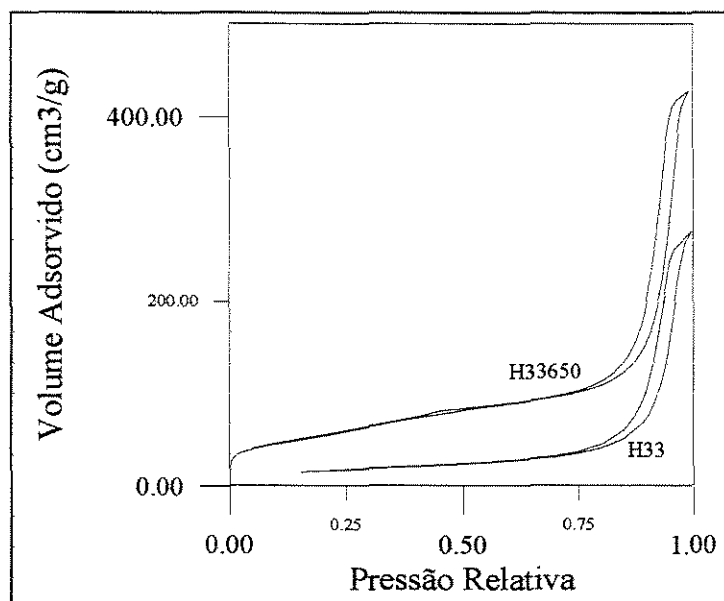
Esta caracterização tem como finalidade determinar, a partir das isotermas de adsorção obtidas, a área superficial, o volume e tamanho de mesoporos e a existência de microporos, nos materiais sintetizados.

A Figura 4.8 apresenta as isotermas de adsorção para amostras das séries H25 antes e após a calcinação. Nota-se que as isotermas tanto para a amostra calcinada como a não calcinada são do tipo IV indicando a presença de mesoporos, e que a histerese ocorre acima de  $P/P^\circ$  igual a 0,4. Destaca-se também que o volume adsorvido pela amostra calcinada H25650 é maior do que o adsorvido pela amostra não calcinada H25, mostrando que novos poros são criados com a calcinação.



**Figura 4.8** Isotermas de adsorção de  $N_2$  de amostras da série H25 antes e após a calcinação a  $650^\circ\text{C}$ .

Na Figura 4.9 são apresentadas as isotermas de adsorção para as amostras da série H33 antes e após a calcinação. Observa-se que a histerese para a amostra calcinada ocorre acima de  $P/P^\circ$  igual a 0,4 enquanto na amostra não calcinada ocorre apenas para valores de  $P/P^\circ$  acima de 0,6. Assim como na amostra da série H25, a calcinação gerou maior número de poros com conseqüente aumento do volume adsorvido.



**Figura 4.9** Isotermas de adsorção de  $N_2$  de amostras da série H33 antes e após a calcinação a  $650^\circ C$ .

Na Tabela 4.3 são apresentadas as áreas superficiais efetivas calculadas pelo método BET para as amostras utilizadas neste trabalho.

<b>Tabela 4.3</b> Área BET	
Amostra	Área BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
H25	50
H25500	136
H25650	138
H25800	133
H251000	77
H33	60
H33500	201
H33650	165
H33800	158
H331000	86
Mg(OH) <sub>2</sub>	42
MgO650	10

Analisando as amostras da série H25 observa-se que a calcinação resulta num aumento significativo na área superficial, ou seja, a amostra H25 (não calcinada) tem uma área superficial de  $50 m^2 \cdot g^{-1}$  e quando calcinada a  $500^\circ C$  esta área torna-se quase três vezes maior, passando para  $136 m^2 \cdot g^{-1}$ . Esta proporção se mantém quando calcinada a  $650^\circ C$  e

800°C, porém quando tratada a 1000°C, a área é apenas levemente maior que a da amostra não calcinada,  $77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , mas quase a metade do valor da área da amostra calcinada a 800°C.

A mesma tendência é observada nas amostras da série H33, onde a calcinação resulta num aumento de área superficial de  $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (H33) para  $201 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  quando calcinada a 500°C. Com o aumento da temperatura de calcinação para valores de até 800°C ocorre uma leve redução nesta área superficial, mas ainda assim cerca de três vezes o valor da área da amostra não calcinada.

Ao tratar a amostra H33 a 1000°C, ocorre um leve aumento de área superficial para  $86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , no entanto quando comparado com as amostras calcinadas a 500°C, 650°C e 800°C ocorre uma redução na área específica de aproximadamente 50%. Esta redução de quase 50% de área superficial das amostras H251000 e H331000 coincide com a formação da fase espinélio e fase MgO detectada na análise de difração de raios-X, e é portanto atribuída a esta mudança de fase.

Na amostra de hidróxido observa-se uma redução significativa na área superficial de  $42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  quando a amostra é calcinada a 650°C, e o óxido de magnésio é formado. O comportamento é oposto ao da hidrotalcita, que, calcinada, apresenta áreas bem maiores.

Na Figura 4.10 são apresentados os gráficos t de amostras de hidrotalcita da série H25 e observa-se que estendendo a parte linear na região de deflexões das curvas, para valores aproximados de t entre 0,3 e 0,5 nm, até a interseção com a ordenada do volume adsorvido, linha contínua mostrada para a amostra H251000, obtém-se o volume de microporos quando o volume adsorvido é expresso em base líquida.

Para as amostras calcinadas H25500, H25650 e H25800 as curvas são praticamente coincidentes e o volume de microporos é muito baixo. A amostra calcinada a 1000°C, H251000, resultou no maior volume de microporos, de aproximadamente  $0,008 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

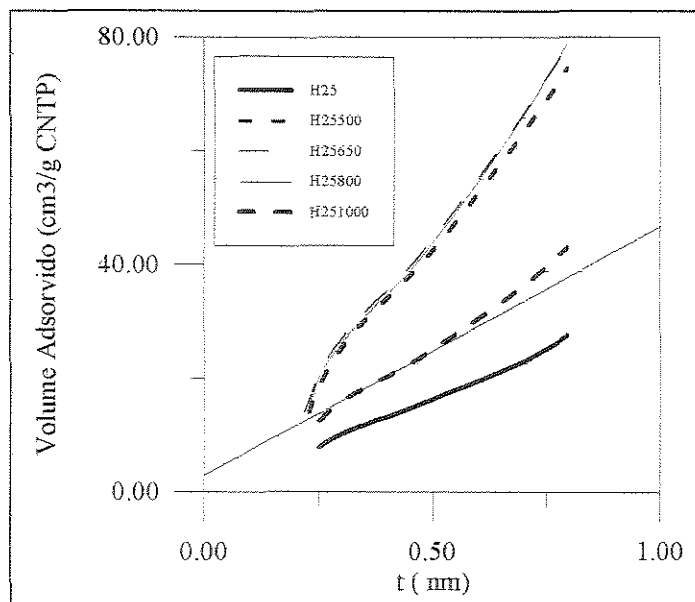


Figura.4.10 Gráfico t para amostras da série H25.

A Figura 4.11 mostra os gráficos t das amostras da série H33. Para as amostras calcinadas o volume de microporos é desprezível. A análise revela que a amostra não calcinada possui um volume de microporos de cerca de  $0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , também desprezível.

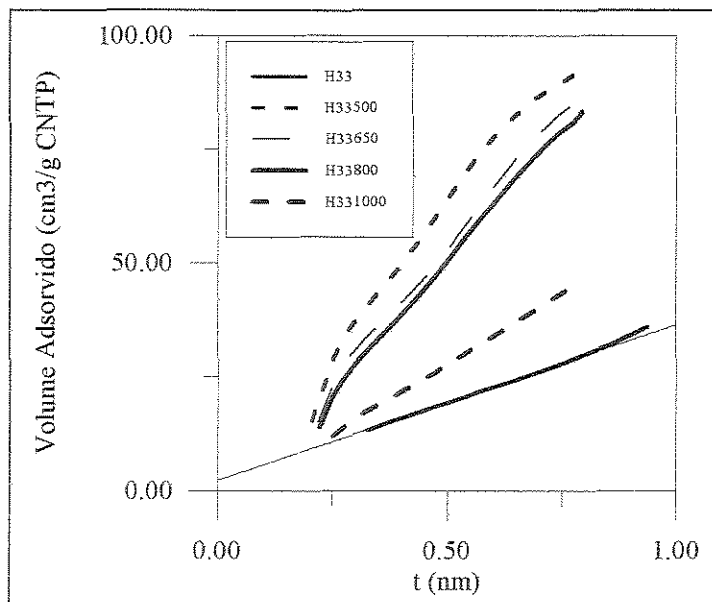
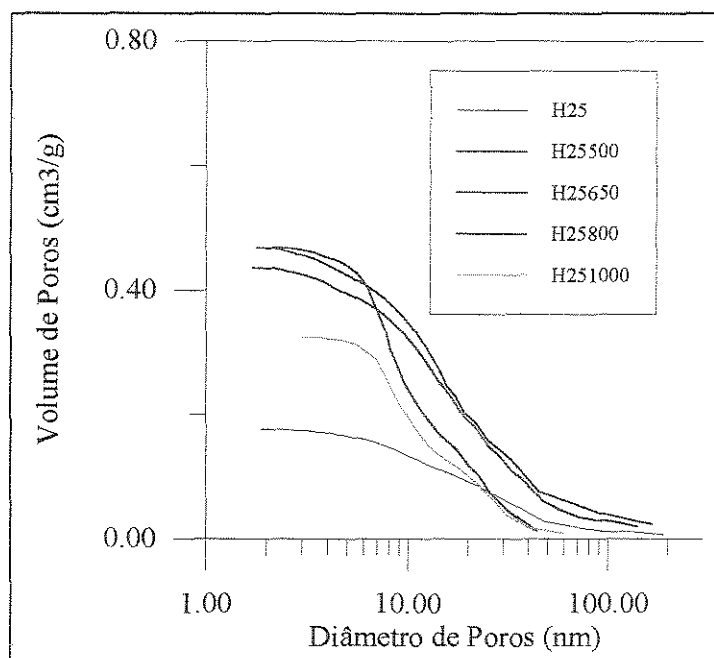


Figura 4.11 Gráfico t para amostras da série H33.

