UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

EFEITO DA ADIÇÃO DE CROMO EM HIDROTALCITA MGAL SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS NA CONVERSÃO CATALÍTICA DE ETANOL

Autora: Maria Elia Cabrera Navarrete Orientador: Prof. Dr. Renato Sprung

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

Campinas - São Paulo

Dezembro - 2002



NAMES OF TAXABLE PARTY OF TAXABLE PARTY OF TAXABLE PARTY.
UNIDADE <u>C</u>
Nº CHAMADA
I/Unicamp-
V EX
TOMBO BC/ 53247
PROC. 16 -124/03
PREÇO
DATA
Nº CPD

CM00182244-4

Bills 10.289265

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

C112e Cabrera Navarrete, Maria Elia Efeito da adição de cromo em hidrotalcita MgAl sobre a distribuição de produtos na conversão catalítica de etanol / Maria Elia Cabrera Navarrete.--Campinas, SP: [s.n.], 2002. Orientador: Renato Sprung. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Álcool. 2. Catalisadores. 3. Compostos de cromo. 4. Desidrogenação. I. Sprung, Renato. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título. Dissertação de Mestrado defendida por Maria Elia Cabrera Navarrete aprovada em 10 de dezembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Tenato pend

Prof Dr. Renato Sprung

Alisando Vanie leander

Prof. Dr Lisandro Pavie Cardoso

a16 Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Esta versão corresponde à redação final da tese de Mestrado, defendida por Maria Elia Cabrera Navarrete, aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de dezembro de 2002.

Prof. Dr. Renato Sprung Orientador

Al inolvidable recuerdo de mi madre Publia Navarrete, cuyo ejemplo marcó en mi el curso de mi vida virtud que me permitió priorizar la voluntad de Dios sobre todas las cosas y me infundio valiosos principios morales y espirituales, a ella mi eterno agradecimiento.

A mi querido Padre Máximo Cabrera, por su cariño y esfuerzo inquebrantable, que me ayudaron a seguir el camino para alcanzar una de mis metas.

A mis queridos hermanos, Jaime, Zaida y Wilson, por su apoyo constante, cariño fraterno y anhelo de buscar la superación.

Y a mis queridos sobrinos, Edgar, Diego, Alejandra, Rebeca, Caleb y Camila, por sus oraciones y muestras de tierno cariño.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato Sprung pela orientação, dedicação profissional, paciência e amizade no decurso deste trabalho viabilizando meu completo e rico aprendizado.

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

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração, em especial ao técnico Luiz Carlos Ferracin, pela realização das análises de difração de raios X e adsorção de N₂.

Ao Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física Gleb Wataghin, assim como ao José Alfredo Fraymann.

Ao Laboratório de Geoquímica Analítica, em especial a Prof^a Dr^a Jacinta Enzweiler pela realização das análises de fluorescência de raios X.

À minha família pela compreensão, amor e carinho.

Aos Professores José Cláudio Moura e Gustavo Paim Valença pelas importantes sugestões para a complementação destes trabalho.

À doutoranda Sandra Villanueva, pela amizade sincera, companherismo e apoio para a realização deste trabalho.

À todos os amigos da UNICAMP pelo companherismo e amizade.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

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

RESUMO

Materiais do tipo hidrotalcita $Mg_{0,666}(Al,Cr)_{0,334}(OH)_2(CO_3)_{0,167}$.yH₂O, foram sintetizados, calcinados, caracterizados e testados na conversão catalítica de etanol em fase vapor.

A síntese foi realizada pelo método de co-precipitação com substituição de alumínio por cromo nas proporções de 0, 10, 20, 50 e 100%. Todos os materiais mostraram difratogramas característicos de hidrotalcitas. As áreas superficiais incrementaram-se com o aumento do teor de cromo de 79 até 250 m²/g.

A calcinação das hidrotalcitas com 0 a 50% de cromo entre 500° e 650°C resultou na formação de soluções sólidas com estrutura de óxido de magnésio. O material com 100% de cromo transformou-se em cromato de magnésio quando calcinado a 500°C e em cromita de magnésio quando calcinado a 650°C. As áreas superficiais dos materiais calcinados variaram entre 90 e 382 m²/g. Os materiais não contém microporos.

