

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

*Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol*

Autora: Maria Cristina de Araújo

Orientador: Renato Sprung

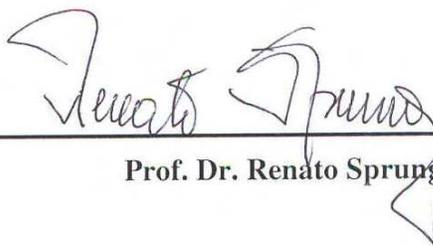
Tese de mestrado apresentada à FEQ/UNICAMP como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química

28

**Fevereiro  
2003**

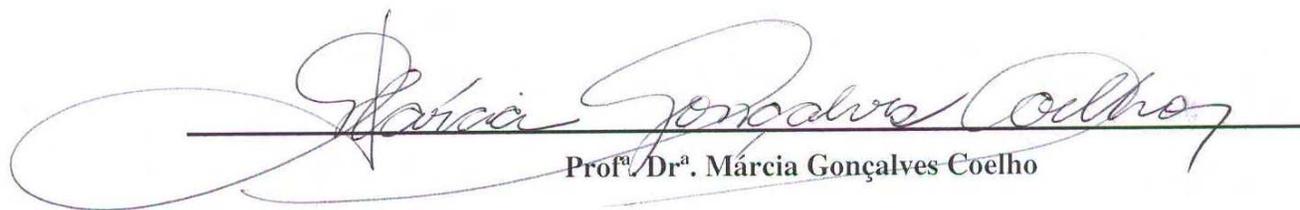


Tese de Mestrado defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 2003 pela banca  
examinadora constituída pelos professores:



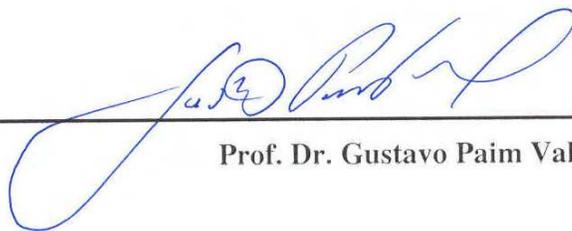
---

Prof. Dr. Renato Sprung



---

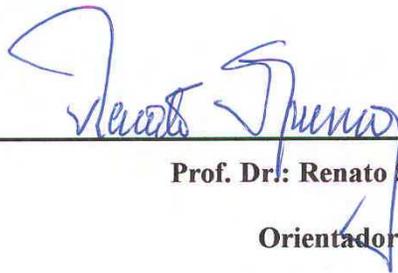
Prof<sup>ª</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Gonçalves Coelho



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Esta versão corresponde à redação final da tese de mestrado em Engenharia Química defendida pela engenheira Maria Cristina de Araújo e aprovada pela Comissão Julgadora em 28/02/03.



---

**Prof. Dr.: Renato Sprung**  
**Orientador**

Dedico: aos meus avós,  
Randolpho Alves de Araújo e Joana de Paula Alves &  
Paraskevas Stavrou e Maria Stavrou, aos meus pais,  
Waldyr Alves de Araújo e Christina Stavrou de Araújo,  
pela herança de vida e exemplo de amor a Deus.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Renato Sprung, pela orientação e pelos bons momentos que tivemos juntos durante a execução desta pesquisa, para você dedico todo o meu esforço.

Ao CNPq pelo estímulo financeiro

Ao padre Paulo Roberto Rodrigues, e as irmazinhas do Lúmen Christi, da Ordem do Santo Sepulcro, Anette, Gabriela, Madalena, Terezia, Leduína, Ester, Celina, Teresa Maria, Maria da Glória e a sua comunidade, minha pequena, grande família em Campinas.

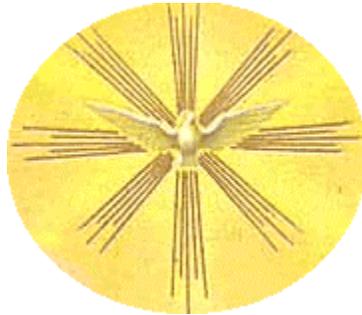
As pessoas que estiveram ao lado de minha mesa e por detrás do Cromatógrafo, das bombas, reatores e resistências, no brinde de um chopp gelado: Ana, Antônia, Alexandre, Eduardo, Levi, Edgar, Daniel, Alex, Sandro, Luís, Alessandra, Sérgio, Wilson, Marcos, Marlus, Adriana, Eduardo(Urso), Alexandre(Espeto), Florentino, Irai, Silvino(UFU), Anderson Lopes, Márcia Gonçalves(UFU), Luís Cláudio(UFU), Leonardo, Edvaldo, Elver, Wesley, Edson Fujita, Vanessa, José Cláudio, Telma Franco, Gustavo Paim, Milton Mori.

A *Roziléia Simoni Paloschi*, em memória: minha cara amiga as suas últimas palavras foram breves mas profundas: “O que estou fazendo aqui”, Se ainda permaneço é pelo amor que insisto, como pelo teu amor partiste. “Ainda que eu tivesse o dom da profecia, o conhecimento de todos os mistérios e de toda a ciência; ainda que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se eu não tivesse o amor eu não seria nada”.

Ao professor Doutor Rubens Maciel Filho pelo novo caminho, que seja abençoado.

Aos meus primeiros amores, Waldyr pela humildade e Christina pela vontade aos meus irmazinhos; Demétrios pela realização, Elena pela bondade obrigado pela luz.

A Deus que é a minha rocha e meu refúgio.



A pedra que os construtores deixaram de lado, tornou-se a pedra mais importante.

Isso foi feito pelo Senhor e é admirável aos nossos olhos ?

“Jesus Cristo” - [Marcos 12,10-11]

Em apoio a Paz e a Liberdade e acreditando firmemente que o amor seja a força motriz da vida, deixo aqui também o meu apoio ao Tibet e a tão sonhada Aldeia Global, verdadeiramente humana, com o registro do Poema preferido do nobre 14<sup>o</sup> Dalai Lama *Tenzin Gyatso*.

### **Os Oito Poemas Para Treinar a Mente.**

*Considerando todos os seres sensíveis*

*Superiores e mais valiosos até à pedra preciosa que concede desejos.*

*Que eu sempre os preze mais que tudo*

*Para atingir a meta mais alta*

*Quando em companhia dos outros,*

*Sempre verei a mim mesmo como o menor de todos*

*E, do fundo de meu coração,*

*Todos me serão caros e estarão acima de tudo.*

*Vigilante, no momento que surgir uma ilusão*

*Perigosa para mim e para os outros,*

*Eu a enfrentarei e a afastarei do caminho*

*Sem demora.*

*Quando encontrar pessoas de má índole,*

*Dominadas por atitudes violentas, negativas, e por sofrimentos,*

*Serão as que prezarei como raras,*

*Como se encontrasse um tesouro precioso.*

*Quando as pessoas por inveja, me maltratarem,*

*Insultarem ou outras coisas assim,*

*Aceitarei a derrota*

*E oferecerei a vitória aos outros.*

*Quando alguém a quem fiz bem*

*E de quem muito esperei*

*Causa-me um mal indizível,*

*Vejo nele um guia espiritual.*

*Em suma, direta e indiretamente, ofereço*

*Todo bem e felicidade a todos os seres sensíveis,*

*Minhas mães;*

*Que eu assuma em segredo a responsabilidade por*

*Todas as suas ações nocivas e sofrimentos.*

*Que eles não sejam maculados pelas noções*

*Das oito questões impuras.(Ganho ou Perda, Prazer ou Dor, Elogio ou Crítica e Fama ou Infâmia)*

*E, conscientes de que todas as coisas são ilusórias,*

*Que possam, desimpedidos, livrarem-se da servidão.*

Presto também meu voto de Confiança e Apoio ao Lulinha Paz e Amor a esperança pode vencer qualquer outro obstáculo na vida, pois é nela que a fé faz morada eterna, depositaria fiel dos trabalhadores e humildes de coração. O Mundo está fragmentado o Brasil, as Universidades, as Pessoas, a globalização tem de ser solidaria e não competitiva e viva as diferenças como expressão apenas da liberdade e não de um poder profanador.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da substituição parcial e total do magnésio por cobalto na atividade e seletividade para a conversão catalítica do etanol na fase vapor sobre os precursores hidrotalcita calcinados nas temperaturas de 500, 650 e 900°C.

Materiais do tipo hidrotalcita com relações Mg/Al=2 foram sintetizados, com substituição de magnésio por cobalto nas proporções 0, 10, 20, 33 e 100%. A calcinação do material leva a perda de água e dióxido de carbono, gerando o óxido misto correspondente. Temperaturas de calcinação superiores a 900°C levam a formação de estruturas espinélicas e uma fase oxida, para os materiais até 20% de cobalto; em hidrotalcitas com teor de 33 e 100% de cobalto as fases são espinélicas já a temperaturas de 500°C.

A conversão do etanol foi efetuada ao longo de três horas, a massa de catalisador foi de 350mg, e a vazão de etanol de 2,267g/h, diluída com nitrogênio na razão molar de 2:1.

A substituição total e parcial de magnésio por cobalto aumentou a conversão para todos materiais; os produtos de maior rendimento foram o acetaldeído, éter etílico, acetato de etila, butanol e etileno.

O catalisador de maior conversão foi o do precursor hidrotalcita cobalto ou HCoAl calcinado a 500°C e sua conversão foi de cerca de 11%; o rendimento global foi de 54% acetaldeído, 29% acetato de etila, 17% etileno.

Os catalisadores com substituição parcial do magnésio por cobalto nas proporções de 10 a 33% tiveram um comportamento semelhante com relação ao rendimento global dos produtos, que em ordem crescente foram butiraldeído, acetato de etila, etileno, butanol, éter etílico, e acetaldeído. A conversão total após três de reação foi de cerca de 8% para os catalisadores calcinados a 650°C, temperatura na qual tiveram um melhor desempenho.

## ABSTRACT

The objective of this work was to study the effect of total and integral substitution of magnesium by cobalt in hydrotalcites on the activity and selectivity for the catalytic conversion of ethanol on hydrotalcites calcined at 500, 650 and 900°C.

Hydrotalcite-like materials with atomic ratio Mg/Al=2 were synthesized, with substitution of magnesium by cobalt in proportions 0, 10, 20, 33 and 100%. Upon calcination the solids lose H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, generating the corresponding mixed oxides. Calcination temperatures higher than 900°C yield as spinellic structure and an oxide phase, for cobalt contents up to 20%; hydrotalcites with 33 and 100% of cobalt yield espinellic phases at 500°C. The reaction of ethanol was studied for three hours; the mass of catalyst was 350mg and ethanol feed of 2,267g/h, diluted with nitrogen in a molar ratio of 2:1.

The total and partial substitution of magnesium by cobalt increased the conversion of ethanol on all calcined materials; the highest yields were of acetaldehyde, ethyl ether, ethyl acetate, n-butanol and ethylene.

The largest conversion of ethanol was obtained for 100% cobalt hydrotalcite calcined at 500°C, around 11%, the global yields were 54% acetaldehyde, 29% ethyl acetate and 17% ethylene.

The partial substitution of magnesium by cobalt resulted in similar over all product yield that in growing order were butiraldehyde, ethyl acetate, ethylene, n-butanol, ethyl ether, and acetaldehyde. The total conversion after three hours of reaction was approximately 8% for the catalysts calcined at 650°C. At this temperature of calcination the conversion of ethanol was the highest.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>v</b>
<b>EPÍGRAFE.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>x</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>xi</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>xiii</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Etanol .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 O PRÓALCOOL.....</b>	<b>1</b>
<b>1.3 As Rotas Alcoolquímicas .....</b>	<b>2</b>
<b>1.4 Precursor e Catalisadores .....</b>	<b>4</b>
<b>1.5 Objetivos e Descrição Técnica da Tese .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>6</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Estrutura e Propriedades dos Compostos do Tipo Hidrotalcita .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Métodos de Preparação de Compostos do Tipo Hidrotalcita .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Óxidos Mistos .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4 Caracterizações Físico-Químicas de Compostos do Tipo Hidrotalcitas .....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.1 Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.2 Redução a Temperatura Programada (RTP) .....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.3 Análise Termogravimétrica (ATG).....</b>	<b>28</b>
<b>2.4.4 Adsorção de Nitrogênio.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5 Óxidos Mistos: Sítios Ácidos-Básicos.....</b>	<b>39</b>
<b>2.6 Desidratação e desidrogenação do etanol. ....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>46</b>
<b>3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS. ....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Preparação de Catalisadores .....</b>	<b>46</b>

	xii
3.1.1 Síntese.....	46
3.1.2 Calcinações.....	49
3.2 Caracterizações .....	49
3.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	50
3.2.2 Análise Termogravimétrica.....	50
3.2.3 Adsorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	50
3.3 Testes Catalíticos.....	51
3.3.1 Linha de Testes.....	51
3.3.2 Sistemática Operacional. ....	52
3.3.3 Sistema de Coleta de Dados por Cromatografia Gasosa.....	53
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>56</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
4.1 Síntese e Tratamento Térmico dos Compostos do Tipo Hidrotalcita. ....	56
4.2 Caracterizações Físico-Químicas.....	57
4.2.1 Difração de Raios-X .....	57
4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	62
4.2.3 Análise Termogravimétrica(TGA) .....	63
4.2.4. Adsorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> ) .....	70
4.3 Testes Catalíticos.....	76
4.3.1 Conversão e Rendimento Global na Série 500. ....	76
4.3.2 Conversão e Rendimento Global na Série 650. ....	79
4.3.3 Conversão e Rendimento Global na Série 900. ....	82
4.3.4 Os Efeitos da Temperatura de Calcinação na Conversão. ....	85
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>88</b>
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>88</b>
5.1 Conclusões .....	88
5.2 Sugestões.....	89
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE II.....</b>	<b>96</b>
<b>APÊNDICE III.....</b>	<b>99</b>
<b>APÊNDICE IV .....</b>	<b>100</b>

**NOMENCLATURA**

$M^{2+}$  Metal divalente

$M^{3+}$  Metal trivalente

x Razão molar dos cátions

Y Teor de água molecular

d Espaçamento entre planos no cristal

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

TEM= microscopia de transmissão de elétron.

HDLs Hidroxidos Duplos Lamelares, ou compostos do tipo hidrotalcita

HMgAl HDLs compostos de magnésio e alumínio

HMC10 HDLs compostos de magnésio:cobalto na proporção de 10% de cobalto e alumínio.

HMC20 HDLs compostos de magnésio:cobalto na proporção de 20% de cobalto e alumínio.

HMC33 HDLs compostos de magnésio:cobalto na proporção de 33% de cobalto e alumínio.

HCoAl HDLs compostos de cobalto e alumínio

Série 500 Catalisadores obtidos com a calcinação do precursor a 500°C

Série 650 Catalisadores obtidos com a calcinação do precursor a 650°C

Série 900 Catalisadores obtidos com a calcinação do precursor a 900°C

EtOH Etanol

Ac Acetaldeído

EE Éter Etilico

BuAD Butiraldeído

ACE Acetato de Etila

BuOH	Butanol
Fp	Fator peso
AFR	Área do Fator Resposta
AE	Área equivalente de Etanol
PMEtOH	Peso molecular do etanol
AEA	Área de Etanol Alimentada
AER	Área de Etanol que reagiu
Xt	Conversão total
Rd	Rendimento

---

## Capítulo 1

### 1. Introdução

#### 1.1 Etanol

Crê-se que o álcool etílico ou o etanol como um composto puro tenha sido obtido pela primeira vez no século XII na Europa provavelmente na Itália. A primeira referência é certa receita num manuscrito do século XIV do livro “Chave de Indicação para fazer Ouro”. Diz ali que cozinhando em vasos próprios uma mistura de vinho puro e fortíssimo com um terço de sal, produz-se uma acqua que acessa, flameja sem queimar a matéria sobre a qual é colocada [BLOWER, 1977].

Químicos holandeses, em 1797, observaram a formação de um gás na passagem de etanol sobre alumina. Esta substância gasosa, quando reagia com cloro, formava um produto oleoso que hoje é chamado dicloroetano. Eles, no entanto, o chamaram de olefina. O termo “olefina” agora se refere a um grupo de hidrocarbonetos alifáticos, contendo uma ligação dupla carbono-carbono, tendo o etileno como primeiro membro desta série de olefinas [JEWUR, 1984].

#### 1.2 O PRÓALCOOL

No Brasil, temos várias fontes naturais renováveis para produção de etanol, tais como a cana de açúcar, beterraba, sorgo sacarino, milho, mandioca, babaçu, batata, madeira, sisal, resíduos florestais e resíduos agrícolas, e todas essas possibilidades fizeram parte, dos estudos para implantação do PROÁLCOOL, programa brasileiro de energia alternativa. O PROÁLCOOL, criado em 1975, para substituir, a preços baixos, a gasolina fortemente impactada com a crise mundial de abastecimento de petróleo em 1973, teve seu ponto alto de 1984 a 1986, e a partir de 1989 sofreu uma retração, quando os preços do petróleo no mercado foram baixando. No início dos anos 90, os incentivos do governo para o setor sucroalcooleiro já havia consumido cerca de 11 bilhões de dólares [VASCONCELOS, 2002].

O reaquecimento do mercado mundial do açúcar é encarado com entusiasmo pelo governo e dirigentes do setor. Além de ser o maior produtor de açúcar do mundo, com 33%, do mercado, o Brasil domina a tecnologia de produção de álcool a partir da cana-de-açúcar. Dos 15,4 bilhões de litros de álcool produzidos no país por ano, 9,7 bilhões são de

álcool hidratado e 5,7 bilhões de álcool anidro, que é misturado a gasolina, hoje num patamar de 24%. São Paulo, com 57% do volume fabricado, é o maior centro produtor e a Copersucar, responde por 22% da produção nacional. Excetuado-se a parcela de álcool exportada, o etanol produzido no Brasil, além do uso como combustível e aditivo para gasolina, também destina-se ao uso como insumo nas indústrias químicas, farmacêuticas, cosméticas, em tintas e vernizes e nas indústrias de bebidas.[VASCONCELOS, 2002].

### **1.3 As Rotas Alcoólquímicas**

As rotas catalíticas mais promissoras, tendo o etanol como matéria prima e de acordo com o derivado básico alcoólquímico a partir do qual se formam, podem ser divididos em três grupos principais conforme a Tabela 1.1: derivados do eteno, derivados halogenados, derivados acéticos [SOUZA & SOUSA-AGUIAR, 1983].

No primeiro grupo são destacados o eteno, (processo catalítico desidratação do etanol com alumina ativada ou ácido fosfórico suportado), éter etílico, acetaldeído, dicloroetano, tetracloroetano, cloreto de vinila monomérico, tricloroetileno, óxido de eteno, etilenoglicóis, etanolaminas, éteres glicólicos, acrilonitrila, etilbenzeno e polietilenos. E no segundo grupo tem-se os derivados halogenados, o cloreto de etila, etilcelulose, brometo de etila e o clorofórmio.

No terceiro e último grupo, estão os derivados acéticos, merece destaque a produção de éter etílico, acetatos de etila e butila. O acetaldeído recebe especial atenção por sua importância como na produção de ácido acético, butanol, anidrido acético, MVA, PVA e do álcool polivinílico.

Tabela 1.1: Rotas Alcoolquímicas [SOUZA &amp; SOUSA-AGUIAR, 1983].

<b>Etanol</b>	<b>Derivados Eteno</b>	Dicloroetano (DCE)	Cloreto de vinila monômero (MVC)	Cloreto de vinila polímero (PVC)		
			Tricloroetileno			
			Tricloetano	Cloreto de Vinilideno		
			Monoetilenoglicol			
			Dietilenoglicol	Ésteres glicólicos		
			Trietilenoglicol			
			Monoetilenoglicol			
			Dietilenoglicol	Ésteres glicólicos		
			Trietilenoglicol			
			Monoetanolamina			
		Dietanolamina				
		Trietanolamina				
		Acrilonitrila				
		Ésteres glicólicos				
		Acetato de vinila monômero (MVA)	Acetato de vinila polímero (PVA)	Cloroacetato de vinila polímero (PVCIAc)		
		<b>Etilbenzeno</b>		Estireno		
				Acetofenona		
				Ácido benzoico		
		Polietileno de alta densidade (PEAD)				
		Polietileno de baixa densidade (PEBD)				
	Acetaldeído					
	Éter etílico					
	Derivados Halogenados	Cloreto de etila	Etilcelulose			
			Etilbenzeno	Estireno		
		Brometo de etila	Chumbo tetraetila			
			Clorofórmio			
		Acetato de Butila				
		Éter Etílico				
		Acetato de etila				
		Butanol				
		Derivados Acéticos	Acetaldeído	+ [Anidrido Acético]	Acetato vinila monômero (MVA)	
				Cloral	DDT	
	Clorofórmio					
	Pentaeritritol					
	Ácido acético		MVA	PVA	APV	PVCIAc
			Ácido monocloroacético	Carboximetilcelulose		
	Butanol		Ácido 2,4 D			
			2-etil-hexanol			
	Butadieno		Resinas ABS			
			Elastômero de butadieno-estireno (SBR)			
			Elastômero de butadieno			
			Ciclododecatrieno (CDT)			
			Anidrido maleico	Resinas alquílicas		
Poliéster						
Cloropreno		Anidrido tetraidroftálico				
		Policloropreno				
Ácido adipico	Adiponitrila - HMDA					

#### 1.4 Precursor e Catalisadores

O mineral hidrotalcita foi descoberto na Suécia por volta de 1842 e é um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio. Pesquisas de compostos do tipo hidrotalcita e catalisadores seguiram caminhos paralelos até 1970, quando surgiu a primeira patente. Materiais tipo hidrotalcita, também chamados de hidróxidos duplos lamelares [HDLs] podem ser utilizados em sua forma natural e sintética, como também calcinados, em reações catalíticas [CAVANI et al., 1991].

Materiais do tipo hidrotalcita tem estrutura lamelar semelhante ao hidróxido de magnésio, com íons magnésio substituídos parcialmente ou totalmente por outros cátions divalentes e trivalentes. O excesso de carga positiva lamelar gerado pelos cátions trivalentes é compensado por ânions interlamelares, que em geral são carbonatos.

O interesse em aplicações catalíticas destes materiais surge da capacidade de produzir, por tratamento térmico, óxidos mistos básicos de alta área superficial. Na forma calcinada podem catalisar reações de desidrogenação, desidratação, condensação aldólica, polimerização, isomerização, hidrogenação, além de outras [CAVANI et al., 1991].

HDLs de Mg e Al possuem várias propriedades interessantes o que os torna aplicáveis em diversas áreas. Possuem excelente moldabilidade por compressão, maior que qualquer outro material já estudado (celulose microcristalina foi sua antecessora). São também melhores lubrificantes que o talco, evitando a sua retenção em moldes. Quando comprimidos em pastilhas sob altas pressões (1 a 2-ton/cm<sup>2</sup>), tornam-se transparentes, podendo ser aplicados como filtros de radiação UV. Quando estes materiais são ligeiramente umedecidos, podem ser extrusados em diversas formas, sendo mais facilmente manejados que qualquer outro material. Os granulados produzidos por extrusão apresentam excelente resistência mecânica, comparável a da alumina ativada, estável mesmo após a calcinação, o que aumenta o interesse na utilização dos mesmos como catalisadores em processos contínuos [MIYATA, 1977] [CREPALDI & VALIM, 2000].

## **1.5 Objetivos e Descrição Técnica da Tese**

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar materiais do tipo hidrotalcita Mg/Al, substituindo parcial ou totalmente o magnésio pelo cobalto, caracterizar os materiais sintetizados antes e após tratamentos térmicos adicionais e verificar o efeito da substituição de magnésio pelo cobalto sobre a conversão total e a seletividade dos produtos das reações de etanol em fase vapor a 350°C, utilizando os materiais calcinados como catalisadores das reações. A motivação desta pesquisa se deve a trabalhos que vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos no Laboratório de Preparação e Testes de Catalisadores (LPTC) na Universidade Estadual de Campinas, utilizando compostos do tipo hidrotalcita [ANDRADE, 1997] [VILLANUEVA, 2000]. Há também um crescente interesse destes materiais na comunidade científica, visto o grande aumento de pesquisas e artigos publicados até o momento. Por outro lado as grandes conquistas brasileiras na tecnologia da produção do etanol estimulam a pesquisa de novos catalisadores para produção de derivados do etanol. O cobalto foi um dos elementos escolhidos devido a sua grande capacidade hidrogenante, desidrogenante e de polimerização [CAVANI et al., 1991].

## Capítulo 2

### 2. Revisão Bibliográfica

O capítulo 2 aborda a revisão bibliográfica, englobando informações sobre materiais do tipo hidrotalcita calcinada, o método de preparação e sua influência na atividade do catalisador, as propriedades texturais e as características ácido-básicas dos óxidos mistos oriundos da calcinação, e por fim uma análise das reações que podem ocorrer nos processos de conversão do etanol em fase vapor.

#### 2.1 Estrutura e Propriedades dos Compostos do Tipo Hidrotalcita

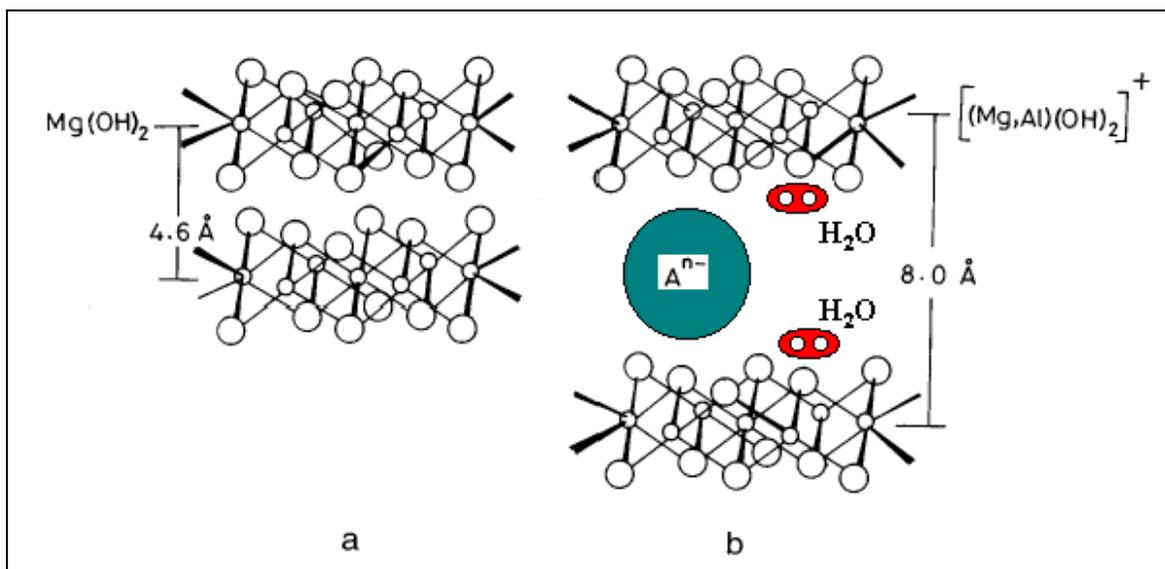
As argilas utilizadas como catalisadores podem ser divididas em dois grupos:

1. Argilas Catiônicas
2. Argilas Aniônicas

As argilas aniônicas estão associadas a formações metamórficas e apesar de não serem tão abundantes na natureza como as argilas catiônicas, podem ser sintetizadas no laboratório a um custo razoavelmente baixo. O termo “argilas aniônicas” é usado para designar Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. A síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início em 1942 com Feitknecht, que sintetizou uma grande quantidade destes compostos também designados de compostos ou materiais do tipo hidrotalcita. O termo Hidrotalcita é o nome do composto natural que possui fórmula geral  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  ou  $Mg_{(0,75)}Al_{(0,25)}(OH)_2CO_{3(0,125)} \cdot 0,5H_2O$  onde a fração atômica dos cátions trivalentes  $M^{3+}$  corresponde a 0,25 e dos cátions bivalentes  $M^{2+}$  a 0,75 [CAVANI et al., 1991].

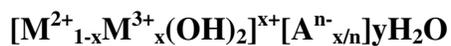
Os compostos sintéticos do tipo hidrotalcita, são semelhantes na estrutura ao mineral hidrotalcita, que por sua vez tem camadas com estruturas do tipo da brucita  $Mg(OH)_2$ . Os dois compostos são mostrados na Figura 2.1. As lamelas da brucita são neutras, com cátions magnésio localizados no centro dos octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Os diferentes octaedros compartilham lados para formar uma camada plana e infinita. As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo pontes de hidrogênio. Com a substituição parcial e isomórfica dos cátions divalentes por trivalentes, obtém-se

então, lamelas positivamente carregadas, mas com estruturas idênticas às da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions de compensação interlamelares para manter a eletroneutralidade. Nesse caso além das pontes de hidrogênio, existem principalmente atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions de compensação interlamelares [CAVANI et al., 1991].



**Figura 2.1:** Estruturas de (a) brucita, (b) material do tipo hidrotalcita [KAMATH et al., 1997].

A seguinte fórmula geral descreve a composição química de compostos do tipo hidrotalcita [CAVANI et al., 1991].



Onde:  $M^{2+} \rightarrow$  cátion metálico divalente

$M^{3+} \rightarrow$  cátion metálico trivalente

$A^{n-} \rightarrow$  ânion de compensação, ânion carbonato é o mais comum

$n \rightarrow$  carga do ânion

$$x = \frac{M^{3+}}{(M^{3+} + M^{2+})}$$

$x \rightarrow$  razão molar

Na estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que limita o raio iônico a valores entre 0,50 e 0,74-Å. A Tabela 2.1 apresenta o valor do raio iônico de alguns cátions. Cátions maiores podem ser utilizados, mas neste caso o arranjo octaédrico é instável [CAVANI et al., 1991].

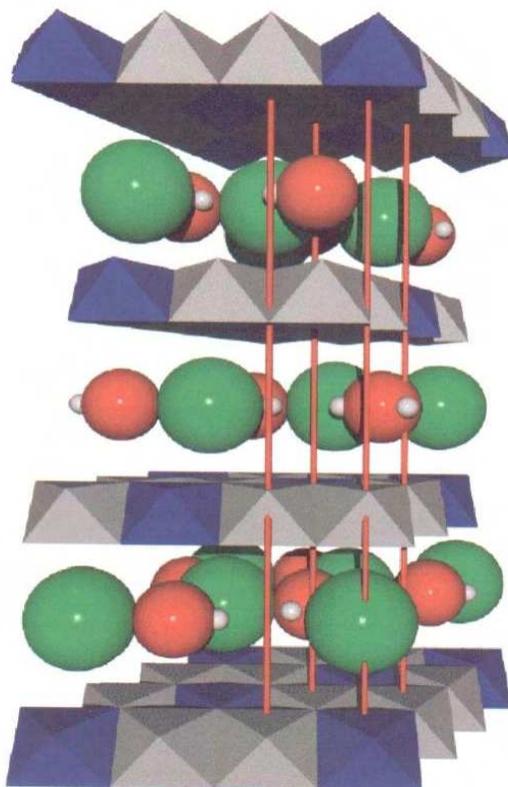
**Tabela 2.1:** Raio iônico de alguns cátions, [Å] [CAVANI et al., 1991].

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M <sup>2+</sup>	<b>0,30</b>	<b>0,65</b>	<b>0,69</b>	<b>0,72</b>	<b>0,73</b>	<b>0,74</b>	<b>0,76</b>	<b>0,80</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M <sup>3+</sup>	<b>0,50</b>	<b>0,62</b>	<b>0,62</b>	<b>0,63</b>	<b>0,64</b>	<b>0,66</b>	<b>0,69</b>	<b>0,74</b>	<b>0,76</b>	<b>0,81</b>

Outro fator importante na composição das camadas tipo brucita é a razão M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> que equivale à quantidade de íons M<sup>2+</sup> substituídos por M<sup>3+</sup>. Esta razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido. A redução nesta razão implica num aumento da densidade de carga na lamela, visto que cada cátion trivalente produz uma carga positiva, sendo assim implica também na intercalação de quantidades maiores de ânions. O número, o tamanho, a orientação dos ânions e a força das ligações entre ânions e os grupos hidroxílicos das camadas tipo brucita determinam a espessura das intercamadas [CAVANI et al., 1991].

As moléculas de água estão localizadas nas intercamadas em torno dos ânions de compensação, como ilustra a Figura 2.2 que também permite ver o arranjo espacial [CAVANI et al., 1991], [TAYLOR et al., 1973].

Existem dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na seqüência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com parâmetro 'c' da célula unitária sendo igual a três vezes o espaçamento basal, e um sistema hexagonal, com 'c' igual a duas vezes o espaçamento basal. Então, de acordo com o sistema, utiliza-se a notação 3R e 2H, respectivamente para estes dois tipos. A Tabela 2.2 apresenta algumas argilas aniônicas naturais, com o sistema cristalino a que pertencem [CREPALDI & VALIM, 1998], [CAVANI et al., 1991].



**Figura 2.2:** O arranjo das intercamadas lamelares de compostos do tipo hidrotalcita e sua estrutura cristalina. O octaedro azul contém o cátion alumínio e o octaedro cinza contém o cátion magnésio. O mesmo posicionamento dos cátions da primeira lamela só se repete na quarta lamela. As moléculas de H<sub>2</sub>O (bolina vermelha e branca) e o ânion de compensação Cl<sup>-</sup> (bolinha verde) ocupam a região interlamelar, [RENNEMAN, 1997].

**Tabela 2.2:** Argilas aniônicas naturais, e respectivo grupo espacial [CAVANI et al., 1991].

Íons Presentes			Sistema Cristalino	
M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	A <sup>n-</sup>	Romboédrico [3R]	Hexagonal [2H]
Mg	Al	Carbonato	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	Carbonato	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	Carbonato	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	Hidróxila	xxxxxxxxxx	Hydrocalumita
Ni	Al	Carbonato	xxxxxxxxxx	Tacovita
Ni	Fe	Carbonato	Reevesita	xxxxxxxxxx
Ni	Fe	Sulfato	Honessita	xxxxxxxxxx

Não existem limitações para a natureza dos ânions que podem compensar as cargas positivas geradas pela substituição dos cátions da camada tipo brucita. Logo pode existir a intercalação de inúmeras espécies aniônicas. O único problema pode ser a preparação de materiais puros e com uma boa cristalização. Como exemplo deste ânions tem-se:

1. Haletos:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$
2. Oxo-ânions:  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cr_4^{2-}$
3. Ânions Complexos:  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$
4. Polioxo-metalatos:  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$
5. Ânions orgânicos: carboxilatos, oxálico, succinico, porfirinas

Na preparação de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará [CREPALDI & VALIM, 1998].

Quando se prepara materiais do tipo hidrotalcitas, com ânions diferentes de  $CO_3^{2-}$ , é difícil evitar a contaminação da solução com  $CO_2$  que se encontra no ar. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, e este fato foi relacionado à forte interações do carbonato com as lamelas. Isso aliado a sua maior abundância explica a maior ocorrência deste ânion nas hidrotalcitas naturais [CAVANI et al., 1991].

Para o nitrato, nota-se um espaçamento elevado quando comparado aos outros íons monovalentes e aos íons divalentes, devido ao maior espaço ocupado pelo íon nitrato na intercamada e pela maior necessidade de íons monovalentes, do que divalentes para compensar a carga positiva. As argilas aniônicas contendo carbonatos ou nitratos 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. Os ânions e as moléculas de água estão dispostos aleatoriamente na região interlamelar, sendo livres para se moverem, quebrando e formando novas ligações, normalmente através de pontes de hidrogênio, sendo o domínio interlamelar considerado como num estado quase líquido [CAVANI et al., 1991].

Nestes precursores tipo hidrotalcita os cátions estão distribuídos aleatoriamente, dispostos em camadas tipo brucita carregadas positivamente  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$  e apesar da afirmação que estruturas tipo hidrotalcita possam existir para valores de  $x$  entre 0,1 e 0,5, muitas publicações mostram que a possibilidade de se obter compostos puros é somente para  $x$  entre 0,2 e 0,33. Para valores de  $x$  fora da faixa mencionada, encontram-se outros compostos com estrutura diferente da hidrotalcita [CAVANI et al., 1991].

Os íons  $Al^{3+}$  na camada tipo brucita permanecem distantes uns dos outros, devido à repulsão das cargas positivas. Para valores de  $x$  menores que 0,33, o  $Al^{3+}$  octaédrico não tem como vizinhos outros íons  $Al^{3+}$ , já para valores maiores, o aumento do número de íons  $Al^{3+}$  leva a formação do  $Al(OH)_3$ . Do mesmo modo baixos valores de  $x$  levam a uma alta densidade de  $Mg^{2+}$  octaédricos na camada tipo brucita, agindo como núcleos para a formação do hidróxido de magnésio  $[Mg(OH)_2]$  [CAVANI et al., 1991].

O método de preparação, como veremos no próximo tópico é um fator importante na obtenção de compostos puros. A síntese mais comum de materiais do tipo hidrotalcita, é o de co-precipitação. Na síntese por coprecipitação se a razão de cátions  $M^{2+}/Al^{3+}$  for igual a um, resulta na precipitação do hidróxido  $Al(OH)_3$  existindo a segregação de fases. Quando a razão estiver entre dois e quatro a síntese resulta apenas em compostos com fases típicas e puras do tipo hidrotalcita. Se a razão é igual a quatro para compostos onde o  $M^{2+}$  é o cobalto ou níquel, há segregação de fases  $\beta-Co(OH)_2$  ou  $Ni(OH)_2$  [REICHLER, 1986a].

Segundo Cavani et al (1991) quando cátions bi e tri valentes possuem raio iônicos relativamente diferentes, como é o caso do  $Mg^{2+}$  e o  $Al^{3+}$  a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  influencia na estrutura das lamelas, principalmente suas dimensões, com variações dos parâmetros  $a$  e  $c$  de célula hexagonal em função da variação do parâmetro  $x$   $\{x = M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})\}$ . Então um aumento na quantidade do cátion trivalente, neste caso o  $Al^{3+}$ , que tem um raio iônico menor, implica em uma redução de  $a$  e  $c$ . A redução do parâmetro  $c$  pode ser explicada, pelo aumento da força de atração eletrostática entre as lamelas e as espécies interlamelares, pois, se para cada cátion trivalente é necessário ser intercalada uma quantidade equivalente de ânions, então a densidade de carga é elevada pelo aumento de  $x$ .

## 2.2 Métodos de Preparação de Compostos do Tipo Hidrotalcita

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht, que utilizou soluções diluídas, para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>]. Algumas mudanças foram propostas neste método, e assim era possível utilizar soluções concentradas, obtendo-se melhores resultados [REICHLE, 1986b].