A Figura 4.12 apresenta o volume cumulativo de mesoporos para amostras calcinadas e não calcinadas da série H25. Observa-se que independente da temperatura de calcinação, o volume total de mesoporos aumenta com a calcinação. Quando a amostra é calcinada a 500°C (H25500) o volume total de mesoporos vai de aproximadamente 0,18  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para 0,42  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Com o aumento da temperatura de calcinação para 650°C (H25650) e 800° (H25800) o volume aumenta para 0,47  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Quando a temperatura é aumentada para 1000°C ocorre um menor aumento do volume de mesoporos para 0,32  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , mas ainda o dobro da amostra não calcinada.



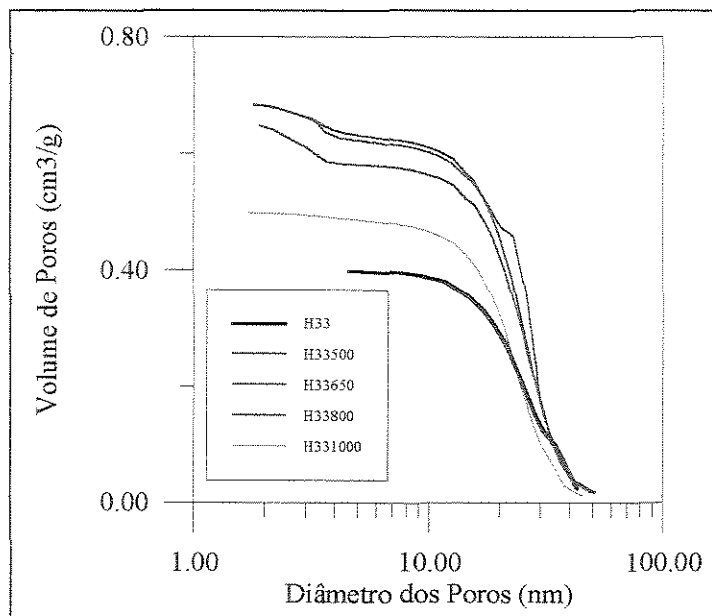
**Figura 4.12** Volume cumulativo total de mesoporos para amostras da série H25

A amostra não calcinada (H25) e calcinadas a 650°C (H25650) e 800°C (H25800) possuem uma distribuição de tamanho de poros semelhante, entre 3 e 100 nm. As amostras tratadas a 800°C (H25800) e 1000°C (H251000) possuem poros com tamanho em faixa mais restrita, de 5 e 40 nm.

Na Figura 4.13 estão representados os volumes de mesoporos cumulativos para amostras calcinadas e não calcinada da série H33. Observa-se nestas amostras que independente da temperatura de calcinação ocorre um aumento no volume total de mesoporos. A calcinação a 500°C (H33500) leva a um aumento no volume de mesoporos de 0,38 $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para 0,65  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Quando calcinada a 650°C (H33650) e 800°C (H33800)



este volume aumenta para  $0,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Ao calcinar a amostra a  $1000^\circ\text{C}$  (H331000) ocorre uma redução no volume de poros para  $0,48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , se comparado aos das demais amostras calcinadas.



**Figura 4.13** Volume cumulativo total de mesoporos para amostras da série H33

Ao contrário das amostras da série H25, todas as amostras da série H33 apresentam uma distribuição de poros semelhante entre 10 e 50 nm. Nas amostras H33500, H33650 e H33800 é observado um volume adicional de poros entre 2 e 5 nm, que pode justificar o fato da amostra H33500 ter maior área superficial, pois o aumento de volume nesta região é maior para esta amostra. Este comportamento não é observado nas amostras da série H25.

Observa-se ainda que as amostras da série H33, que apresentam maior razão  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ , possuem também maior volume total de mesoporos se comparado às amostras da série H25.

### 4.3 Testes Catalíticos

#### 4.3.1 Testes preliminares

Utilizou-se uma hidrotalcita preparada anteriormente por Andrade (1997) para determinar os produtos das reações de etanol e as condições de operação. Análises cromatográficas da mistura reagente permitiram identificar os seguintes produtos: etileno, éter etílico, acetaldeído, água e n-butanol. A identificação foi efetuada pela comparação do tempo de retenção dos componentes puros e comprovada por cromatografia acoplada a espectrometria de massa no caso de n-butanol.

Com o objetivo de detectar a existência de crotonaldeído no sistema, utilizou-se uma coluna de CARBOWAX 20M suportado em Chromossorb T. No entanto, não foi detectada a presença de crotonaldeído tanto nas análises cromatográficas realizadas dos reagentes gasosos, como na espectrometria de massa realizada dos reagentes condensados.

Testes em branco, sem a presença de catalisador, foram realizados nas mesmas condições dos ensaios catalíticos a 350°C e resultaram em conversões de etanol a acetaldeído de apenas 0,43%.

Para permitir a avaliação do efeito da adição de Al à estrutura de brucita, foram realizados testes de reação de etanol sobre MgO obtido da calcinação de hidróxido de magnésio a 500°C, 650°C e 1000°C. Nestes testes todas as amostras do catalisador sofreram rápida desativação e mudança na coloração do mesmo, passando de branco, no início da reação, para cinza.

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 mostram as conversões de etanol sobre MgO em função do tempo de operação do reator. As conversões mostram pouca variação com o tempo após 40 minutos de operação. As conversões totais situam-se entre 1% e 2% para todas as temperaturas de calcinação. Foram detectados apenas dois produtos de reação: acetaldeído e etileno, sendo a quantidade de etileno proporcionalmente muito pequena, cerca de 0,13%.

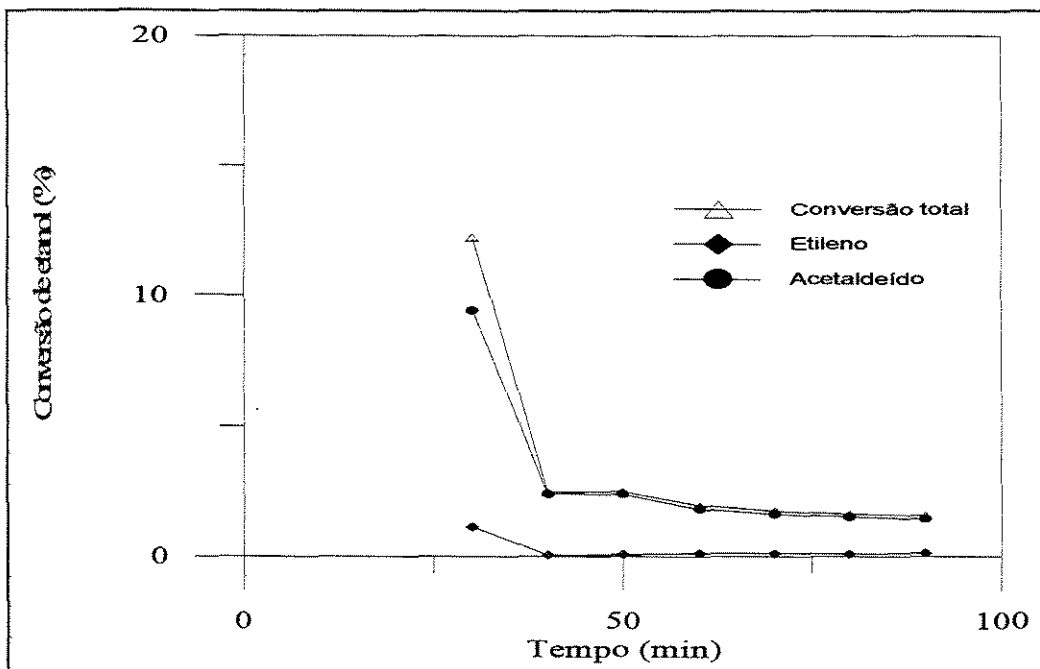


Figura 4.14 Conversão total de etanol sobre MgO, obtido a partir da calcinação de Mg(OH)<sub>2</sub> a 500°C, em função do tempo de operação.

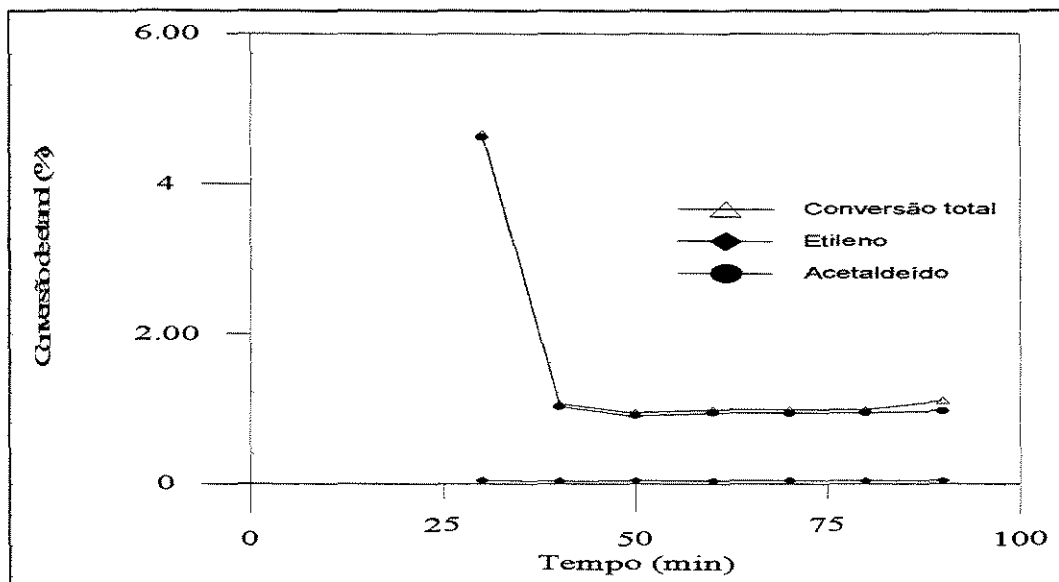
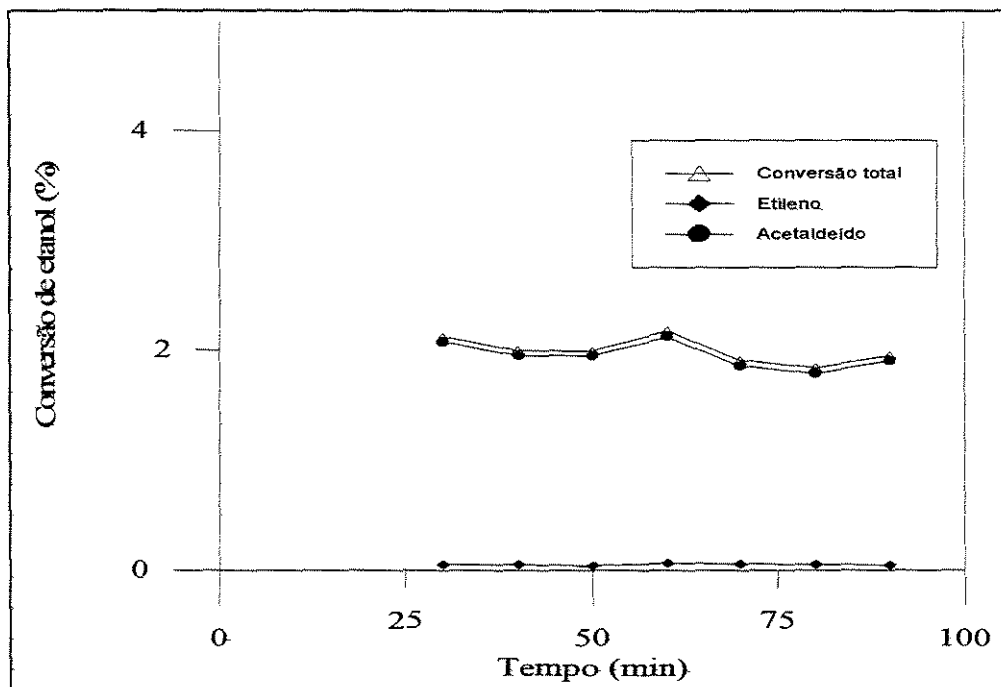