Os ensaios catalíticos foram realizados num reator de leito fixo a pressão atmosférica e 350°C, utilizando uma mistura reagente etanol/N₂ na proporção de 1:2. Os compostos identificados foram n-butanol, éter etílico, acetaldeido, etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido. A substituição de alumínio por cromo inibiu a formação de éter etílico e etileno, decorrentes da desidratação do etanol, e favoreceu a formação de acetaldeido por desidrogenação. A substituição de 10% a 20% de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl favoreceu o rendimento global de n-butanol, que foi máximo para o material com 10% de cromo calcinado a 650°C.

A conversão total de etanol aumentou com a substituição de 10% de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl e depois reduziu-se progressivamente com o aumento do teor de cromo. As maiores conversões foram obtidas com os materiais calcinados a 650°C.

ABSTRACT

Hydrotalcite-like compounds $Mg_{0,666}(Al,Cr)_{0,334}(OH)_2(CO_3)_{0,167}$. yH₂O, were synthesized, calcined, characterized, and tested in the catalytic vapour phase conversion of ethanol.

The synthesis was performed by co-precipitation and by replacing aluminium by chromium in the proportion of 0, 10, 20, 50 and 100%. All of the synthesized materials showed diffratograms characteristic of hydrotalcites. The superficial areas increased with the amount of chromium from 79 to $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

The calcination of hydrotalcites with 0 to 50 % of chromium at 500 and 650°C yielded solid solutions with the magnesium oxide X-ray diffraction pattern. The material with 100% of chromium yielded magnesium chromate when calcined at 500°C, and magnesium chromite when calcined at 650°C. BET surface areas of the calcined materials ranged from 90 to 382 m²/g. The materials contained no micropores.

Catalytic tests were performance in a fixed bed reactor at atmospheric pressure and 350° C using a mixture of ethanol/N₂ in the molar proportion of 1:2. The identified compounds were n-butanol, ethyl ether, acetaldehyde, ethylene, butyraldehyde, ethyl acetate and crotonaldehyde. The replacement of aluminium by chromium, inhibed the formation of ethyl ether and ethylene, both ethanol dehydration products, and favoured the formation of acetaldehyde by dehydrogenation. The substitution of 10% to 20% of aluminium by chromium into the MgAl-hydrotalcite favoured the global yield of n-butanol, wich was maximum for the material with 10% of chromium calcined at 650°C.

The total conversion of ethanol increased with the substitution of 10% of aluminium by chromium into the MgAl-hydrotalcite and then decreased continuosly with increasing percentages of chromium. The ethanol conversions for materials calcined at 650°C were larger than those for materials calcined at 500°C.

SUMÁRIO

AGRA	DECIN	IENTOS	11
RESU	мо		iii
ABST	RACT		iv
SUMA	ARIO		v
INDIC	CE DE T	ABELAS	viii
INDIC	CE DE I	TGURAS	x
CAPI	TILO I	INTRODUÇÃO	1
CAPI	TULO I	I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	Aspec	tos estruturais	4
2.2.	Métod	os de preparação	6
2.3. Estudo da decomposição térmica		7	
2.4.	Caract	erização de catalisadores	8
	2.4.1.	Difração de raios X	9
		2.4.1.1. Reconstrução de hidrotalcitas	14
		2.4.1.2. Formação da fase espinélica	16
	2.4.2. Estabilidade térmica		
	2.4.3.	Análise de adsorção de nitrogênio	19

			vi
	2.4.4.	Reações de etanol	22
	2.4.5.	Mecanismo de reação	24
		2.4.5.1. Reações de desidrogenação	24
		2.4.5.2. Reações de desidratação	26
		2.4.5.3. Reações de condensação aldólica	26
	2.4.6.	Propriedades catalíticas: acidez e basicidade	28
CAP	ITULO	III MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1.	Ргера	ração dos catalisadores	31
	3.1.1.	Hidrotalcita Mg-Al	31
	3.1.2.	Hidrotalcitas Mg-Al-Cr	33
	3.1.3.	Hidrotalcita Mg-Cr	34
	3.1.4	Tratamento térmico dos materiais	34
3.2.	Carao	cterização dos materiais	35
	3.2.1	Difração de raios-X	36
	3.2.2	Fluorescência de raios-X	36
	3.2.3	Análise termogravimétrica	36
	3.2.4	Análise de adsorção de N ₂	37
3.3.	Teste	es catalíticos	37
	3.3.1	. Características do leito catalítico	38
	3.3.2	. Instalação experimental	38
	3,3.3	Metodologia de trabalho	40