As condições mais utilizadas são de pH na faixa de 7 a 10, temperatura de 60 a 80°C, e baixas concentrações de reagentes. A lavagem é realizada com água quente e a secagem realizada a 110°C. A coprecipitação sob baixas condições de supersaturação favorece a formação de materiais mais cristalinos [MIYATA, 1975]

Além da concentração das soluções, para uma síntese por coprecipitação, outras condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura, geralmente realizada à temperatura ambiente. Sendo assim a maioria dos métodos utiliza temperaturas inferiores a 35°C. Esta precipitação a temperaturas baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como exemplo, a precipitação de hidróxidos simples. Em seguida tem-se um tratamento térmico para uma maior cristalização do material. Para a síntese por coprecipitação a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina [CREPALDI & VALIM, 1998]. A tabela 2.3 apresenta fatores que influenciam a síntese destes compostos [CAVANI et al., 1991].

**Tabela 2.3:** Fatores que influenciam a síntese [CAVANI et al., 1991].

VARIÁVEIS ESTRUTURAIS	VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO
<i>Tamanho do cátion</i>	<i>pH</i>
<i>Valor de x</i>	<i>Método de precipitação</i>
<i>Estequiometria do cátion</i>	<i>Concentração do reagente</i>
<i>Mistura de cátions</i>	<i>Temperatura e agitação</i>
<i>Natureza do ânion</i>	<i>Lavagem e secagem</i>
	<i>Presença de impurezas</i>

Onde  $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  razão molar dos cátions trivalentes

### 2.3 Óxidos Mistos

Os HDLs, ou materiais do tipo hidrotalcita, têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos devido à grande superfície básica que apresentam, após sofrerem calcinação. A calcinação geralmente é caracterizada por transições endotérmicas e estas transições dependem qualitativamente e quantitativamente de fatores tais como: a natureza e quantidade relativa de cátions, tipo de ânion, atmosfera de calcinação e estrutura obtida através da síntese. [CAVANI et al., 1991]

A decomposição térmica ou calcinação é importante porque leva à formação de óxidos metálicos mistos, que possuem muitas vezes estrutura irregular, pois sua estrutura está condicionada à temperatura e ao tempo do tratamento térmico.

Quando materiais do tipo da hidrotalcita  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  são tratadas termicamente, a sua decomposição ocorre em etapas, como mostra a Figura 2.3. As moléculas de água interlamelar são perdidas quando a hidrotalcita é aquecida até  $200^\circ C$ . Esta perda de água é reversível, sugerindo que a hidrotalcita pode funcionar como agente desidratante suave. Aquecendo-se esses compostos acima de  $275^\circ C$ , ocorre perda dos grupos hidroxila e carbonato na forma de  $H_2O$  e  $CO_2$ , respectivamente, com formação do óxido hidróxido  $[Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x]$ . O aquecimento acima de  $600^\circ C$  resulta na perda de água pela condensação de hidroxilas residuais formando os óxidos duplos  $[Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}]$ . Quando a temperatura é maior que  $900^\circ C$  tem-se a formação irreversível de duas fases, uma  $MgO$  e outra, espinélica, tipo  $MgAl_2O_4$  que são identificadas quando analisadas por difração de raios x. [REICHLE, 1986c].

$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} + mH_2O \rightarrow Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} + mH_2O$	[Temperatura < $200^\circ C$ ]
$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \rightarrow Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x + CO_2 + H_2O$	[Temperatura > $275^\circ C$ ]
$Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x \rightarrow Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2} + H_2O$	[Temperatura > $600^\circ C$ ]
$Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2} \rightarrow MgAl_2O_4 + MgO$	[Temperatura > $900^\circ C$ ]

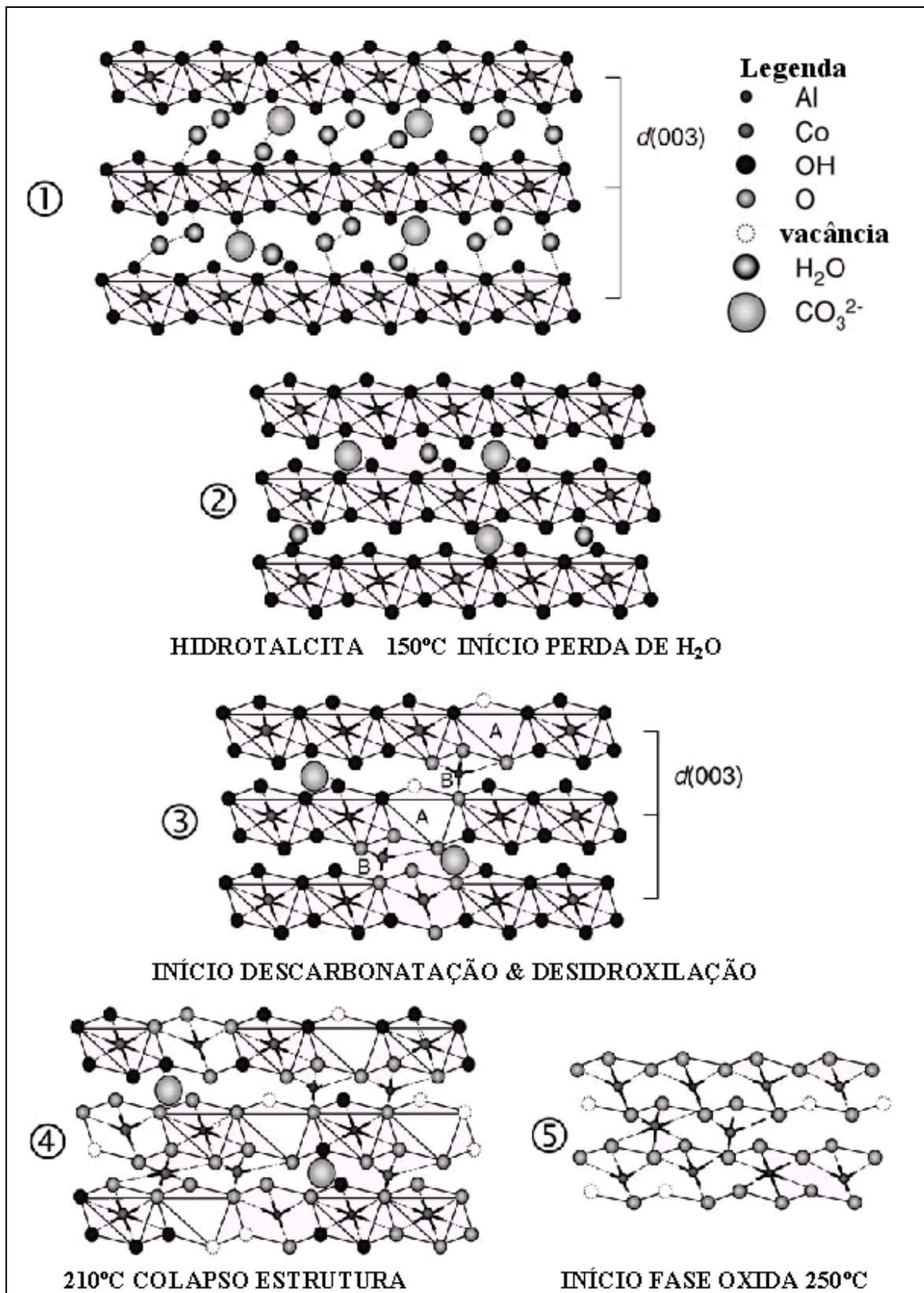
**Figura 2.3:** Decomposição térmica dos HDLs Mg-Al- $CO_3$  [REICHLE, 1986c].

A decomposição térmica de compostos do tipo hidrotalcitas, que têm como metal divalente o cobalto, apresentam uma característica que as difere das demais hidrotalcitas; quando calcinadas no ar as espécies  $\text{Co}^{2+}$  vão sendo parcialmente oxidadas e passam para  $\text{Co}^{3+}$  formando uma fase espinélica a temperaturas bem mais baixas, a partir de  $150^\circ\text{C}$ . [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001a].

Ainda foi observado que depois de 2 horas de calcinação no ar a  $150^\circ\text{C}$  a estrutura de lamelas desmorona e uma solução sólida é a única presente com fase cristalina. Nenhuma fase amorfa foi observada em micrografias de TEM a  $200^\circ\text{C}$  o que sugere que o Al se dissolve na fase do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , formando uma solução sólida e espinélica de cobalto denotada como  $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$ , e isso já foi previamente sugerido por Kannan e Swamy (1999). [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001a].

Materiais do tipo hidrotalcitas que contém cobalto também não apresentam mais a tendência de se reidratarem após tratamento térmico igual ou superior a  $200^\circ\text{C}$ , porque formam um óxido de fase invertida. Nesta fase o  $\text{Co}^{2+}$  octaédrico passa a  $\text{Co}^{3+}$  ocupando uma posição tetraédrica e que em geral é tida como octaédrica, devido aos sítios que são desocupados formando as vacâncias ou vazios. Conjuntamente tem-se a migração do  $\text{Al}^{3+}$  para o espaço interlamelar ligando-se ao oxigênio da camada seguinte, como mostra o esquema proposto por Pérez-Ramírez et al (2001b) no passo 3 de A-para-B da Figura 2.4. Por este motivo para estas hidrotalcitas a descarbonatação e desidroxilação ocorrem simultaneamente a temperaturas mais baixas devido a instabilidade térmica das espécies  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura destes materiais [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001a], [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001b].

Quando calcinadas em um gás inerte, a decomposição de compostos do tipo hidrotalcitas cobalto apresentam a mesma forma de decomposição apresentadas por Reichle, (1986c) para compostos do tipo hidrotalcitas magnésio, porém para temperaturas inferiores, em torno de  $600^\circ\text{C}$  já se tem a formação das fases separadas de  $\text{CoO}$  e do  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , sendo que estas fases separadas para hidrotalcitas do tipo magnésio só são observadas em temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$ , o que se deve a maior estabilidade dos ânions carbonato na estrutura dos compostos que contém o cátion magnésio [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001b].



**Figura 2.4:** Esquema proposto por Pérez-Ramírez et al. (2001b) para decomposição térmica no ar da hidrotalcita cobalto alumínio carbonato.[Co/Al=3].

## 2.4 Caracterizações Físico-Químicas de Compostos do Tipo Hidrotalcitas

Em materiais do tipo hidrotalcita as modificações estruturais que ocorrem com o tratamento térmico, podem ser analisadas por difração de raios x, redução a temperatura programada, análises térmicas, medidas de área superficial e volume de poros.

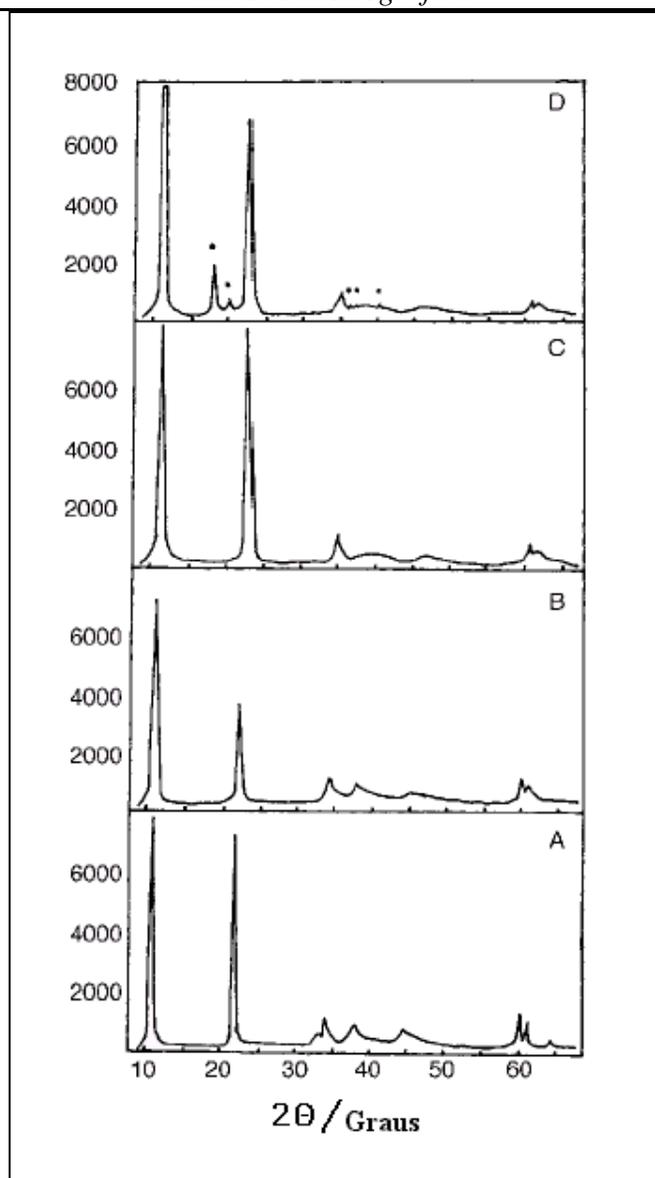
### 2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

De acordo com o precursor sintetizado podemos verificar a estrutura e as fases presentes em compostos através de seu difratograma de raios-X. O difratograma também pode nos dar a ideia de como estão distribuídos os átomos ou moléculas nos fornecendo o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra. O teor mínimo para a detecção é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos [ARRUDA, 1994].

Existem limites para a síntese de compostos do tipo hidrotalcita magnésio alumínio  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot mH_2O]$  relacionados a razão de cátions  $M^{2+}/M^{3+}$ . A medida que a fração molar dos cátions trivalentes varia entre  $x=0,228(A)$  a  $x=0,466(D)$  como mostrado nos difratogramas apresentados na Figura 2.5, nota-se a nucleação de  $Al(OH)_3$  (gibbsite) quando  $x$  é 0,466. Para os valores de  $x$  entre 0,17 e 0,20 houve segregação de  $Mg(OH)_2$  [HAN et al., 1998].

Os parâmetros de célula unitária permite analisar a rede cristalina dos compostos do tipo hidrotalcita. O parâmetro **a** é sensível ao tamanho dos cátions, por isso este parâmetro nos permite acompanhar os processos de substituição parcial de cátions nos compostos sintetizados, simplesmente comparando os valores de **a** encontrados. E o parâmetro **c** está relacionado ao espaçamento basal interlamelar das camadas subjacentes responsável pela configuração romboédrica.

Na Tabela 2.4 são apresentados os valores de célula unitária **a** e **c** encontrados por Han et al. (1998). Os valores do parâmetro de célula unitária **c** diminuem, à medida que  $x = \{M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})\}$  aumenta e isso não se deve somente ao raio iônico e à carga do íon metálico, mas também ao raio iônico dos ânions interlamelares e às forças eletrostáticas desses ânions com as hidroxilas das lamelas [HAN et al., 1998].



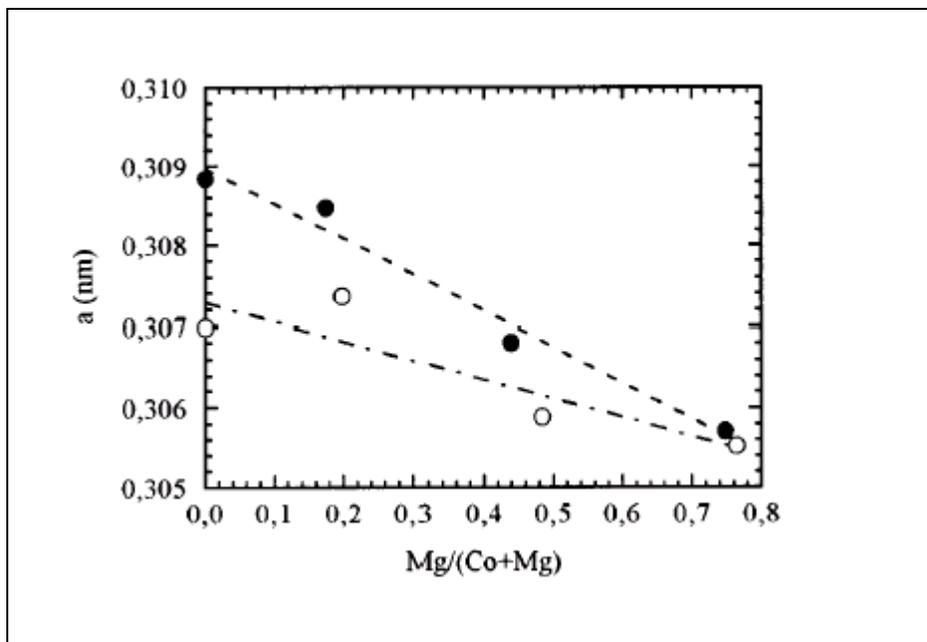
**Figura 2.5:** Difratoigramas de raios-X de  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}]$  com valores de  $x = 0.228$ (A),  $0.260$ (B),  $0.332$ (C) e  $0.466$ (D) Gibsita (.) [HAN et al., 1998].

**Tabela 2.4:** Os parâmetros de célula unitária **a** e **c**, e a razão  $x$ , para hidrotalcitas do tipo magnésio alumínio  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}]$  [HAN et al., 1998].

Amostra	x	FASE	Parâmetros célula unitária [nm]	
			<b>a</b>	<b>c</b>
<b>A</b>	<b>0.228</b>	HIDROTALCITA	0.3072	2.4213
<b>B</b>	<b>0.260</b>	HIDROTALCITA	0.3062	2.3862
<b>C</b>	<b>0.332</b>	HIDROTALCITA	0.3044	2.3106
<b>D</b>	<b>0.466</b>	HIDROTALCITA+ GIBSITA	0.3042	2.3007

Porém, segundo Han et al. (1998) **a** só está relacionado ao raio iônico e a carga atômica dos íons do metal. Embora o raio iônico do  $Mg^{2+}$  seja maior que do  $Al^{3+}$ , a carga atômica do  $Mg^{2+}$  é menor que do  $Al^{3+}$ , então, as forças eletrostáticas entre o íon  $Al^{3+}$  e o íon hidroxilico serão maiores que as do íon  $Mg^{2+}$  e o íon hidroxilico, dentro de uma mesma região octaédrica lamelar. Conseqüentemente, o valor do parâmetro de célula **a** diminui com aumento crescente de **x**.

A substituição de cátions na estrutura tipo brucita leva à mudanças nas dimensões do parâmetro de célula unitária **a** que tende a aumentar ou diminuir, dependendo do raio iônico dos cátions e da quantidade de cátions substituídos, quando da preparação de compostos do tipo hidrotalcita. A Figura 2.6 mostra como se comportou o parâmetro **a** nos compostos do tipo hidrotalcitas cobalto substituídas por magnésio, com diferentes razões de alumínio. O parâmetro de rede cristalina **a** diminuiu a medida que a razão  $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Co^{2+})$  aumentou em duas série de amostras com Al em diferentes frações molares  $x = [M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})]$ , o que é uma evidência que  $Co^{2+}$  foi substituído pelo  $Mg^{2+}$  de raio iônico menor [RIBET et al., 1999].



**Figura 2.6:** Variação do parâmetro cristalino **a** com a razão  $Mg/(Co+Mg)$  para  $M^{2+}/Al=2(o)$  e  $3(\bullet)$  [RIBET et al., 1999].

Conhecendo-se a forma de empilhamento das lamelas e sabendo-se que os HDLs apresentam célula unitária hexagonal, os parâmetros **a** e **c** são obtidos segundo a equação, [CREPALDI & VALIM, 2000].

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

onde h, k e l são os índices de Miller do plano correspondente. Utilizando-se o plano [110] pode-se calcular o parâmetro **a** e utilizando-se a reflexão basal [003] pode-se calcular **c**.

Então a equação se reduz para:

1. Índices Miller [110]

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right)$$

$$\frac{1}{(d_{110})^2} = \frac{2}{3} \left( \frac{3}{a^2} \right)$$

$$\frac{1}{(d_{110})} = \frac{2}{a}$$

$$a = 2(d_{110})$$

2. Índices de Miller [003]

$$\frac{1}{(d_{hkl})} = \frac{l}{c}$$

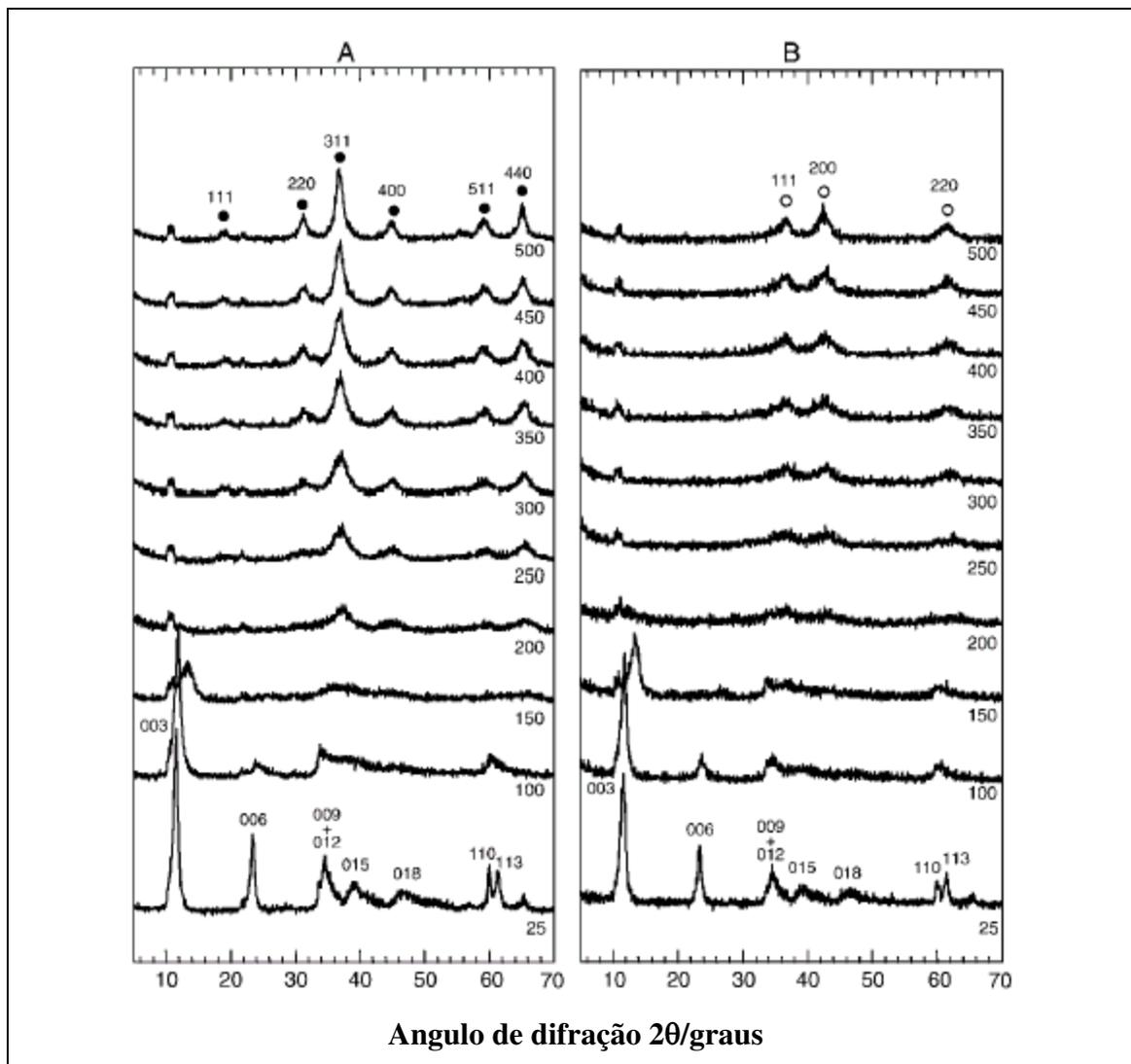
$$\frac{1}{(d_{003})} = \frac{3}{c}$$

$$c = 3(d_{003})$$

Para compostos do tipo hidrotalcita romboédricos, o parâmetro **c** será igual a 3 vezes o espaçamento basal [CREPALDI & VALIM, 2000].

A decomposição térmica de compostos do tipo hidrotalcita que contém cobalto em diferentes atmosferas (ar e N<sub>2</sub>) apresentam difratogramas distintos. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 2.7 mostram as diferentes fases oxidadas presentes no tratamento térmico com ar (A) ou em gás inerte (B). A parte (A) da figura mostra a

formação das fases espinélicas, cuja composição é representada por  $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$  resultante da oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^{3+}$ , e a parte (B) mostra a formação da fase oxidada  $\text{CoO}$ , que apresenta decomposição térmica semelhante aos compostos do tipo hidrotalcita e seu periclásio  $\text{MgO}$  [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001b].



**Figura 2.7:** Difrátogramas da decomposição térmica no ar (A) e em  $\text{N}_2$  (B) dos HDLs  $[\text{Co}/\text{Al}=3]$  com a temperatura de calcinação variando de 100 a  $500^\circ\text{C}$ . Fase espinélica  $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$  (●), e fase oxidada  $\text{CoO}$  (○) [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001b].

Os compostos do tipo hidrotalcita apresentam o efeito memória, ou seja, a capacidade de se reconstruírem quando expostos ao ambiente após terem sido submetidos a calcinação. Então análises de raios-X podem acompanhar esta reconstrução com o tempo. Compostos do tipo hidrotalcita foram calcinados a  $200^\circ\text{C}$ , e uma exposição ao ar durante 10

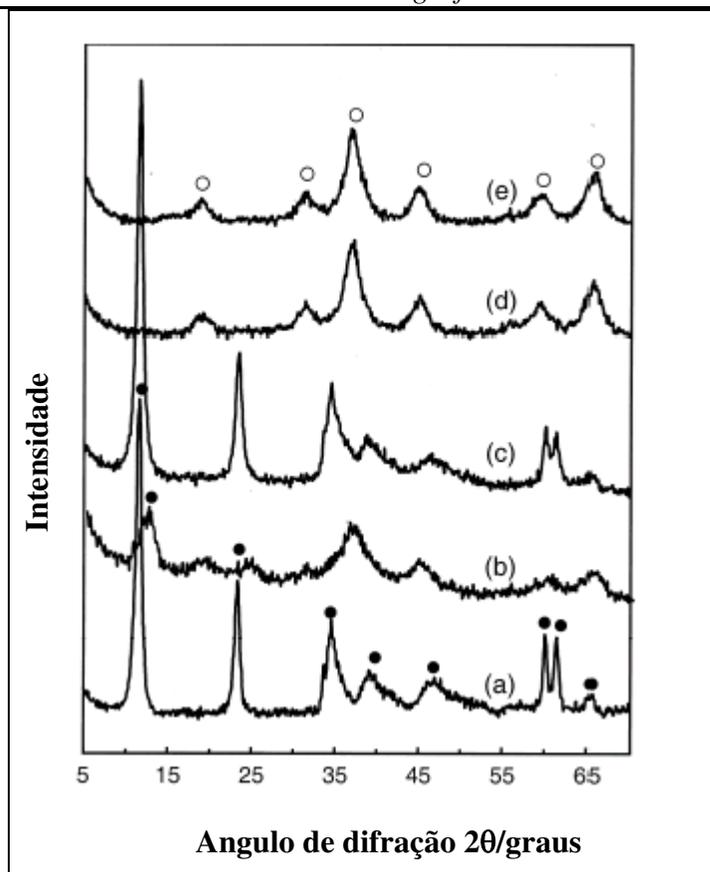
minutos foi suficiente para iniciar a reabsorção das moléculas de água perdidas durante o tratamento térmico, e 30 minutos são suficientes para se obter a reabsorção completa. A 200°C ainda não ocorreu a desidroxilação e descarbonatação, para que haja um colapso na estrutura, havendo apenas a desidratação.

Quando calcinados 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. Ao contrário do caso anterior, aqui já se iniciou a formação do  $Mg_{1-x}Al_xO(OH)_x$  e não apenas uma perda de água interlamelar.

Calcinados a 500°C, a reconstrução se processa apenas quando o composto do tipo hidrotalcita é exposto ao ar por 90 dias, ou quando em contato com uma solução aquosa, e isso acontece devido à formação do óxido misto  $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$ . Isto sugere que a desidroxilação a temperatura superior a 500°C implica na formação de ligações M-O-M ( $M=M^{2+}, M^{3+}$ ) 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 [REY & FORNÉS, 1992].

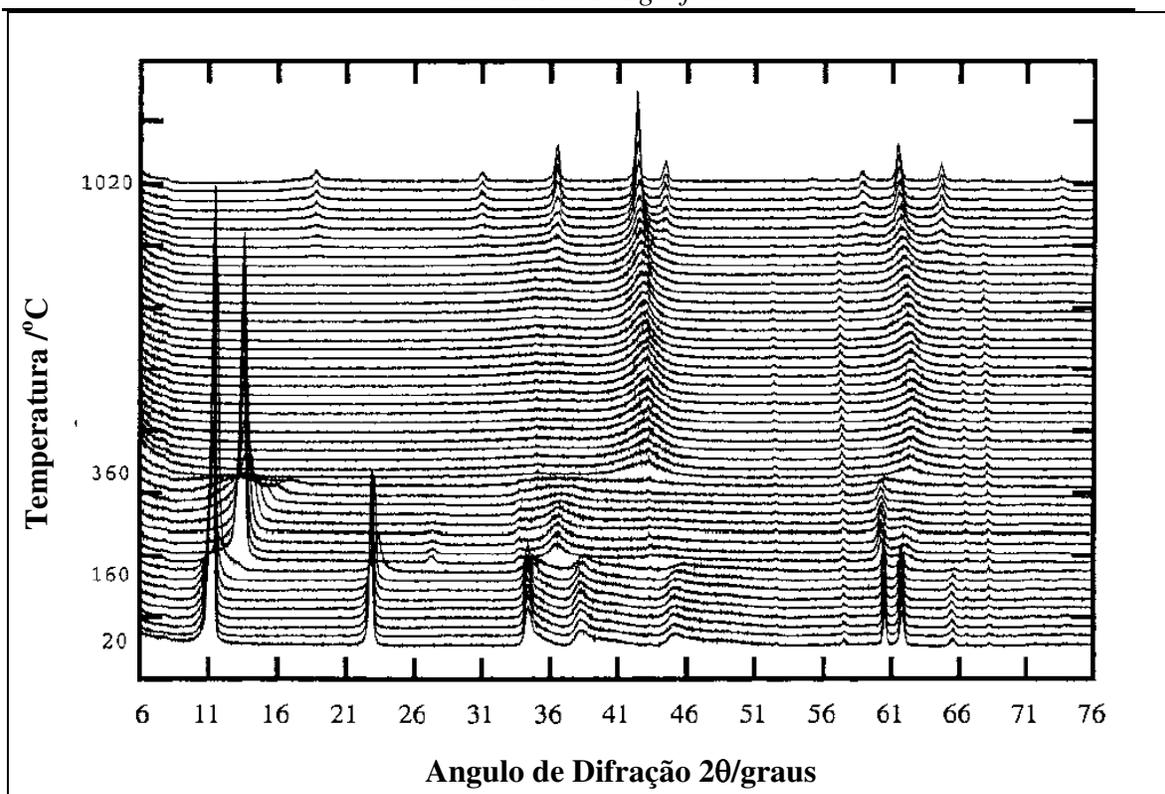
Os compostos do tipo hidrotalcita que contém cobalto, quando calcinados em ar a temperaturas inferiores à 200°C e depois expostos por um período de 30 dias a umidade em um fluxo de gás (5 vol%  $H_2O$  em  $N_2$ ) ou ainda depois de 12 horas em uma solução aquosa de 0.5-M  $Na_2CO_3$  não apresentaram o efeito memória, divergindo do comportamento típico observado para os tradicionais compostos do tipo hidrotalcita e outras combinações do tipo hidrotalcita que contenham cátions diferentes do magnésio. Na Figura 2.8 temos os difratogramas obtidos “*in situ*” durante os experimentos de decomposição térmica e reconstrução dos HDLs de cobalto [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001a].

A presença de cátions oxidáveis  $Co^{2+}$  nos octaedros das lamelas, que difundem para o interior do espaço interlamelar, depois que estas sofrem desidratação, formando uma solução sólida cristalina e homogênea de fase espinélica de cobalto. Esta fase surge a temperaturas inferiores a 200°C, e é responsável pela não reconstrução dos compostos do tipo hidrotalcita com cobalto quando estes são calcinados no ar em temperaturas até 200°C como propõe Pérez-Ramírez et al. (2001b).



**Figura 2.8:** Difratomogramas de raios-X obtidos durante a decomposição térmica e reconstrução “*in situ*” de hidrotalcitas do tipo cobalto: (a) hidrotalcita como sintetizada, (b) calcinada em ar a 150°C durante 1-hora, (c) após exposição em um fluxo de N<sub>2</sub> a 40°C durante 12-horas, (d) calcinada em ar a 200°C durante 1-hora, (e) após exposição em um fluxo de N<sub>2</sub> a 40°C durante 15-dias. Fases cristalinas identificadas: hidrotalcita (●), soluções sólidas espinélicas de cobalto Co(Co,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (○) [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001a].

Os estudos através de difratogramas “*in situ*” permitiram confirmar que os hidróxidos duplos lamelares ou hidrotalcitas (HTMgAl-CO<sub>3</sub>), possuem uma estrutura como a da brucita na qual os cátions estão coordenados octaedricamente. Em temperaturas moderadas, têm-se os produtos de calcinação com uma estrutura do tipo MgO (Periclásio), onde os íons Al são dissolvidos no arranjo cristalográfico, para formar uma solução sólida de óxidos mistos ou duplos MgAlO. A calcinação a temperaturas altas (até 1000°C) faz surgir uma mistura de fases bem cristalina, que correspondem ao MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (espinélico). Todas estas fases de decomposição com a temperatura podem ser observadas na Figura 2.9 [MILLANGE et al., 2000].



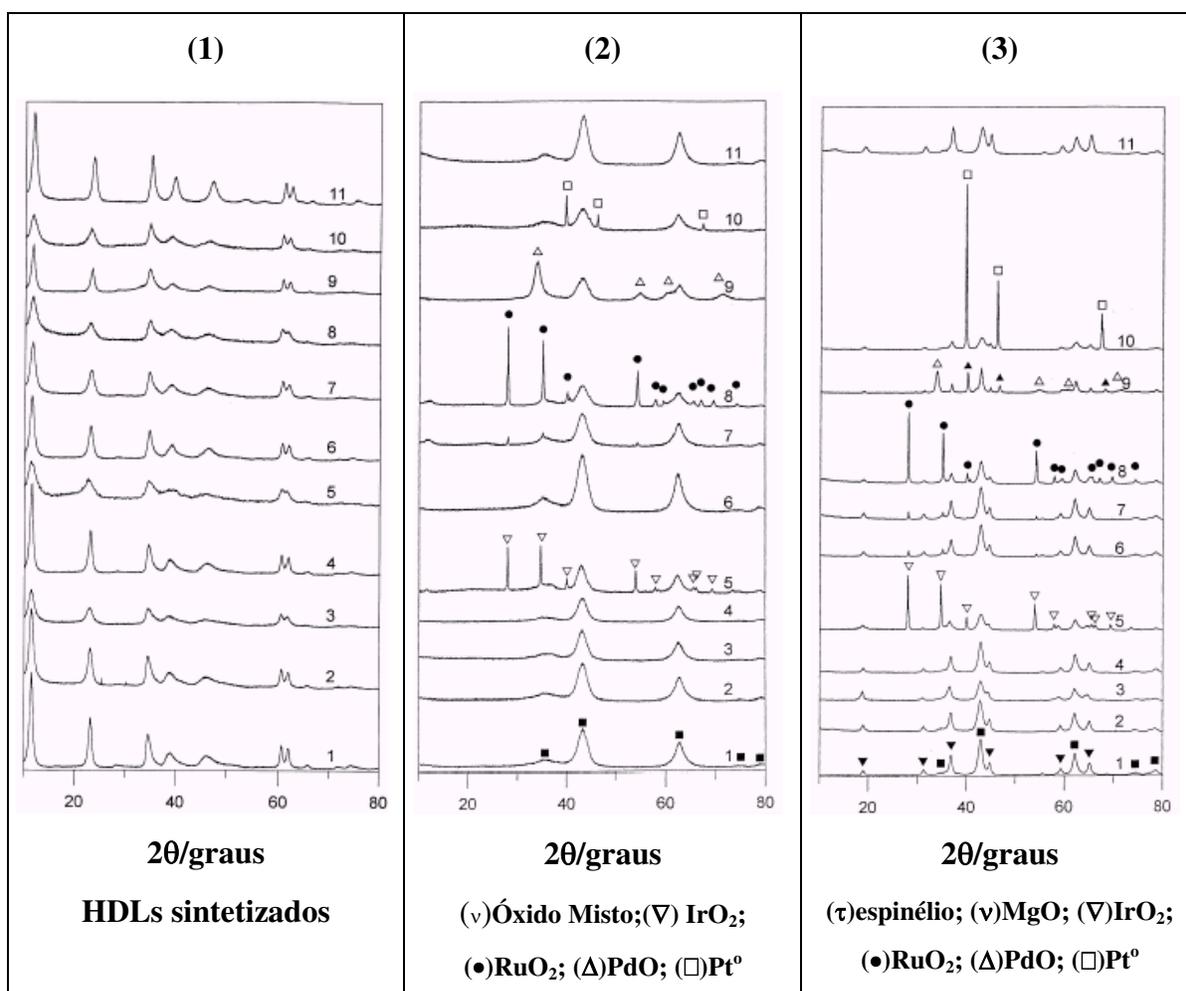
**Figura 2.9:** Difratomogramas “*in situ*” da hidrotalcita HTMgAl-CO<sub>3</sub> calcinada a temperaturas de 20 à 1020°C (passo 20°C) [MILLANGE et al., 2000].

Analisando os efeitos térmicos em compostos do tipo hidrotalcitas M/Mg/Al que contêm metais nobres com razão de  $M^{2+}/M^{3+}=2,5$  e a porcentagem de M variando de 0,04 a 5,0%, sendo [M = Rh<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>], e os sólidos obtidos através da coprecipitação em pH = 10, cuja composição encontra-se na Tabela 2.5, Basile et al. (2000) observaram que o raio iônico e a coordenação preferencial é uma regra muito importante no posterior efeito da temperatura sobre as fases obtidas [BASILE, et al. 2000].

Os difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcita obtidos por Basile et al. (2000), se encontram na Figura 2.10 para temperatura de secagem de 90°C(1) e os calcinados a temperaturas de 650°C(2) e 900°C(3) durante 14 horas. Nos materiais calcinados nota-se que parte dos metais inseridos formaram a fase de óxido misto comum para estes compostos do tipo hidrotalcita quando submetidos a processos de calcinação e outros apresentaram também alguma segregação de fases, inclusive com o surgimento da fase metálica, encontrada no caso dos compostos que continham platina. A segregação de fases aumenta com o aumento da temperatura de calcinação.