Figura 4.15 Conversão total de etanol sobre MgO, obtido a partir da calcinação de Mg(OH)<sub>2</sub> a 650°C, em função do tempo de operação



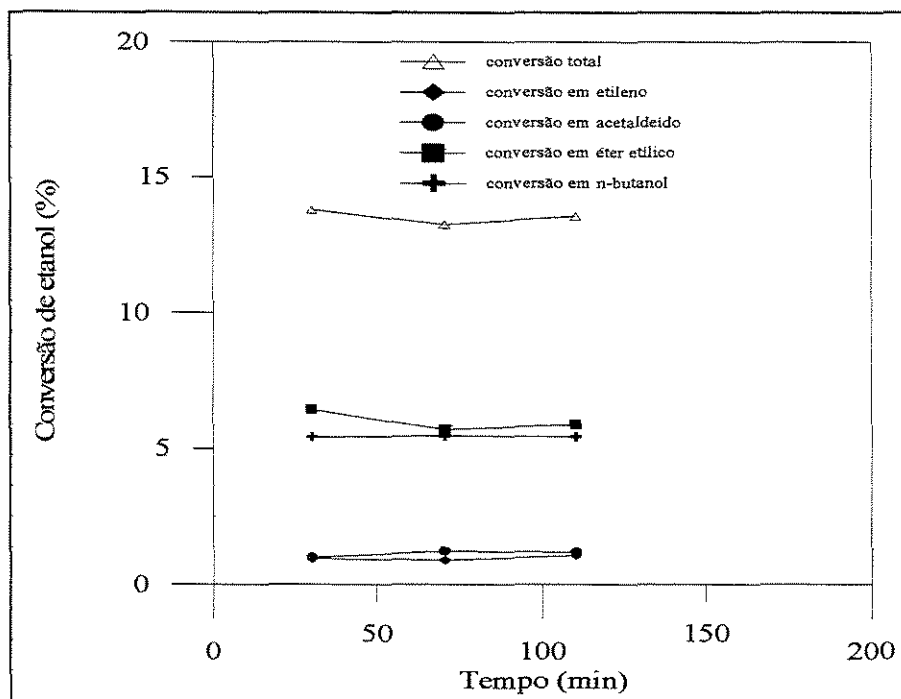
**Figura 4.16** Conversão total de etanol sobre MgO, obtido a partir da calcinação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $1000^\circ\text{C}$ , em função do tempo de operação.

### 4.3.2 Testes de reação

#### 4.3.2.1 Efeito do tempo de operação do reator

A Figura 4.17 apresenta o gráfico das conversões de etanol em função do tempo de operação para a hidrotalcita calcinada a  $650^\circ\text{C}$ , a amostra H25650. Gráficos semelhantes para amostras calcinadas a outras temperaturas estão no Apêndice IV.

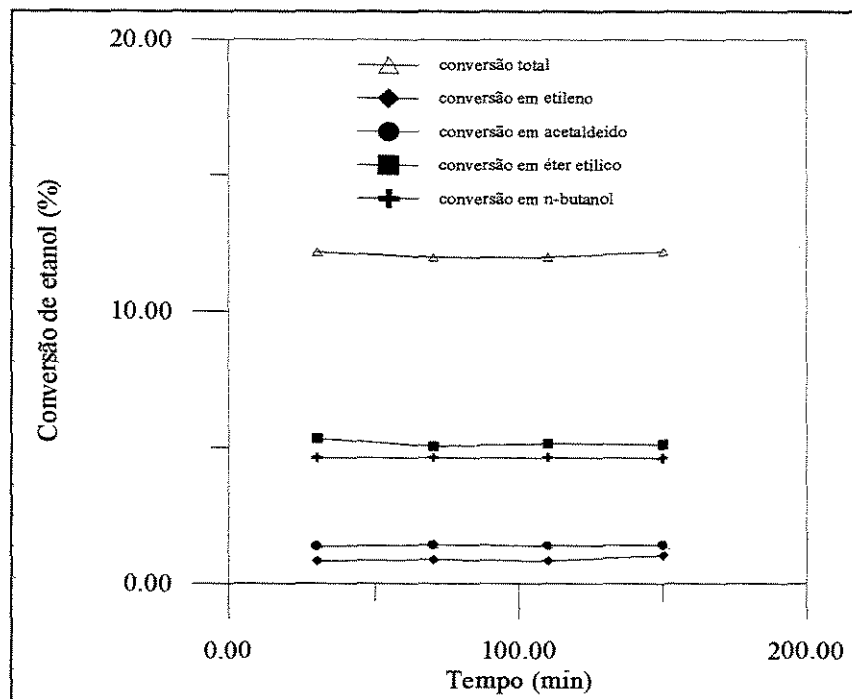
Observa-se na figura que tanto a conversão total como as conversões do etanol nos diversos produtos mantêm-se praticamente constantes ao longo do tempo de operação do reator. Não foram observadas reduções bruscas de conversões após a primeira amostragem como no caso do óxido de magnésio. A hidrotalcita calcinada também não sofreu mudanças drásticas de coloração no decorrer da reação como o óxido de magnésio, passando apenas de branco a levemente caramelado.



**Figura 4.17** Conversão de etanol sobre a amostra calcinada H25650 em função do tempo de operação do reator.

Foram identificados os seguintes produtos de reação: etileno, acetaldeído, éter etílico e n-butanol. Etileno e éter etílico são oriundos da desidratação do etanol, com o éter envolvendo a condensação de duas moléculas de etanol. Acetaldeído provém da desidrogenação do etanol, e n-butanol foi atribuído à reação de condensação aldólica do acetaldeído. As reações bimoleculares de condensação foram altamente favorecidas quando comparadas com as reações monomoleculares.

A Figura 4.18 apresenta as conversões de etanol sobre hidrotalcita calcinada H33650 em função do tempo de operação. Assim como para a amostra da série H25, de menor teor de alumínio, a amostra H33650 também resultou em conversões aproximadamente constantes ao longo do tempo de operação estudado. Não foram detectadas quedas bruscas de conversões nem drásticas mudanças de coloração do sólido no decorrer da reação como no caso do óxido de magnésio. A coloração da hidrotalcita calcinada passou de branca a levemente caramelada ao longo da reação.



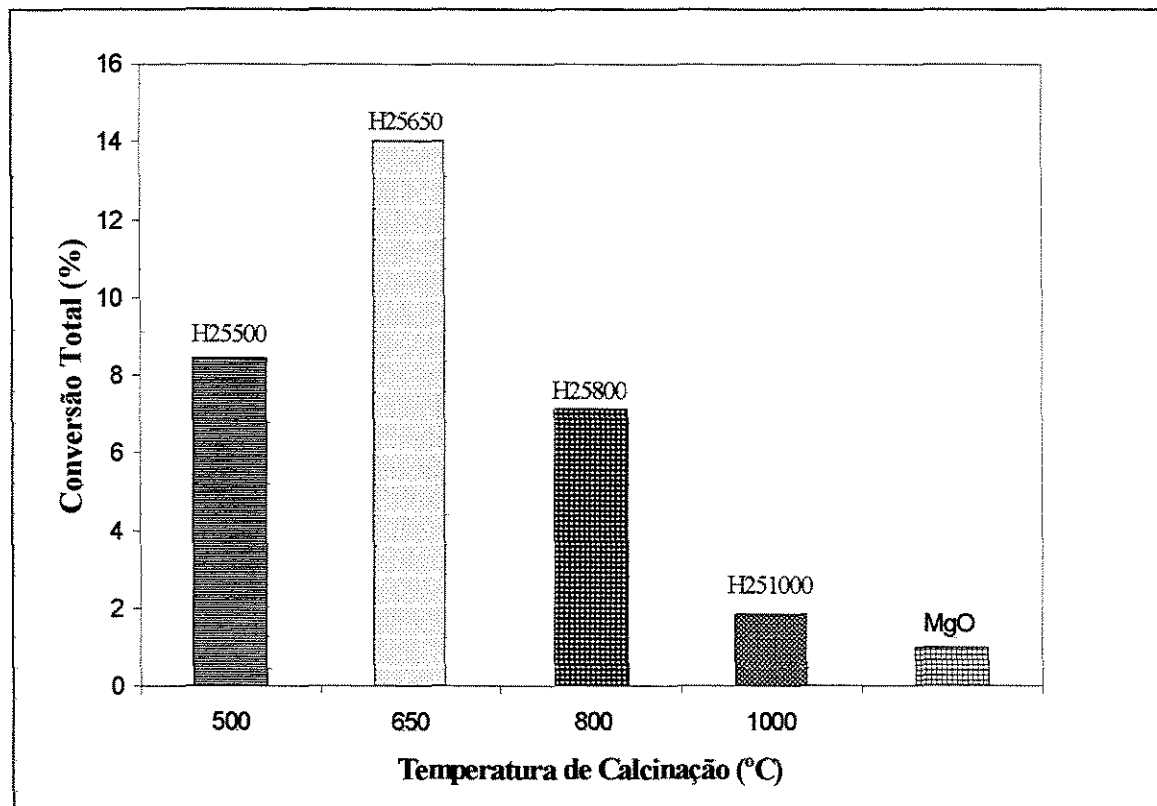
**Figura 4.18** Conversão de etanol sobre a amostra calcinada H33650 em função do tempo de operação do reator.