			vii
	3.3.4.	Análise da reação de etanol	41
CAP	ÍTULO I	V RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1.	Sintes	e e calcinação dos materiais	44
4.2.	Caract	erização fisico-química	45
	4.2.1.	Difração de Raios-X	45
		4.2.1.1. Hidrotalcitas não calcinadas	45
		4.2.1.2. Hidrotalcitas Mg-Al-Cr Calcinadas	48
		4.2.1.3. Hidrotalcitas Mg-Cr Calcinadas	50
	4.2.2.	Fluorescência de raios X	52
	4.2.3.	Análise termogravimétrica	53
	4.2.4.	Adsorção de nitrogênio	58
4.3.	Testes	catalíticos	66
	4.3.1.	Conversões de etanol	68
	4.3.2.	Distribuição de produtos	71
CAP	ITULOV	CONCLUSÕES	78
CAP	PITULO	'I SUGESTÕES	80
BIB	LIOGRA	FIA	81
APÊ	NDICE	CALCULOS	86
APÊ	NDICE	I DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS -X	93
APÊ	NDICE I	II DADOS EXPERIMENTAIS	97

ÍNDICE DE TABELAS

2.1.	Características de fases espinélicas	16
2.2.	Resumo de dados termogravimétricos de hidrotalcita LDHs	18
2.3.	Resultados de medidas de fisissorção de N2 sobre Hidrotalcitas (HT)	20
2.4.	Propriedades de amostras de hidrotalcita calcinadas a 450°C	20
3.1.	Quantidades de reagentes utilizados na preparação de hidrotalcitas com 10, 20	
	e 50 % de cromo.	33
3.2.	Nomenclatura das amostras de hidrotalcitas	35
4.1.	Características observadas no processo de síntese	45
4.2.	Composição química das amostras sintetizadas	52
4.3.	Perda de massa obtida da análise termogravimétrica das hidrotalcitas sintetizadas	56
4.4.	Composição química das hidrotalcitas sintetizadas	58
I.1.	Áreas correspondentes aos componentes identificados na análise cromatogra	áfica
	referentes a amostra HT20Cr650	89
I.2.	Fatores resposta relativos e áreas corrigidas	90
I.3.	Áreas equivalentes de etanol e conversão	91
II .1.	Dados de difração de raios-X para hidrotalcita natural (JCPDS)	87
II.2.	Dados experimentais de difração de raios X de amostras com 0,10,20,50 e 1	00%
	de cromo.	88

II.3.	Dados de difração de raios X de cromato de magnésio e amostra com 100 % de	teor
	de cromo calcinada a 500°C.	89
П.4.	Dados de difração de raios X de cromita de magnésio e amostras com 100% de	teor
	de cromo calcinadas a 650 e 800 °C.	90
II.5.	Valores calculados do parâmetro $a e c$ das hidrotalcitas	90
1 111	Estarea da respecto tebaladas estilizadas pero a determinação das conversão	

III.1. Fatores de resposta tabelados utilizadas para a determinação das conversões de
 Etanol
 93

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Estrutura da Hidrotalcita	5
2.2.	Difratogramas de Mg-Cr LDHs com diferentes composições (a) X= 0,1; (b) X=0	D,15;
	(c) X=0,2; (d) X=0,25; (e) X=0,33; (f) X=0,5. (*) corresponde ao Mg(OH)	9
2.3.	Esquema representativo de uma cela unitária da hidrotalcita mostrando os parâm	ietros
	a, b e c	10
2.4.	Variações dos parâmetros de cela a (a) e c (b) com a fração de Cr na hidrot	alcita
	Mg-Cr	11
2.5.	Difratogramas de raios X da amostra MgCr-HT	12
2.6.	Difratogramas das amostras Mg-Cr-HT calcinadas em ar a diferentes temperatur	as de
	calcinação. O pico do alumínio (+) observado, corresponde ao porta-amostra	13
2.7.	Difratogramas de óxidos de Mg/Al com diferentes razões de Mg/Al e óxidos pur	os de
	MgO e Al ₂ O ₃	14
2.8.	Difratogramas de raios X de (a) HT sintetizadas (b) HT aquecida em atmosfera o	de N ₂
	a 450°C (c) HT rehidratada depois de 48 h a 30°C	15
2.9.	Perfis de TG e DTA de Mg-Cr HT em ar () e N2 ()	18
2.10	. Mudanças da área superficial específica de Mg-Cr HT e NiCr HT com a temper	ratura
	de calcinação	21
2.11	. Esquema da rota de reações de conversão de etanol.	22
2.12	. Reações de conversão de etanol	23