**Tabela 2.5:** HDLs sintetizados, sua composição e razão atômica [BASILE, et al. 2000].

HDLs Sintetizados	Composição	Razão Atômica
1	Rh/Mg/Al	0,04/71/29
2	Rh/Mg/Al	1/71/28
3	Rh/Mg/Al	5/71/24
4	Ir/Mg/Al	0,5/71/28,5
5	Ir/Mg/Al	5/71/24
6	Ru/Mg/Al	0,5/71/28,5
7	Ru/Mg/Al	1/71/28
8	Ru/Mg/Al	5/71/24
9	Pd/Mg/Al	5/66/29
10	Pt/Mg/Al	4/67/29
11	Mg/Al	71/29

**Figura 2.10:** Difratomogramas: (1) HDLs; calcinados (2) 650°C, (3) 900°C [BASILE et al, 2000]

Basile et al. (2000) concluíram que o raio iônico e a coordenação preferencial dos cátions influenciam as características finais dos óxidos obtidos com a calcinação, a partir de observações tais como:

1. Os HDLs com platina perderam 20% da platina durante a lavagem na síntese, devido a  $Pt^{2+}$  não possuir um coordenação octaédrica favorável à coprecipitação para formar a estrutura tipo hidrotalcita. E o  $Pd^{2+}$  possui o raio limite (0,086nm) para substituir o magnésio e formar estruturas do tipo hidrotalcita.
2. Nos HDLs que contém  $Rh^{3+}$ , quando calcinados a  $900^{\circ}C$ , o  $Rh^{3+}$  estaria distribuído aleatoriamente e preferencialmente na fase espinélica conjuntamente com o  $Al^{3+}$ .
3. Nos HDLs sugere-se uma maior solubilidade para formar óxidos mistos e a fase espinélica para os cátions  $M^{3+}$  devido a possibilidade previa de se ter uma fase oxida da seguinte forma  $M_2O_3$ . A solubilidade segue a seguinte sequência  $Rh > Ir > Ru$ , para o Rh o estado mais comum na forma oxida seria  $M_2O_3$ , para o Ir as fases  $M_2O_3$  e  $MO_2$  e para Ru não encontrou nenhuma referencia da formação de um óxido do tipo  $M_2O_3$ .
4. A presença de fases segregadas, contribuem para uma diminuição da área superficial pelo fechamento dos poros menores e ou pelo rearranjo estrutural.

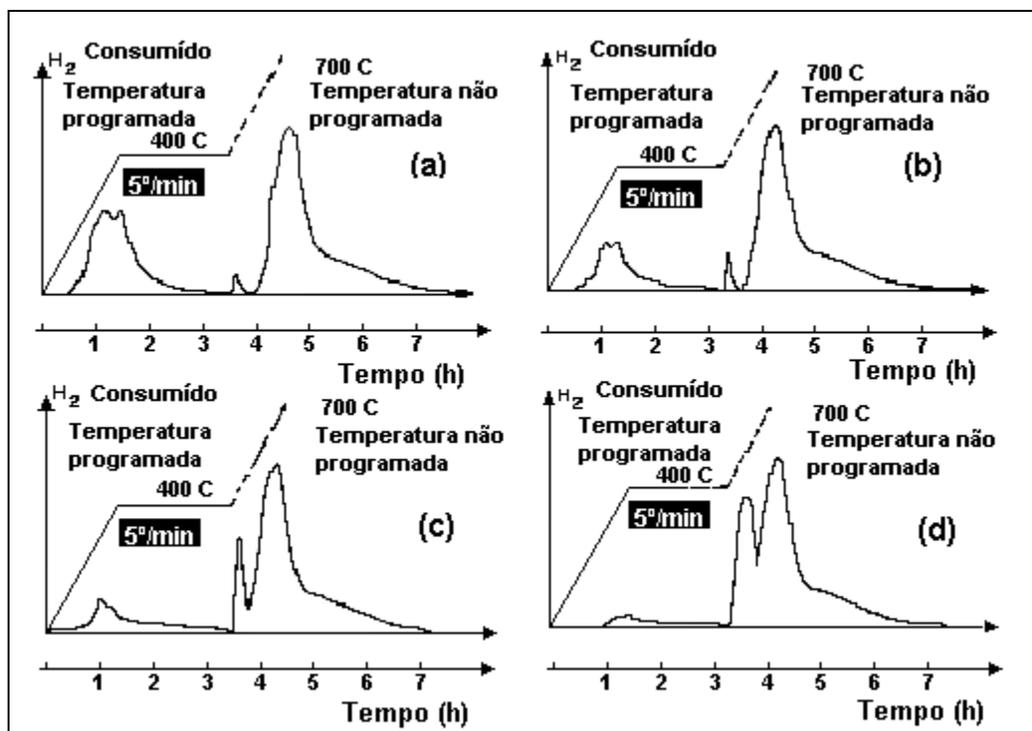
#### 2.4.2 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Catalisadores industriais de Co/Al hidratados apresentam as curvas de RTP com três picos, que correspondem à redução das fases  $Co_3O_4$ ,  $CoO$  e  $CoAl_2O_4$ , cujas temperaturas são apresentadas na Tabela 2.6, correspondendo a região de máximo dos picos, sendo que os dois primeiros sobrepõem-se parcialmente [ARRUDA, 1994].

**Tabela 2.6:** RTP de Catalisadores industriais de Co/Al hidratados [ARRUDA, 1994].

$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$	<i>máximo a <math>370^{\circ}C</math> [<math>Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}</math>]</i>	1º Pico
$CoO + H_2 \rightarrow Co^0 + H_2O$	<i>máximo a <math>430^{\circ}C</math> [<math>Co^{2+} \rightarrow Co^0</math>]</i>	2º Pico
$CoAl_2O_4 + H_2 \rightarrow Co^0 + Al_2O_3 + H_2O$	<i>máximo a <math>650^{\circ}C</math> [<math>Co^{2+} \rightarrow Co^0</math>]</i>	3º Pico

Barrera (1982) sintetizou óxidos mistos de cobalto/alumínio por coprecipitação e calcinou em quatro temperaturas diferentes: 350, 400, 500, e 600°C, porém estes óxidos não são compostos oriundos de precursores do tipo hidrotalcita. Os diagramas de redução a temperatura programada, em atmosfera de hidrogênio, para o óxido misto, são mostrados na Figura 2.11, onde a taxa de aumento de temperatura é de 5°C/min, da temperatura ambiente até 400°C. Depois se eleva rapidamente a temperatura; até 500°C, 600°C e 700°C, onde é estabilizada novamente até o final da redução [BARRERA, 1982].

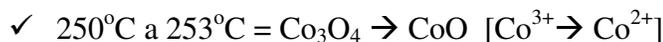


**Figura 2.11:** Diagramas de redução com H<sub>2</sub> dos óxidos mistos de cobalto/alumínio obtidos por calcinação a: (a)350°C, (b)400°C, (c)500°C, (d)600°C [BARRERA, 1982].

Os picos até as 3 horas de redução, que decrescem com o aumento da temperatura de calcinação, são atribuídos a redução da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para CoO e Co<sup>0</sup>. A partir das 3 horas, os picos que crescem com a temperatura de calcinação são atribuídos a redução de uma fase, que segundo autor é parte do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que se dissolve ou interage com o alumínio formando uma nova fase, e que se reduz entre 350°C e 580°C. O pico final da redução é atribuído a fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, onde nas temperaturas entre 580°C e 700°C é reduzido a cobalto metálico [BARRERA, 1982].

Observações adicionais no trabalho de Barrera, 1982 :

1. Reduzindo-se compostos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calcinados a  $350^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente até  $400^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , obteve dois picos de redução:

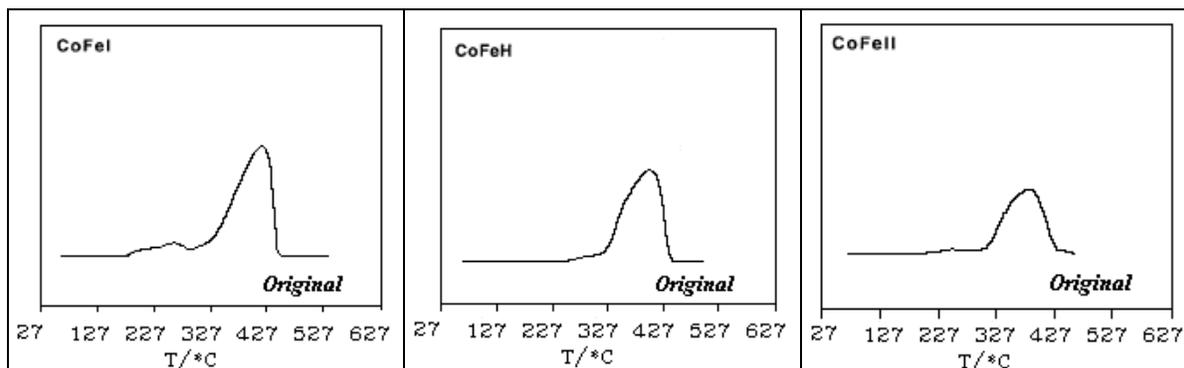


2. Reduzindo-se compostos de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  na mesma taxa anterior a redução foi nula mesmo a temperaturas mais elevadas como  $700^\circ\text{C}$

Compostos do tipo hidrotalcita que possuem cobalto e ferro foram sintetizados por Del Arco et al. (1998); sua fórmula e razão se encontram na Tabela 2.7. As curvas de RTP para o material não calcinado, original, veja a Figura 2.12, exibem dois picos de redução, indicando que parte do cobalto  $\text{Co}^{2+}$  oxidou para  $\text{Co}^{3+}$  durante a síntese para as amostras CoFeI e CoFeII, uma vez que o pico de redução observado nas temperaturas mais baixas se deve a redução  $\text{Co}^{3+}$  para  $\text{Co}^{2+}$ . A amostra designada como CoFeH não apresenta um grande consumo de hidrogênio indicando que não houve oxidação do cobalto durante a síntese neste caso. O pico de maior área com o máximo entre  $327^\circ\text{C}$  e  $457^\circ\text{C}$  se deve a redução do ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ ) e do ( $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ ) pois quando estes dois metais estão juntos em um mesmo suporte esta redução acontece em um único passo ou seja, é observado apenas um pico de redução [DEL ARCO et al., 1998].

**Tabela 2.7:** Catalisadores de Co/Fe razão e fórmula [DEL ARCO et al., 1998].

Amostra	Co/Fe	Fórmula
CoFeI	2,72	$[\text{Co}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,150}\cdot 0,18\text{H}_2\text{O}$
CoFeH	2,34	$[\text{Co}_{0,73}\text{Fe}_{0,27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,135}\cdot 0,04\text{H}_2\text{O}$
CoFeII	2,40	$[\text{Co}_{0,71}\text{Fe}_{0,29}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,145}\cdot 0,94\text{H}_2\text{O}$

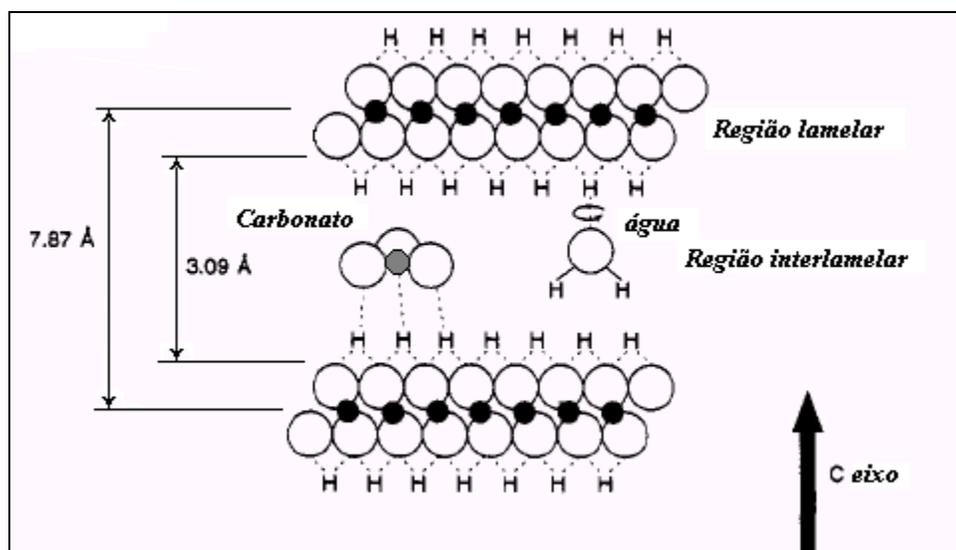


**Figura 2.12:**RTP hidrotalcitas Co/Fe de síntese DEL ARCO et al., 1998].

### 2.4.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de caracterização onde a variação de massa de uma dada amostra é acompanhada em função da variação da temperatura à qual a mesma está submetida, em condição de atmosfera controlada. Portanto, para realizar um ensaio termogravimétrico, o instrumento deve ser capaz de aquecer e pesar a amostra simultaneamente [AQUINO, 1998].

As análises termogravimétricas em estruturas do tipo hidrotalcita, geralmente apresentam dois estágios de perdas de massa. O primeiro estágio é atribuído à perda de água intersticial ou interlamelar, o segundo, à desidroxilação da estrutura tipo brucita com perda de água e à decomposição dos ânions de compensação [CAVANI et al., 1991]. Na Figura 2.13 temos os arranjos das ligações entre as lamelas e o ânion de compensação quando este é o carbonato e também a água interlamelar [VAN DER POL et al., 1994].



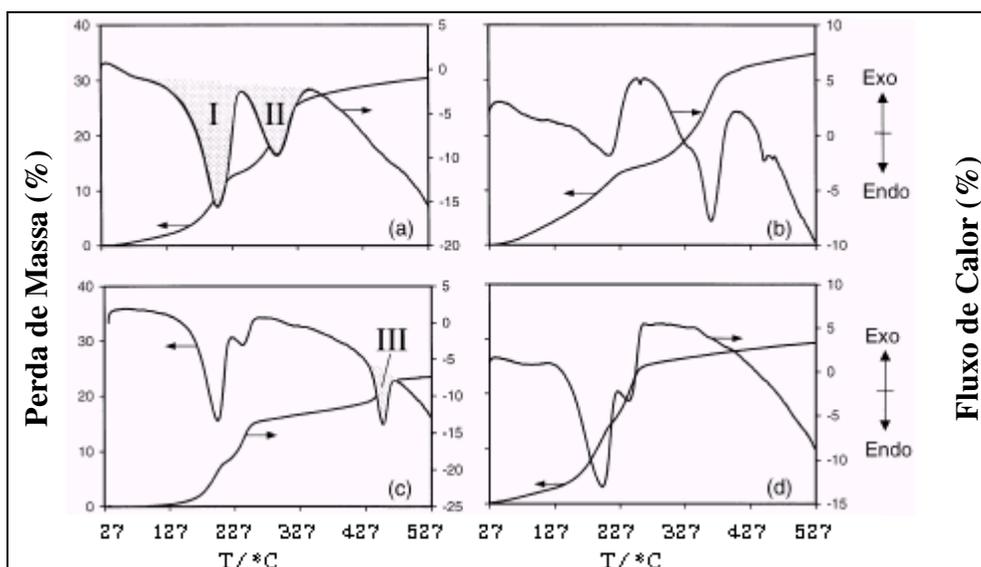
**Figura 2.13:** Os arranjos de ligação do ânion de compensação e da água interlamelar nos compostos do tipo hidrotalcita [VAN DER POL et al., 1994]

As moléculas de água apresentam grande mobilidade e com o aumento da temperatura estas são liberadas. O carbonato é liberado juntamente com as hidroxilas, na forma de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, em temperaturas mais elevadas. Como vimos anteriormente existe a possibilidade de reidratação para amostras calcinadas a temperaturas mais baixas, devido a reabsorção de água do ar. Através das análises de ATG, pode-se acompanhar essas perdas de massa sofridas com o aumento de temperatura, para diversos compostos do tipo hidrotalcita.

Pérez-Ramírez et al. (1999) sintetizaram compostos do tipo hidrotalcita apresentados na Tabela 2.8. Nas análises de Fluorescência de Raios-X (XRF) foi verificado que não houve perdas durante a síntese dos compostos. Os perfis encontrados nas análises termogravimétricas são semelhantes aos que geralmente se obtém para compostos do tipo hidrotalcita, com exceção para aqueles que possuem lantânio como mostra a Figura 2.14 [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 1999].

**Tabela 2.8:** Catalisadores sintetizados e a razão na solução de síntese e no sólido quantificada por Fluorescência de Raios-X [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 1999].

Catalisador	Razão Atômica	
	Razão na Solução	Razão no Sólido
1.Mg-Al-HTlc	3/1	2,9/1
2.Ni-Al-HTlc	3/1	3,1/1
3.Co-Al-HTlc	3/1	2,9/1
4.Ni,Mg-Al-HTlc	2/1/1	1,5/0,9/1
5.Ni,Mg-Al-HTlc	1/2/1	0,9/1,7/1
6.Co,Mg-Al-HTlc	2/1/1	1,7/0,8/1
7.Co,Mg-Al-HTlc	1/2/1	0,9/1,8/1
8.Co-La,Al-HTlc	3/1/1	2,9/1/1
9.Co-Rh,Al-HTlc	3/1 0,70mt%Rh	3/1/1 0,71mt%Rh
10.Co,Mg-Rh,Al-HTlc	3/1/1 0,70mt%Rh	3/1/1 0,70mt%Rh



**Figura 2.14:** Termogramas: (a) Co,Mg-Al-HTlc (Co/Mg/Al = 2/1/1), (b) Ni,Mg-Al-HTlc (Ni/Mg/Al = 2/1/1), (c) Co-La,Al-HTlc (Co/La/Al = 3/1/1) e, (d) Co-Rh,Al-HTlc (Co/Al = 3/1 e 0,7 massa total % Rh) [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 1999].

Através das análises dos termogramas Pérez-Ramírez et al. (1999) puderam observar que:

1. Globalmente, a perda de massa total para as amostras estava entre 25 e 35%.
2. A primeira perda de massa acontece até 227°C e a segunda perda de massa ocorre acima de 227°C, com exceção do precursor [La] que apresentou uma terceira perda de massa pois este apresenta uma decomposição de fases diferente, atribuída a decomposição de uma fase de monoxidicarbonato de lantânio hidratado.
3. As temperaturas e intensidades das transições endotérmicas mudaram para cada amostra, provavelmente devido as diferentes interações eletrostáticas entre a camada de brucita e a região interlamelar, e também devido as diferentes força de ligação dentro das camadas, associadas com as diferentes combinações e composições.

Outros compostos do tipo HT-Mg-Al-CO<sub>3</sub> cuja composição está na Tabela 2.9 apresentaram as duas fases característica de perda de massa. Cada perda de massa é acompanhada por uma transformação endotérmica. A primeira perda de massa nos HDLs sintetizados variam de 217 a 248°C e pode ser atribuída à perda de moléculas de água interlamelar. A segunda perda de massa ocorre nas amostras de 409 a 415°C e é atribuído à remoção das moléculas de água condensadas e gás carbônico do ânion de carbonato. As perdas podem ser observadas na Tabela 2.10 [RAO et al., 1998].

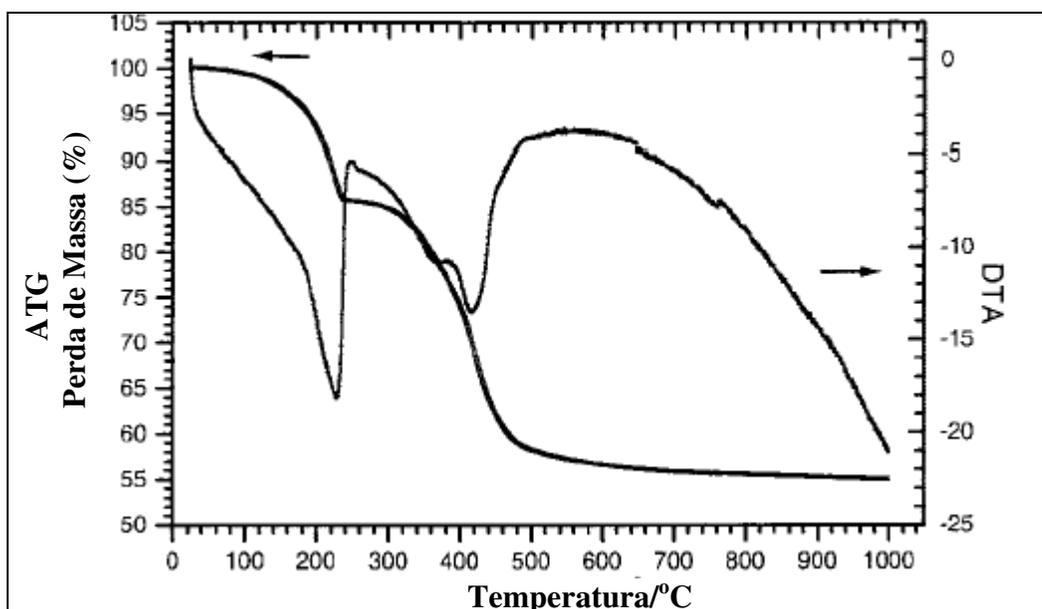
**Tabela 2.9:** Hidrotalcitas sintetizadas [RAO et al., 1998]

Amostra	Composição
HYD1A	$Mg_{0,749}Al_{0,251}(OH)_2(CO_3)_{0,125} \cdot 0,73H_2O$
HYD10	$Mg_{0,687}Al_{0,313}(OH)_2(CO_3)_{0,160} \cdot 0,85H_2O$
HYD11	$Mg_{0,714}Al_{0,286}(OH)_2(CO_3)_{0,143} \cdot 0,70H_2O$
HYD12	$Mg_{0,744}Al_{0,256}(OH)_2(CO_3)_{0,128} \cdot 0,73H_2O$

**Tabela 2.10:** Análise termogravimétrica [RAO et al., 1998]

Amostra	1ªPERDA	Temperatura [°C]	2ªPERDA	Temperatura [°C]
HYD1A	16,57	217	26,67	409
HYD10	18,18	248	26,23	415
HYD11	15,80	242	26,91	413
HYD12	16,46	222	26,31	410

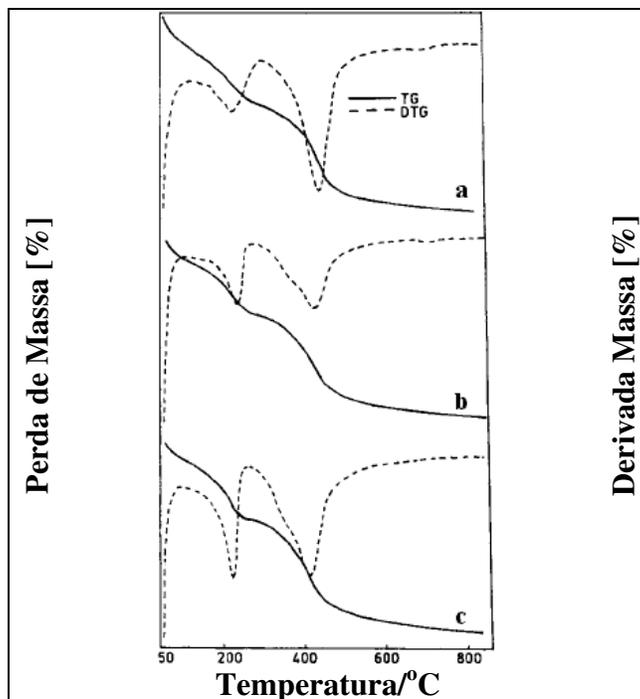
A estabilidade térmica das hidrotalcitas (HDLs) pode ser examinada através de experiências de TG/DTA simultâneas. As curvas são representadas na Figura 2.15 para a amostra  $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8][(\text{CO}_3)_{0,50}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . O termograma (ATG) exhibe três regiões principais: até  $240^\circ\text{C}$ , dos  $240$  a  $480^\circ\text{C}$  e de  $480$  a  $1000^\circ\text{C}$  que envolvem uma perda de massa total de 44.9%. A primeira perda de massa com um pico endotérmico a  $220^\circ\text{C}$  é designado como perda de água da superfície externa e interlamelar, a segunda perda de massa entre  $240^\circ\text{C}$  e  $480^\circ\text{C}$  foi atribuída a desidroxilação da camada tipo brucita junto com decomposição do ânion (processo de descarbonatação) com um pico endotérmico a  $420^\circ\text{C}$  e com um ombro  $360^\circ\text{C}$ . Finalmente, existe uma perda residual de massa, de menos significado que é atribuída a eliminação progressiva de ânions voláteis e água [MILLANGE et al., 2000].



**Figura 2.15:** Termogramas ATG e DTA: HT-Mg-Al-CO<sub>3</sub> [MILLANGE et al., 2000].

Kannan & Jasra (2000) sintetizaram compostos do tipo hidrotalcita com a intenção de observar as possíveis variações que poderiam ocorrer com o tratamento térmico aplicado em diferentes condições, e também para estudar o comportamento destes materiais frente o tratamento térmico por irradiação de microondas. E assim fazendo a comparação com o gel de partida e nomeando as amostra de fresca para o gel como obtido, envelhecida para parte do gel que sofreu agitação na temperatura de  $62^\circ\text{C}$  por 25-hs e de MW acrescido do tempo(min) de irradiação para outra parte do gel tratado com microondas. Desta forma o mesmo gel de partida sofreu diferentes pré-tratamentos térmicos, e apresentou pequenas diferenças nas análises termogravimétrica que podem ser acompanhadas na Figura 2.17.

Os termogramas apresentaram as duas etapas de perdas de massa sendo que a segunda perda torna-se mais suave a partir de 500°C e isso ocorre, devido as interações remanescentes do carbonato com o MgAlO em temperaturas até 800°C. [KANNAN & JASRA, 2000].



**Figura 2.17:** Termogramas ATG e DTG: (a) MgAl-fresca, (b) MgAl-Envelhecida, (c) MgAl-MW10 [KANNAN & JASRA, 2000].

A maior estabilidade térmica da amostra MgAl-fresca pode ser comprovada pela temperaturas  $T_2$  mais elevada como mostra a Tabela 2.11. Nas amostras tratadas com microondas, os resultados sugerem uma melhor orientação das moléculas de água podendo assim existir, maior número de moléculas de água ocupando o espaço interlamelar.

**Tabela 2.11:** Análise termogravimétrica [KANNAN & JASRA, 2000].

Amostras	Análise termogravimétrica/ °C		Perda de massa [%]		
	$T_1$	$T_2$	Primeira	Segunda	Total
MgAl-Fresca	224	438	9,8	22,7	48,1
MgAl-Envelhecida	225	361-414	8,8	22,8	46,0
MgAl-MW10	221	355-410	10,9	25,3	45,5

#### 2.4.4 Adsorção de Nitrogênio

A caracterização textural é fundamental para se compreender o comportamento cinético do catalisador, ou seja a atividade catalítica, e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. E estes são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu tamanho: macroporos (>50-nm), mesoporos (2 a 50-nm) e microporos (<2-nm) [FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989] [BRUNAUER et al., 1940] [SING et al., 1985].

As isotermas de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa. A determinação experimental de isotermas de adsorção pode fazer-se por métodos estatísticos ou dinâmicos

As isotermas são classificadas em seis tipos característicos:

Tipo I são isotermas características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ , dependente do volume de microporos.

Tipo II: e III a quantidade adsorvida tende para  $\infty$  quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ , correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos.

Tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermicas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre o fenomeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido. Nestas isotermas temos as histereses em que a curva de adsorção não coincide com a curva de desorção, isto é, existe histerese.

Tipo VI ocorre em degraus, geralmente em superfícies uniforme e não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

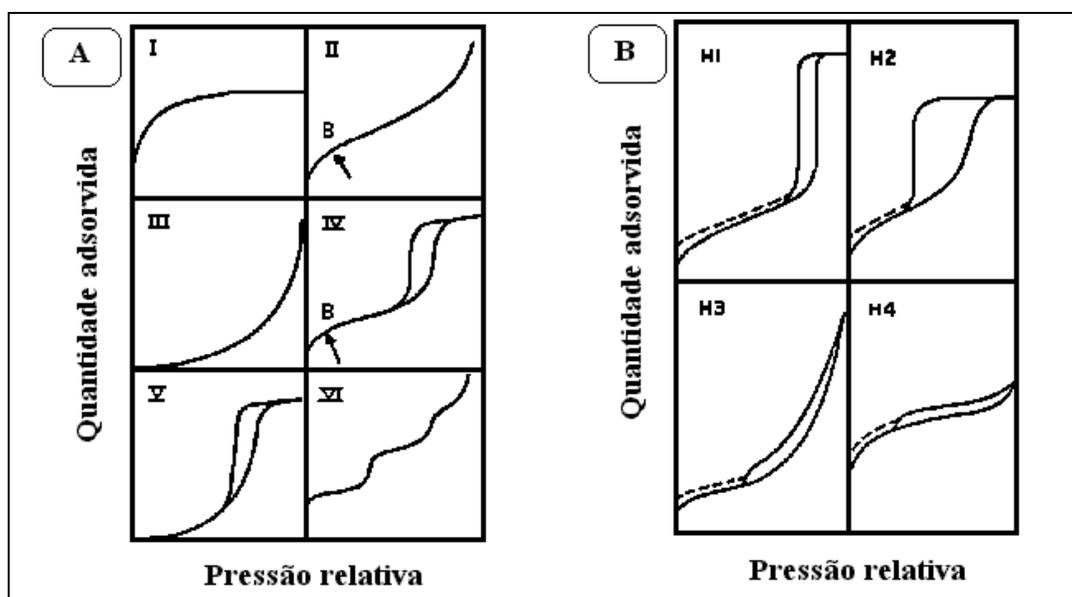
As isotermas dos tipo III e V são pouco frequentes. Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histereses e que correspondem a diferentes estrutura de poros. A Figura 2.18 mostra os tipos de isotermas de adsorção e também os tipos de histereses que são assim definidas:

Tipo H1, caracterizado por dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Isto resulta de uma distribuição de tamanhos de poros praticamente uniforme. Sendo assim é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição do tamanho de poros.

Tipo H2, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Neste caso não deve usar-se o ramo de dessorção no cálculo da distribuição de poros.

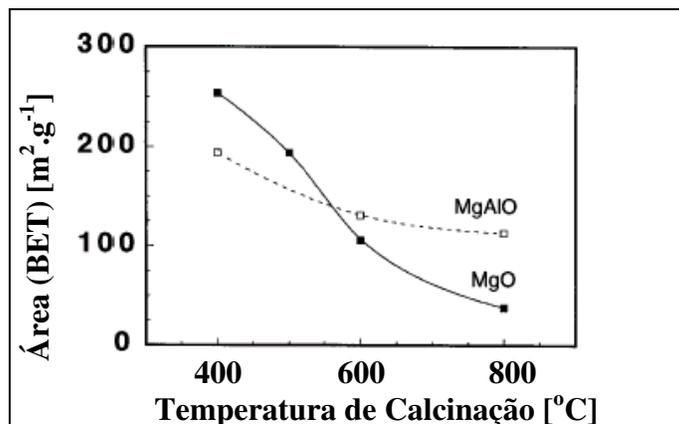
Tipo H3, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical  $p/p_0=1$ . Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição de tamanho de poros pode usar-se um modelo de fendas entre placas paralelas.

Tipo H4, caracterizado por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o carácter tipo (I) da isotérmica, é indicativo de microporos.



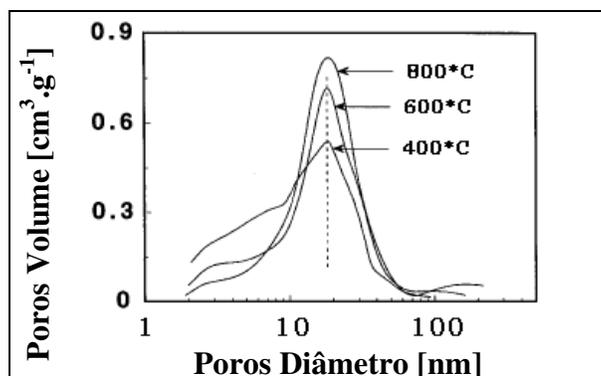
**Figura 2.18:** Tipos de isotermas(A) e histereses (B) [BRUNAUER et al., 1940] [SING et al., 1985] [FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989].

A temperatura de calcinação tem influência na área superficial BET conforme mostra a Figura 2.19, para o óxido misto de magnésio alumínio e para o óxido de magnésio, resultantes da calcinação a 400, 600, e 800°C. Com o aumento da temperatura de calcinação a área superficial do MgAlO oriundo da hidrotalcita, diminui de 194 para 115m<sup>2</sup>/g, e para o óxido de magnésio de 254 para 38m<sup>2</sup>/g. Aparentemente os óxidos binários são mais estáveis termicamente [SHEN et al., 1998].



**Figura 2.19:** Área superficial versus calcinação para MgAlO e MgO [SHEN et al., 1998].

A Figura 2.20 mostra a distribuição de tamanho de poros dos óxidos mistos MgAlO, obtidos pela calcinação dos HDLs magnésio em três temperaturas. A distribuição do tamanho de poros foi obtida das curvas de dessorção. Nota-se que a maioria dos poros está ao redor de 18 nm para estes óxidos. Porém, existe uma diminuição do volume de poros menores, com o aumento da temperatura de calcinação, resultando em um aumento do diâmetro médio dos poros como mostra a Tabela 2.12 obtidos pelo método BJH [SHEN et al., 1998].



**Figura 2.20:** Diâmetros e volume de poros com a temperatura de calcinação para MgAlO [SHEN et al., 1998].

**Tabela 2.12:** Distribuição de área, diâmetro médio e do volume de poros para MgAlO e MgO [SHEN et al., 1998].

Temperatura Calcinação[°C]	MgAlO			MgO	
	Área BET [m <sup>2</sup> /g]	Diâmetro médio [nm]	Volume [cm <sup>3</sup> /g]	Diâmetro médio [nm]	Volume [cm <sup>3</sup> /g]
400	195	9,2	0,43	9,6	0,42
600	132	13	0,41	18	0,35
800	114	17	0,45	17	0,16

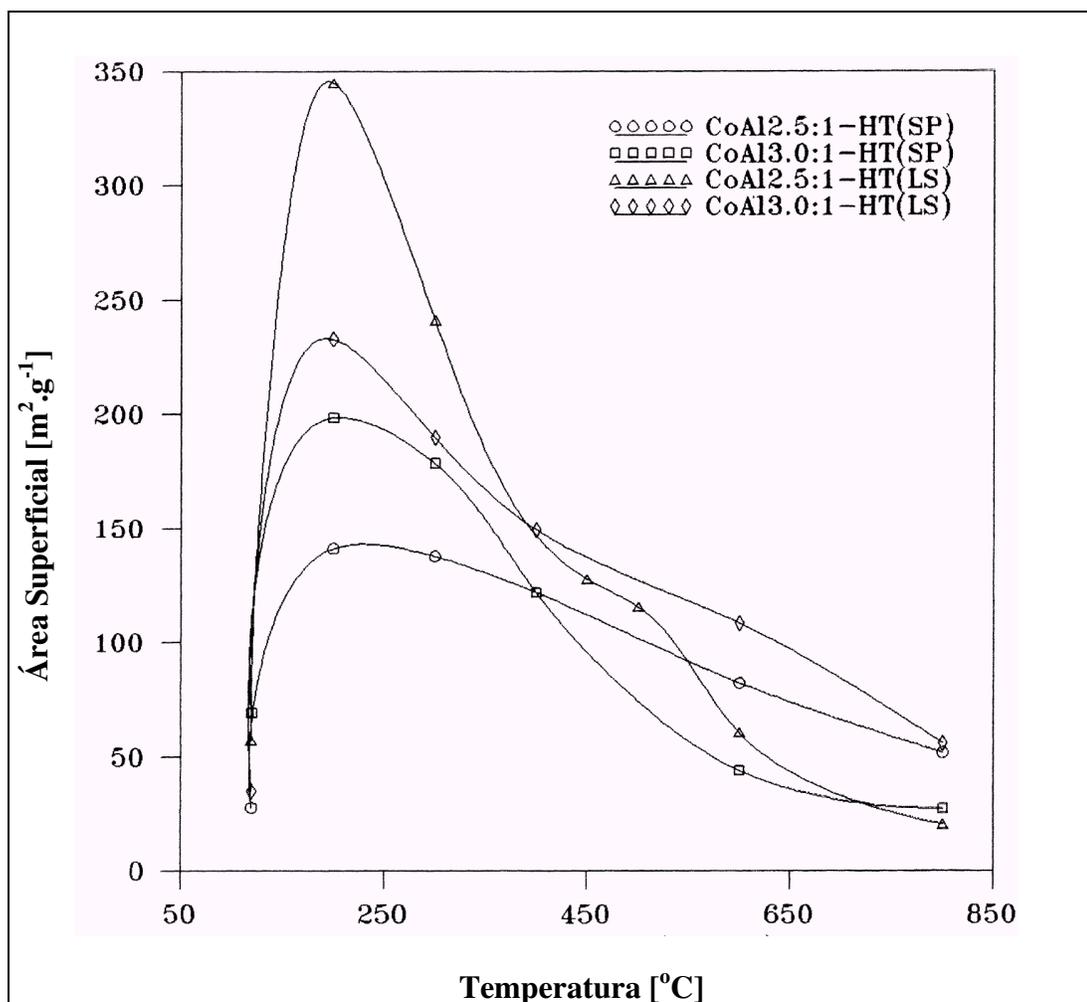
Kannan & Swamy (1999) sintetizaram precursores do tipo hidrotalcita com cobalto para estudar o efeito da calcinação (400°C/24-hs) sobre a área superficial. A síntese denominada de método de precipitação seqüencial (SP sequential-precipitation) consiste na adição da solução NaOH/NaCO<sub>3</sub> sobre a solução dos nitratos dos metais, com o pH ao final da adição igual a dez. E um outro método de síntese, a baixas condições de supersaturação (LS low-supersaturation) a adição de ambas as soluções de nitratos dos metais e de NaOH/NaCO<sub>3</sub> é feita simultaneamente e lentamente com pH entre 9 a 10. As sistemáticas resultaram em valores de área superficial, semelhantes, tanto para os materiais sintetizados como para os calcinados. Na Tabela 2.13 tem-se os precursores hidrotalcita, a razão atômica e a área superficial antes e após a calcinação [KANNAN & SWAMY, 1999].