A Figura 4.18 mostra que os produtos obtidos, etileno, acetaldeído, éter etílico e n-butanol, são os mesmos que aqueles obtidos com a hidrotalcita calcinada contendo menor teor de alumínio. Éter etílico e n-butanol não foram detectados nos testes de reação com óxido de magnésio.

#### 4.3.2.2. Conversão de etanol

Na Figura 4.19 são apresentadas as conversões totais de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas da série H25 e óxido de magnésio. Observa-se que ocorre um aumento na conversão de 8% para aproximadamente 14% quando a temperatura de calcinação da hidrotalcita é aumentada de 500°C para 650°C. Aumentando esta temperatura para 800°C a conversão é reduzida para 7% e para 2% quando a temperatura de calcinação é aumentada para 1000°C. Em comparação, a conversão total de etanol sobre óxido de magnésio é de apenas cerca de 1%.

Estes resultados mostram que a substituição de 25% do íons magnésio da brucita por cátions alumínio leva a compostos que, calcinados, tem propriedades catalíticas superiores ao óxido de magnésio puro na conversão total de etanol. A temperatura ótima de calcinação da hidrotalcita é de 650°C para as condições de reação utilizadas neste trabalho.



**Figura 4.19** Conversão total de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas da série H25 e MgO

O comportamento da conversão total com a temperatura de calcinação da hidrotalcita não se correlaciona com a área superficial BET reportada na Tabela 4.4 para as amostras calcinadas a 500°C, 650°C e 800°C, que se mantém praticamente constante. No entanto, há uma redução significativa na área quando a temperatura de calcinação é aumentada de 800°C para 1000°C, o que também foi observado em relação à conversão de etanol. A amostra MgO, obtida a partir da calcinação do hidróxido de magnésio, também apresentou uma baixa área superficial e igualmente uma baixa conversão.

A variação do volume de mesoporos com a temperatura de calcinação conforme mostrado na Figura 4.12, também não se correlaciona com o comportamento da conversão em toda a faixa de temperaturas. O volume mantém-se constante quando a temperatura de calcinação é aumentada de 650°C para 800°C, embora a conversão seja reduzida em cerca de 50%.

Os difratogramas de raios-X apresentados anteriormente, mostram a presença da mesma fase nas amostras calcinadas a 500°C e 650°C, não justificando as respectivas diferenças de conversão de etanol. As amostras calcinadas a partir de 800°C resultaram, no entanto, no aparecimento de duas fases distintas: o óxido de magnésio e a fase espinélio de aluminato de magnésio. A redução da conversão para temperaturas de calcinação acima de 650°C, pode então ser atribuída a esta mudança de fase, o que encontra também suporte na baixa conversão obtida para o óxido de magnésio puro.

O aumento das conversão em cerca de 70% quando a temperatura de calcinação é elevada de 500°C para 650°C, não encontra suporte no leve aumento do volume de mesoporos de cerca de 7%, conforme Figura 4.12, para sólidos com a mesma área superficial. Análises TPD de CO<sub>2</sub> feitas por NODA [1997] de amostras de hidrotalcitas resultaram em um pico de dessorção a cerca de 650°C. Este pico também foi observado na amostra não pré-tratada com CO<sub>2</sub>, indicando tratar-se de grupos carbonatos não decompostos na temperatura de calcinação. Assim, é provável que a conversão de etanol sobre a hidrotalcita calcinada a 500°C seja menor devido à presença destes grupos carbonato.

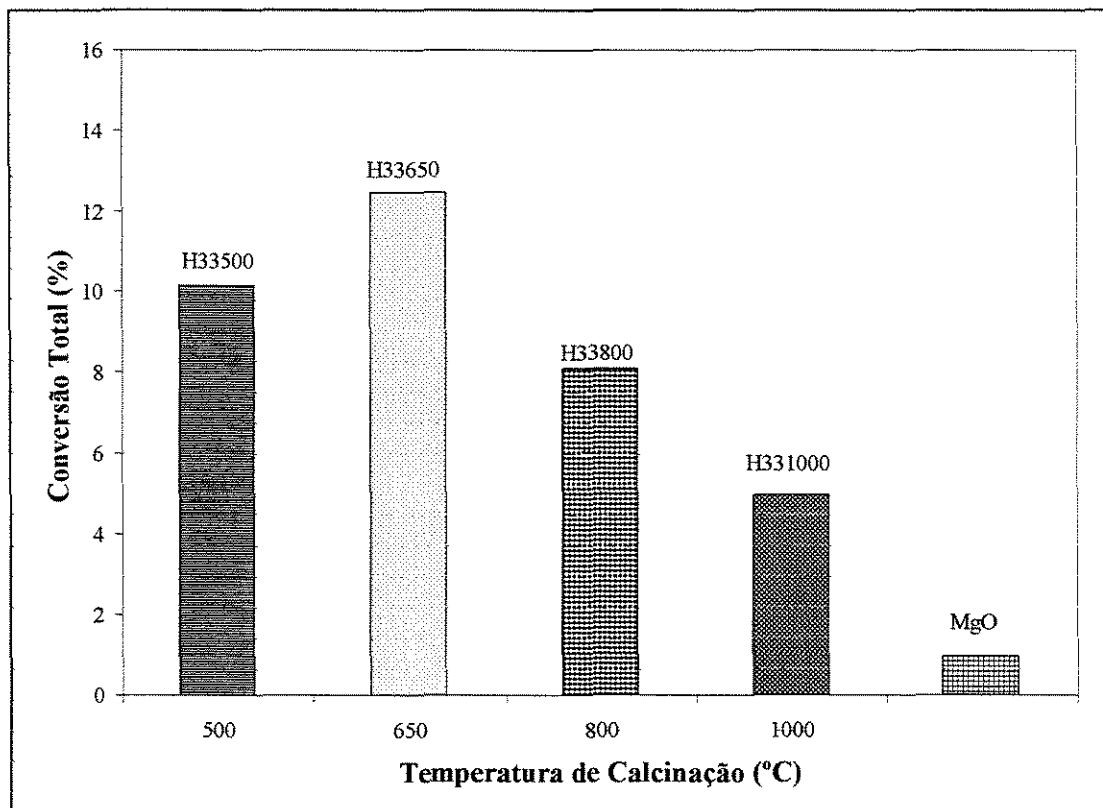
A Figura 4.20 mostra que a conversão total de etanol sobre amostras calcinadas da série H33 e sobre óxido de magnésio tem o mesmo comportamento das amostras da série H25. Observa-se um aumento de conversão de 10% para 12% quando aumenta-se a temperatura de calcinação de 500°C (H33500) para 650°C (H33650). Aumentando-se esta temperatura para 800°C (H33800) a conversão diminui para aproximadamente 8%. Quando calcinada a 1000°C (H331000) esta conversão cai para 5%. Uma conversão de apenas 1% também é observada para a amostra de MgO.

Assim como nas amostras calcinadas da série H25, os resultados da área superficial BET não são conclusivos para justificar o comportamento da conversão com o



aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 800°C, uma vez que a área decresce continuamente neste intervalo de temperaturas.

Os volumes de mesoporos (Fig. 4.13), mostram um aumento de volume quando a temperatura de calcinação é aumentada de 500°C para 650°C, o que pode justificar o aumento de conversão observado na amostra H33650 em relação à amostra H33500. No entanto, não pode explicar a redução na conversão quando a temperatura de calcinação é aumentada para 800°C, já que as amostras H33650 e H33800 apresentam o mesmo volume de mesoporos. Uma redução sensível no volume de mesoporos com o aumento da temperatura de calcinação para 1000°C, pode novamente ser correlacionada com a respectiva redução de conversão.



**Figura 4.20** Conversão total de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas da série H33 e MgO

O aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C gera um aumento na conversão de aproximadamente 20%. Assim como na série H25 este aumento pode estar relacionado à decomposição de espécies carbonatadas que não tenham sido eliminadas a

500°C, em vez do aumento do volume de mesoporos, já que a área BET decresce neste intervalo de temperaturas de calcinação.

A redução da conversão para temperaturas de calcinação acima de 650°C, foi novamente atribuída à progressiva mudança de fase evidenciada pelos difratogramas de raios-X, com o aparecimento de uma fase de óxido de magnésio puro e uma fase espinélio de aluminato de magnésio.

De forma geral, a substituição de 33% dos íons magnésio da brucita por íons alumínio resultou em conversões levemente superiores àquelas dos compostos obtidos pela substituição de apenas 25% dos íons. Em ambos os casos, as conversões de etanol são superiores àquelas do óxido de magnésio puro. A conversão de 1% sobre óxido de magnésio aproximou-se bastante da conversão de 0,43% de teste em branco nas condições de trabalho.

Independente do teor de alumínio na hidrotalcita, a temperatura ótima de calcinação para a máxima conversão de etanol foi de 650°C.

#### 4.3.2.3 Distribuição de produtos

Os produtos obtidos seguem o modelo proposto na página 38. Etileno e éter etílico são produzidos a partir da desidratação de etanol, e acetaldeído, pela desidrogenação do etanol. Parte do acetaldeído sofre, então, condensação aldólica seguida de hidrogenação completa formando o n-butanol. Assume-se que houve hidrogenação completa no produto de condensação do acetaldeído devido ao fato de não ter sido identificado nenhum produto intermediário desta reação, tanto por cromatografia gasosa como por cromatografia acoplada a espectrometria de massa.

Na Figura 4.21 são apresentados os rendimentos globais dos produtos obtidos para as amostras calcinadas da série H25. Este rendimento representa a relação entre o etanol convertido em determinado produto e a conversão total de etanol.

Para temperaturas de calcinação de 500°C e 650°C há uma grande proporção de produtos de condensação de álcool e de acetaldeído, cerca de 80%. O aumento da

temperatura de calcinação provoca um aumento na quantidade de acetaldeído com consequente redução da fração de produtos de condensação. No entanto, independente da temperatura de calcinação a proporção relativa entre éter etílico e n-butanol é a mesma, não sendo verificado o favorecimento de nenhum destes produtos.

Observa-se que a fração de produtos de desidratação, etileno e éter, é semelhante aos de desidrogenação, acetaldeído e n-butanol, para amostras calcinadas a 500°C, 650°C e 800°C. Aumentando-se a temperatura de calcinação para 1000°C ocorre um aumento na fração dos produtos de desidrogenação, destacando que este aumento ocorre principalmente devido à maior quantidade de acetaldeído, que pode ser justificado pela formação das fases espinélio e óxido de magnésio.

A quantidade de etileno obtida varia de acordo com a temperatura de calcinação, sendo maior à temperatura acima de 800°C. Observa-se que de 650°C para 800°C a fração de etileno praticamente dobra.

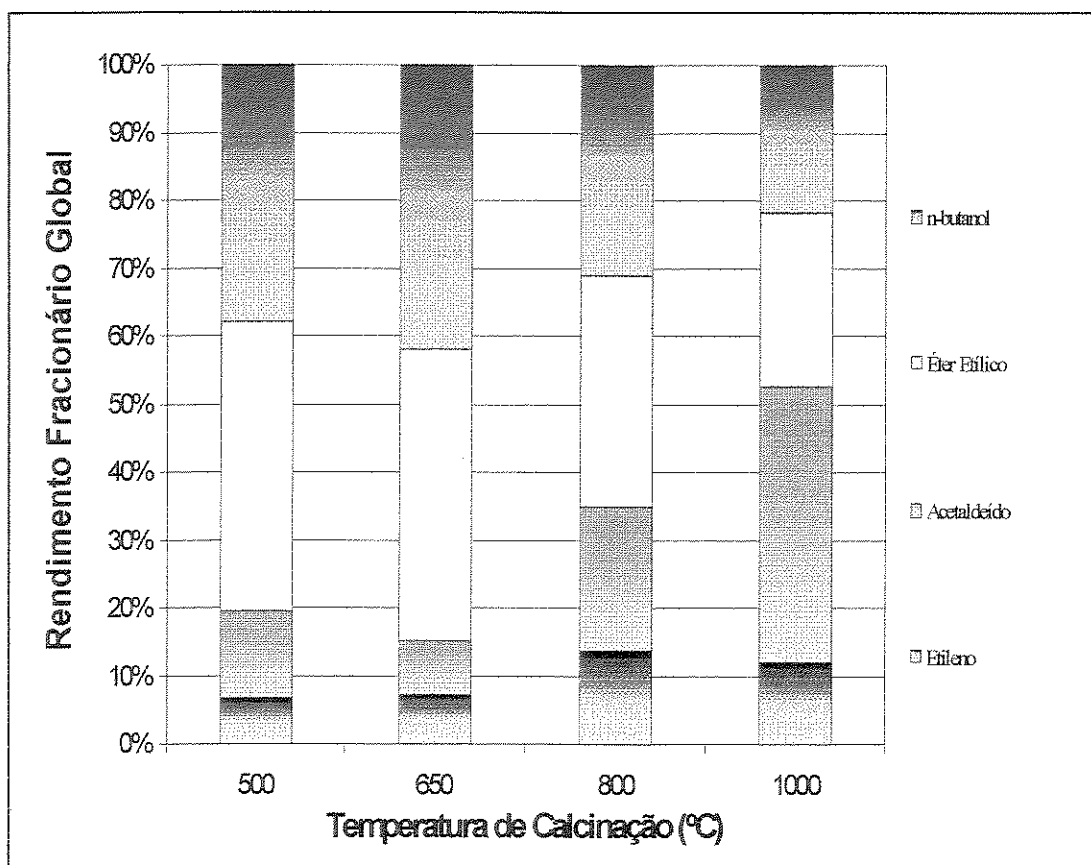


Figura 4.21 Rendimento global para amostras calcinadas da série H25

Na Figura 4.22 observa-se na série H33, assim como na série H25, que a proporção entre produtos de desidrogenação e desidratação é de 1:1 para amostras calcinadas a 500°C e 650°C. Quando são calcinadas a 800°C e 1000°C, ocorre a redução de n-butanol e éter etílico e aumento de acetaldeído, formando 60% de produtos de desidrogenação e 40% de desidratação a 1000°C. Nota-se que a proporção de acetaldeído dobra quando a amostra é calcinada a 800°C, possivelmente devido ao início da separação de fases de MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Observa-se também que, ao contrário da série H25, a quantidade de etileno se mantém praticamente constante, independente da temperatura de calcinação.

A Figura 4.22 mostra também frações elevadas dos produtos de condensação, éter etílico e n-butanol quando comparados aos produtos das reações monomoleculares, acetaldeído e etileno, para amostras calcinadas a 500°C e 650°C. No entanto, as proporções relativas de éter etílico e n-butanol permanecem constantes independente da temperatura de calcinação e da relação Al/(Al+Mg) nas amostras utilizadas.

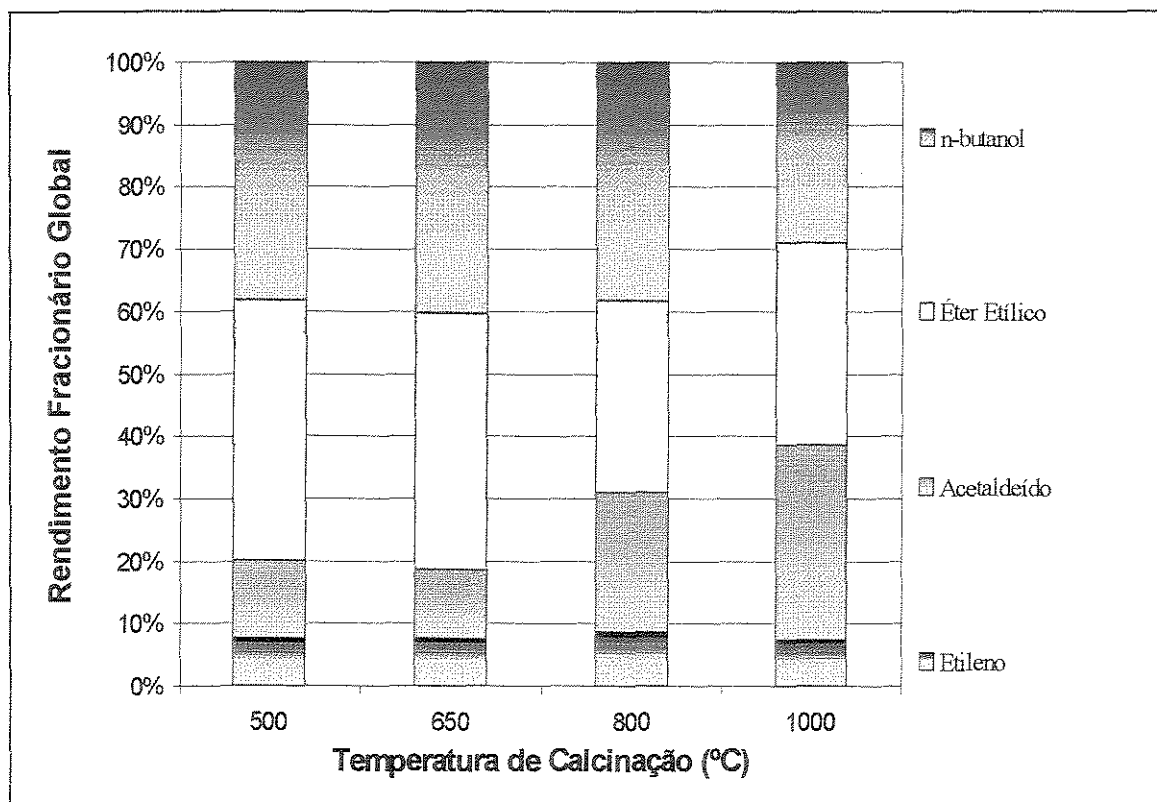


Figura 4.22 Rendimento global para amostras calcinadas da série H33

É interessante observar que, tanto para as amostras da série H25 como da série H33, o comportamento da fração total dos produtos de condensação (éter etílico e n-butanol) é semelhante ao comportamento da conversão total de etanol. Ou seja, aumenta com o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 650°C, e depois decresce progressivamente com o aumento da temperatura de calcinação até 1000°C. Aparentemente a mudança de fase que ocorre com o aparecimento do óxido de magnésio e aluminato a partir de 800°C afeta igualmente a conversão e a distribuição de produtos. Ressalte-se que nos testes realizados com óxido de magnésio foram observados apenas acetaldeído e etileno como produtos da conversão do etanol.

De forma geral, a substituição de parte dos íons magnésio da brucita por íons alumínio resulta em compostos que catalisam preferencialmente reações de condensação na conversão de etanol. Em particular, a transformação de etanol em n-butanol em uma única etapa pode ter importante aplicação industrial.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

A partir da caracterização de hidrotalcitas e hidróxido de magnésio sintetizados a 68°C, e da utilização dos respectivos materiais calcinados a temperaturas de 500°C a 1000°C na conversão de etanol em reator de leito fixo operado a 350°C, foi possível obter as conclusões nos parágrafos seguintes.

Os difratogramas de raios-X das amostras de hidrotalcita e hidróxido de magnésio na forma calcinada e não calcinada apresentaram os padrões de difração reportados na literatura para estes materiais, não se observando a presença de outras fases

A calcinação de hidrotalcitas a temperaturas de 500°C a 800°C resulta em compostos com o triplo da área superficial BET das amostras não calcinadas; em contraste, a calcinação do hidróxido de magnésio com formação do óxido correspondente reduz a área BET a cerca de 25% da área do hidróxido original

O volume de microporos de todos os compostos é desprezível. O volume de mesoporos aumenta com a calcinação das hidrotalcitas, e é maior para hidrotalcitas com maior teor de alumínio.