**Tabela 2.13:** Precursor, razão atômica, área BET para: precursor e calcinado 400°C/24-hs. [KANNAN & SWAMY, 1999].

Precursor	[M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup> ]	área BET [m <sup>2</sup> /g]	área BET calcinados [m <sup>2</sup> /g]
CoAl <sub>2.0</sub> : 1-HT(LS)	2,0	64	122
CoAl <sub>2.5</sub> : 1-HT(LS)	2,6	57	145
CoAl <sub>3.0</sub> : 1-HT(LS)	3,0	35	143
CoAl <sub>2.0</sub> : 1-HT(SP)	2,0	65	138
CoAl <sub>2.5</sub> : 1-HT(SP)	2,6	28	134
CoAl <sub>3.0</sub> : 1-HT(SP)	3,0	69	115

Por outro lado a área superficial também foi determinada para os compostos calcinados a várias temperaturas, durante uma hora. Para todas os materiais observou-se um aumento na área superficial até 200°C, onde começa a surgir a fase espinélica, com a perda concomitante de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, que conduz a um aumento na porosidade do material. Além disso, a área superficial das amostras LS eram maiores que as amostras SP, o que pode ser visto na Figura 2.21

Atribuiu-se o aumento de área em temperaturas mais baixas à formação de poros ou crateras perpendiculares as lamelas, observados na microscopia de transmissão de elétron (TEM), pelo escape das moléculas de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Cerca de 60% da área superficial dos materiais calcinados são devido à contribuição destes poros menores [REICHLE et al., 1986d].



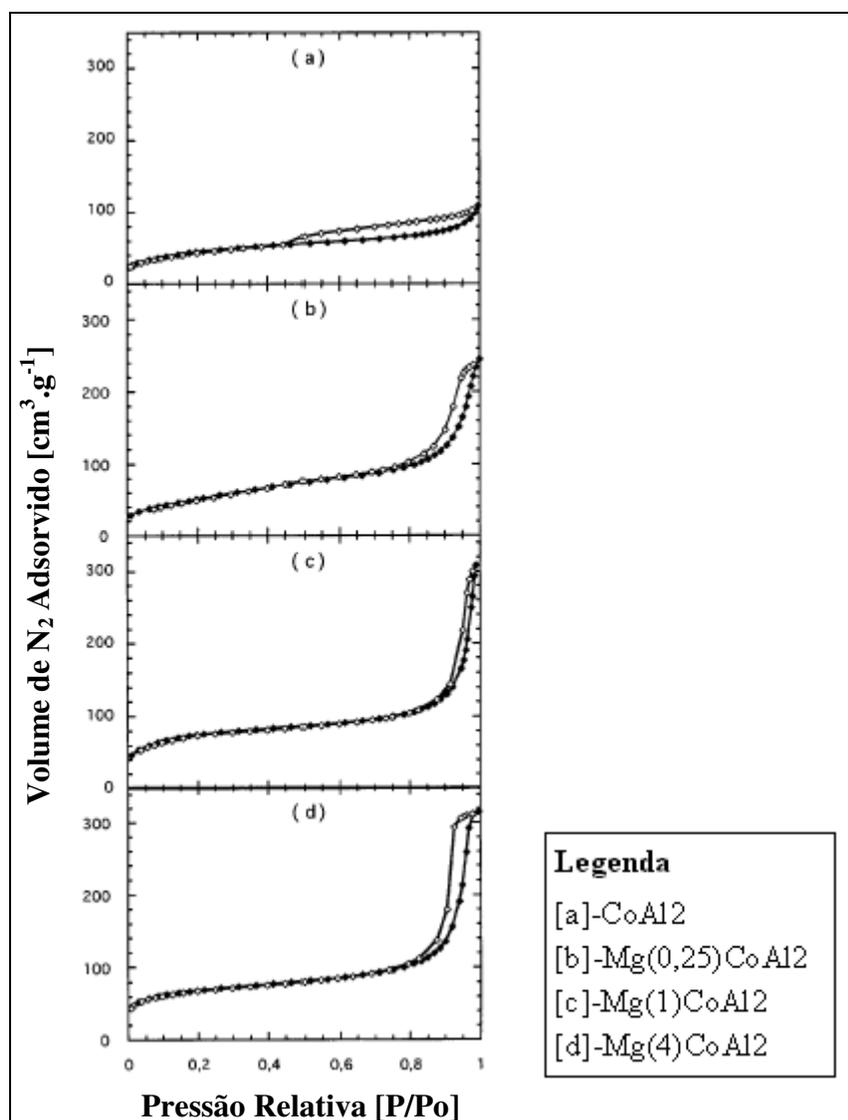
**Figura 2.21:** Variação da área superficial com a temperatura de calcinação durante uma hora para HT.CoAl-CO<sub>3</sub> [KANNAN & SWAMY, 1999].

As hidrotalcitas Mg/Co/Al, sintetizadas por Ribet et al. (1999) e calcinadas a 300 e 500°C apresentaram variações de área superficial específica, que geralmente diminuiu com aumento da temperatura de calcinação, conforme visto na Tabela 2.14. A Tabela também mostra os catalisadores sintetizados e sua razão atômica [RIBET et al., 1999].

A Figura 2.22 mostra que os óxidos mistos apresentaram isothermas do tipo IV para a adsorção de N<sub>2</sub> quando os HDLs foram calcinados a 300°C. As histereses são do tipo H4 para CoAl2 e do tipo H1 para amostras que contém Mg.

**Tabela 2.14:** Precursor, razão atômica, área BET, amostras calcinadas [RIBET et al., 1999].

Amostra	Co:Mg:Al	Área Superficial [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	
		Calcinação = 300°C	Calcinação = 500°C
CoAl <sub>2</sub>	2:0:1	158	82
CoAl <sub>3</sub>	3:0:1	166	145
Mg(0,25)CoAl <sub>2</sub>	1,6:0,4:1	181	133
Mg(1)CoAl <sub>2</sub>	1:1:1	268	200
Mg(4)CoAl <sub>2</sub>	0,4:1,6:1	242	249
Mg(0,25)CoAl <sub>3</sub>	2,4:0,6:1	178	102
Mg(1)CoAl <sub>3</sub>	1,5:1,5:1	177	146
Mg(4)CoAl <sub>3</sub>	0,6:2,4:1	233	242

**Figura 2.22:** Isotermas N<sub>2</sub> a 77 K para amostras calcinadas a 300°C [RIBET et al., 1999].

## 2.5 Óxidos Mistos: Sítios Ácidos-Básicos

A decomposição térmica de compostos do tipo hidrotalcitas dá lugar a óxidos mistos caracterizados por uma estabilidade térmica notável. A razão deste comportamento é relacionada à estrutura, que apresenta uma dependência com a seqüência de reações relacionada a temperatura:

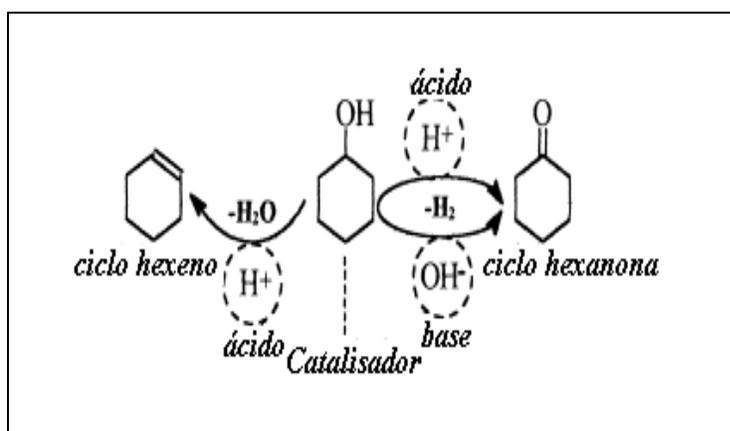
1. Ao aquecer até 200°C a hidrotalcita é desidratada, mas ainda retém uma estrutura de lamelas. Então uma reestruturação significativa da camada do tipo brucita acontece com a migração do cátion M(III) octaédrico, para fora da camada, para uma posição tetraédrica na região interlamelar.
2. Ao aquecer até 400°C os ânions da região interlamelar são decompostos, e o material é completamente desidroxilado. Formando estruturas de forma 3-D(tridimensional) que são constituídas por um oxigênio empacotado em uma cadeia acumulada regular cubica com uma distribuição de cátion desordenada nos interstícios. Esta distribuição dos cátions é uma modificação adicional da hidrotalcita desidratada, com o M(II) em coordenação octaédrica e o M(III) em coordenação tetraédrica.
3. As tensões associadas com a formação da estrutura 3-D e com a compressão-expansão das camadas octaédricas está relacionada com um aumento significativo da área superficial. A evolução dos gases nesta fase de decomposição provavelmente é a sinergia.
4. Os materiais decompostos apresentam uma difusibilidade reduzida de cátions associados a cadeia 3-D de oxigênio, quando comparada com aquela da estrutura lamelar, promovendo a estabilidade térmica observada [BELLOTTO et al., 1996].

Óxidos mistos de Co/Al sintetizados por coprecipitação onde a estequiometria da fase obtida é representada  $\text{Co}_{(1+x)}\text{Al}_{(2-x)}\text{O}_4$ , e x varia de 0 a 1, apresentam maior atividade para desidratação do 2-propanol quando  $x=0$ , e para reações de desidrogenação quando  $x=1$ . Para estes valores de x tem-se proporções maiores de alumínio e cobalto, respectivamente [MURTHY & SWAMY, 1994].

A acidez e a basicidade dos óxidos mistos MgAlO variam com a temperatura de calcinação do precursor hidrotalcita. Adsorções microcalorimétricas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  mostraram que a acidez dos óxidos mistos diminui nas amostras calcinadas comparada com a gama alumina (comercial) na ordem:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 400^\circ\text{C} > 600^\circ\text{C} \approx 800^\circ\text{C}$ , enquanto a basicidade comparada com o óxido de magnésio obtido por calcinação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  calcinado durante 6 horas a  $400^\circ\text{C}$  segue na ordem:  $\text{MgO} > 600^\circ\text{C} > 800^\circ\text{C} > 400^\circ\text{C}$ . Espectroscopia de infra vermelho revelou que a superfície ácido/básica das amostras calcinadas são compostas principalmente de sítios do tipo Lewis [SHEN et al., 1998].

Quanto maior a relação Mg/Al, em materiais do tipo hidrotalcita calcinados, maior será o número de sítios básicos. A densidade de sítios básicos, isto é, número de sítios básicos por unidade de área, aumenta quando calcinadas de 400 a  $600^\circ\text{C}$  em hidrotalcitas que contêm gálio (GaHTs), apesar da área superficial diminuir consideravelmente com o aumento da temperatura. Estes resultados mostram que a formação de sítios básicos não é totalmente associada ao tamanho da área superficial [SALINAS et al., 1997].

Embora o teste de 2-propanol fosse convencionalmente usado para investigar as propriedades básicas das hidrotalcitas calcinadas, escolheu-se a conversão de ciclo-hexanol porque este teste de reação é sensível para os sítios redox dos óxidos e já era aplicado para caracterização de hidrotalcitas. O ciclo hexeno é formado através da desidratação em sítios ácidos, enquanto que em sítios ácidos e básicos o ciclo hexanol é desidrogenado a ciclohexanona, como pode ser visto na Figura 2.23 [DUMITRIU et al., 1999].

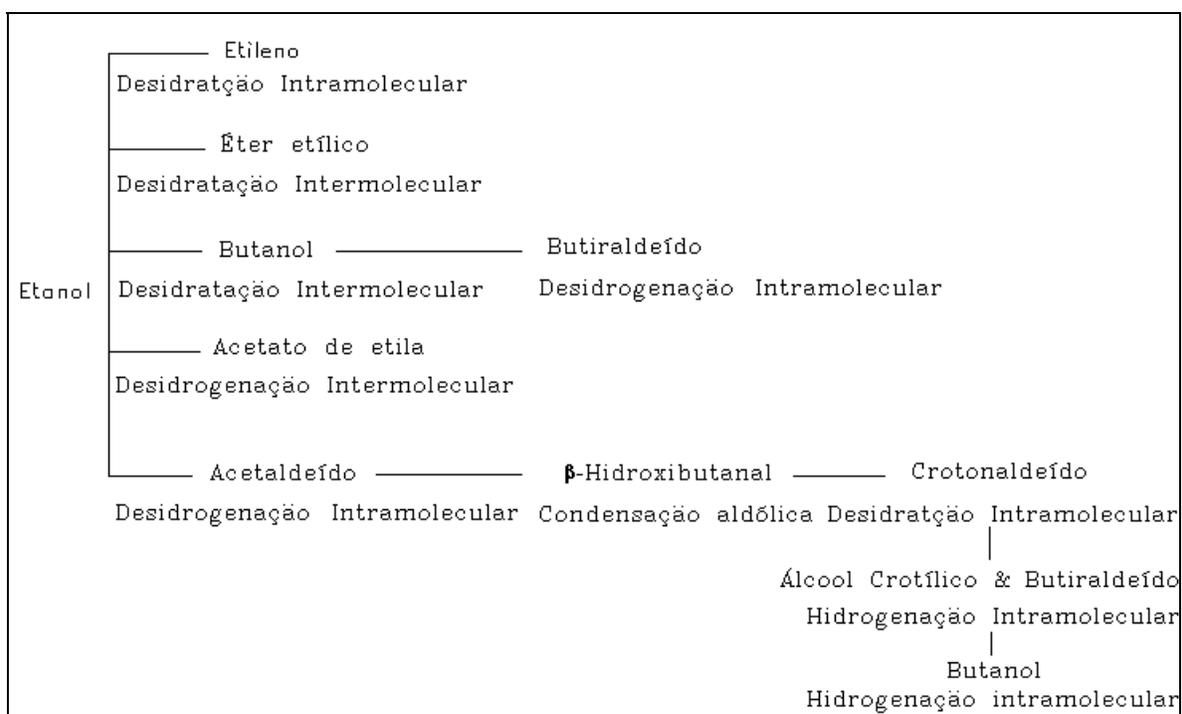


**Figura 2.23:** Esquema para rotas de reação do ciclo-hexanol sobre hidrotalcitas calcinadas [DUMITRIU et al., 1999].

Levando-se em conta a seletividade para a ciclo-hexanona, as amostras foram classificadas na seguinte ordem:  $\text{MgAl}_3 \approx \text{CoAl}_3 > \text{MgAl}_2 > \text{NiAl}$ , onde o índice de Al é razão atômica  $M^{2+}/M^{3+}$  para as amostras calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  e a temperatura de reação foi de  $300^\circ\text{C}$  [DUMITRIU et al., 1999]. JYOTHI et al. (2000) testando catalisadores de óxido de magnésio, óxido de magnésio suportado em alumina, e compostos do tipo hidrotalcita com ciclo-hexanol nas mesmas condições do exemplo anterior, ou seja, amostras calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  e com temperatura de reação igual a  $300^\circ\text{C}$ , estabeleceram a seguinte seqüência, na ordem crescente da acidez:  $\text{MgO} < \text{MgAl}_3 \approx \text{MgAl}_4 \approx \text{MgAl}_5 \approx \text{CoAl}_3 < \text{MgO-Al}_2\text{O}_3 < \text{NiAl} < \text{CuAl}$  [JYOTHI et al., 2000].

## 2.6 Desidratação e desidrogenação do etanol.

A Figura 2.24, apresenta algumas rotas para os derivados do etanol [SOUZA & SOUSA-AGUIAR, 1983].



**Figura 2.24:** Rotas catalíticas para conversão do etanol.

A seletividade da desidratação do etanol a etileno e éter dietílico depende da estabilidade do etóxido de superfície. A desidratação do etanol sobre alumina contendo quantidades crescentes de sódio, mostrou que a atividade total de desidratação decresceu e a seletividade em favor do éter dietílico aumentou com o incremento das quantidades de sódio na alumina. O aumento da seletividade para a formação de éter é explicada pela

reação de duas moléculas de etanol, uma das quais é adsorvida sobre o íon sódio, e a outra sendo retida por forças débeis do tipo van der Waals. A troca dos prótons da hidroxila por íons sódio é acompanhada de um decréscimo na atividade da desidratação [ROSS & URBANO, 1967].

A teoria múltipla desidrogenação/desidratação é baseada na geometria superficial do catalisador e se relaciona a distância entre os íons oxigênio e metálicos, determinando assim a seletividade de conversão catalítica de álcoois. Uma distância maior entre os íons oxigênio e os íons metálicos favorece reações de desidrogenação [JEWUR, 1984].

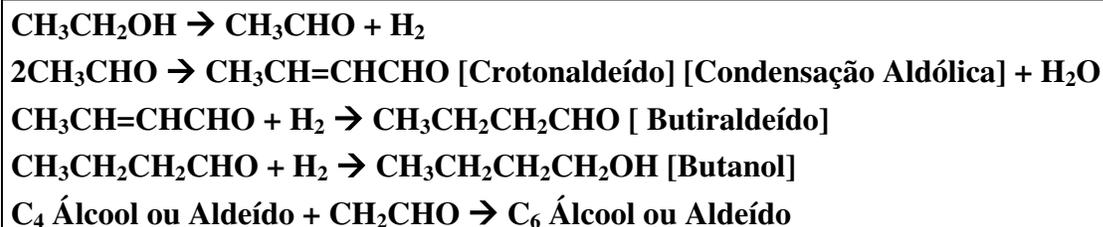
A conversão de etanol a etileno e água é uma reação de eliminação típica. Dependendo da natureza do intermediário de reação e do tempo relativo de quebra das ligações químicas dentro da molécula, existem três mecanismos para reação de eliminação:

1. Mecanismo de Eliminação Bimolecular ( $E_2$ ): As quebras das ligações C-H e C-OH são quase simultâneas; os sítios ácido-básicos são de forças semelhantes.
2. Mecanismo de Eliminação Unimolecular ( $E_1$ ): Os sítios ácidos eliminam a hidroxila do álcool gerando um íon carbônio e a remoção do próton dos íon carbônio é rápida, acompanhada da formação do etileno.
3. Mecanismo de Eliminação Unimolecular da Base Conjugada ( $E_{1bc}$ ): O próton é removido primeiro para formar o carbânion intermediário e o grupo OH é perdido na etapa rápida [JEWUR, 1984].

Com o aumento da basicidade do catalisador, a seletividade para desidrogenação e produção de acetaldeído cresce. A ligação metal oxigênio nos óxidos básicos é geralmente iônica, a princípio, enquanto óxidos metálicos ácidos exibem ligações covalentes. As grandes diferenças na eletronegatividade entre cátions e ânions, pode ser favorável a desidrogenação de álcoois [JEWUR, 1984].

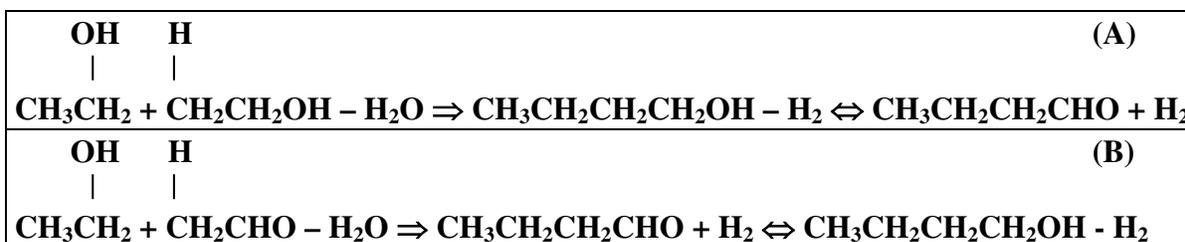
O acetaldeído, principal produto da desidrogenação do etanol, pode atuar como substrato para reações de condensação aldólica em catalisadores básicos. Uma rota para esta condensação é apresentada na Figura 2.25. Neste mecanismo o acetaldeído, o crotonaldeído, o butiraldeído e o butanol também podem ser vistos como intermediários na produção de álcoois e aldeídos de seis carbonos. No entanto, analisando-se este mecanismo para catalisadores básicos sobre zeolitas na condensação do etanol, e verificando a formação destes intermediários com a sua adição na alimentação, como reagentes

juntamente com o etanol, foram observadas algumas variações na reatividade, o que leva a acreditar que essa reação ocorra de uma forma direta [YANG & MENG, 1993].



**Figura 2.25:** Rota de condensação aldólica a partir do etanol [YANG & MENG, 1993]

O efeito quando o butiraldeído era adicionado sem mudar as quantidades de etanol na alimentação, foi que as quantidades de butanol e C<sub>6</sub> aumentaram bastante. Entretanto quando cessou-se a adição de butiraldeído, as quantidades de cada produto voltou ao nível inicial. E de modo bastante semelhante, a adição na alimentação de butanol fez com que as quantidades de butiraldeído e C<sub>6</sub> aumentassem consideravelmente. Estes resultados mostram a reversibilidade que pode ocorrer nas mesmas condições de reação, entre o butanol e o butiraldeído. Entretanto a adição de crotonaldeído na alimentação, nas mesmas condições, aumentou a concentração de etanol mas todos os outros produtos sofreram uma diminuição, e a concentração de butanol foi rapidamente para zero e o butiraldeído também decaiu. Estes resultados indicam que a conversão do etanol é reduzida com a adição do crotonaldeído, e a hidrogenação do crotonaldeído a butiraldeído e butanol é um passo extremamente difícil. Portanto o crotonaldeído não pode ser um intermediário na condensação do etanol. Também foi observado que os produtos não retornaram para o nível inicial após cessar a adição de crotonaldeído na alimentação. O que sugere que o crotonaldeído seja um veneno na condensação do etanol sobre zeolitas básicas. O que demonstra mais uma vez que a condensação carbono-carbono não ocorram através da condensação aldólica. Então outros mecanismos para condensação do etanol foram propostos e são apresentados na Figura 2.26 [YANG & MENG, 1993].

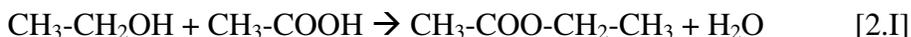


**Figura 2.26:** Rotas de condensação a partir do etanol [YANG & MENG, 1993].

A ligação C-H na posição  $\alpha$  para o acetaldeído é uma posição mais reativa, o que é observado na Figura 2.25(B) do que a posição  $\beta$  para outra molécula de etanol Figura 2.25(A), mas os resultados contradisseram. Quando o acetaldeído foi adicionado na alimentação a atividade foi menor se comparada, com aquela encontrada quando só o etanol era alimentado e as taxas de formação do butanol e dos produtos  $C_6$  caíram para zero e um pouco de etanol se converteu a crotonaldeído.

Em outros testes Yang e Meng (1993) constataram que variando-se a taxa de alimentação também foi constatado que o butanol é mais facilmente produzido que o butiraldeído. Então conclui-se que a condensação do etanol para n-butanol ocorre via desidratação de duas moléculas de etanol através da desidrogenação da ligação C-H na posição  $\beta$ . Lusvardi et al. (1995), que estudaram a formação de produtos a partir do etanol sobre óxidos de titânio, encontraram somente traços de álcool crotilítico e crotonaldeído nos estudos de quimissorção e dessorção a temperatura programada, em temperaturas de dessorção superiores a 400°C.

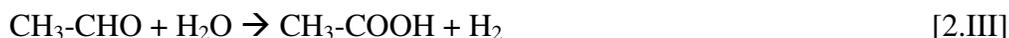
A esterificação do etanol pode ocorrer da seguintes maneiras:



A facilidade de ocorrer reações de oxidação obedece a seguintes seqüência para os carbonos ligados ao grupo funcional: primários>secundários>terciários.

A facilidade de ocorrer reações de desidratação obedece a seguinte seqüência para os carbonos ligado ao grupo funcional: terciários>secundários>primários.

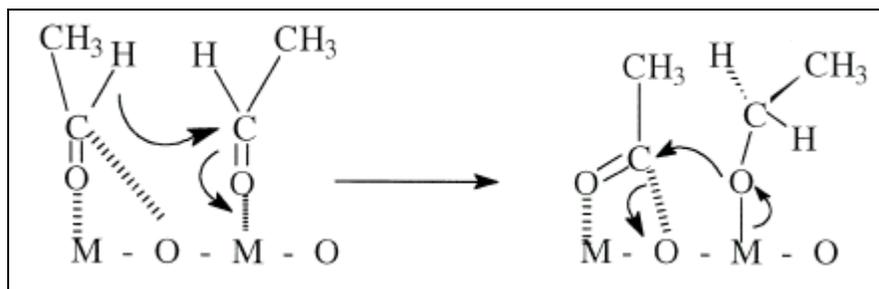
Ciola (1983), cita a formação de acetato de etila a partir da desidrogenação do etanol em catalisadores de Church, cujo o mecanismo é descrito da seguinte forma:



E este mecanismo foi comprovado pela passagem de acetaldeído e água sobre o catalisador [Cu,Co,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/asbesto] que produziu: etanol, acetato de etila, metano, monóxido de carbono e hidrogênio, enquanto que a passagem de acetaldeído somente leva a formação de: metano e monóxido de carbono, que provêm da decomposição térmica do acetaldeído.

A reação de etanol sobre uma série de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , e  $\text{SiO}_2$ ) foi investigada. O principal produto de reação em todos os casos é acetaldeído, com acetona e acetato de etila de produtos secundários. A temperatura de reação foi de  $200^\circ\text{C}$ , a constante da taxa  $k$  diminui de acordo com a série  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{CaO} > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ . A análise de sítios básicos por adsorção de  $\text{CO}_2$  em temperatura ambiente mostrou que a taxa de reação pode ser normalizada adequadamente pela densidade de sítios básicos, exceto para o  $\text{CaO}$ . A produção de acetona presumivelmente ocorre por cetonização do acetato, e é mais alta sobre o  $\text{TiO}_2$ , enquanto a formação de acetato de etila, ocorre através da reação de Tishchenko, sendo mais alta sobre de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [IDRISS & SEEBAUER, 2000]

A Reação de Tishchenko para formação do acetato de etila requer a transferência de H de um acetaldeído adsorvido, tornado-se oxidado para outro acetaldeído adsorvido, que é reduzido, tornando-se um alcóxido. Este processo pode formar um complexo em estado de transição que requer participação do oxigênio de superfície veja a Figura 2.27 [IDRISS & SEEBAUER, 2000]



**Figura 2.27:** Reação de Tishchenko condensação a partir do acetaldeído [IDRISS & SEEBAUER, 2000]

Hidrotalcitas de magnésio e alumínio, foram preparadas no Laboratório de Preparação e Testes de Catalisadores [LPTC] do departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos (DPQ) da UNICAMP, e os sólidos calcinados utilizados na conversão catalítica do etanol em fase vapor. Como produtos principais desta conversão foram encontrados, em quantidades mensuráveis decrescentes: éter etílico, butanol, acetaldeído e etileno [VILLANUEVA, 2000].

## Capítulo 3

### 3. *Materiais, Equipamentos e Métodos.*

Serão descritos neste capítulo as técnicas experimentais, e os equipamentos utilizados nesta dissertação, que consta dos procedimentos de síntese, calcinação e caracterização físico-química dos catalisadores, e a linha de processos para os testes catalíticos.

Materiais do tipo hidrotalcita foram sintetizados e testados após calcinações em temperaturas de 500, 650 e 900°C no tratamento do etanol em fase vapor a 350°C.

#### 3.1 Preparação de Catalisadores

##### 3.1.1 Síntese

As sínteses dos materiais foram realizadas a partir de duas soluções A e B, baseando-se na sistemática descrita por Reichle (1986b). Os compostos do tipo hidrotalcita foram sintetizados com razão molar Al/(Al +Mg + Co) igual a 0,33 em cinco sínteses onde as quantidades de cobalto variaram com a substituição do magnésio em proporções crescentes de 0%, 10%, 20%, 33% e 100%, e assim denominadas HMgAl, HMC10, HMC20, HMC33 e HCoAl respectivamente.

Na síntese das hidrotalcitas a solução A consiste de nitrato de magnésio e ou cobalto hexahidratado ( Merck, com grau de pureza de 99% para o magnésio, e Riedel-De Haen, com grau de pureza 99% para o cobalto), e de nitrato de alumínio nonahidratado (Merck, com grau de pureza de 98,5%) e 560ml 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 910ml de água deionizada. Na Tabela 3.1 as quantidades da solução A e B são reportadas para cada síntese, e também a cor de cada solução obtida após a adição.

A solução A contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes foi transferida para uma bureta e adicionada a solução básica B, em um béquer de polipropileno, que continha o hidróxido e o carbonato de sódio. A adição foi realizada, sob vigorosa agitação mecânica, a um tempo médio de 110 minutos.

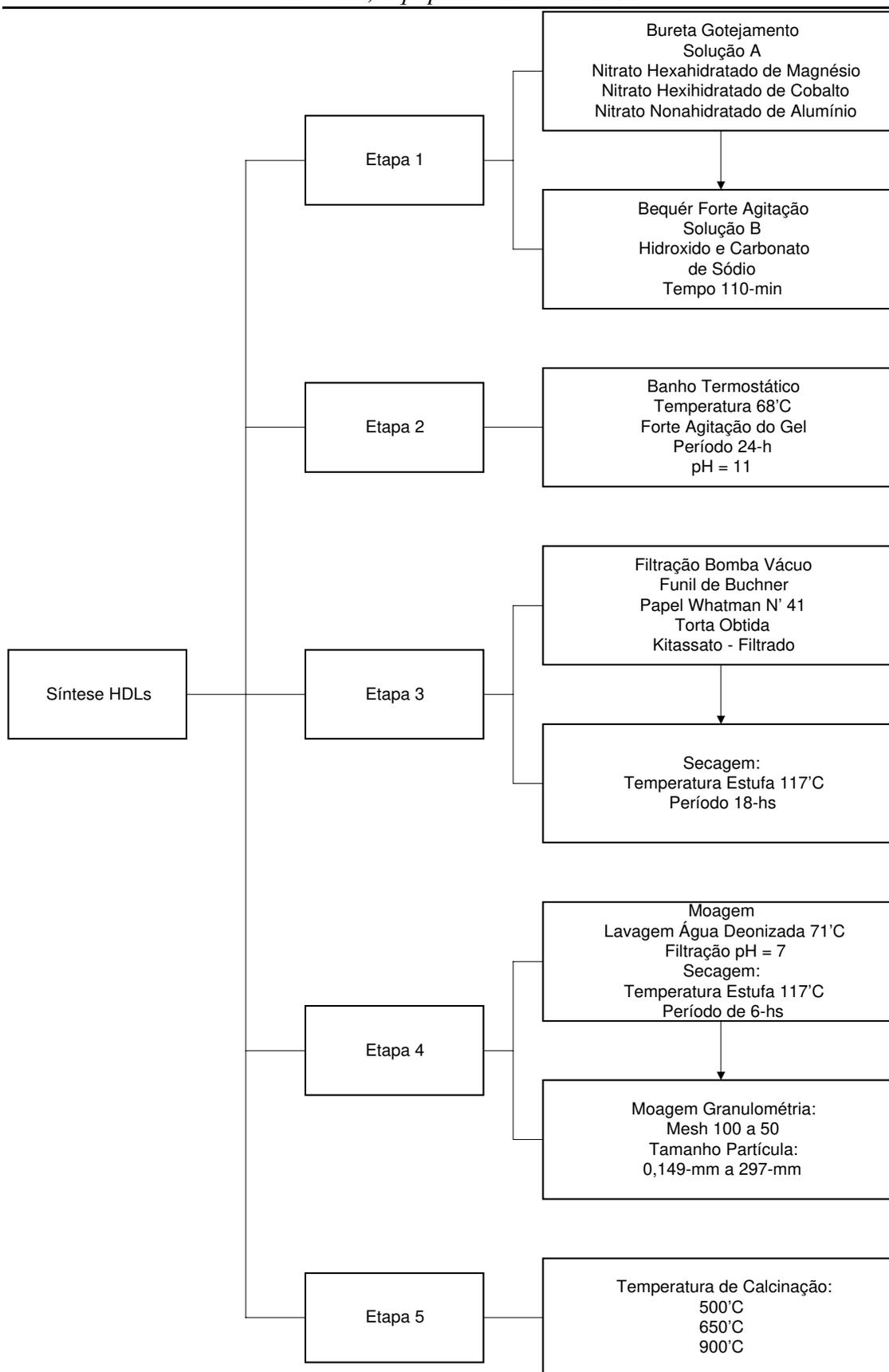
Ao final da adição, o gel formado apresentava um pH=11 e foi transferido para um banho termostático a 68°C onde permanecia sobre agitação por 24 horas. A suspensão obtida era então resfriada e logo após filtrada a vácuo. O papel de filtro utilizado na filtração foi quantitativo(Whatman n° 41).

**Tabela 3.1:** Quantidades relativas dos sais utilizados em cada síntese.

Solução A + Solução B	HMgAl	HMC10	HMC20	HMC33	HCoAl
Massa Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O/Merck em [g]	102,58	184,62	164,19	136,47	-
Massa Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O/Riedel-De Haen em [g]	-	23,36	46,64	78,08	232,85
Massa Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O/Merck em [g]	75,02	150,01	151,41	150,62	150,45
Volume de H <sub>2</sub> O Deionizada/Solução A em [ml]	280	561	560	560	560
Massa de NaOH/Merck em [g]	40,14	80,11	79,93	80,78	80,06
Massa de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Merck em [g]	56,09	112,45	112,46	112,49	112,62
Volume de H <sub>2</sub> O Deionizada/Solução B em [ml]	455	910	910	910	910
Cor da mistura A&B	Branco	Roxo claro	Rosa claro	Rosa	Rosa escuro

A torta obtida foi seca na estufa durante 18 horas a 117°C, e o sólido, moído e classificado granulometricamente, utilizando classificador PRODUTEST da Artlab, obtendo-se grãos com diâmetros de até 0,297mm. Os finos menores que 0,074mm eram desprezados. Os grãos selecionados eram então submetidos a uma lavagem com alíquotas de 500ml de água deionizada quente a temperatura de 71°C até atingir um pH=7. A suspensão obtida foi então novamente filtrada a vácuo, utilizando-se o papel quantitativo (Whatman n° 41).

Depois foi novamente secada na estufa por um período de 6 horas e após resfriada foi novamente moída e classificada granulometricamente, utilizando classificador PRODUTEST da Artlab, selecionando-se partículas de grãos com diâmetros entre 0,149 e 0,297mm. Todo este processo é mostrado, em etapas, na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Esquema de preparação dos catalisadores

### 3.1.2 Calcinações

Uma cápsula de porcelana limpa 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:

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

Nas calcinações foram utilizadas três temperaturas para cada amostra sintetizada: 500°C, 650°C e 900°C, obtendo-se a série de catalisadores mostradas na Tabela 3.2. Os testes catalíticos foram realizados com partículas de grãos calcinados no dia anterior aos testes para evitar ao máximo os efeitos de reidratação, observados principalmente nos compostos do tipo hidrotalcita que contém magnésio.

**Tabela 3.2:** Catalisadores testados oriundos do precursor hidrotalcita e da calcinação

Calcinação	HMgAl	HMC10	HMC20	HMC33	HCoAl
500°C	<b>500HMgAl</b>	<b>500HMC10</b>	<b>500HMC20</b>	<b>500HMC33</b>	<b>500HCoAl</b>
650°C	<b>650HMgAl</b>	<b>650HMC10</b>	<b>650HMC20</b>	<b>650HMC33</b>	<b>650HCoAl</b>
900°C	<b>900HMgAl</b>	---	<b>900HMC20</b>	<b>900HMC33</b>	<b>900HCoAl</b>

### 3.2 Caracterizações

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

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se o método do pó em um difratometro de raios-X marca Philips Analytical X'Pert PW3050 no Laboratório de Calibração Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Realizou-se uma varredura contínua do espectro a uma velocidade de 0,050° por segundo utilizando-se radiação K $\alpha$ -Cu de comprimento de onda 1,5406Å. Os dados obtidos foram analisados e tratados no programa PC-APD versão 4.0.

Outros difratogramas dos compostos sintetizados foram realizados com um passo de  $0,02^\circ/s$  para se efetuar os cálculos dos parâmetro *a* e *c*. Os cálculos dos parâmetros *a* e *c* foram feitos no programa *afpar.exe* [LESTIENNE et al, 1989] que tem a aprovação do JCPDS (Joint Commite of Powder Diffraction Standard), e admitindo-se a célula unitária hexagonal.

### **3.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X**

As análises foram feitas pelo Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP em um analisador Philips, PW 2404. A preparação dos vidros das amostras pré-calcinadas (perda ao fogo 1,5-hora a  $1000^\circ\text{C}$ ) foi feita com tetraborato de lítio na proporção de 1:7 (amostra : tetraborato de lítio).

### **3.2.2 Análise Termogravimétrica**

As análises termogravimétricas foram realizadas usando-se um Analisador Termogravimétrico, marca Perkim-Elmer, modelo Universal V2.3C TA Instruments, localizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, operando em uma faixa de temperatura de  $60^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ , com uma taxa da aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em ar sintético. O objetivo desta análise foi verificar o comportamento térmico das hidrotalcitas, ou seja, sua perda de massa com aumento da temperatura. As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico.

### **3.2.3 Adsorção de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ )**

Isotermas de adsorção  $\text{N}_2$  a 77-K, 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 0,120-g das hidrotalcitas foram pré tratadas na estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 24-horas, seguido de um pré-tratamento no equipamento de adsorção a  $90^\circ\text{C}$  sob vácuo de  $2 \times 10^{-1}$  mbar, por duas horas. As amostras calcinadas sofreram também um pré-tratamento no equipamento de adsorção a  $250^\circ\text{C}$  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 Linha de Testes**

O etanol foi injetado por meio de uma bomba de infusão, provida de cilindro de aço inoxidável, com êmbolo de Teflon.

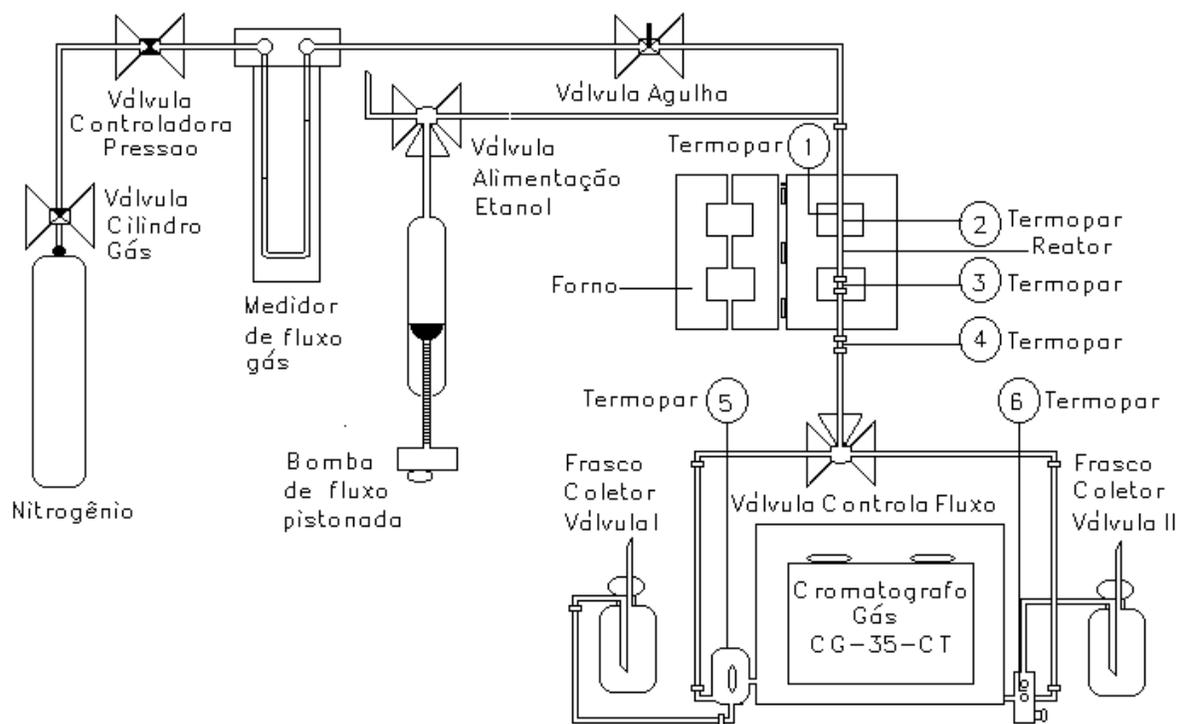
O nitrogênio foi alimentado ao sistema por meio de um cilindro com válvula redutora de pressão e a sua vazão foi controlada indiretamente pela diferença na altura de água de um manômetro em forma de U. As vazões de nitrogênio foram medidas antes de cada teste, na saída do sistema, através de um fluxômetro de bolha.

Todas as tubulações e válvulas usadas na interligação dos equipamentos principais são de aço inoxidável AISI304. 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 lá de vidro, isoladas termicamente com fita de fibra de amianto e papel alumínio, e ligadas a um seletor de tensão, que permite variar a potência fornecida às resistências.

Para medir as temperaturas foram 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.

O reator consiste de um tubo de aço inoxidável com diâmetro nominal 1/4" comprimento de 420 mm e o diâmetro interno é de 4,5 mm. O reator opera na posição vertical, com fluxo descendente. As medidas de temperatura ao longo do reator foram realizadas na parede externa do reator. O reator era mantido em um forno constituído de um bloco de alumínio, aquecido por resistências elétricas. A temperatura era controlada por um controlador PID, que comandava as resistências elétricas do forno.

O esquema simplificado de todo o equipamento e instalação pode ser observado na Figura 3.2, que consiste de um sistema de alimentação de nitrogênio com uma pressão inicial de 5 bar e de etanol líquido, alimentado por uma bomba de fluxo pistonada, termopares acoplados a controladores de temperatura, controlam e monitoram a temperatura da linha. Tem-se um forno para o aquecimento do reator, o reator, as válvulas de controle e o cromatógrafo para análise de resultados.



**Figura 3.2:** Esquema simplificado dos equipamentos e da instalação utilizados no trabalho experimental.

A massa reagente que deixa o reator foi enviada para análise em linha aquecida a 150°C, ao cromatógrafo a gás (CG-35-CT). Os resultados das análises foram coletados e tratados através do software fornecido pela BORWIN. O cromatógrafo utilizou coluna PORAPAK Q de 2m de comprimento e 1/8" de diâmetro, que se mostrou eficiente na separação de compostos como o acetaldeído, éter etílico, acetato de etila e butanol e uma segunda coluna a PORAPAK N para identificação do etileno.

### 3.3.2 Sistemática Operacional.

O leito catalítico foi montado com 0,350g de partículas do sólido a ser testado com diâmetro na faixa de 0,149-0,297mm. O leito de catalisador foi suportado em uma camada de lã de quartzo sobre uma tela de aço. Acima do leito, separado por outra camada de lã de quartzo, o restante do tubo foi preenchido com carbetto de silício. O carbetto de silício evita a formação de caminhos preferenciais, facilitando 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 150°C, por uma hora, em corrente de nitrogênio e em seguida, a 400°C, também por uma hora, em corrente de nitrogênio, para só então reduzir a temperatura do reator à temperatura de reação. Atingida a temperatura de operação, iniciou-se alimentação de etanol e somente após vinte minutos, as análises cromatográficas foram iniciadas.

As análises para cada catalisador foram realizadas ao longo de cento e oitenta minutos de operação do reator, perfazendo um total de 14 análises na PORAPAK Q. Três análises finais foram realizadas na PORAPAK N para determinação da área do etileno. O etanol (Merck, com grau de pureza 99,8%) foi injetado à vazão de 2,27-g/h por meio de uma bomba de infusão e diluído por um a corrente de N<sub>2</sub> ( White Martins, grau de pureza 99,999%) com uma 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.

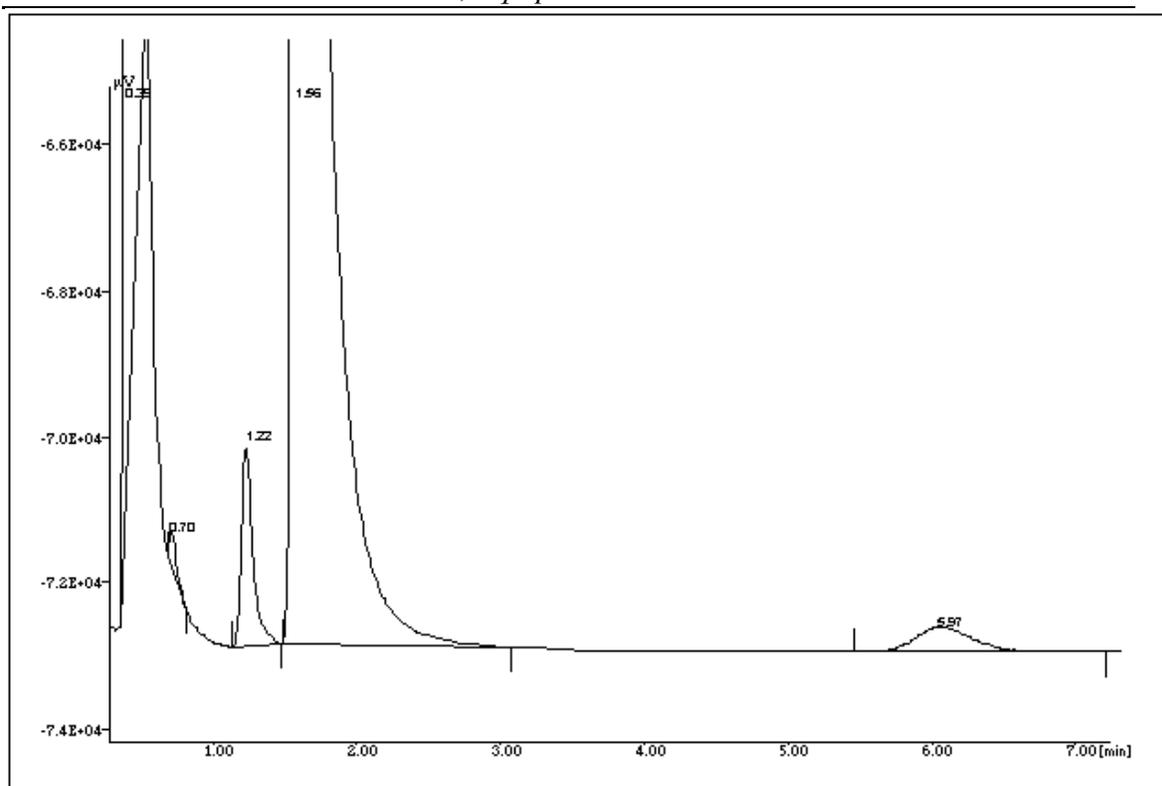
### 3.3.3 Sistema de Coleta de Dados por Cromatografia Gasosa

Abaixo na Tabela 3.3 são apresentadas as condições operacionais do cromatógrafo utilizado na análise em linha dos produtos de reação na fase gasosa.

**Tabela 3.3:** Condições operacionais do cromatógrafo a gás CG-25 utilizado nos testes.

<b>Coluna</b>	Porapak Q e N
<b>Gás de arraste</b>	H <sub>2</sub>
<b>Vazão do gás de arraste</b>	30-ml/min
<b>Temperatura da coluna</b>	175°C
<b>Temperatura do detetor térmico</b>	216°C
<b>Temperatura do vaporizador</b>	180°C

A separação dos componentes na PORAPAK Q, é apresentada na Figura 3.3, mostrando os picos referentes aos componentes reacionais. Não foi possível identificar etileno através desta coluna. O tratamento dos dados fornecidos pela cromatografia gasosa foi feito com o auxílio de um computador, através do programa, fornecido pela BORWIN.



**Figura 3.3:** Cromatograma obtido na coluna PORAPAK Q no teste do catalisador 650HCoAl. Picos relativos aos tempos de retenção de cada produto na coluna:  $N_2=0,39\text{min}$ ,  $H_2O=0,70\text{min}$ , Acetaldeído= $1,22\text{min}$ , Etanol= $1,56\text{min}$ , Acetato de Etila = $5,97\text{min}$ .

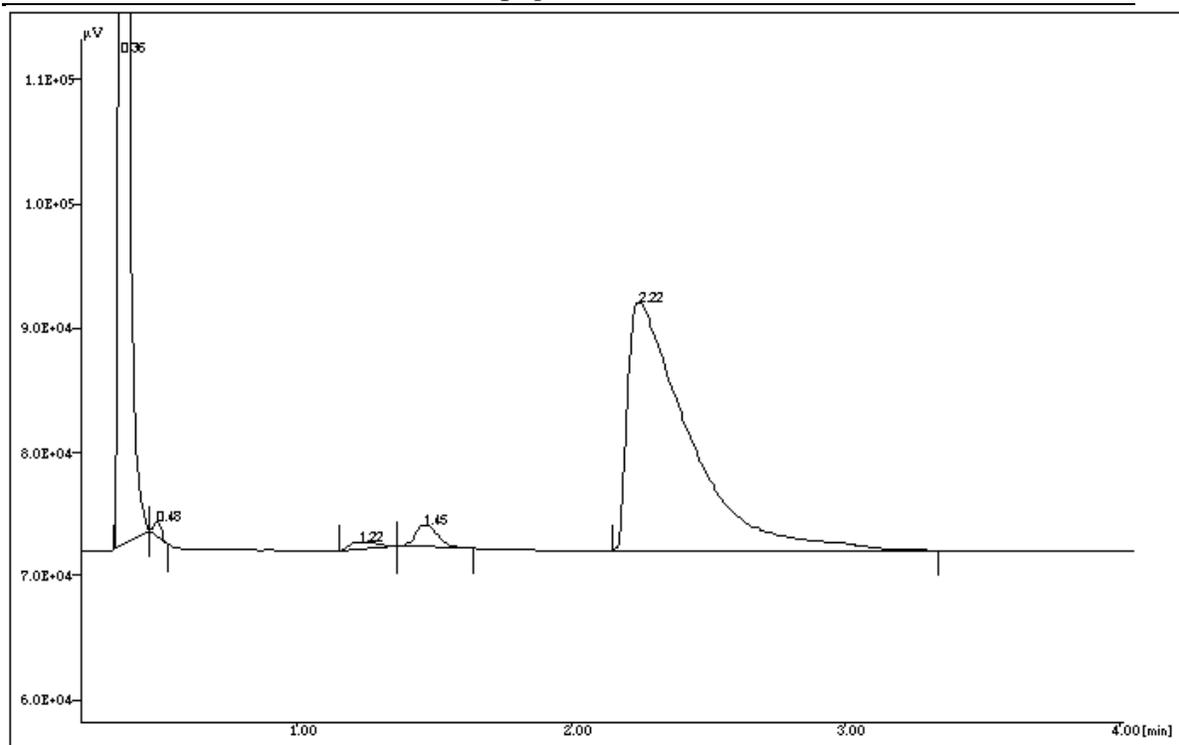
O etileno foi identificado na PORAPAK N. A Figura 3.4 mostra o etileno como um ombro do pico de nitrogênio na separação em coluna PORAPAK N.

A quantificação dos diversos componentes identificados foi feita com base em fatores de resposta relacionados no livro “*Um guia para análises de álcoois por cromatografia gasosa*”. [PRESTON e PANKRATZ, 1976]. Os fatores utilizados estão na Tabela 3.4. Os cálculos são exemplificados no Apêndice II, mostrando como foram feitos o ajuste da área correspondente a cada componente, para os cálculos de conversão e rendimento global.

Rendimento Global de i: (moles de etanol convertidos no produto i/ total de moles de etanol convertidos) x 100.

Conversão Parcial em i: (moles de etanol convertidos no produto i/ moles de etanol alimentado) x 100.

Conversão Total: (moles de etanol reagidos/ moles de etanol alimentado) x 100.



**Figura 3.4:** Cromatograma obtido na coluna PORAPAK N, no teste do catalisador 650HCoAl. Picos relativos aos tempos de retenção de cada produto na coluna: N<sub>2</sub>=0,36min, Etileno=0,48, H<sub>2</sub>O=1,22min, Acetaldeído=1,45min, Etanol=2,22min.

**Tabela 3.4:** Fatores resposta para os compostos identificados por cromatografia gasosa.

Composto	Peso Molecular	Fator Peso
Nitrogênio	28	0,670
Etileno	28	0,585
Água	18	0,550
Acetaldeído	44	0,680
Etanol	46	0,640
Éter Etílico	74	0,670
Butiraldeído	72	0,820
Acetato de Etila	88	0,790
Butanol	74	0,78

Neste tratamento não é necessário levar-se em conta a temperatura do detetor, nem mesmo a vazão, ou o gás de arraste, pois os cálculos dos fatores são baseados no calor gerado ou dissipado nos filamentos do detetor de condutividade térmica.

## Capítulo 4

### 4. Resultados e Discussão

No capítulo 4, os resultados serão apresentados e discutidos, conjuntamente com as caracterizações. E será avaliado quais foram os efeitos da substituição do magnésio pelo cobalto em proporções crescentes no precursor do tipo hidrotalcita, sobre os produtos de conversão do etanol em fase gasosa.

#### 4.1 Síntese e Tratamento Térmico dos Compostos do Tipo Hidrotalcita.

Na síntese, a adição da solução A dos cátions divalente e trivalentes ao meio básico solução B, propiciou a formação local e instantânea de um precipitado e a medida que as quantidades do precipitado aumentavam durante o processo de adição, a suspensão se tornava mais densa, assemelhando-se a um gel, com as cores já citadas na Tabela 3.1 do Capítulo 3

Depois de terminado o processo de síntese, as quantidades de sólidos obtidas foram determinadas por meio de pesagem resultando, em massas de 71 a 91 gramas para as HMCs, 107 gramas para o HCoAl e 26 gramas para HMgAl sendo esta massa menor, devido ao fato de haver sintetizado a hidrotalcita com metade de todos os reagentes. A massa de finos com granulometria menor que 0,074mm foi desprezada. Estas quantidades correspondem a rendimentos de 13,0 a 18,6% em massa, sem incluir a massa de água utilizada na síntese, e de 3,6 a 5,2% se esta água for incluída.

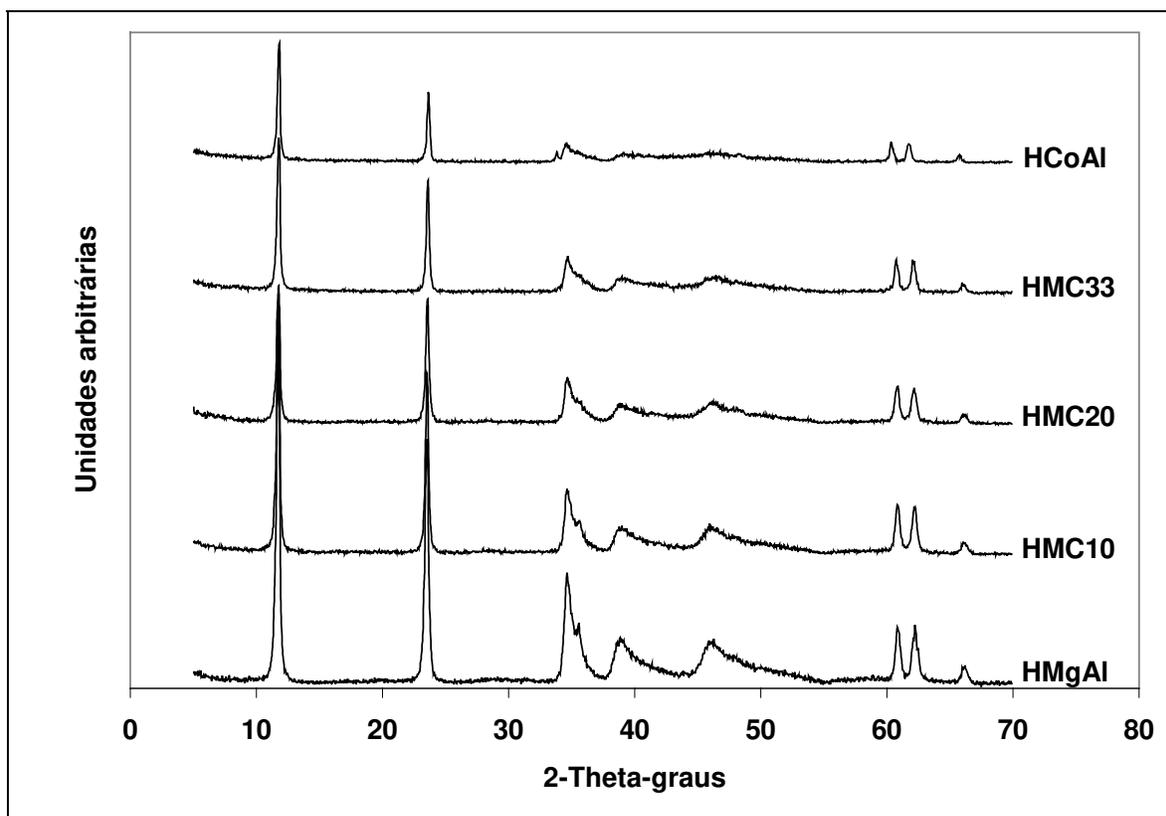
Ao serem calcinados, os sólidos sofreram mudanças na cor, com exceção da hidrotalcita magnésio que não sofre nenhuma alteração na cor permanecendo branca. O precursor hidrotalcita que contém cobalto passa de rosa a verde, sendo que as amostras calcinadas a 650°C apresentaram tonalidades de verde mais claras que as calcinadas a 500°C e a medida que a quantidade de cobalto aumenta, o verde claro-amarronzado 10% cobalto, passava a verde, para 20% de cobalto e para verde escuro nas amostras com 33% de cobalto e com 100% de cobalto para verde escuro enegrecido. As hidrotalcitas calcinadas a 900°C, também apresentaram mudanças distintas, a HMC20 passa de rosa claro a verde-azulado e a HCoAl passa de rosa profundo para negro-esverdeado.

## 4.2 Caracterizações Físico-Químicas

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se explicar e prever algumas das suas principais propriedades. A seguir são apresentados os resultados das análises efetuadas.

### 4.2.1 Difração de Raios-X

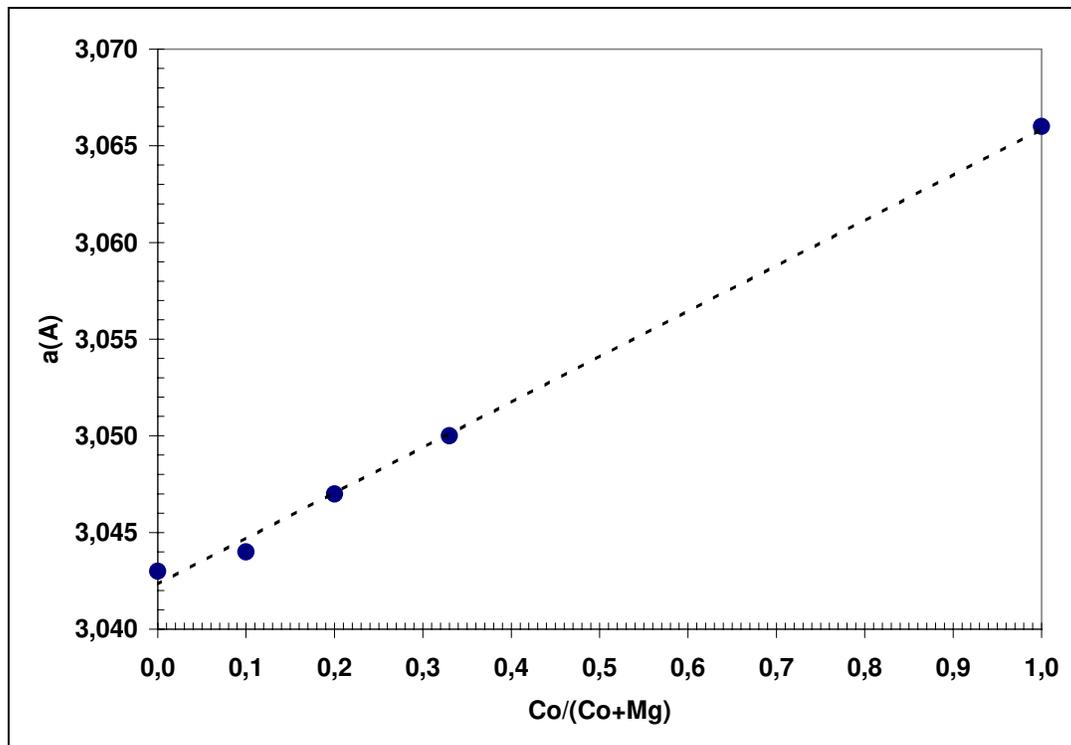
Os difratogramas de raios x dos compostos sintetizados: HMgAl, HMC10, HMC20, HMC33, HCoAl, são apresentados na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Difratogramas de raios-X dos compostos sintetizados, HCoAl, HMC33, HMC20, HMC10, HMgAl.

Os difratogramas são característicos de compostos do tipo hidrotalcita ou HDLs. A substituição do magnésio pelo cobalto pode ser afirmada, por não haver nenhuma fase segregada nos difratogramas de raios-X do precursor. Somente com todos os cátions ocupando as suas posições octaédricas nas camadas do tipo brucita teremos a condição necessária para obtenção das fases típicas destes compostos nos difratogramas.

A Figura 4.2 mostra a variação no parâmetro  $a$  de célula unitária dos HDLs sintetizados. Existe uma tendência crescente nos valores encontrados que pode ser explicada pela substituição do  $Mg^{2+}$  pelo  $Co^{2+}$ , que possui um raio iônico maior. No entanto existem outros efeitos que podem influir no parâmetro de célula unitária  $a$ , como Han et al. (1998) descrevem: interações eletrostáticas entre os cátion  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , e  $Al^{3+}$  que possuem densidades eletrônicas diferentes e interagem com os íons hidroxilicos dentro de uma mesma região octaédrica lamelar e isto pode causar algumas variações neste parâmetro.



**Figura 4.2:** Parâmetro  $a$  da rede cristalina nos precursores do tipo hidrotalcita em função da razão  $Co/(Co+Mg)$

Ulibarri et al. (1991) tratam da oxidação do  $Co^{2+}$  para  $Co^{3+}$  durante a síntese, ao longo do tratamento térmico e agitação do gel, para compostos do tipo hidrotalcita cobalto, pois obtiveram um composto rosa amarronzado característico da presença de  $Co^{2+}$ , para uma agitação de 36 horas a temperatura ambiente, e um composto marron escuro característico da presença de  $Co^{3+}$  para agitação de 48 horas à uma temperatura de  $70^{\circ}C$ . Os seus difratogramas foram típicos de compostos do tipo hidrotalcita. Porém neste trabalho não se pode afirmar que houve oxidação durante a síntese do  $Co^{2+}$  para o  $Co^{3+}$  porque todas as HMCs e HCoAl apresentavam a cor rosa característico do  $Co^{2+}$ .

A Tabela 4.1 mostra que existe uma tendência de aumento do parâmetro **a** e diminuição do parâmetro **c** com o aumento do teor de cobalto. O comportamento do parâmetro **c** reflete a alteração da espessura da lamela com a substituição do magnésio por cobalto, bem como o teor e o empacotamento das moléculas de água no espaço interlamelar.

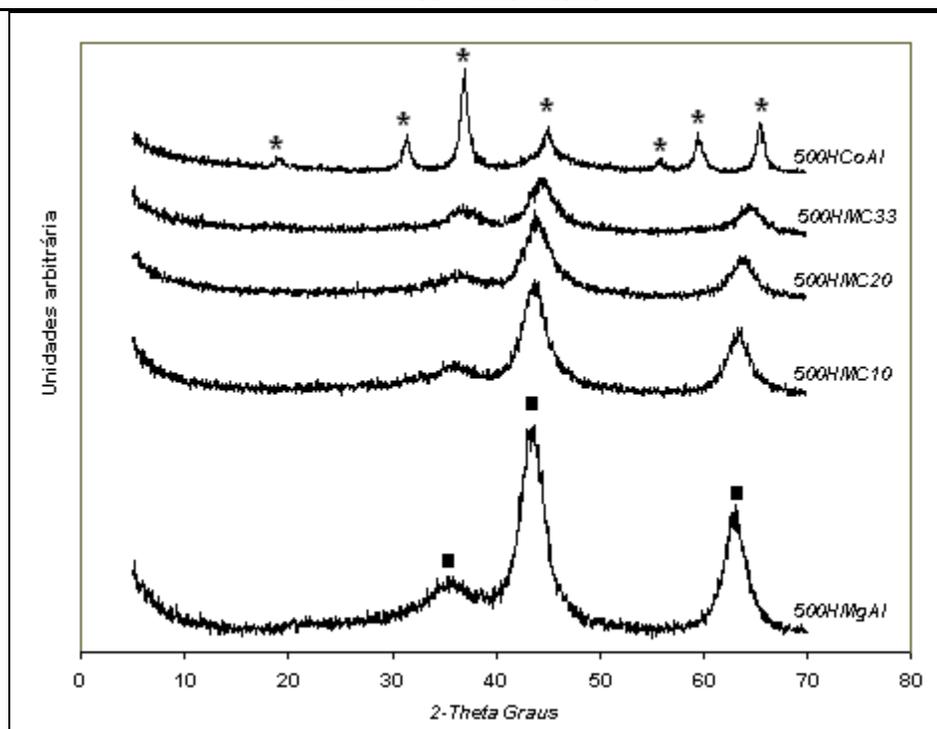
**Tabela 4.1:** Teor de cobalto e os parâmetros cristalográficos **a** e **c** dos HDLs sintetizados

HDLs	Razão Co/[Co+Mg]	Parâmetro <b>a</b> [Å]	Parâmetro <b>c</b> [Å]
HMgAL	<b>0</b>	<b>3,043</b>	<b>22,672</b>
HMC10	<b>10</b>	<b>3,044</b>	<b>22,653</b>
HMC20	<b>20</b>	<b>3,047</b>	<b>22,633</b>
HMC33	<b>33</b>	<b>3,050</b>	<b>22,600</b>
HCoAL	<b>100</b>	<b>3,066</b>	<b>22,518</b>

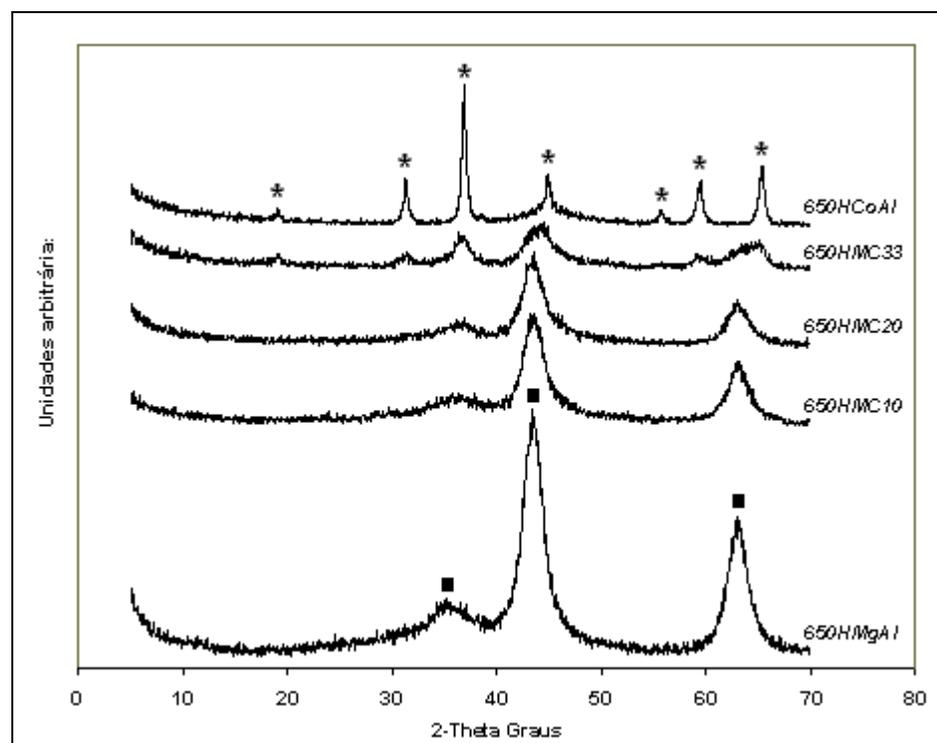
Na Figura 4.3 podem ser observados os difratogramas de raios-X dos precursores calcinados a 500, e na Figura 4.4 os calcinados a 650°C. Os difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcita após a calcinação em ar dos precursores magnésio [HMgAl] e magnésio-cobalto [HMCs] nas temperaturas de 500°C e 650°C mostram o desaparecimento das reflexões para ângulos menores de 30° indicando que a estrutura da hidrotalcita sofreu um colapso com a calcinação, para formação dos óxidos mistos correspondentes, com exceção do HMC33 que apresenta fases espinélicas nas calcinações a 650°C.

A calcinação em ar das séries HMCs, mostra que aumentando-se a quantidade de cobalto na amostra as intensidades maiores vão decrescendo e os picos tornam-se mais largos. O precursor HMC33 calcinado a 650°C, já apresenta nitidamente as fases espinélicas. É observado também um leve deslocamento dos picos referentes a fase do tipo MgO, a medida que se aumenta a quantidade de magnésio substituída por cobalto.

No HCoAl pode se observar a formação dos espinélios nas calcinações a 500°C e 650°C, como foi descrito por Pérez-Ramírez et al. (2001b). Em temperaturas de calcinação de 250°C em ar, o  $\text{Co}^{2+}$  oxida para  $\text{Co}^{3+}$  formando fases de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  e  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . como estes difratogramas são extremamente semelhantes, não é possível distinguir uma fase espinélica da outra. ( Fichas do JCPDS reportadas na Tabela IV.2 do Apêndice IV).



**Figura 4.3:** Difratoogramas dos compostos do tipo hidrotalcita após calcinação a 500°C. Espinélios  $[\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4]$  → (\*) e fase tipo periclásio MgO → (■)

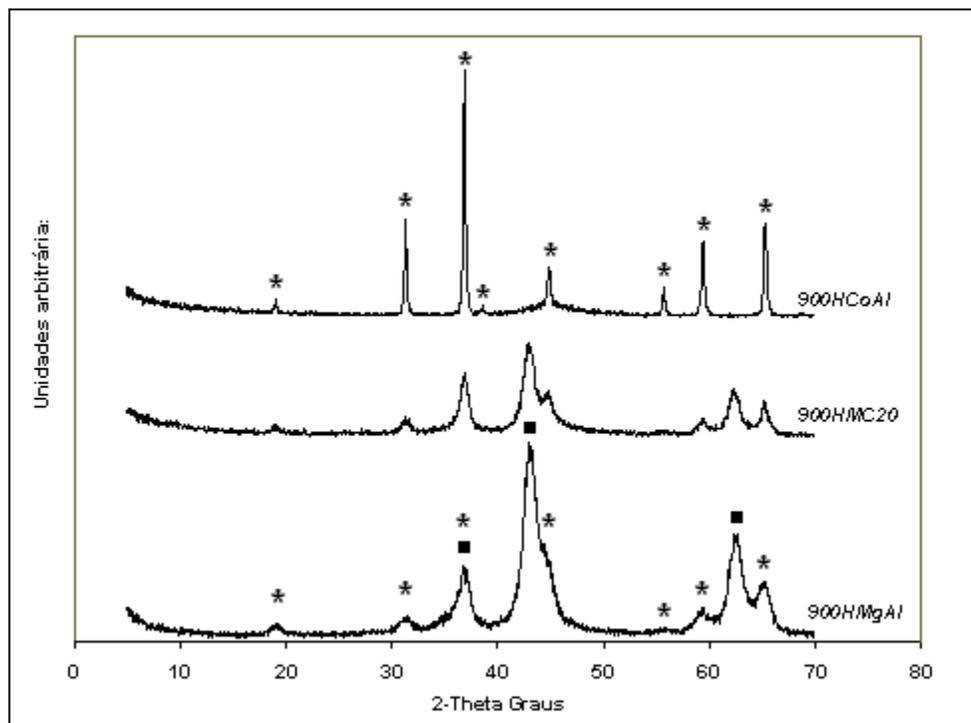


**Figura 4.4:** Difratoogramas dos compostos do tipo hidrotalcita após a calcinação a 650°C. Espinélios  $[\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4]$  → (\*) e fase tipo periclásio MgO → (■)

Os óxidos produzidos com a calcinação são uma solução ( $\text{MgAlO}$ ,  $\text{MgCoAlO}$ ,  $\text{CoAlO}$ ), relacionada com as quantidades molares destes na síntese. Os parâmetros de célula unitária (a) variam muito pouco. Nas fichas do JCPDS os óxido de magnésio, óxido de cobalto, e óxido de cobalto-magnésio, apresentam reflexões semelhantes (veja Apêndice IV Tabela IV.1) e a posição dos picos quase não varia.

Na da Figura 4.5 são apresentados os difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcita após a calcinação em ar a  $900^\circ\text{C}$ . É possível notar a decomposição do óxido misto em duas fases distintas para o composto  $\text{HMgAl}$ : a fase do óxido de magnésio e uma fase espinélica do aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), como proposto por Reichle (1986b).

Para o precursor  $\text{HMC20}$  calcinado à  $900^\circ\text{C}$  tem-se a formação da fase oxida do tipo  $\text{MgO}$  e as fases espinélicas do  $(\text{Co,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ . Finalmente para o catalisador  $900\text{HCoAl}$  existe apenas a presença de uma fase espinélica, atribuída por Ulibarri et al (1996) a  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , não existe a presença da fase com estrutura de  $\text{CoO}$ , e isso se deve a pouca estabilidade da fase  $\text{CoO}$  em ar que passaria para  $\text{Co}_3\text{O}_4$



**Figura 4.5:** Difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcita após a calcinação a  $900^\circ\text{C}$   
Espinélicos  $\rightarrow$  (\*) e fases de estrutura do tipo  $\text{MgO} \rightarrow$  (■)

No Apêndice III está a Figura III.1 do difratograma da  $\text{HMC33}$  calcinada a  $900^\circ\text{C}$  que apresenta os espinélicos bem cristalinos e distintos, da fase tipo óxido de magnésio.

#### 4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A análise de espectrometria de fluorescência de raios-X forneceu a composição química dos HDLs sintetizados, são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Resultados das análises de espectrometria de fluorescência de raios-X

Amostra	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PFogo	Total
HMgAl	35,7	21,0	xxxx	43,3	100
HMC10	30,9	20,6	6,4	42,1	99,9
HMC20	26,7	20,0	12,5	40,9	100
HMC33	21,3	19,6	19,9	39,2	100
HCoAl	xxxx	16,7	52,4	30,9	100

Na Tabela 4.3, estão os resultados dos cálculos das frações dos elementos, usadas na síntese e das frações dos elementos encontrados nos sólidos (HDLs). As diferenças percentuais das quantidades adicionadas para as quantidades encontradas são menores que 5%, e este erro pode estar relacionado a precisão nas análises ou as pequenas perdas durante a síntese. Existe uma tendência de o teor de alumínio aumentar com o aumento do teor de cobalto, o que pode indicar que nas condições de síntese o magnésio seja menos solúvel que o alumínio e o cobalto.