Não houve correlação entre a área superficial e a conversão de etanol em hidrotalcitas calcinadas a 500°C, 650°C e 800°C, para amostras com 25% e 33% de teor de alumínio.

O aumento da quantidade de íons magnésio substituídos por íons alumínio, resultou em um leve aumento na conversão.

Tanto em amostras da série H25 como em amostras da série H33, o aumento de conversão de amostras calcinadas a 650°C em relação a amostras calcinadas a 500°C, pode estar relacionado à presença de grupos carbonato que não foram eliminados a 500°C.

Em amostras calcinadas a 500°C e 650°C, ocorreram as maiores formações de produtos de condensação, éter etílico e n-butanol, cujas proporções relativas se mantiveram constantes, mesmo com o aumento da temperatura de calcinação.

Nas amostras com 25% de teor de alumínio, a fração de etileno aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, enquanto em amostras com 33% de alumínio esta fração permanece constante.

A adição de alumínio à brucita leva a um aumento de área superficial das amostras calcinadas, um aumento da conversão total favorecendo as reações de condensação e reduz a desativação que foi observada nas amostras de hidróxido de magnésio calcinadas.

A temperatura ótima de calcinação, para obter maiores conversões e maior proporção de produtos de condensação, foi de 650°C.

A calcinação a 1000°C resultou na decomposição das hidrotalcitas em misturas de aluminato de magnésio e óxido de magnésio, de áreas, volumes de poros e conversões de etanol menores que os dos materiais obtidos a temperaturas de calcinação mais baixas, e que favorecem a formação de acetaldeído.

## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES

Considerando os resultados , apresentam-se as seguintes sugestões para a continuidade de estudos:

- a) Verificar o efeito da adição de água à mistura reagente;
- b) Estudar o efeito da substituição ou adição de outros cátions ou ânions de compensação, para favorecer a formação de n-butanol;
- c) Determinar a quantidade e força dos sítios básicos dos materiais calcinados.



## BIBLIOGRAFIA

AI, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 64, p. 1346, 1991b.

AI, M. *Journal of Catalysis*, v. 106, p. 2731, 1987.

AI, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 64, p. 1342, 1991a.

ALLMANN, VON RUDOLF. *Chimia*, v. 24, p. 99, março 1970.

ANDRADE, RITA DE CÁSSIA DOS SANTOS. *Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argila aniônica tipo hidrotalcita*. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 140 p. Tese (Mestrado).

ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J. M., PORRAS, A., URBANO, F. J. *Journal of Catalysis*, v. 161, p. 829, 1996.

BERÉS, A., PÁLINKÓ, I., KIRICSI, I., NAGY, J. B., KIYOZUMI, Y., MIZUKAMI, F. *Applied Catalysis A: General*, v. 182, p. 237, 1999.

BISH, D. L. *Bulletin of Mineralogical*, v. 103, p. 170, 1980.

BRINDLEY, G. W., KIKKAWA, S. *Clays and Clay Minerals*, v. 28, n. 2, p. 83, 1980.

BRÖCKER, F. J., KAINER, L., *German Patent 2,024,282* (1970), to BASF AG

CAVANI, F., TRIFFIRÓ, F., VACCARI, A. *Catalysis Today*, v. 11, n. 21, dezembro 1991.

CHEN, Y. Z., LIAW, C. W., LEE, L. I. *Applied Catalysis A: General*, v. 177, p. 1, 1999.

CHOUDARY, B. M., KANTAM, M. L., REDDY, C. R. V., RAO, K. K., FIGUEIRAS, F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 146, p. 279, 1999.

CORMA, A., FORNÉS, V., REY, F. *Journal of Catalysis*, v.148, p. 205., 1994.

CORMA, A., IBORRA, S., PRIMO, J., REY, F. *Applied Catalysis A: General*, v. 114, p. 215, 1994.

- CORMA, A., MARTIN-ARANDA, R. M. *Applied Catalysis*, v. 105, p. 271, 1993.
- COSIMO, J. I. D., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C. R. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 499, 1998.
- DUMITRIU, E., HICLEA, V., CHELARU, C., CATRINESCIE, C., TICHIT, D., DURAND, R. *Applied Catalysis A: General*, v. 178, p. 145, 1999.
- FISCHEL, C. T., DAVIS, R. J. *Langmuir*, v. 10, p. 159, 1994.
- GUIDA, A., LHOUTY, M. H., TICHIT, D., FIGUEIRAS, F., GENESLE, P. *Applied Catalysis A: General*, v. 164, p. 251, 1997.
- JAIN, J. R. and PILLAI, C. N. *Journal of Catalysis*, v. 9, p. 322, 1967.
- KIBBY, C. L. AND HALL, W. K. *Journal of Catalysis*, v. 29, p. 144, 1973.
- KLOPROGGE, J. T., FROST R. L. *Applied Catalysis A: General*, v. 184, p. 61, 1999.
- KUROKAWA, H., KATO, T., KUWABARA, T., UEDA, W., MORIKAWA, Y., MORO-OKA, Y., IKAWA, T. *Journal of Catalysis*, v. 126, p. 208, 1990.
- MARINO, O., MASCOLO, G. *Thermoc. Acta*, v. 55, p. 377, 1982.
- MCKENZIE, A. L., FISCHHEL, C. T., DAVIS, R. J. *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 547, 1992.
- MEDINA, F., DULARTE, R., TICHIT, D., COQ, B., DUNG, N. T., SALAGE, P., SUEIRA, J. E. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 119, p. 201, 1997.
- MIYATA, S. *Clays and Clay Minerals*, v. 28, p. 369, 1975.
- NAKATSUKA, T., KAWASAKI, H., YAMASHILE, S. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, v. 52, n. 8, p. 2449, 1979.
- NODA, CARIDAD PÉRES. *Condensação aldólica de citral com acetona sobre catalisadores sólidos básicos*. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997. 142 p. Tese (Mestrado).
- PARIDA, K., DAS, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 151, p. 185, 2000.

PAUSCH, I., LOHSE, H. H., SCHÜRMAN, K., ALLMAN, R. *Clays and Clay Minerals*, v. 34, p. 507, 1986.

RAO, K. K., GRAVELE, M., VALENTE, J. S., FIGUEIRAS, F. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 115, 1998.

REICHLE, W. *Chemtec*, v. 16, p. 58, janeiro 1985.

REICHLE, W. T. *Journal of Catalysis*, v. 94, p. 547, 1986.

REY, F., FORNÉS, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, v. 88, n. 15, p. 2233, 1992.

SATO, T., WAKABAYASHI, T., SHIMADA, M. *Industrial Engineering Chemical Products Research and Development*, v. 25, p. 89, 1986.

SUZUKI, E., ONO, Y. *Bulletin Chemical Society of Japan*, v. 61 n. 3, p. 1008, 1988.

SZYMANSKI, G., RYCHLICKI, G. *Carbon*, v. 3, n. 2, p. 247, 1993.

TAYLOR, H. F. W. *Mineralogical Magazine*, v. 39, n. 304, p. 377, dezembro 1973.

TICHT, D., LHOUTY, M. H., GUIDA, A., CHICHE, B. H., FIGUEIRAS, F., AUROUX, A., BARTALINI, D., GARRONE, E. *Journal of Catalysis*, v. 151, p. 50, 1995.

TICHT, D., MEDINA, F., COQ, B., DULARTE, R. *Applied Catalysis A: General*, v. 159, p. 241, 1997.

TSUJI, M., MAO, G., YOSHIDA, T., TAMAURA, Y. *Journal of Material Research*, v. 8, n. 5, maio 1993.

UNNIKISHNAM, R., NARAYANAM, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 144, p. 173, 1999.

VACCARI, A. *Catalysis Today*, v. 41, p. 53, 1998.

ZHANG, G., HATTORI, H., TANABE, K. *Applied Catalysis A: General*, v. 36, p. 189, 1988.

## APÊNDICE I

### 1) Determinação da razão molar $x$ [Al/(Al+Mg)]

$$y_1 = \frac{7794,6615}{18}$$

onde:

$n_{Al}$  = moles de alumínio presentes na solução inicial

$n_{Mg}$  = mole de magnésio presentes na solução inicial

Para a amostra H33 tem-se:

$m_{\text{nitrato de magnésio hexaidratado}} = 204,5 \text{ g}$

$PM_{\text{nitrato de magnésio hexaidratado}} = 256,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$m_{\text{nitrato de alumínio nonaidratado}} = 150,3 \text{ g}$

$PM_{\text{nitrato de alumínio nonaidratado}} = 375,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A partir destes valores obtém-se as seguintes quantidades molares correspondentes de Al e Mg na amostra:

$$m_{Mg} = 19,39 \text{ g}$$

$$m_{Al} = 10,81 \text{ g}$$

$$n_{Mg} = 0,79 \text{ moles}$$

$$n_{Al} = 0,40 \text{ moles}$$

Substituindo na equação acima

$$x = 0,33$$

A mesma sistemática foi utilizada para determinar a razão molar  $x$  para a amostra H25.

## 2) Determinação da quantidade de moléculas de água das fórmulas das hidrotalcitas

O cálculo será ilustrado utilizando-se a análise termogravimétrica da amostra H25 apresentada na Figura 4.6.

A perda de massa até 250°C foi de 15%. Considerou-se que esta perda refere-se a água desorvida de acordo com a equação



A massa inicial utilizada na análise foi de 10,418 mg. Pode-se calcular a massa de água nesta amostra através da seguinte regra de três

10,418 mg amostra	100%
y	15%

$$y = 1,563 \text{ mg de água perdida}$$

A quantidade de amostra seca seria, então de :  $10,418 - 1,563 = 8,855 \text{ mg}$

Como o peso molecular do composto seco é de 66,25; pode-se obter o peso molecular da amostra úmida por nova regra de três:

10,418 mg de amostra úmida	8,855 mg de amostra seca
PM da amostra úmida	66,15

PM da amostra úmida = 77,944

Logo

$$y_1 = \frac{77,94 - 66,15}{18}$$

$$y_1 = 0,65$$

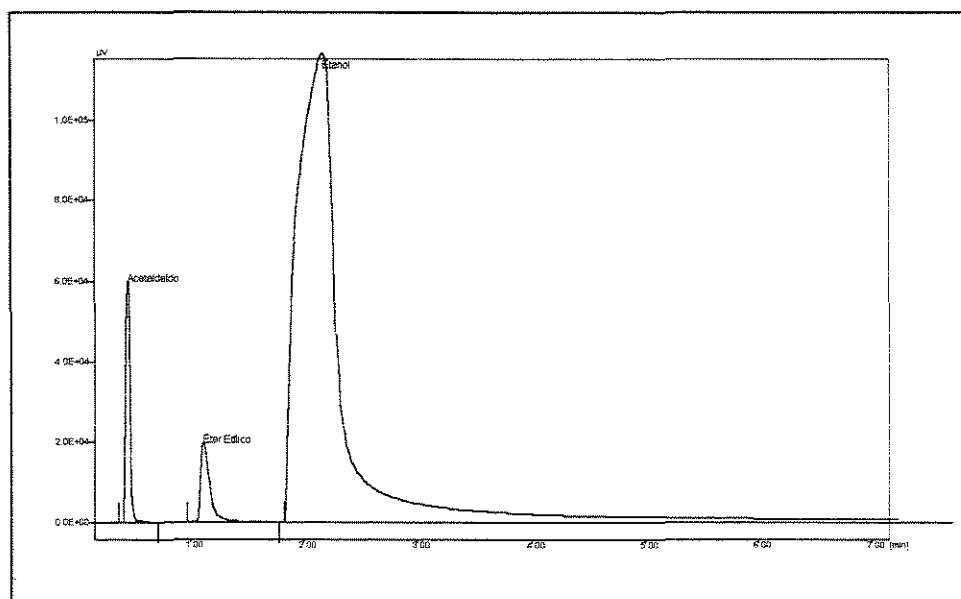
## APÊNDICE II

### Determinação dos fatores respostas utilizados nas análises cromatográficas

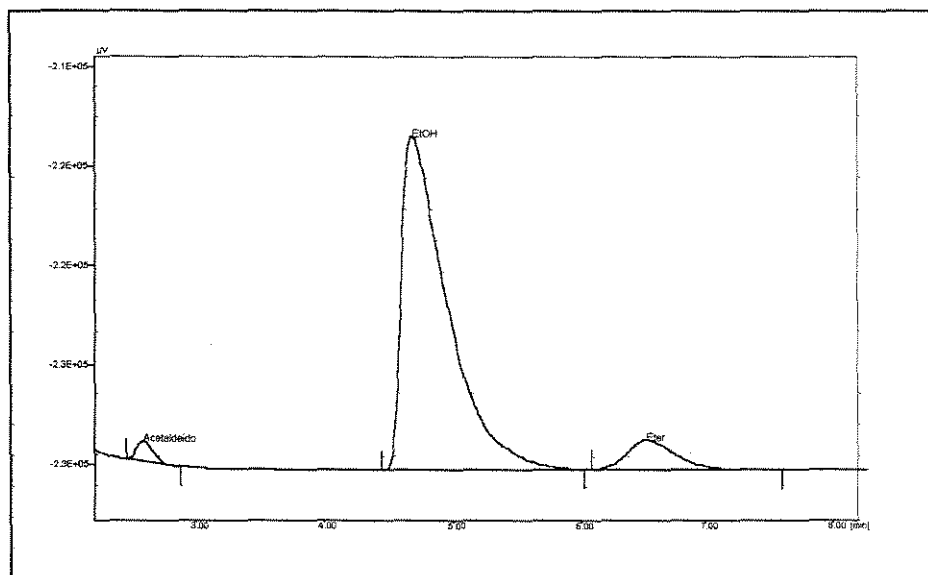
Em análises cromatográficas as áreas dos picos dos compostos detectados não são diretamente proporcionais a composição percentual da amostra, ou seja, compostos diferentes tem distintas respostas ao detector; portanto, é necessário determinar fatores de correção. Estes fatores, uma vez determinados, podem ser usados para calcular a composição percentual.

Os fatores respostas foram determinados como segue

Preparou-se uma solução padrão dos compostos a serem quantificados e realizou-se a análise, obtendo-se os cromatogramas ilustrados a seguir:



**Figura II.1** Cromatograma típico de análise em coluna CARBOWAX 20M com Chromossorb T



**Figura II.2** Cromatograma típico de análise em coluna PORAPAK N

As massas “w” injetadas são conhecidas. Mediu-se as áreas “A” e calculou-se a relação A/w para cada composto. Utilizando-se o etanol como referência, obteve-se o fator resposta relativo de cada componente a partir da seguinte equação:

$$\text{FRR} := \frac{\left(\frac{A}{W}\right)_{\text{componente}}}{\left(\frac{A}{W}\right)_{\text{etanol}}} *$$

Os resultados obtidos para as duas colunas foram idênticos, e encontram-se na Tabela II.1.

**Tabela II.1** Fatores de resposta relativos determinados a partir de soluções de concentração conhecida

Composto	Fator Resposta Relativo
Etanol	1,000
Éter Etilico	0,737
Acetaldeido	0,721
Butanol	0,850



O fator resposta para o etileno foi calculado da seguinte maneira indireta:

- a) Amostrou-se uma corrente gasosa composta de etanol e nitrogênio na proporção molar 1:2
- b) A partir do cromatograma calculou-se a relação:

$$R_1 = (A/W)_{\text{nitrogênio}} / (A/W)_{\text{etanol}} = (A/56)_{\text{nitrogênio}} / (A/46)_{\text{etanol}} = 1,2$$

- c) Injetou-se 1 mL de nitrogênio na coluna com o auxílio de seringa de gás obtendo-se o cromatograma correspondente.
- d) Injetou-se 1 mL de etileno na coluna com a seringa, obtendo-se o cromatograma correspondente.
- e) A partir das áreas obtidas nos itens (c) e (d), determinou-se a relação

$$R_2 = (A/W)_{\text{etileno}} / (A/W)_{\text{nitrogênio}} = (A/28)_{\text{etileno}} / (A/28)_{\text{nitrogênio}}$$

- f) Calculou-se o fator resposta do etileno como

$$FRR = R_1 \times R_2$$

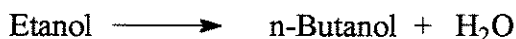
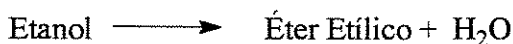
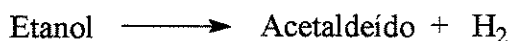
O valor obtido foi 1,35

## APÊNDICE III

- **Conversões e Rendimentos Fracionários Globais**

### 1) Reações envolvidas no sistema

As seguintes estequiometrias de reação foram utilizadas para calcular a conversão de etanol em cada um dos produtos e a conversão total de etanol.



Nesta sistemática não estão sendo considerados possíveis depósitos na superfície do catalisador claramente detectados para o óxido de magnésio pela mudança de coloração.

### 2) Cálculo das Conversões e Rendimentos Fracionários Globais

- As conversões totais foram determinadas da seguinte maneira:

$$X_{\text{total}} := \left( \frac{\text{quantidade total de etanol consumida}}{\text{quantidade total de etanol alimentada}} \right) \cdot 100$$

- As conversões aos produtos foram determinadas:

$$X_i := \left( \frac{\text{quantidade total de etanol consumida para formar o produto } i}{\text{quantidade total de etanol alimentada}} \right) \cdot 100$$

- Os rendimentos globais foram determinados:

$$\eta_i := \left( \frac{\text{quantidade de etanol consumida para formar o produto } i}{\text{quantidade total de etanol consumido}} \right) \cdot 100$$

A sistemática de cálculo é ilustrada pelas seguintes análises obtidas para um dos testes.

**Tabela III.1** Análise típica na coluna CARBOWAX

Componente	Área
Etanol	477879
n-Butanol	20573

**Tabela III.2** Análise típica na coluna PORAPAK N

Componente	Área	Área corrigida
Etileno	6289	4658
Acetaldeído	5847	8110
Éter Etilico	26985	36615
n-Butanol*	28043	35861

\*Obtido a partir da Tabela III.1 admitindo a mesma relação  $A_{n-butanol}/A_{etanol}$

A coluna Área corrigida da Tabela III.2 foi obtida dividindo a área do pico do componente detectado pelo fator resposta relativo correspondente, mostrado na Tabela II.1.

Para o acetaldeído:

$$\text{Área corrigida} = \text{área}/\text{FRR} = 5847/0,721 = 8110$$

Deve ser lembrado que as áreas corrigidas por unidade de massa pela definição do fator resposta relativo, são iguais para todos os componentes.

Logo, utilizando a estequiometria de formação do acetaldeído:

44 g acetaldeído	46 g etanol
8110	p unidades de área de etanol

Obtendo-se  $p = 8479$

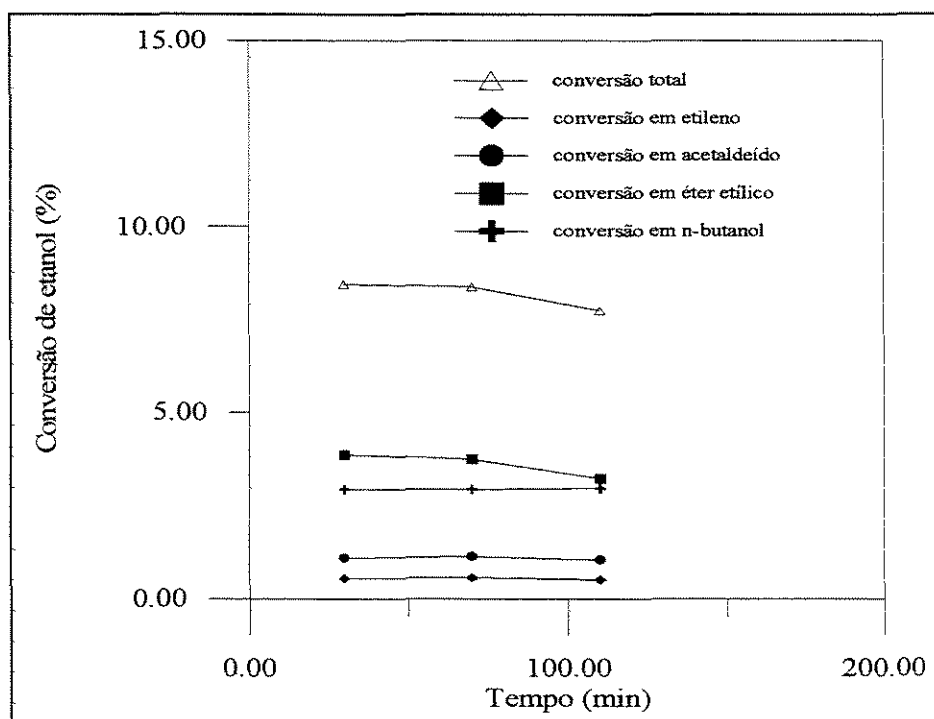
O valor de p corresponde a área de etanol que “reagiu” para formar a área corrigida de etileno, que denominamos de área equivalente de etanol. Os valores correspondentes a todos os produtos encontram-se na Tabela III.3. A conversão de etanol em cada componente é calculada pela divisão da área equivalente pela área total.