**Tabela 4.3:** Frações atômicas dos cátions metálicos

Hidrotalcita	Co/(Co+Mg)		Al/(Al+Mg+Co)	
	Solução <sup>a</sup>	Sólido <sup>b</sup>	Solução <sup>a</sup>	Sólido <sup>b</sup>
HMgAl	0,000	0,000	0,333	0,317
HMC10	0,100	0,094	0,333	0,323
HMC20	0,200	0,190	0,336	0,324
HMC33	0,335	0,319	0,334	0,331
HCoAl	1,000	1,000	0,334	0,334

<sup>a</sup> Solução de síntese

<sup>b</sup> Sólido obtido e analisado por espectrometria de fluorescência de raios-X

### 4.2.3 Análise Termogravimétrica(TGA)

As análises termogravimétricas das hidrotalcitas geralmente são caracterizadas por duas etapas de transição, assim identificadas:

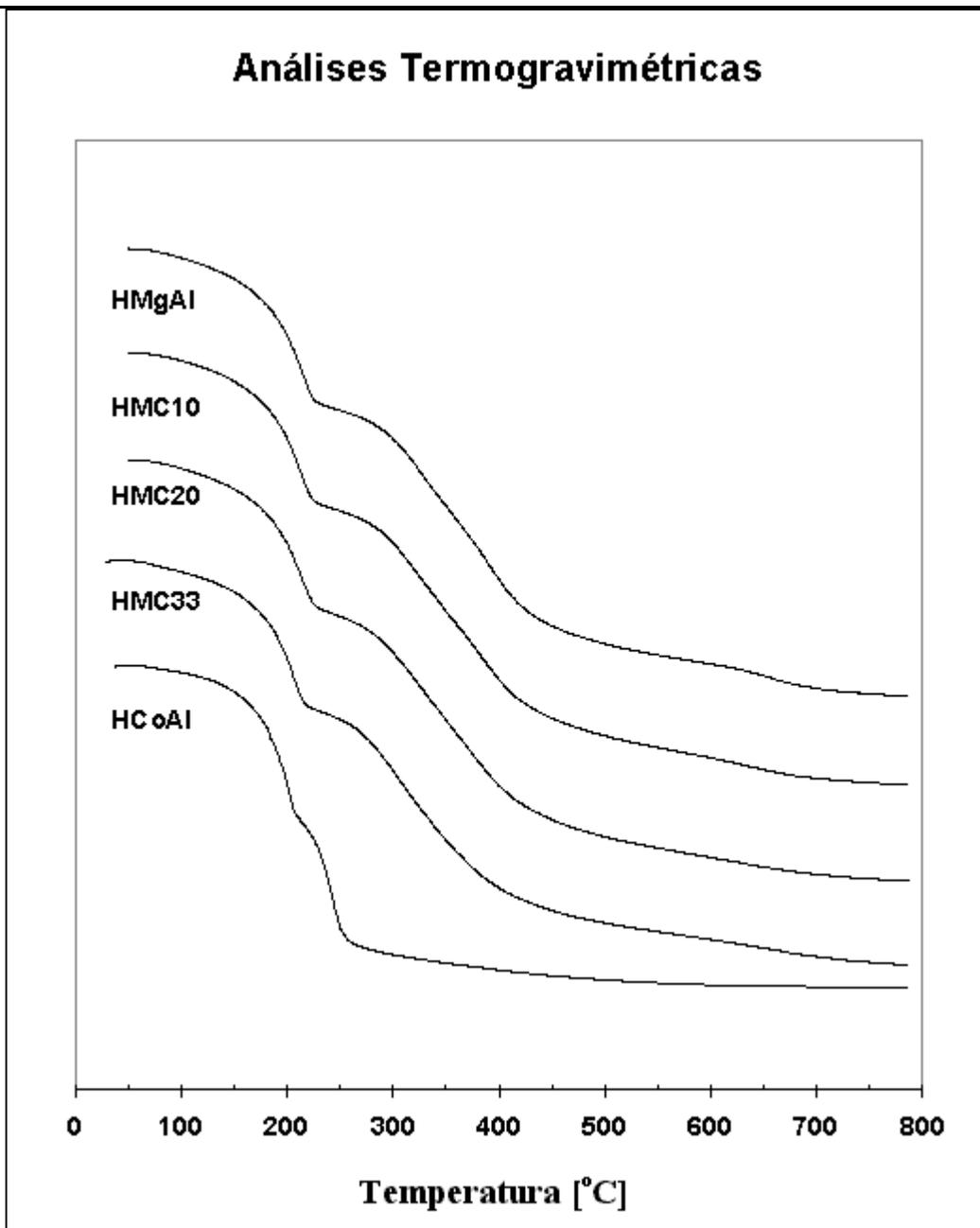
1ª Etapa: Uma fase endotérmica a baixas temperaturas relacionadas as perdas de massa com a retirada da água interlamelar, promovendo uma desestruturação que é geralmente reversível. E esta etapa pode ser observada nos termogramas de análise termogravimétrica dos compostos sintetizados apresentados na Figura 4.6. A medida que o teor de cobalto aumenta nos compostos do tipo hidrotalcita, menor é a temperatura final relacionada a primeira etapa de perda de massa.

2ª Etapa: Uma fase endotérmica a temperaturas mais altas, devido as perdas de massa relacionadas com a desidroxilação das camadas de brucita e a perda dos ânions de compensação. Estas duas etapas dependem quantitativamente e qualitativamente de vários fatores, como: razão  $M(II)/M(III)$ , tipos de ânions de compensação, dos tratamentos térmicos na síntese, e da atmosfera de análise no caso de elementos oxidáveis.

A Figura 4.6 mostra também que no precursor HCoAl a perda de massa total é praticamente completa a temperatura de 300°C. Como vimos na revisão bibliográfica estes compostos sofrem os processos de desidroxilação e descarbonatação em temperaturas mais baixas, devido a instabilidade térmica do  $Co^{2+}$  na estrutura quando estes são tratados no ar [PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001a].

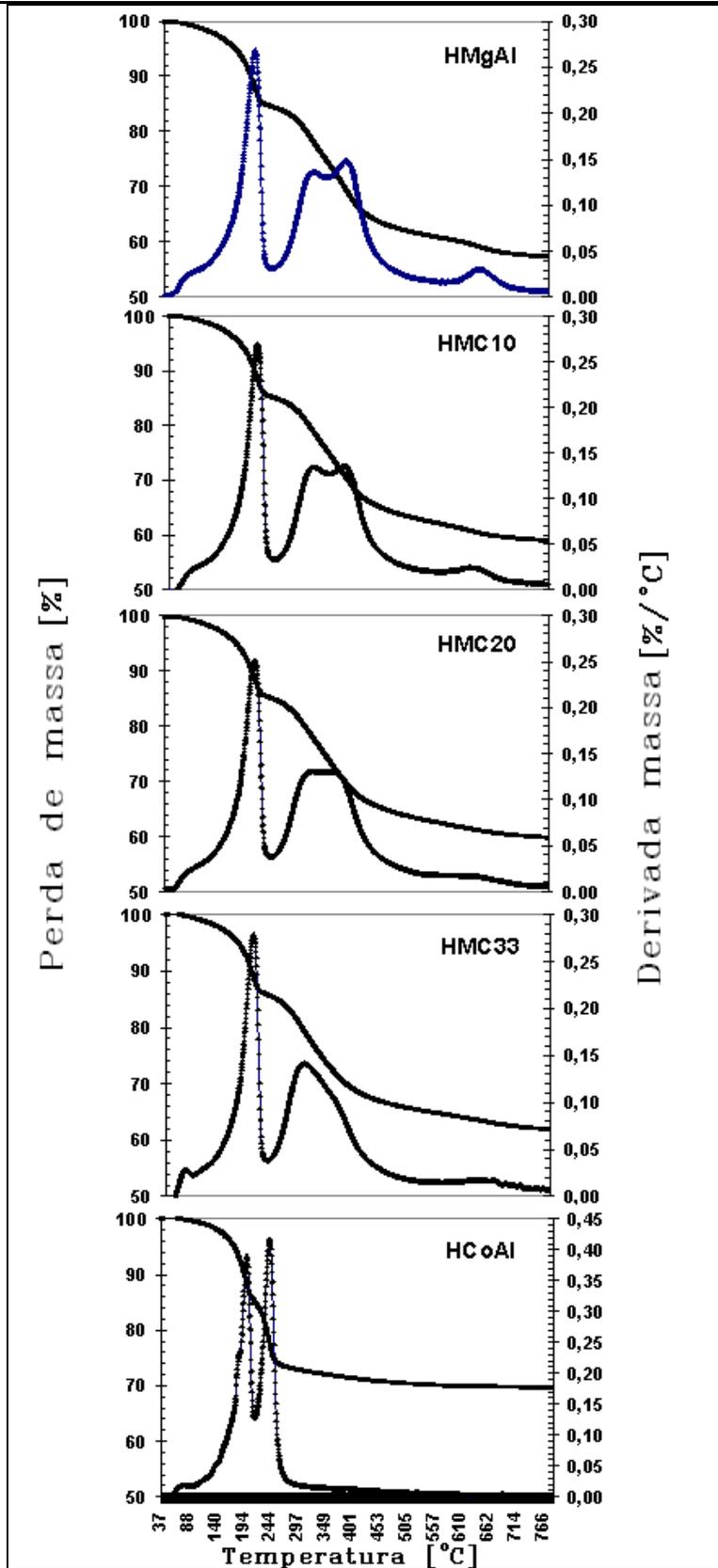
Nos compostos hidrotalcita contendo magnésio, quanto menor é a razão de  $M^{2+}/M^{3+}$ , necessita-se de uma quantidade maior de ânions de compensação, assim quanto maiores as quantidades de carbonato no precursor durante a decomposição térmica, mais etapas de decomposição do carbonato são observadas, podendo estar acima de 900°C se a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  for igual a 1, compreendo em um total de três etapas de decomposição para o carbonato como relatados por Hibino et al. (1995) para HDLs do tipo magnésio.

A razão utilizada neste trabalho foi dois, assim para o HMgAl foi observada uma segunda decomposição para o carbonato a temperaturas mais elevadas, sendo a ultima em torno de 600 a 732°C e essa região torna-se cada vez menos evidente a medida que se aumenta o teor de cobalto no precursor. Provavelmente a maior estabilidade térmica da hidrotalcita magnésio com maiores teores de alumínio seja a responsável por manter pequenas quantidades de carbonato a altas temperaturas na estrutura.



**Figura 4.6:** Análises Termogravimétricas com as duas etapas de perdas nos HDLs; HMgAl, HMC10, HMC20, HMC33, HCoAl

A Figura 4.7 apresenta o TGA e o DTG para os HDLs sintetizados, em ordem decrescente de perdas de massa, que tende a ser menor a medida que o teor de cobalto aumenta nos compostos. A segunda etapa de perdas apresenta um intervalo maior de acordo com o teor de magnésio, isto porque parte do carbonato permanece na estrutura até temperaturas de 700°C devido a interações que ocorrem com o magnésio como observados em outros trabalhos Millage et al. (2000), Kannan & Jasra (2000).



**Figura 4.7:** Os termogramas, TGA e o DTG dos HDLs; HMgAl, HMC10, HMC20, HMC33, HCoAl

Com os resultados da fluorescência de raios-X obtivemos as frações atômicas dos cátions metálicos do precursor do tipo hidrotalcita, e com as quantidades de água interlamelar obtidas da primeira etapa de perdas na análise termogravimétrica, encontrou-se a formula estrutural.

Na Tabela 4.4 encontra-se a formula estrutural, e as perdas observadas na análise termogravimétrica, como também a segunda perda teórica obtida através de cálculos, estes cálculos obedecem as etapas de decomposição sugerida por Reichle (1986c). Os cálculos para as quantidades de água da formula estrutural estão no Apêndice 1.

A segunda perda teórica se apresenta um pouco maior que a segunda perda observada no TGA. Para as HMgAl e HMC10 e HMC20, a diferença é de cerca de 11% e pode indicar que parte do CO<sub>2</sub> seja eliminada durante a primeira etapa de perda ou isto pode estar relacionado ao fato de nem todo o carbonato ter sido eliminado até a temperatura máxima obtida na análise.

Para as HMC33 e HCoAl as diferenças foram maiores em torno de 13 e 23% respectivamente. Neste caso parte dessa diferença é devida a incorporação de oxigênio ocasionada pela oxidação do Co<sup>2+</sup> para Co<sup>3+</sup> durante o tratamento térmico no ar.

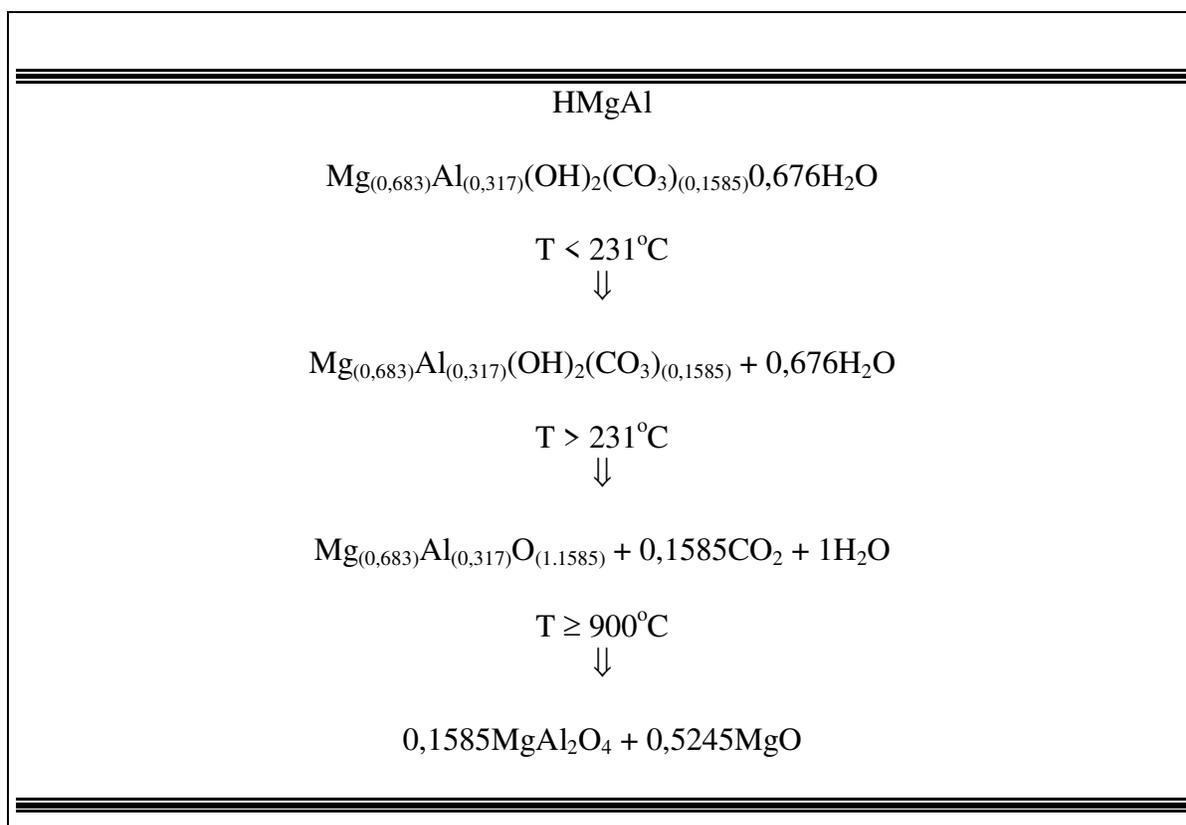
**Tabela 4.4:** Formula estrutural, 1ª perda e 2ª perda observadas nos TGA, e 2ª perda teórica.

FORMULA ESTRUTURAL HIDROTALCITAS	1 Perda [%]	2 Perda [%]	2 Perda Teórica [%]
Mg <sub>(0,683)</sub> Al <sub>(0,317)</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>(0,1585)</sub> 0,676H <sub>2</sub> O	15,055	27,716	30,903
Mg <sub>(0,613)</sub> Co <sub>(0,064)</sub> Al <sub>(0,323)</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>(0,1615)</sub> 0,665H <sub>2</sub> O	14,416	26,755	30,221
Mg <sub>(0,547)</sub> Co <sub>(0,129)</sub> Al <sub>(0,324)</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>(0,1620)</sub> 0,678H <sub>2</sub> O	14,258	26,039	29,353
Mg <sub>(0,455)</sub> Co <sub>(0,213)</sub> Al <sub>(0,331)</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>(0,1655)</sub> 0,678H <sub>2</sub> O	13,758	24,480	28,274
Co <sub>(0,666)</sub> Al <sub>(0,334)</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>(0,167)</sub> 0,845H <sub>2</sub> O	14,144	16,264	21,084

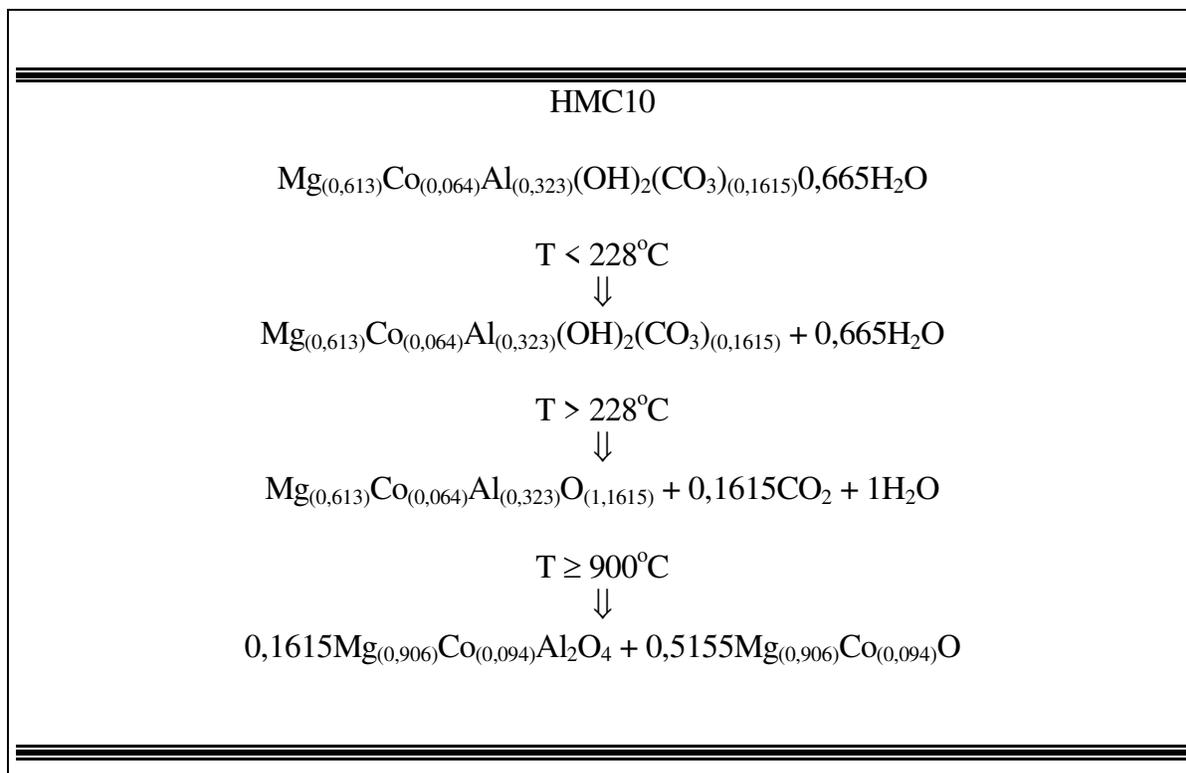
A Figura 4.8 mostra as etapas de decomposição térmica para o precursor HMgAl como proposto por Reichle (1986c). A temperatura inicial de decomposição está relacionada com a primeira etapa de perda de água obtida através da análise termogravimétrica. As demais fases foram detectadas nos difratogramas.

Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 tem-se a decomposição térmica para os precursores HMC10, HMC20 e HMC33. A forma oxida final está relacionada a segregação de fases: verificada nos difratogramas dos materiais do tipo hidrotalcita calcinados a 900°C.

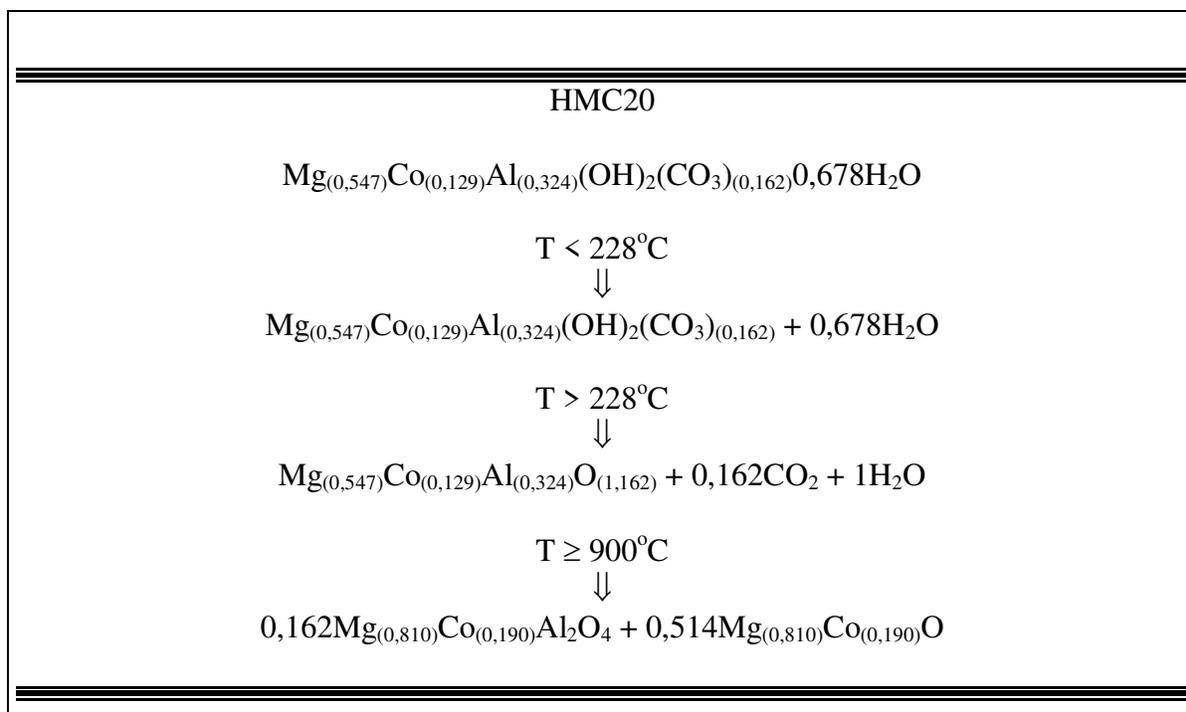
A Figura 4.12 mostra as etapas de decomposição do precursor HCoAl onde o CoO é pouco estável em calcinações na presença de ar e existe a formação das fases espinélicas  $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$  que denota a possível presença das três fases ( $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ ;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) em temperaturas notadamente mais baixas se comparadas aos demais composto.



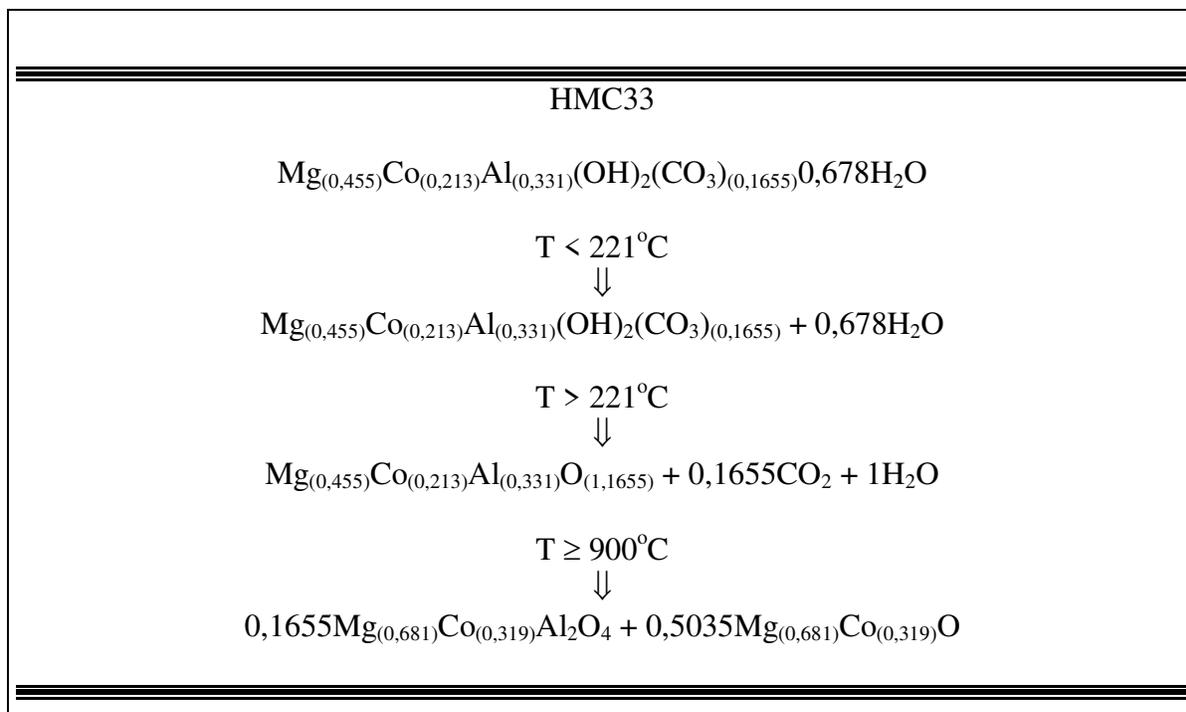
**Figura 4.8:** Decomposição térmica para a hidrotalcita HMgAl



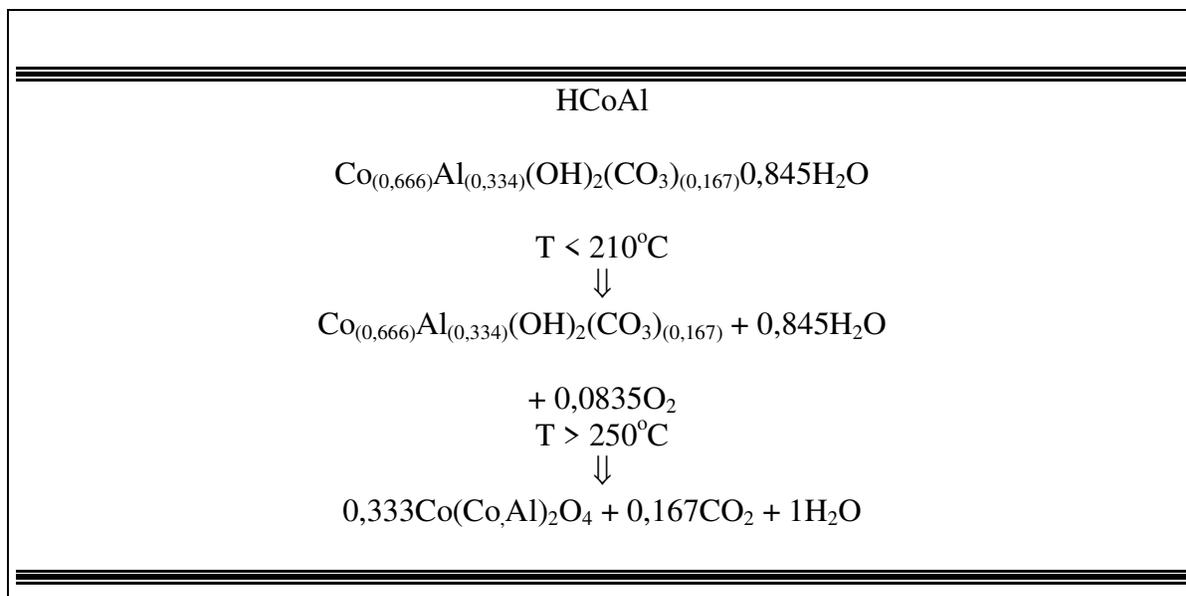
**Figura 4.9:** Decomposição térmica para a hidrotalcita HMC10



**Figura 4.10:** Decomposição térmica para a hidrotalcita HMC20



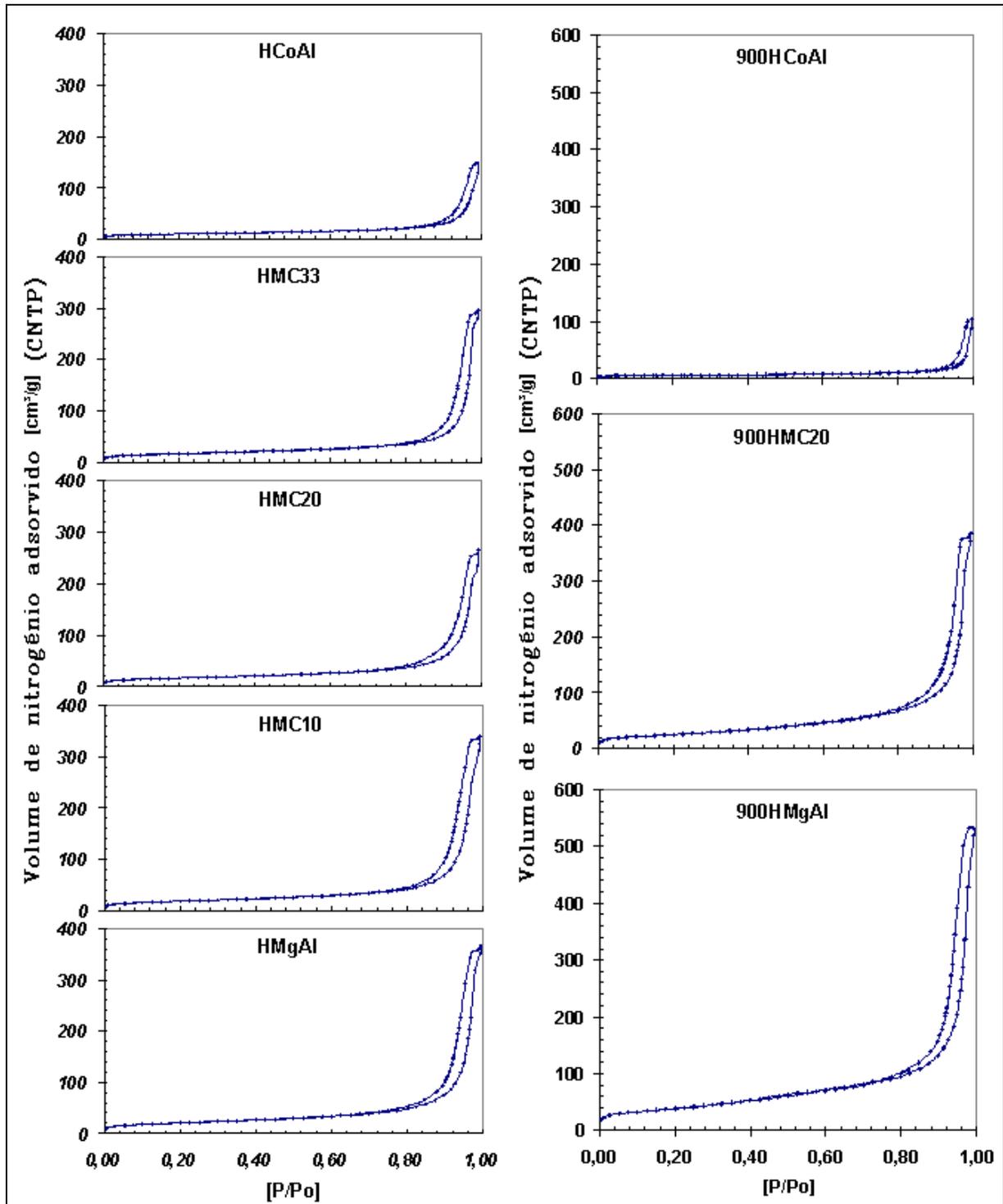
**Figura 4.11:** Decomposição térmica para a hidrotalcita HMC33



**Figura 4.12:** Decomposição térmica para a hidrotalcita HCoAl

#### 4.2.4. Adsorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

A partir das isotermas de adsorção foi determinada a área superficial, o volume e o diâmetro de mesoporos. As isotermas são do tipo IV tanto para o precursor como para os compostos calcinados a 900°C (Figura 4.13) e os calcinados a 500°C e 650°C (Figura 4.14).



**Figura 4.13:** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para os precursores e para os compostos calcinados a 900°C

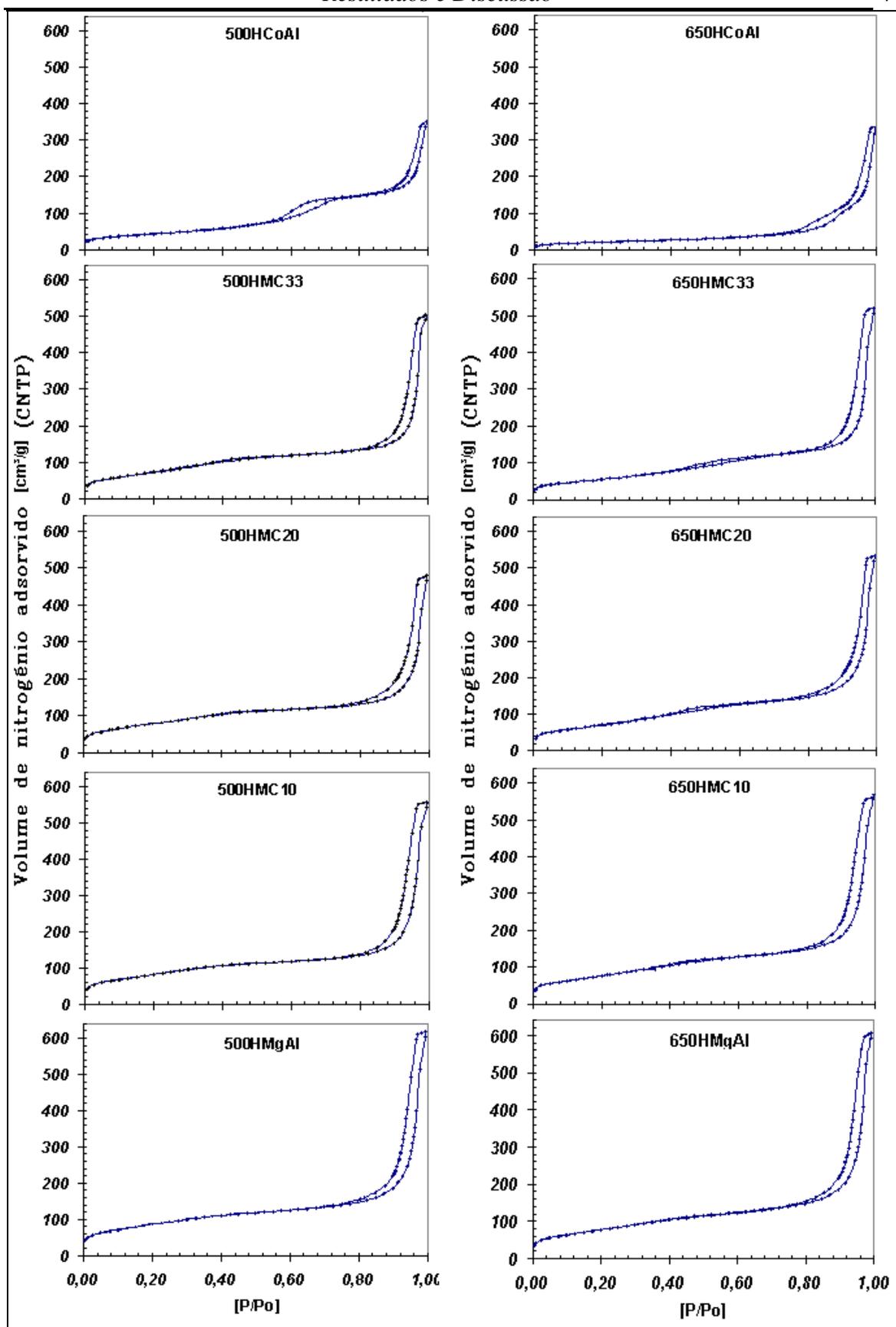
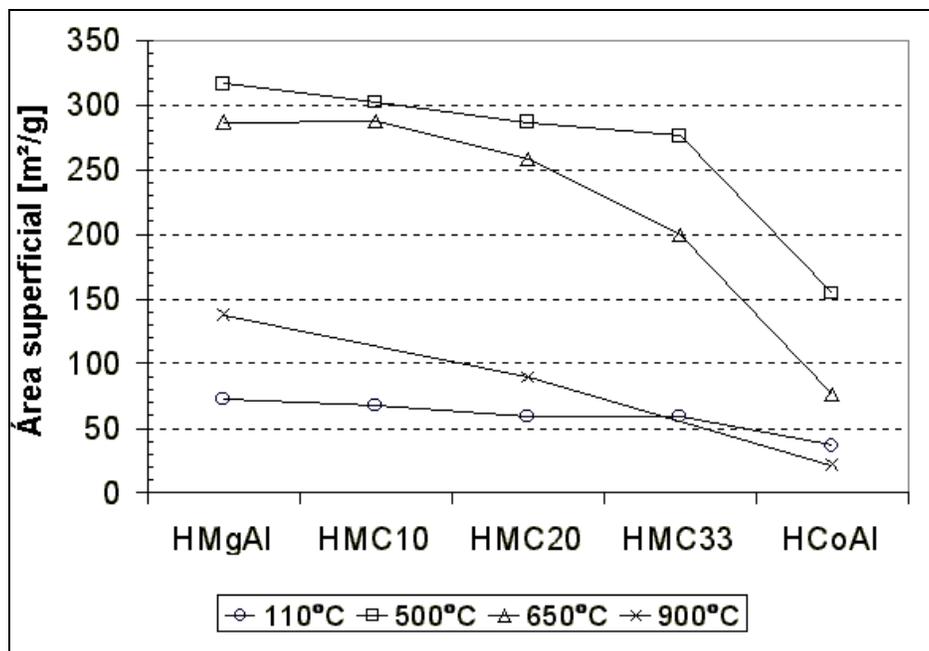


Figura 4.14: Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para os compostos calcinados a 500 e 650°C

Nos precursores e nos compostos calcinados a 900°C o comportamento das histereses pode ser classificado como tipo H<sub>1</sub>. Porém nos materiais calcinados a 500°C e 650°C, em pressões menores nota-se o surgimento de uma nova região de histerese; esse fato está associado aos poros que surgem com a descarbonatação e desidroxilação, que promove uma boa dispersão dos componentes, já que não existe segregação de fases.

Os catalisadores calcinados a 500°C serão chamados catalisadores da série 500 e os calcinados a 650°C e 900°C respectivamente de série 650 e série 900. O gráfico da Figura 4.15 permite ver as variações da área superficial total com a temperatura para os precursores e catalisadores nas três séries. Os catalisadores da série 500 apresentaram maior área, e a redução na área superficial para os catalisadores da série 650, foi mais significativa para os 650HMC33 (28%) e para o 650HCoAl (51%). Na série 900 o catalisador 900HMgAl apresentou uma área apreciável, e o catalisador 900HCoAl, uma área menor que a do precursor.



**Figura 4.15:** Variação da área superficial com o teor de cobalto para os HDLs não calcinados [110°C] e calcinados [500, 650 e 900°C].

A Figura 4.16 mostra os gráficos t dos diversos compostos (precursores e calcinados). Observa-se que a interseção das retas com a ordenada é praticamente nula em todos os casos, indicando ausência de microporos. A título de ilustração, um volume adsorvido de 5 cm<sup>3</sup> CNTP/g corresponderia a um volume de microporos de 0,0077 cm<sup>3</sup>/g.sólido, as interseções com a ordenada estão abaixo deste valor.