**Tabela III.3** Áreas equivalentes de etanol e conversão

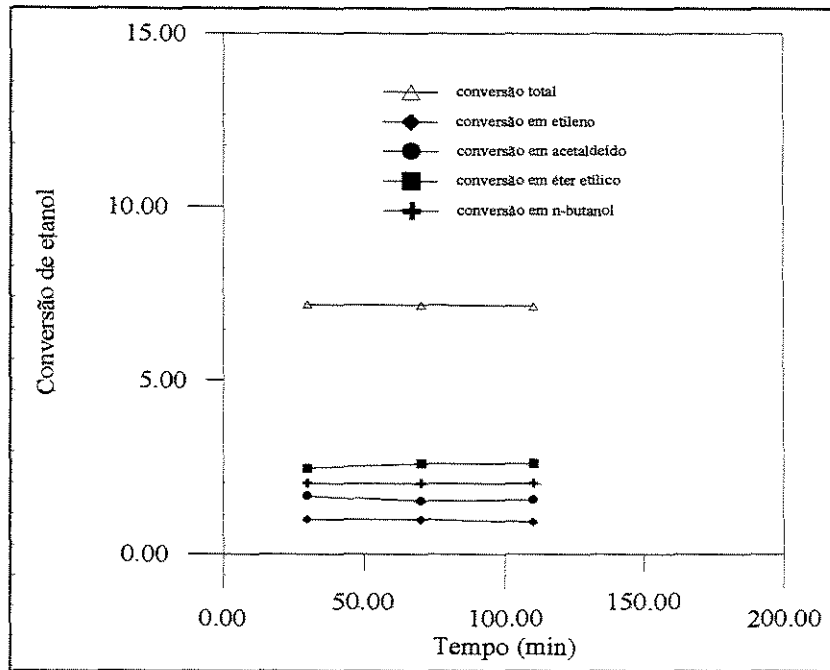
Componente	Área equivalente de etanol	Conversão
Etileno	7653	1,01
Acetaldeído	8479	1,12
Éter Etílico	45521	6,00
n-Butanol	44583	5,88
Etanol	651401	-
Total	757637	14,01

## APÊNDICE IV

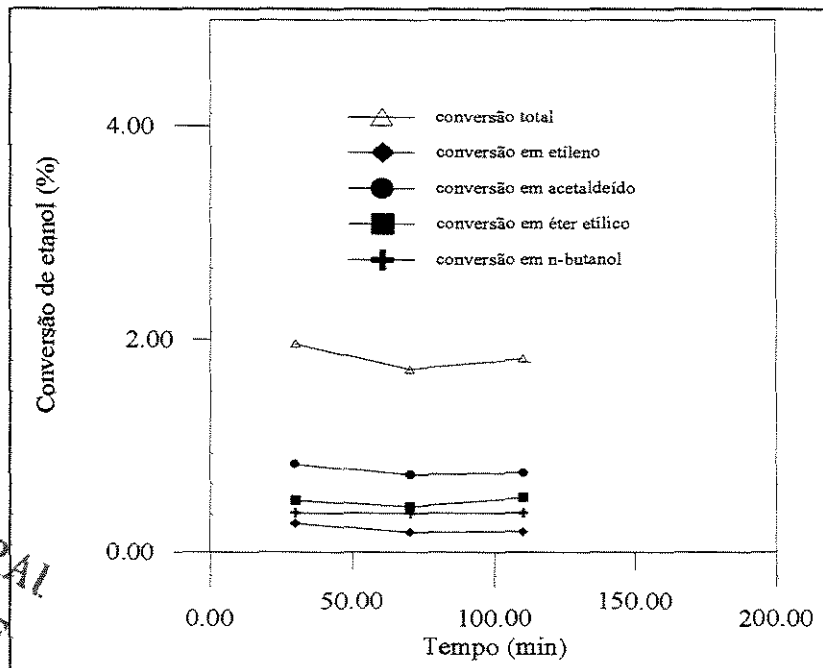
A seguir são apresentados os gráficos de conversão para amostras das séries H25 e H33 calcinadas a 500°C, 800°C e 1000°C.



**Figura IV.1** Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H25500 em função do tempo de operação do reator

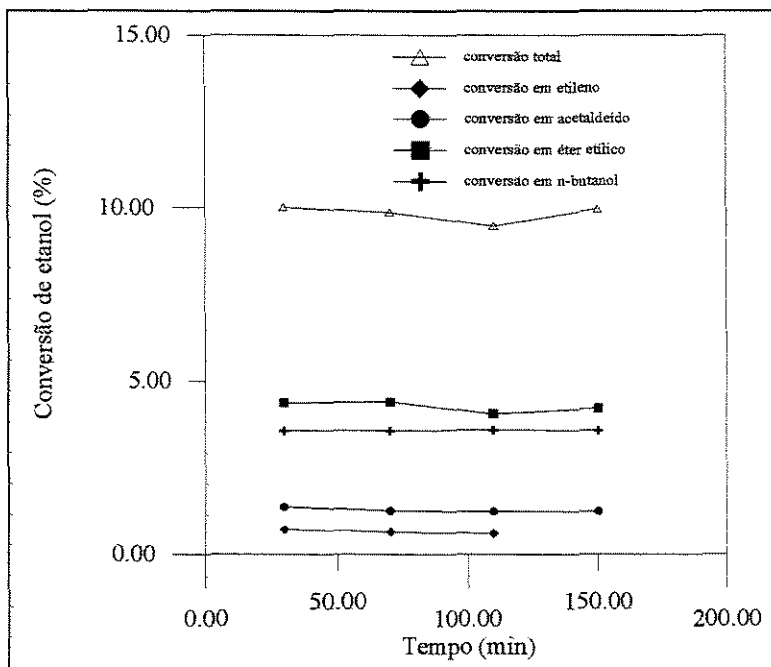


**Figura IV.2** Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H25800 em função do tempo de operação do reator.

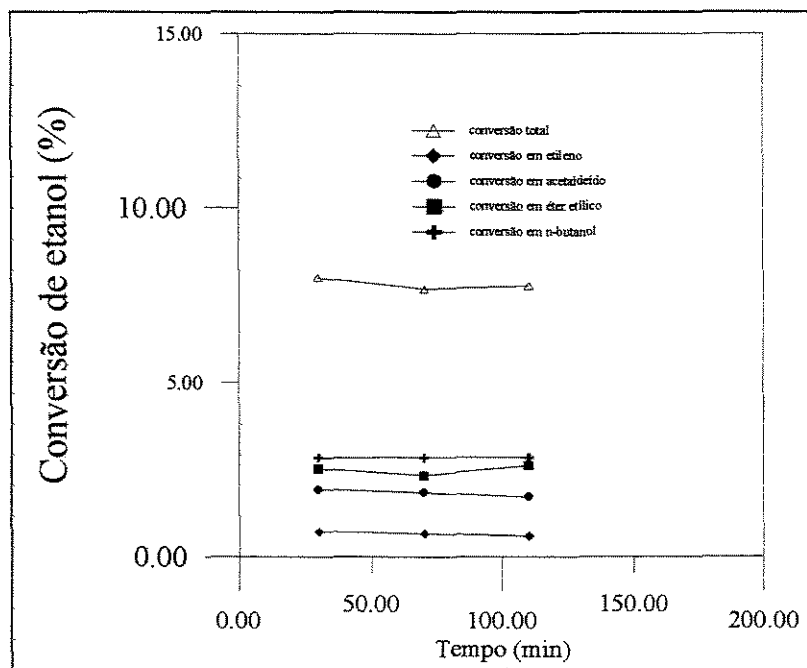


**Figura IV.3** Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H251000 em função do tempo de operação do reator.

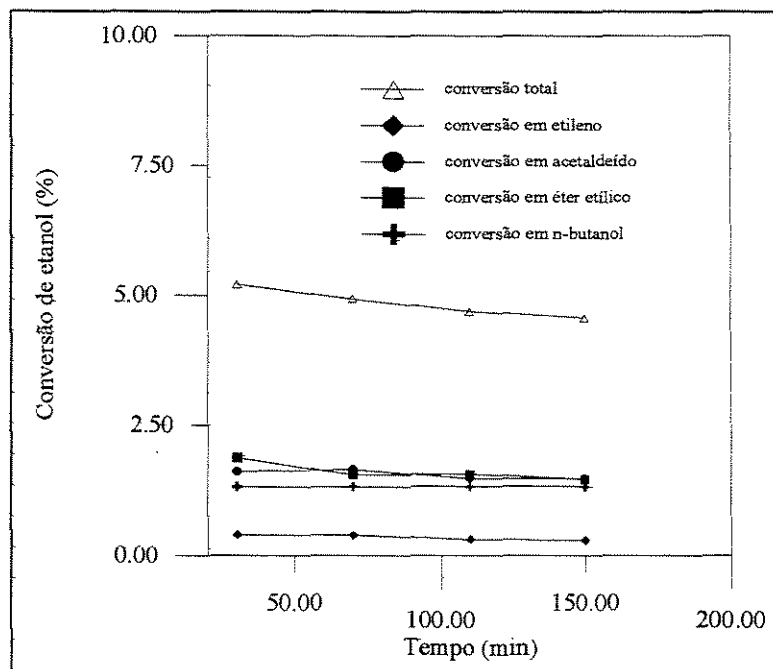
UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



**Figura IV.4** Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H33500 em função do tempo de operação do reator.



**Figura IV.5** Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H33800 em função do tempo de operação do reator.



**Figura IV.6** Conversões de etanol sobre a amostra de hidrotalcita calcinada H3310000 em função do tempo de operação do reator.