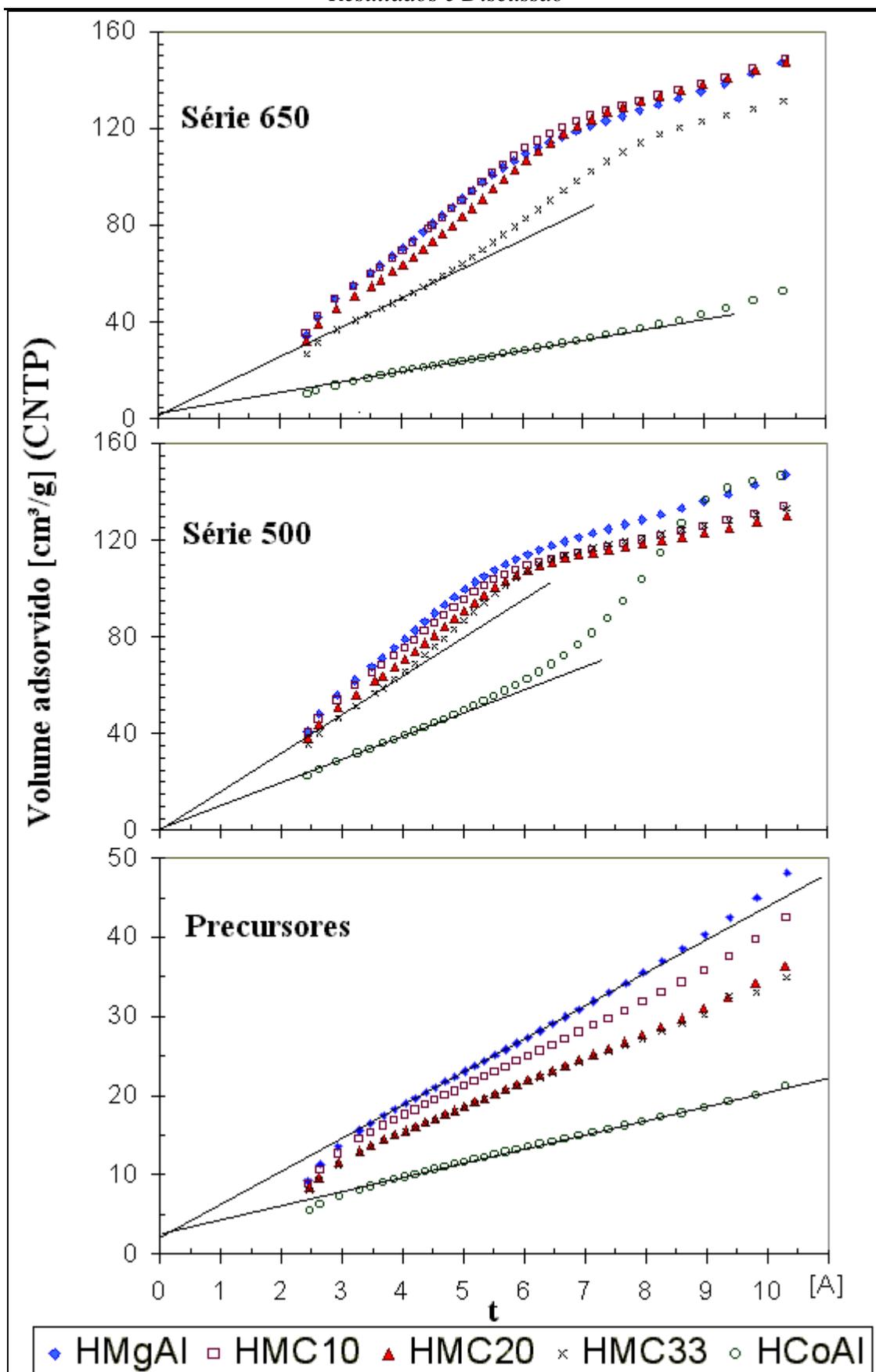


Figura 4.16: Gráfico  $t$  para análise de microporos para os precursores e as séries 500, 650

O volume cumulativo de mesoporos e o diâmetro dos poros, pode ser visto na Figura 4.17 e como estes se comportaram com a temperatura de calcinação. O volume acumulado obtido para o HCoAl foi de  $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$  sólido, correspondendo a poros com diâmetro acima de 10 nm. Se compararmos este valor com o gráfico t da figura anterior, onde obtivemos um volume de microporos de  $0,0018 \text{ cm}^3/\text{g}$  para este precursor, observa-se que o volume cumulativo é cerca de 100 vezes maior que o de microporos confirmando assim a característica mesoporosa dos compostos sintetizado neste trabalho.

Pode-se ver que a distribuição de diâmetro dos poros ficou acima de 10 nm para todos os precursores. Com exceção do composto HCoAl que sofre leves variações, os poros com diâmetros acima de 10 nm também foram observados em todos os materiais calcinados. Nas séries 500 e 650 existem duas regiões de tamanhos de poros diferentes: a primeira já existe no material não calcinado, e a segunda gerada no processo de calcinação. Os poros gerados pelo escape dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  segundo Reichle (1986d), não levam a delaminação da estrutura por exfoliação, contribuindo para a manutenção da estrutura. Estes poros menores apresentam diâmetro em torno de 2 a 4 nm, com exceção dos poros do HCoAl calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , que varia de 2 a 6 nm.

Na série 900 houve uma diminuição do volume de poros com o aumento do teor de cobalto, todavia o volume nos compostos HMgAl e HMC20 se manteve maior que nos materiais antes da calcinação, exceto para o HCoAl que apresentou uma diminuição no volume de poros ainda maior que aquela observada no precursor. Para o HMgAl nota-se ainda presença dos poros gerados com escape do  $\text{CO}_2$  e da  $\text{H}_2\text{O}$ .

A Figura 4.18 mostra como variou o volume de mesoporos para cada composto nas diferentes temperaturas de calcinação e no precursor do tipo hidrotalcita. O volume de poros dos compostos HMgAl e HMCs aumentou em cerca de 80% com a calcinação a  $500^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$  e 150% para o HCoAl. Os materiais calcinados a  $650^\circ\text{C}$  tem praticamente o mesmo volume de poros; a maior diferença é verificada para o composto HMC20. É interessante observar que a área diminui para as calcinações a  $650^\circ\text{C}$  e no caso do HMC33 existe até uma considerável variação de área.

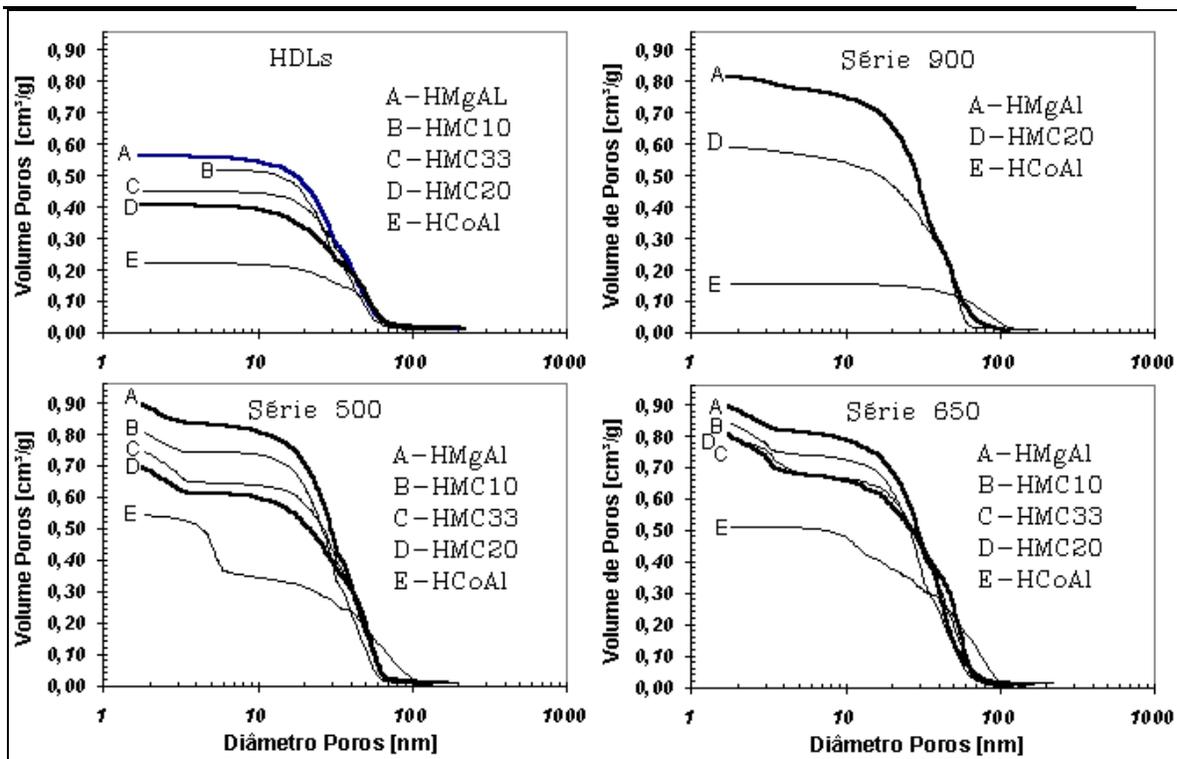


Figura 4.17: Volume cumulativo dos mesoporos em função do diâmetro de poros

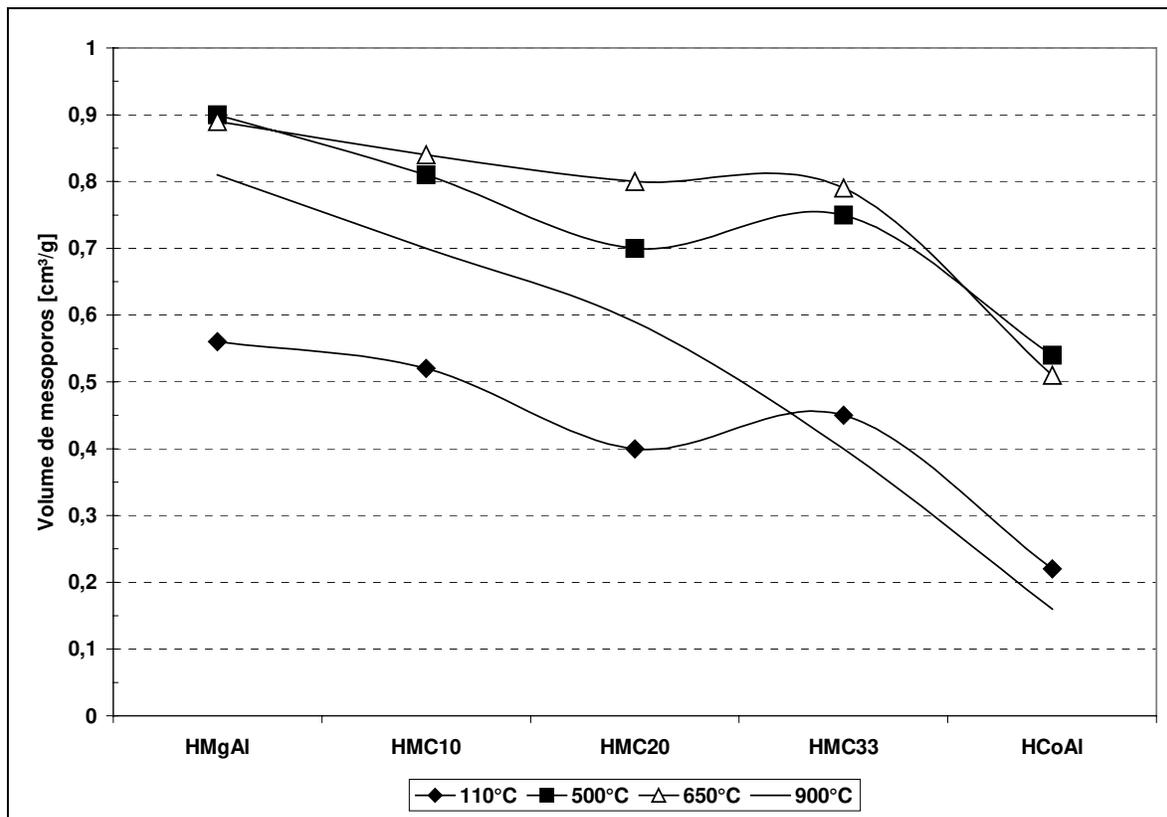
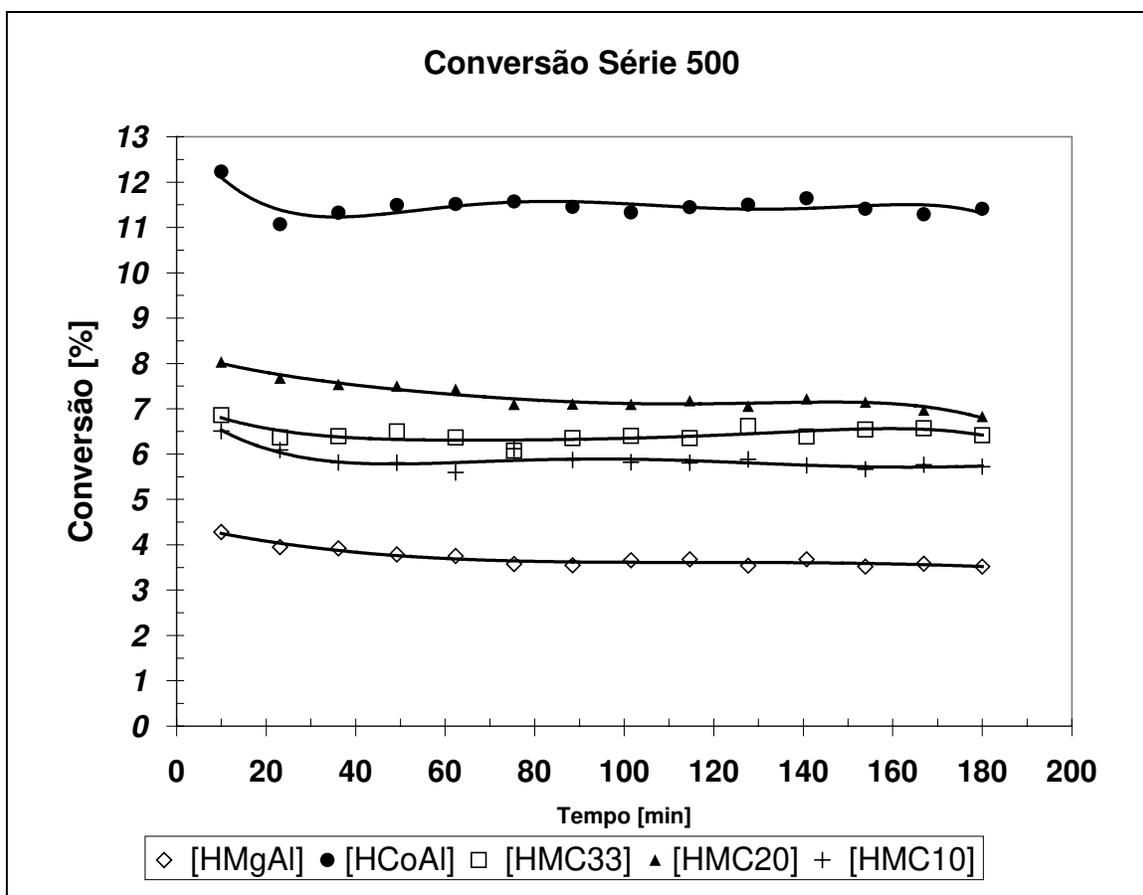


Figura 4.18: Variação do volume de mesoporos no precursor e nos compostos calcinados.

### 4.3 Testes Catalíticos.

#### 4.3.1 Conversão e Rendimento Global na Série 500.

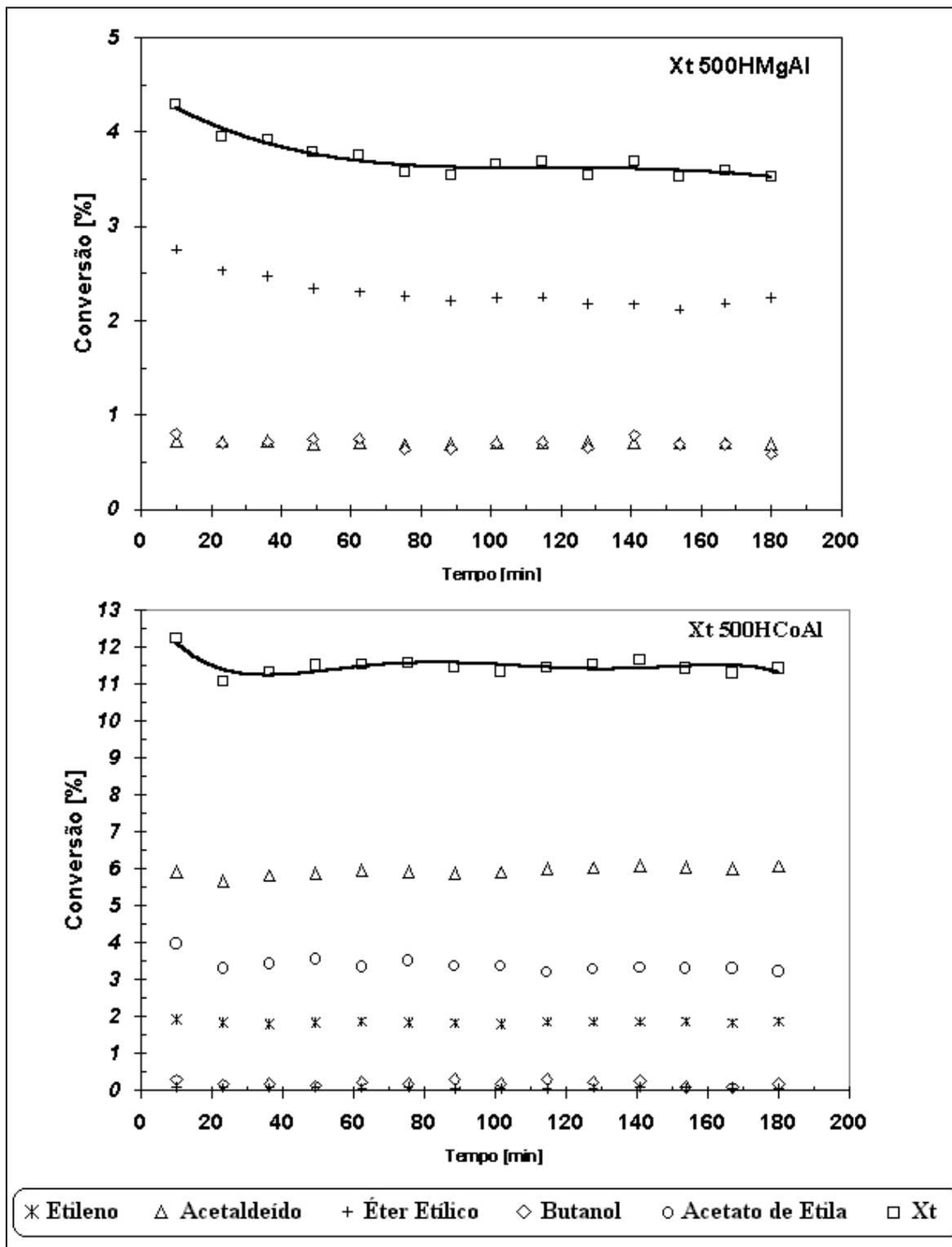
A Figura 4.19 apresenta os resultados de conversão total de etanol para a série 500. Podemos ver que a substituição de magnésio por cobalto gerou um aumento na conversão do etanol. A conversão para o HCoAl foi a maior nesta série com um valor médio de 11,5%. O catalisador HMC20 apresentou um conversão média de 7,3%, e o HMC33 de 6,4%. Para o HMC10 a média foi 5,9% e no HMgAl 3,7%. A desativação em ordem decrescente é a seguinte: HMgAl (17,8%), HMC20 (15,0%), HMC10 (12,1%) HCoAl (6,7%) e HMC33 (6,4%).



**Figura 4.19:** Conversão total de etanol para os catalisadores da série 500 durante as 3 horas de testes.

Na figura 4.20 são apresentadas a conversão total e os parciais de etanol em produtos para os catalisadores 500HMgAl e 500HCoAl durante as três horas de reação. Pode-se ver que no catalisador 500HMgAl, o éter etílico apresenta a maior queda de

conversão com o tempo de reação; e no catalisador 500HCoAl o acetato de etila foi o que apresentou maior queda de produção em relação aos os demais produtos.



**Figura 4.20:** Conversão total (Xt) e conversão parcial para os catalisadores 500HMgAl e 500HCoAl durante as 3 horas de testes.

A Figura 4.21 apresenta os produtos obtidos para a série 500 com os seus respectivos rendimentos globais após três horas de reação.

Descrição de como se comportou cada produto em termos de rendimento global:

O éter etílico diminuiu com o aumento do teor de cobalto, em ordem decrescente temos HMgAl (63,6%), HMC10 (22,3%), HMC20 (16,0%), HMC33 (11,3%), HCoAl (0,7%).

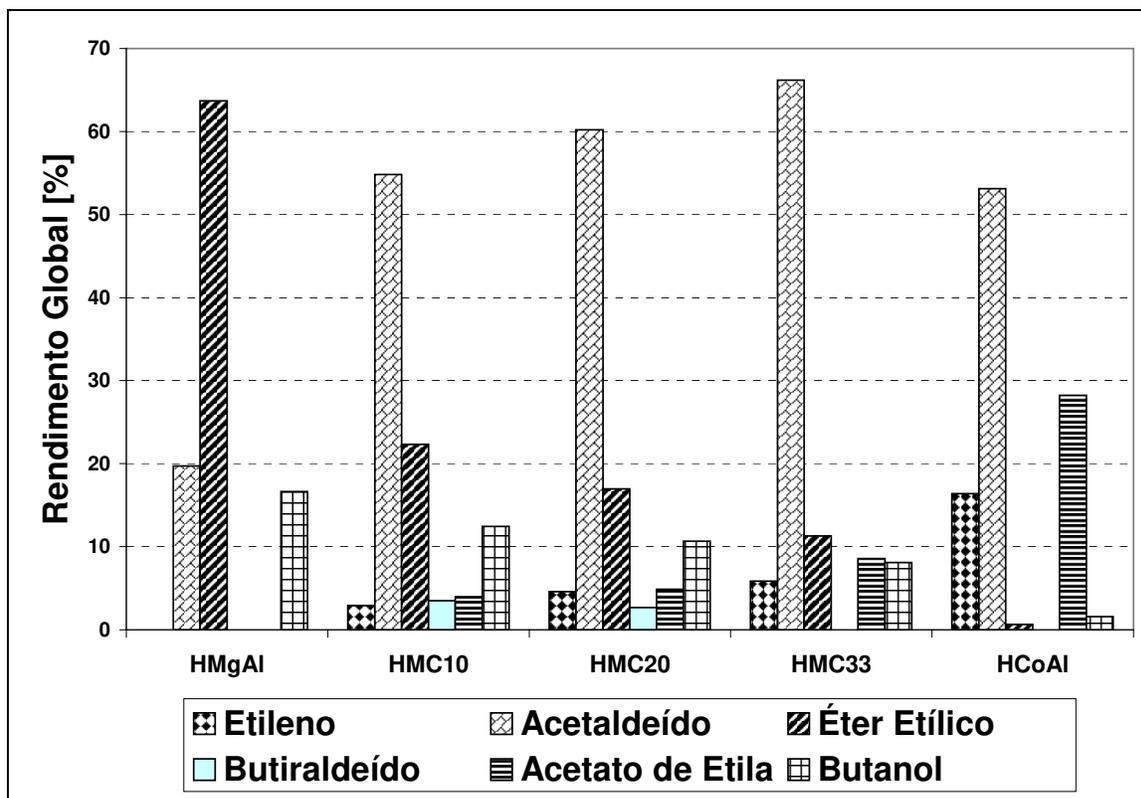
O butanol diminuiu com aumento do teor de cobalto, HMgAl (16,6%), HMC10 (12,5%), HMC20 (10,7%), HMC33 (8,1%), e HCoAl (1,6%).

O butiraldeído na série 500 foi quantificado na HMC10 (3,5%) e HMC20 (2,7%).

O acetaldeído aumentou nas HMCs na seguinte ordem HMC10 (54,8%), HMC20 (60,2%), HMC33 (66,2%), para o HMgAl (19,7%) e para o HCoAl (53,1%).

O acetato de etila diminuiu com a diminuição do teor de cobalto assim: HCoAl (28,2%), HMC33 (8,6%), HMC20 (4,9%), HMC10 (4,0%), no HMgAl não foi quantificado.

O etileno diminuiu com a diminuição do teor de cobalto HCoAl (16,4%), HMC33 (5,9%), HMC20 (4,6%), HMC10 (2,9%) e também não foi possível quantificá-lo no HMgAl.

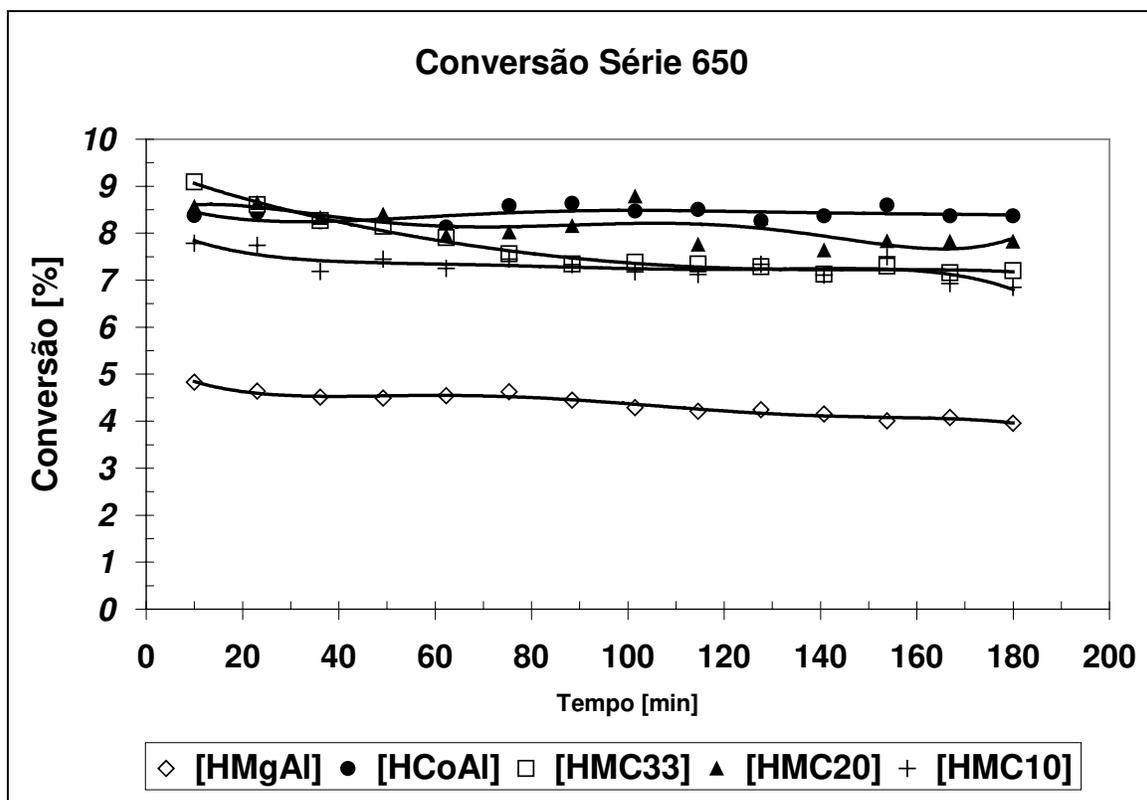


**Figura 4.21:** Os produtos e seus respectivos rendimentos na série de catalisadores 500 após 3 horas de reação.

### 4.3.2 Conversão e Rendimento Global na Série 650.

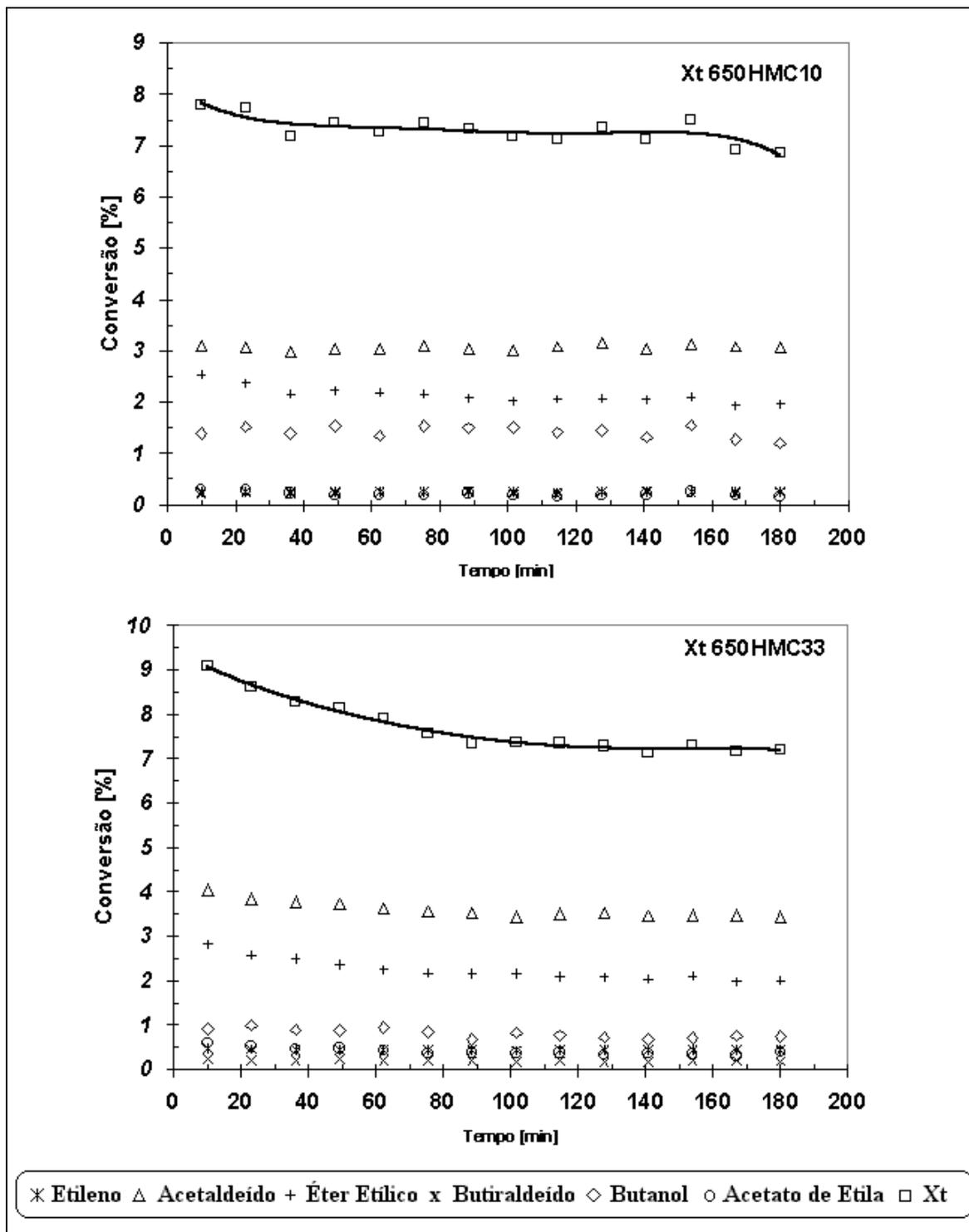
Na Figura 4.22 são apresentados os resultados da conversão total para a série 650. Podemos ver que a substituição do magnésio pelo cobalto gerou também um aumento na conversão do etanol durante as três horas de reação.

Como vimos, a área superficial diminuiu nas calcinações a 650°C e isso explica a diminuição na conversão para catalisador HCoAl. Porém a área sofreu uma redução de 51% e a conversão média foi de 8,4%. Por outro lado a desativação da série 650 foi praticamente zero, indicando que houve um melhora em termos de estabilidade. O HMgAl apresentou conversão de 4,4%, com uma desativação de 18%, quase igual a série 500; a área superficial foi reduzida em 9,2%. Nas HMCs, o HMC20 apresentou uma conversão média de 8,1% e uma desativação menor que na série 500 de 8,7%; a área superficial sofreu uma diminuição de 10,1%, o HMC33 apresentou uma conversão em média de 7,7%, e a desativação foi a maior observada 20,8%, a diminuição na área superficial foi de 27,5%. O catalisador HMC10 em média apresentou uma conversão de 7,3% e a desativação foi de 12,1% mantendo-se igual a série 500, e a diminuição na área superficial foi de 4,6%.



**Figura 4.22:** Conversão total de etanol para os catalisadores da série 500 durante as 3 horas de testes.

Na figura 4.23 são apresentadas a conversão total e as parciais de etanol em produtos para os catalisadores 650HMC10 e 650HMC20 durante as três horas de reação.



**Figura 4.23:** Conversão total (Xt) e conversão parcial para os catalisadores 650HMC10 e 650HMC33 durante as 3 horas de testes

Os produtos éter etílico e butanol foram os que tiveram uma diminuição na formação no decorrer das três horas de reação no catalisador HMC10. O acetaldeído e o éter etílico foram os que apresentaram uma queda de conversão com o tempo para o catalisador HMC33.

Na Figura 4.24 pode-se ver os produtos obtidos para a série 650 com os seus respectivos rendimentos globais após três horas de reação.

Descrição de como se comportou cada produto em termos de rendimento global:

O éter etílico decresceu com o aumento progressivo do teor de cobalto, sendo que nas HMCs o comportamento ficou muito próximo. Em ordem decrescente da preferência pelo éter etílico temos HMgAl (65,1%), HMC10 (28,7%), HMC33 (27,9%), HMC20 (25,7%), HCoAl (0,7%). Então a seletividade para o éter etílico aumentou para todos os catalisadores nesta série em relação a série 500, salvo para o HCoAl que permaneceu a mesma.

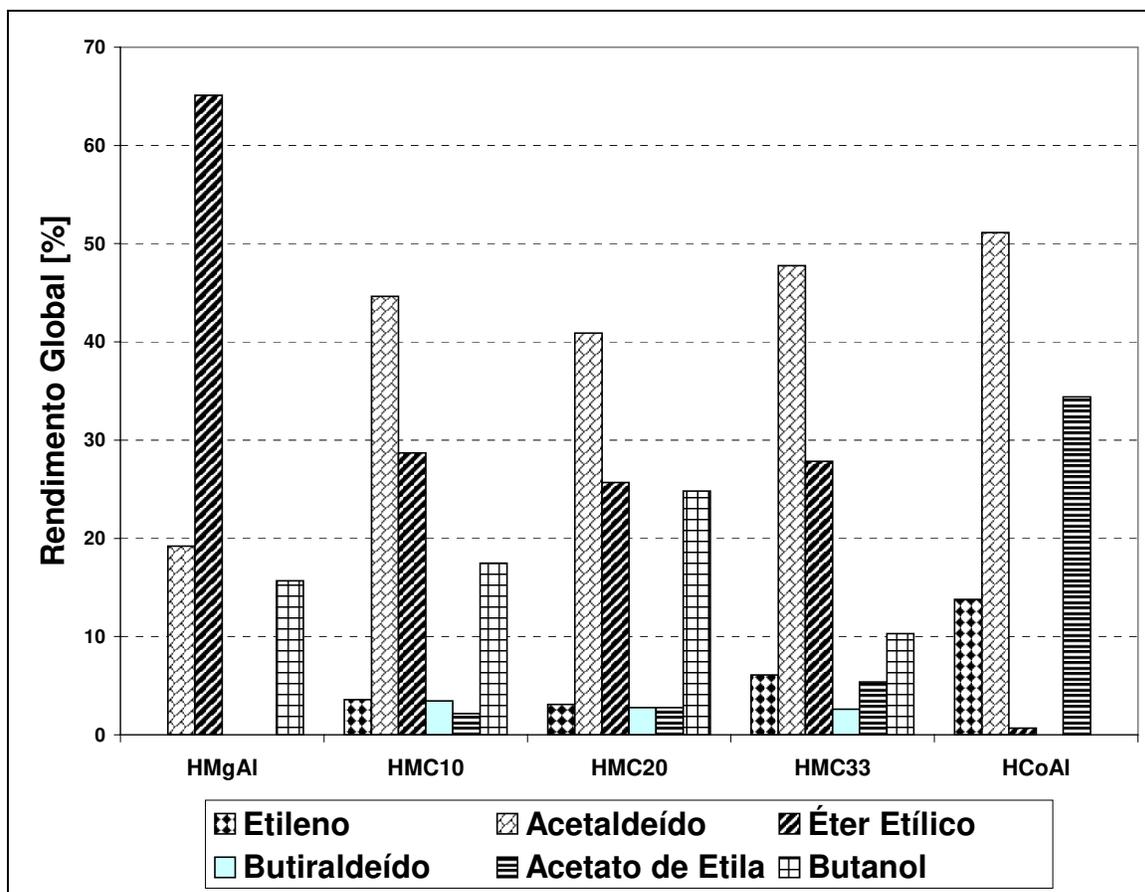
O butanol aumentou na seguinte ordem, HMC33 (10,3%), HMgAl (15,7%), HMC10 (17,5%), HMC20 (24,8%), e não foi possível quantificá-lo para HCoAl.

O butiraldeído na série 650 foi quantificado apenas para HMC33 (2,6%), HMC20 (2,8%), HMC10 (3,5%), e não sendo quantificados para HMgAl e HCoAl

O acetaldeído aumentou progressivamente na seguinte ordem: HMgAl (19,2%) HMC20 (40,9%), HMC10 (44,6%), HMC33 (47,8%), o e HCoAl (51,1%). Então o acetaldeído sofreu uma redução em relação a série anterior para todos os catalisadores.

O acetato de etila aumentou com o aumento do teor de cobalto assim: HMC10 (2,2%), HMC20 (2,8%), HMC33 (5,4%), HCoAl (34,4%). No HMgAl, as quantidades eram apenas traços e nesta série também não foi possível quantificá-lo.

O etileno decresceu na seguinte ordem nesta série: HCoAl (13,8%), HMC33 (6,9%), HMC10 (3,9%), HMC20 (3,1%), e da mesma forma da série anterior também não foi possível quantificá-lo no HMgAl. Para o etileno a dificuldade reside em sua medição; no entanto tudo indica uma tendência de diminuição para esta série em relação a anterior mas mantendo-se próxima dos valores da série 500.



**Figura 4.24:** Os produtos e seus respectivos rendimentos na série de catalisadores 650 após 3 horas de reação.

### 4.3.3 Conversão e Rendimento Global na Série 900.

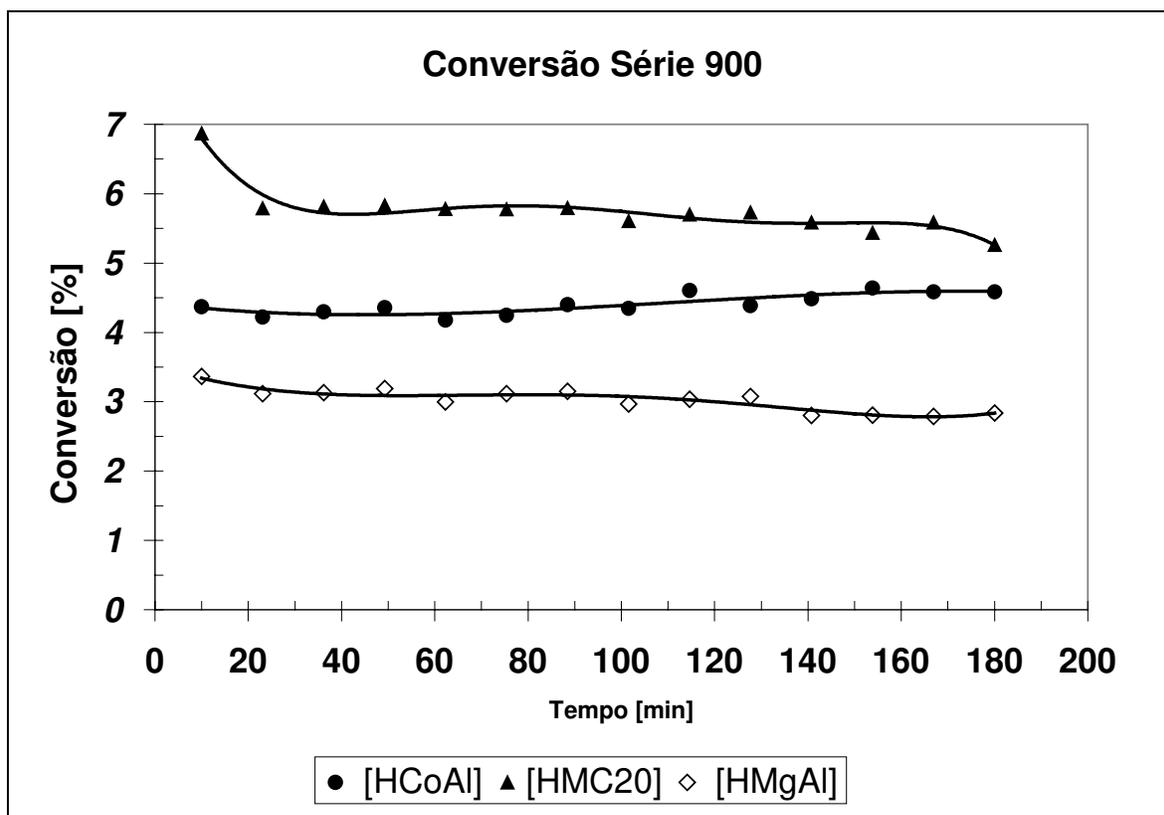
Nos catalisadores da série 900 tem-se uma diminuição na conversão, no entanto existe uma mudança mais acentuada das fases óxidas, e uma grande diminuição da área superficial. O catalisador que apresentou menor efeito da área foi o HMC20, devido a sua maior conversão. A figura 4.25 apresenta a conversão total em função do teor de cobalto ao longo três horas de reação.

Como vimos anteriormente a área diminuiu bastante nas calcinações a 900°C para o catalisador HCoAl, sendo menor que para o precursor do tipo hidrotalcita. Logo, a conversão sofreu uma queda e ficou em torno de 4,4%, igual a melhor conversão observada para os catalisadores HMgAl que são os da série 650.

HCoAl desta série perdeu 85,7% na área superficial em relação a série 500 e 71,1% em área superficial em relação a série 650. E em termos de porcentagem de conversão a queda máxima foi de 61,7%.

Para a HMC20, a conversão apresentada foi em torno de 5,8% e uma desativação de 23,4%; a área superficial sofreu uma diminuição de 71,8% em relação a série 500 e 65,5% em relação a série 650.

O HMgAl apresentou uma conversão em torno de 3,0% e uma desativação de 15,6%, aproximadamente a média de desativação para este catalisador ao longo de todos os testes. A área superficial foi reduzida em 56,3% em relação a série 500 e de 51,9% em relação a série 650.



**Figura 4.25:** Conversão total para os catalisadores da série 900 durante as 3 horas de testes.

A Figura 4.26 apresenta os rendimentos globais dos produtos após três horas de reação para os catalisadores da série 900°C.

Descrição de como se comportou cada produto em termos de rendimento global:

O éter etílico decresceu com o aumento progressivo do teor de cobalto, sendo que a preferência pelo éter etílico em ordem decrescente é: HMgAl (40,3%), HMC20 (17,7%), no HCoAl não foi quantificado. A seletividade para o éter etílico permaneceu quase que a mesma para o HMC20 da série 500 sendo ligeiramente melhor a esta e decresceu em relação a série 650.

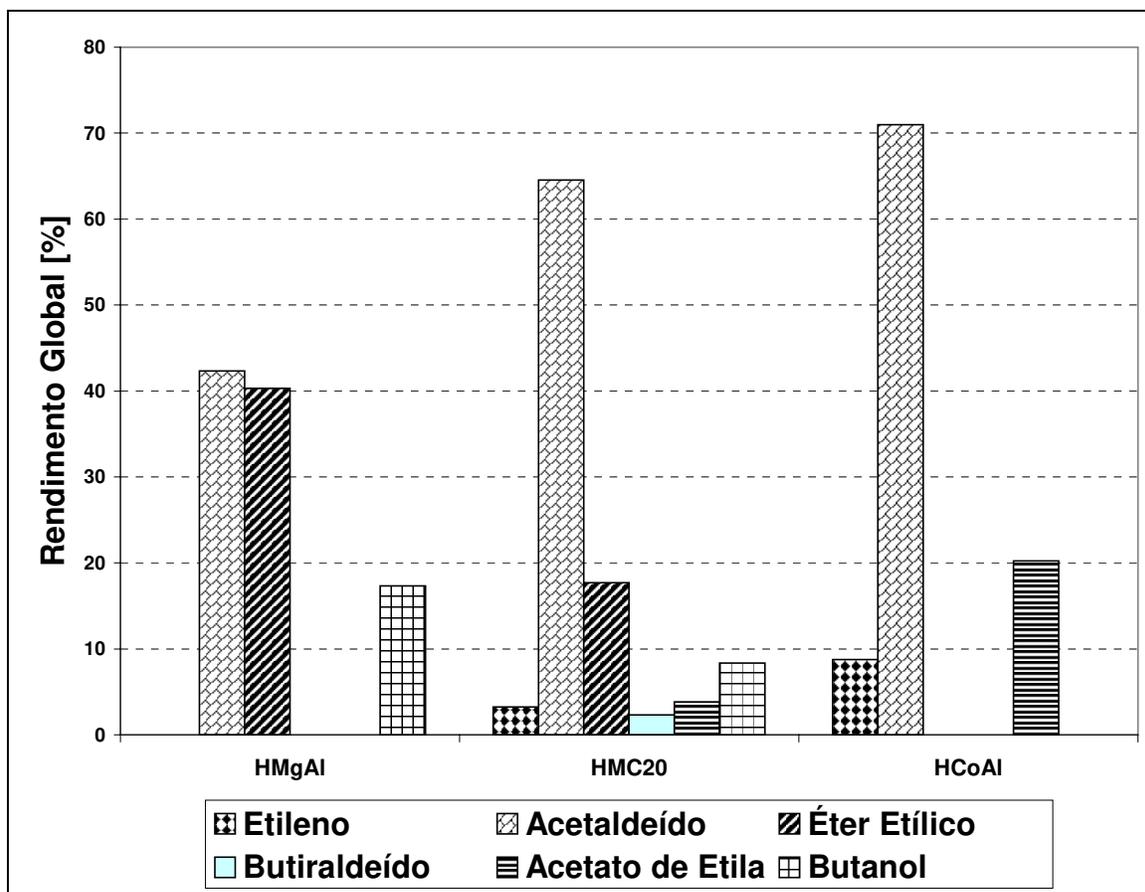
O butanol apresentou um rendimento na seguinte ordem: HMgAl (17,3%) maior rendimento que nas séries anteriores, para o HMC20 (8,3%), sendo menor respectivamente que as séries 500 e 650 e também não foi possível quantificá-lo no HCoAl.

O butiraldeído só foi quantificado para HMC20 (2,3%) diminuindo muito pouco em relação as séries 500 e 650.

O acetaldeído aumentou progressivamente na seguinte ordem HMgAl (42,3%) HMC20 (64,5%), para o e HCoAl (71,0%). É interessante notar que, com a separação de fases para o HMgAl, tem-se favorecimento das características básicas do sólido para reações intramoleculares pelo fato de existir a fase MgO.

O acetato de etila decresceu, com a diminuição do teor de cobalto assim: HCoAl (20,5%), HMC20 (3,9%), e traços no HMgAl. Pode-se ver que, para o HCoAl, as quantidades de acetato diminuíram em relação as séries anteriores, 500 e 650 e para HMC20 aumentou em relação a série 650. O acetato de etila tende a aumentar a medida que o acetaldeído também aumenta em todos os catalisadores HMCs. Já para o HCoAl o acetato de etila aumenta enquanto o acetaldeído diminui.

O etileno decresceu na seguinte ordem nesta série: HCoAl (8,8%), HMC20 (3,3%), e da mesma forma das séries anteriores também não foi possível quantificá-lo no HMgAl.

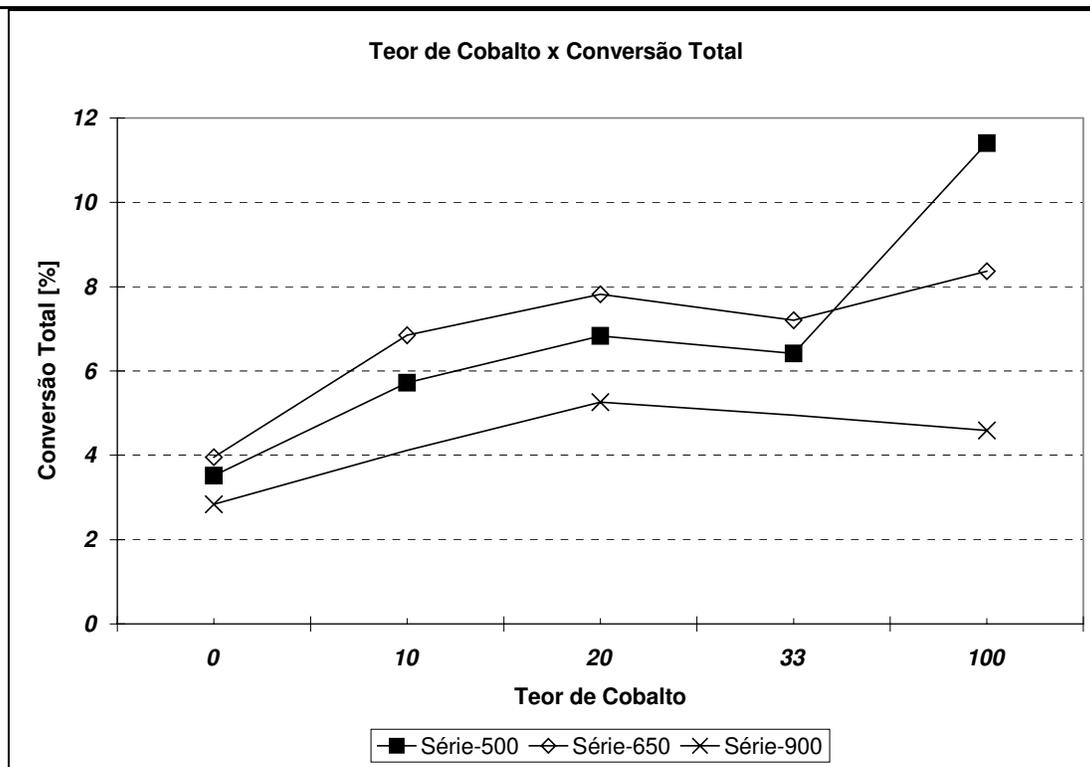


**Figura 4.26:** Os produtos e seus respectivos rendimentos na série de catalisadores 900 após 3 horas de reação.

#### 4.3.4 Os Efeitos da Temperatura de Calcinação na Conversão.

A Figura 4.27 que mostra como se comportou a conversão após três horas de reação para os catalisadores testados. A maior conversão com a substituição do magnésio pelo cobalto nas HMCs e para o HMgAl foi nos materiais calcinados a 650°C. O HCoAl apresentou maior conversão nas calcinações a 500°C.

A diminuição da área superficial total não diminuiu a conversão nos HMgAl. Outros trabalhos citados na revisão bibliográfica afirmam que os catalisadores calcinados a 650°C apresentam uma maior eficiência, relacionada a mudança nas propriedades ácido-básicas; segundo a revisão na literatura são geralmente mais básicos.



**Figura 4.27:** Conversão total com a calcinação após 3 horas, em função do teor de cobalto.

Analisando a quebra de ligações envolvidas na formação dos produtos temos:

Éter etílico: são duas moléculas de etanol envolvidas, com quebra de ligações  $\text{CH}_2\text{-OH}$  e  $\text{O-H}$ .

Butanol: são duas moléculas de etanol envolvidas e quebra de ligações  $\text{CH}_2\text{-OH}$  e  $\text{CH}_2\text{-H}$  se a condensação se processa em uma única etapa.

Etileno: uma molécula de etanol envolvida e quebra de ligações  $\text{CH}_2\text{-OH}$  e  $\text{CH}_2\text{-H}$

Acetaldeído: uma molécula de etanol envolvida e quebra de ligações  $\text{O-H}$  e  $\text{CH-H}$ ; não envolve quebra de ligações  $\text{C-O}$

Acetato de Etila: Condensação de duas moléculas de etanol ou duas de acetaldeído sem quebra de ligações  $\text{C-O}$ .

A adição de cobalto favorece a quebra das ligações de hidrogênio ou a desidrogenação das moléculas de etanol, o que é facilmente percebido nas HCoAls onde a preferência foi pela formação do acetaldeído e do acetato de etila.

---

A quebra das ligações C-O é desfavorecida. E a obtenção de acetato de etila aumenta a medida que o etileno aumenta e o éter etílico diminui. A adição de cobalto até 20% nas calcinações a 650°C gera um aumento significativo da formação do butanol, enquanto gera um decréscimo das quantidades de éter etílico.

O éter etílico é favorecido por maiores quantidades de magnésio e pela temperatura de calcinação a 650°C. A adição parcial de cobalto favoreceu a formação do butanol principalmente nas calcinações a 650°C com exceção da HMC33 que apresentou decréscimo.

Os testes em branco apresentaram pequena conversão para o acetaldeído em quantidades não significativas em relação aos resultados obtidos com os catalisadores. Portanto nos cálculos de conversão foi assumido a não existência de conversão do branco.

## Capítulo 5

### 5. Conclusões e Sugestões

O capítulo 5, é o que apresenta as conclusões e as sugestões de novos trabalhos.

#### 5.1 Conclusões

A partir da revisão bibliográfica e das caracterizações dos precursores hidrotalcita e dos catalisadores obtidos com a sua calcinação em três temperaturas de 500, 650 e 900°C, os quais utilizamos nos testes de conversão do etanol em um reator de leito fixo a 350°C e com 350-mg de catalisador, foi possível chegar as conclusões que apresentamos a seguir.

1. A síntese dos compostos foi bem sucedida, tendo sido alcançado o objetivo de obtenção dos precursores e dos catalisadores previamente estabelecidos para serem testados. Isto foi comprovado nas caracterizações efetuadas tais como difratogramas, cálculo dos parâmetros de célula unitária, espectrometria de fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica e adsorção de nitrogênio.
2. Os sólidos sintetizados são materiais tipicamente mesoporosos, não tendo sido detectada a presença de microporos nas predições fornecidas nas análises dos gráficos t.
3. A área superficial dos precursores e dos sólidos calcinados apresentou pequenas reduções a medida que o teor de cobalto aumentava no composto. A calcinação aumentou a área superficial de todos os compostos com exceção do HCoAl calcinado a 900°C que sofreu redução. A medida que a temperatura de calcinação aumentava a área decrescia em todos os compostos. Este aumento da área está relacionado basicamente à formação de poros devido desidroxilação e descarbonatação da estrutura do tipo hidrotalcita.
4. A Hidrotalcita HCoAl apresentou a menor área e o menor volume de poros por grama.
5. A substituição parcial e total do magnésio pelo cobalto aumentou a conversão do etanol. E, além de aumentar a formação dos produtos já encontrados para os compostos do tipo hidrotalcita magnésio alumínio, também gerou a formação de acetato de etila. Em particular o catalisador de cobalto alumínio, ou seja sem magnésio, foi o mais seletivo em termos de acetato de etila.

6. Os catalisadores oriundos dos precursores hidrotalcita magnésio alumínio e magnésio cobalto alumínio apresentaram maiores conversões quando calcinados a 650°C. A substituição do magnésio pelo cobalto gerou uma maior atividade para um teor ótimo de 20% de cobalto, com a calcinação a 650°C. Os rendimentos globais dos produtos obtidos para o catalisador 650HMC20 foram em torno de 41% de acetaldeído, 25% de éter etílico e butanol, 3% de etileno, acetato de etila, e butiraldeído.
7. O HMgAl calcinado a 900°C mostra que não existe necessariamente uma maior formação de acetaldeído devido à fase espinélica e sim pela formação da fase do óxido de magnésio.

## **5.2 Sugestões**

Levando-se em conta os resultados obtidos nesta pesquisa, acrescenta-se algumas sugestões

1. Variar a temperatura de reação
2. Mudar as vazões de etanol e inertes ou relação entre eles.
3. Calcinar os precursores a temperaturas mais baixas.
4. Realizar um estudo do modelo cinético envolvido no processo.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**ANDRADE, R. DE CÁSSIA DOS SANTOS**, *Remoção de Cromo(VI) de Soluções Utilizando Argila Aniônica Tipo Hidrotalcita*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 105p, 1997 Tese (Doutorado).

**AQUINO A.D.**, *Síntese de Álcoois Superiores com Catalisadores Modelo a Base de Cobalto: Efeitos dos Promotores Alcalinos*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 105p, 1998 Tese (Doutorado).

**ARAMENDÍA, M.A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J.M., PORRAS, A., URBANO, F.J.**, *Journal of Catalysis*, v.161, p829, 1996

**ARMOR, J.N., BRAYMER, T.A., FARRIS, T.S., LI, Y., PERTROCELLI, F.P., WEIST, E.L., KANNAN, S., SWAMY, C.S.**, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.7, p397, 1996

**ARRUDA, A.D.**, *Estudo da Preparação e Caracterização de Catalisadores Mássicos a Base de Cobalto e Cobre*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 64p, 1994. Tese (Mestrado).

**BARRERA, J.**, *Contribution a L'Etude de la Decomposition du Methanol sur Oxides Mixtes de Cobalt et Cuivre*, Paris, L'Ecole Nationale Superieure du Petrole et Moteurs, 190p 1982 Tese (Doutorado).

**BASILE, F., FORNASARI, G., GAZZANO, M., VACCARI, A.**, *Applied Clay Science*, v.16, p185, 2000

**BELLOTTO, M., REBOURS, B., CLAUSE, O., LYNCH, J., BAZIN, D., ELKAÝLM, E.**, *J. Phys. Chem.*, v.100, p.8535, 1996

**BLOWER, L.H.**, *Revista Petrobrás* -p.48, 1977

**BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S., TELLER, E.**, *J. Amer. Chem. Soc.*, v.62, p.1723, 1940

**CAVANI, F., TRIFFIRÓ, F., VACCARI, A.** *Catalysis Today*, v.11, nº 2, p.173 dezembro 1991.

**CIOLA, R.**, *Fundamentos de Catálise*, Editora Moderna 1983

**CREPALDI, E.L., VALIM, J.B.**, *Química Nova*, vol 21 no 3, p 300, maio 1998

**CREPALDI, E.L., VALIM, J.B.,** *Estudo das Propriedades de Hidroxidos Duplos Lamelares Contendo Crômio(III): Intercalação, Decomposição Térmica e Atividade Catalítica*, Ribeirão Preto-SP. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, 226p, 2000. Tese (Doutorado)

**DEL ARCO, M., TRUJILANO, R., RIVES, V.,** *Journal of Materials Chemistry*, v.8(3), p761, 1998.

**DUMITRIU, E., HULEA, V., CHELARU, C., CATRISNESCU, C., TICHIT, D., DURAND, R.,** *Applied Catalysis A: General*, v.178, p.145, 1999.

**FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO F.R.,** *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gubenkian, Lisboa, 353p, 1989.

**HAN, S., HOU, W., ZHANG, C., SUN, D., HUANG, X., WANG, G.,** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v.94, n.7, p.915, 1998.

**HIBINO, T., YAMASHITA, Y., KOSUGE, K., TSUNASHIMA, A.,** *Clays Clay Miner.*, v.43, p427, 1995.

**IDRISS, H., SEEBAUER, E.G,** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.152, p.201, 2000.

**JEWUR, S.S., A.** *Química Nova*, p.67, abril 1984.

**JYOTHI, T.M., RAJA, T., SREEKUMAR, K., TALAWAR, M.B., RAO, B.S,** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.157, p.193, 2000.

**KAMATH, P.V., THERESE H.A., GOPALAKRISHNAN, J.** *Journal of Solid States Chemistry*, v.128, p38, 1997.

**KANNAN, S., JASRA R.V.,** *Journal of Materials Chemistry*, v10, p2311, 2000

**KANNAN, S., SWAMY, C.S.,** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.3, p109, 1994

**KANNAN, S., SWAMY, C.S.,** *Catalysis Today*, v.53, p.725, 1999

**LESTIENNE, B., SAUX, M., VDM. R.,** *Calcul D' Affinement des Parametres Cristallins* L.C.S. 1989

**LI, Z., GIESE, R.F., OSS, C.J.V.,** *Langmuir*, v.10, p.330, 1994.

**LUSVARDI, V.S., BARTEAU, M.A., FARNETH, W.E.,** *Journal of Catalysis*, v.153, p41, 1995

**MILLANGE, F., WALTON, R.I., O'HARE, D.** *Journal of Materials Chemistry*, v10, p1713, 2000

**MIYATA, S.,** *Clays and Clay Minerals*, v.28, p.369, 1975.

**MIYATA, S.,** *Kagaku Gijutsushi MOL*, v.15, p.32 1977

**MURTHY, I.A.P.S.,T., SWAMY, C.S.,** *Catalysis Letter*, v.27, p.103, 1994.

**PALOMARES, A.E., LÓPEZ-NIETO, J.M., LÁZARO, F.J., LÓPEZ, A., CORMA A.,** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.20, p257, 1999

**PÈREZ-RAMÍREZ, J., MUL G., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A.,** *Journal of Materials Chemistry*, v11, p821, 2001b

**PÈREZ-RAMÍREZ, J., MUL G., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A.,** *Materials Research Bulletin*, v36, p.1767, 2001a

**PÈREZ-RAMÍREZ, OVEREIJNDER, J., KAPTEIJN F., MOULIJN J. A.,** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.23, p59, 1999

**PRESTON, S.T. Jr., PANKRATZ, R.,** *A Guide to Analysis of Alcohols by Gas Chromatography*, Polyscience corporation, 1976

**QIAN, M., ZENG, H.C.,** *Journal of Materials Chemistry*, v.7(3), p493, 1997.

**RAO, K.K., GRAVELLE, M., VALENTE, J.S., FIGUERAS, F.,** *Journal of Catalysis*. v.173, p115, 1998

**REICHLE, W.T.** *Chemtech*, p.58, janeiro 1986c

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

**REICHLE, W.T.,** *Solid States Ionics*, v.22, p135, 1986a

**REICHLE, W.T., KANG, S.Y., EVERHARDT, D.S.,** *Journal of Catalysis*, v.101, p352, 1986d

**RENNEMANN F.,** *Untersuchung Zur Protonenmobilitat in Synthetischen Hydrotalkiten* Hannover, dezembro 1997 Tese (Doutorado)

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

**RIBET, S., TICHIT, D., COQ, B., DOCOURANT, B., MORATO, F.,** *Journal of Solid States Chemistry*, v.142, p382, 1999

**ROSSI, A., URBANO, F.J.,** *Journal of Catalysis*, v.8, p289, 1967

**SALINAS, E.L., SÁNCHEZ, M.G., SERRANO, M.E.L., BOLAÑOZ, J.N.,** *J. Phys. Chem. B*, v.101, p.5112, 1997

**SHEN, J., TU, M., HU, C.,** *Journal of Solid State Chemistry*, v.137, p295, 1998.

**SING, K.S.,** *Journal Pure Applied Chemistry*, v.57, p603, 1985.

**SOUZA, A.M., SOUSA-AGUIAR, E.F.** *Química e Derivados*, p.64, agosto 1983

**TAYLOR, H.F.W.** *Mineralogical Magazine*, vol 39, no 304, p337, dezembro 1973

**ULIBARRI, M.A., FERNÁNDEZ, J.M., LABAJOS, F.M., RIVES, V.,** *Chemistry of Materials*, v3, p629, 1991

**VAN DER POL, A., MOJET, B.L., VAN DE VEN, DE BOER, E.,** *J. Phys. Chem.*, v.98, p.4050, 1994

**VASCONCELOS, Y.,** *Pesquisa FAPESP*, n 77, julho 2002

**VELU, S., SUZUKI, K., OSAK, T.,** *Catalysis Letters*, v.69, p43, 2000

**VILLANUEVA, S.B.L.** *Reações de Etanol Sobre Hidrotalcitas Calcinadas*. Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 99p, 2000. Tese (Mestrado).

**YANG, C., MENG, Z.,** *Journal of Catalysis*, v.142, p37, 1993.

**WEST, A.Z.,** *Solid State Chemistry and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1987

## APÊNDICE I

### 1- Determinação da razão molar $x=0,33$

Onde:

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

$n_{Mg}$  = moles de magnésio na solução inicial

$n_{Co}$  = moles de cobalto na solução inicial

#### Para o precursor hidrotalcita com um teor de 20% de cobalto

$m_{\text{nitrato de magnésio hexaidratado}} = 164,10\text{-g}$  [ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow PM = 256,41\text{-g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

$m_{\text{nitrato de cobalto hexaidratado}} = 46,57\text{-g}$  [ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow PM = 291,04\text{-g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

$m_{\text{nitrato de alumínio nonaidratado}} = 150,05\text{-g}$  [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow PM = 375,13\text{-g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

$$n_{Mg} = 164,10/256,41 = 0,64 \text{ mols}$$

$$n_{Co} = 46,57/291,04 = 0,16 \text{ mols}$$

$$n_{Al} = 150,05/375,13 = 0,40 \text{ mols}$$

$$y_{Mg} = 0,64/1,2 = 0,53$$

$$z_{Co} = 0,16/1,2 = 0,13$$

$$x_{Al} = 0,40/1,2 = 0,33$$

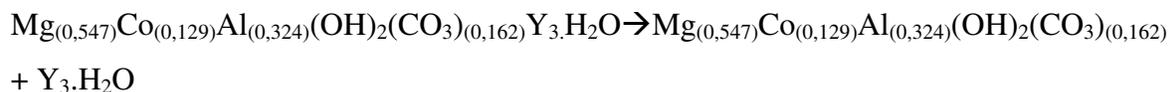
$$Co = \frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Mg}} \quad \text{Teor de cobalto} = (0,13/0,66) \times 100 = 19,69\% \approx 20\%$$

$$x_{Al} = \frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Mg} + n_{Co}} \quad \text{Teor de Alumínio} = 0,33 \times 100 = 33\%$$

## 2- Determinação da quantidade de moléculas de água no precursor hidrotalcita

O cálculo será apresentado para o precursor com 20% de cobalto ou seja para HMC20 cujo o TGA aparece na figura 4.5

A perda de massa até 227,55°C foi de 14,258%. Considerou-se que essa perda se refere a eliminação da água interlamelar e superficial então de acordo com a equação obtida dos resultados da fluorescência de raios-X temos da Tabela 4.4



Massa inicial utilizada na análise foi de 19,014-mg então a água presente será:

19,014-mg amostra	100%
$\text{Y}_3$	14,258%
$\text{Y}_3 = 2,711\text{-mg}$ de água perdida	

A quantidade de amostra seca é então:  $19,014\text{-mg} - 2,711\text{-mg} = 16,303\text{-mg}$

Como o peso molecular do composto seco é de 73,357, pode-se obter o PM da amostra úmida:

19,014-mg amostra	PM amostra úmida
16,303-mg amostra seca	PM amostra seca $\rightarrow 73,357$

PM amostra úmida = 85,555-mg; então:

$$Y_3 = \frac{85,555 - 73,357}{18} = 0,678$$

## APÊNDICE II

Amostra de cálculos para a conversão corrida LQ24 do catalisador 500HMC10

Esta terminologia será mantida para se referir aos produtos durante todo desenvolvimento dos cálculos da seguinte: exemplo para área = A+ o radical de identificação do produto

Na corrida 24LQ-001.CH1 áreas obtidas através da cromatografia gasosa para os produtos foram:

[área do nitrogênio]	AN <sub>2</sub> = 620070,50
[área da água]	AH <sub>2</sub> O = 4197,25
[área do acetaldeído]	AAc = 11313,00
[área do etanol]	AEtOH = 372626,00
[área do éter etílico]	AEE = 5303,50
[área do butiraldeído]	ABuAD = 449,00
[área do acetato de etila]	AACE = 865,50
[área do butanol]	ABuOH = 2594,00
[área do etileno]	AEtileno = 459,58

Tabela com os valores do Fator Peso

Composto	Peso Molecular	Fator Peso
Nitrogênio	<b>28</b>	<b>0,670</b>
Etileno	<b>28</b>	<b>0,585</b>
Água	<b>18</b>	<b>0,550</b>
Acetaldeído	<b>44</b>	<b>0,680</b>
Etanol	<b>46</b>	<b>0,640</b>
Éter Etílico	<b>74</b>	<b>0,670</b>
Butiraldeído	<b>72</b>	<b>0,820</b>
Acetato de Etila	<b>88</b>	<b>0,790</b>
Butanol	<b>74</b>	<b>0,780</b>

1. Área Fator resposta = Área volume de gás no detetor x Fator Peso

$$AFR[\text{produto}] = A[\text{produto}] \times Fp[\text{produto}]$$

$$1 \text{ FRAc} = 11313,00 \times 0,68 = 7692,84$$

$$2 \text{ FREtOH} = 372626,00 \times 0,64 = 238480,64$$

$$3 \text{ FREE} = 5303,50 \times 0,67 = 3553,35$$

$$4 \text{ FRBuAD} = 449,00 \times 0,82 = 368,18$$

$$5 \text{ FRACE} = 865,50 \times 0,79 = 683,75$$

$$6 \text{ FRBuOH} = 2594,00 \times 0,78 = 2023,32$$

$$7 \text{ FREtileno} = 459,58 \times 0,585 = 268,91$$

2. Área Equivalente de Etanol = (área do fator resposta x peso molecular do Etanol) /  
/Pesomolecular produto

$$AE = (AFR \times \text{PMEtOH}) / \text{PM}[\text{produto}]$$

$$1 \text{ AEAc} = (7692,84 \times 46) / 44 = 8042,51$$

$$2 \text{ AEEtOH} = 238480,64$$

$$3 \text{ AEEE} = (3553,35 \times 92) / 74 = 4417,67$$

$$4 \text{ AEBuAD} = (368,18 \times 92) / 72 = 470,45$$

$$5 \text{ AEACE} = (683,75 \times 92) / 88 = 714,82$$

$$6 \text{ AEBuOH} = (2023,32 \times 92) / 74 = 2515,48$$

$$7 \text{ AEEtileno} = (268,91 \times 46) / 28 = 441,79$$

3. Área de Etanol Alimentada = soma da área equivalente do produto

$$AEA = \text{AEAc} + \text{AEEtOH} + \text{AEEE} + \text{AEBuAD} + \text{AEACE} + \text{AEBuOH} + \text{AEEtileno}$$

$$AEA = 8042,51 + 238480,64 + 4417,67 + 470,45 + 714,82 + 2515,48 + 441,79$$

$$AEA = 255083,37$$

4. Área de etanol que reagiu = [Área de etanol alimentada – área de etanol equivalente de etanol na saída ou área do fator resposta do etanol(etanol que não reagiu)]

$$AER = AEA - AEEtOH$$

$$AER = 255083,37 - 238480,64 = 16602,73$$

5. Conversão Total percentual = Área de etanol que reagiu/Área etanol alimentada

$$Xt\% = AER/AEA \times 100$$

$$Xt\% = 16602,73 / 255083,37 \times 100 = 6,51\%$$

6. Conversão Parcial percentual = Área equivalente do produto / Área etanol alimentada

$$Xt[\text{produto}]\% = AE[\text{produto}] / AEA \times 100$$

$$XtAC\% = 8042,51 / 255083,37 \times 100 = 3,15$$

$$XtEE\% = 4417,67 / 255083,37 \times 100 = 1,73$$

$$XtBuAD\% = 470,45 / 255083,37 \times 100 = 0,18$$

$$XtACE\% = 714,82 / 255083,37 \times 100 = 0,28$$

$$XtBuOH\% = 2515,48 / 255083,37 \times 100 = 0,99$$

$$XtEtileno\% = 441,79 / 255083,37 \times 100 = 0,17$$

7. Rendimento percentual = (Área equivalente do produto/ Área de etanol que reagiu)

$$Rd[\text{produto}]\% = AE[\text{produto}] / ERA \times 100$$

$$\text{RdAC}\% = 8042,51/16602,73 \times 100 = 48,44$$

$$\text{RdEE}\% = 4417,67/16602,73 \times 100 = 26,61$$

$$\text{RdBuAD}\% = 470,45/16602,73 \times 100 = 2,83$$

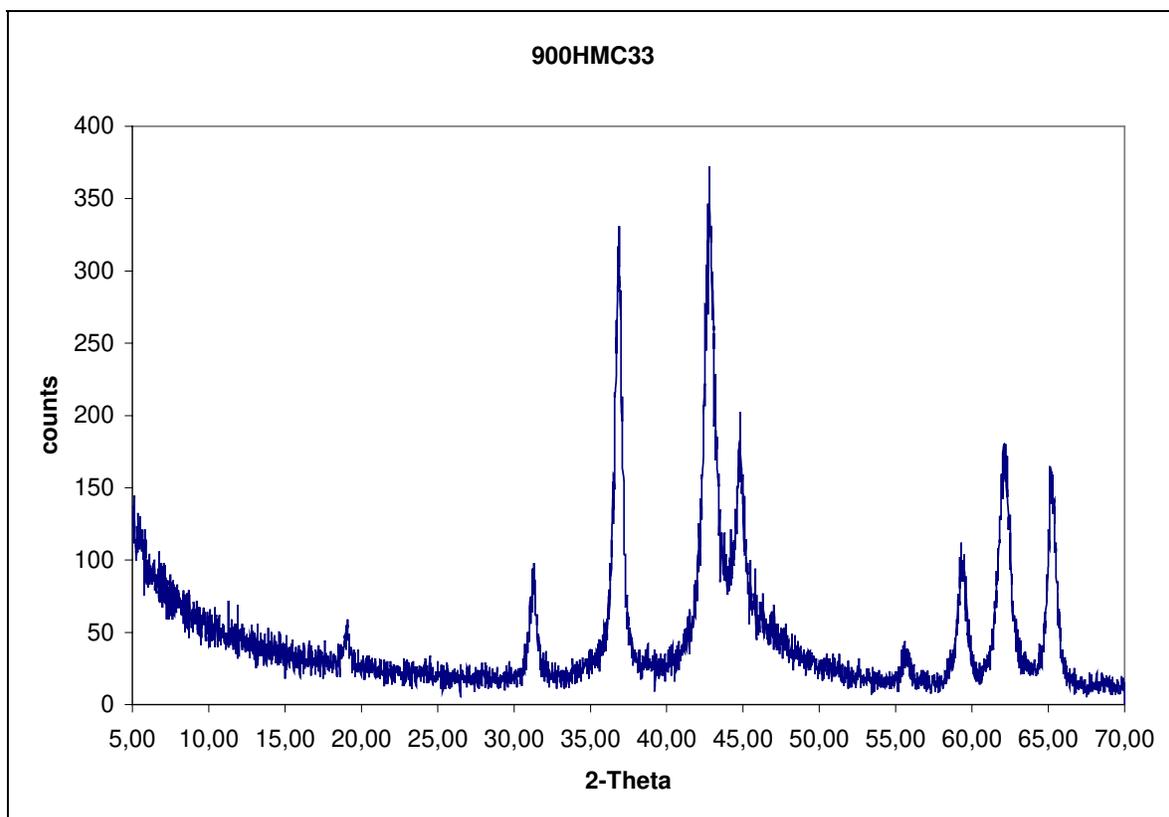
$$\text{RdACE}\% = 714,82/16602,73 \times 100 = 4,31$$

$$\text{RdBuOH}\% = 2515,48/16602,73 \times 100 = 15,15$$

$$\text{RdEtileno}\% = 441,79/16602,73 \times 100 = 2,66$$

### APÊNDICE III

Raios-X do precursor hidrotalcita HMC33 calcinada a 900°C onde podemos ver as fases do óxido de magnésio separada da fase espinélica, não apresentando como seria de esperar a fase (Co,Mg)O.



**Figura III-1:** Difratoograma do precursor HMC33 calcinado a 900°C

## APÊNDICE IV

Tabelas do JCPDS para os óxidos Tabela IV.1 e para os espinélios de cobalto

Tabela IV.2

**Tabela IV.1:** Difrátogramas óxidos JCPDS, MgO, (Co,Mg)O, CoO.

MgO [JCPDS 45-0946]			(Co,Mg)O [JCPDS 02-1201]			CoO [JCPDS 09-0402]		
2-Theta	d[A]	i/io	2-Theta	d[A]	i/io	2-Theta	d[A]	i/io
36,936	2,43	04	36,805	2,44	70	36,495	2,46	75
42,916	2,11	100	42,823	2,11	100	42,401	2,13	100
62,302	1,49	39	62,258	1,49	100	61,515	1,51	50
74,689	1,27	05	74,677	1,27	100	73,686	1,28	20
78,628	1,22	10	78,304	1,22	100	77,562	1,22	16
94,048	1,05	08	94,378	1,05	70	92,639	1,07	10
105,730	0,97	02	105,141	0,97	80	104,000	0,98	14
109,761	0,94	19	110,055	0,94	100	107,920	0,95	30

**Tabela IV.2:** Difrátogramas espinélios JCPDS, Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Co <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub> [JCPDS 38-0814]			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [JCPDS 42-1467]			CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [JCPDS 44-0160]		
2-Theta	d[A]	i/io	2-Theta	d[A]	i/io	2-Theta	d[A]	i/io
18,988	4,67	15	19,000	4,67	19	18,984	4,67	08
31,249	2,86	35	31,271	2,86	34	31,193	2,87	65
36,820	2,44	100	36,852	2,44	100	36,742	2,44	100
38,546	2,33	06	38,541	2,33	09	38,445	2,34	02
44,799	2,02	21	44,808	2,02	19	44,692	2,03	14
						48,940	1,86	04
55,640	1,65	10	55,655	1,65	08	55,497	1,65	13
59,311	1,56	36	59,357	1,55	29	59,190	1,56	27
65,215	1,43	42	65,236	1,43	34	65,041	1,43	33
68,605	1,37	01	68,628	1,37	02	68,434	1,37	01