___X

3.1.	Representação esquemática de preparação de catalisadores	32
3.2.	Empacotamento do reator para realizar os testes catalíticos	38
3.3.	Fluxograma da instalação experimental	39
3.4.	Cromatograma ilustrativo dos compostos identificados na coluna PORAPAK Q	42
4.1.	Difratogramas das hidrotalcitas não calcinadas	46
4.2.	Variações dos parâmetros a e c em função do teor de cromo	47
4.3.	Variação do tamanho do cristalito das hidrotalcita não calcinadas em função do	teor
	de cromo	48
4.4.	Difratogramas de hidrotalcitas Mg-Al-Cr calcinadas na temperatura de 500 °C.	49
4.5.	Difratogramas de hidrotalcitas Mg-Al-Cr calcinadas na temperatura de 650°C	50
4.6.	Difratogramas de hidrotalcitas Mg-Cr calcinadas na temperatura de 500, 650 e	
	800°C	51
4.7.	Análise Termogravimétrica das hidrotalcitas HT0Cr, HT50Cr e HT100Cr	54
4.8.	Análise Termogravimétrica das hidratalcitas HT10Cr e HT20Cr	55
4.9.	Isotermas de adsorção das amostras com 0, 10 e 100% de cromo sem calcir	наге
	calcinadas a 650°C	59
4.10.	Isotermas de adsorção da hidrotalcita com 20 % de teor cromo e calcinada a 6	50°C
	(a). Hidrotalcita com 50 % de teor cromo e calcinada a 650°C (b).	60
4.11.	Comparação da Área BET dos materiais não calcinados e calcinados MgAlo	Cr às
	temperaturas de 500 e 650°C em função do teor de cromo	61
4.12.	Gráfico t de amostras HT100Cr, HT0Cr500 e HT100Cr500	62
4.13.	Distribuição Cumulativa de mesoporos	63

xi

 4.14. Distribuição do tamanho de poros calculado pelo método BJH de amostra HT100Cr (b) HT100Cr500 (c) HT0Cr500 	as (a) 65
4.15. Volume total de poros em função das percentagens de cromo.	65
4.16. Conversões totais e parciais em função de tempo de reação do reator para hidrota HT10Cr calcinada a 500°C	alcitas 67
4.17. Conversões totais e parciais em função de tempo de reação do reator para hidrota HT10Cr calcinadas a 650°C	alcitas 68
4.18. Conversões totais e de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas na temperatura d e 650 °C	ie 500 69
4.19. Taxa média global de reação em função do grau de substituição de alumíni cromo	o por 70
4.20. Rendimentos globais de n-butanol, éter etílico e acetaldeido para materiais calci a temperatura de 500°C	nados 72
4.21. Rendimentos globais de etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido	o para
materiais calcinados a temperatura de 500°C	73
4.22. Rendimentos globais de n-butanol, éter etílico e acetaldeido para materiais calci a temperatura de 650°C	nados 74
4.23. Rendimentos globais para etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido materiais calcinados a temperatura de 650°C	o para 75
4.24. Esquema da rota de reações de etanol sobre hidrotalcita calcinadas MgAl temperaturas de 500 e 650°C	Cras 76
III.1. Perda de massa de materiais do tipo hidrotalcita em função do teor de cromo	97
III.2. Distribuição cumulativa de poros para amostras HT10Cr e HT20Cr	97
III.3. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidro	talcita
HT0Cr calcinada a 500°C. "Outros" refere-se ao etileno e butiraldeido	98

_____xii

- III.4. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita
 HT0Cr calcinada a 650°C
 99
- III.5. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT20Cr calcinada a 500°C."Outros" refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido 99
- III.6 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT20Cr calcinada a 650°C. "Outros" refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido 100
- III.7. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT50Cr calcinada a 500°C. "Outros refere-se ao etileno acetato de etila butiraldeido e crotonaldeido 100
- III.8. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT50Cr calcinada a 650°C. "Outros refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido 101
- III.9. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT100Cr calcinada a 500°C. "Outros refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido 101
- III.10. Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT100Cr calcinada a 650°C. "Outros" refere-se ao acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

Estudos das reações de etanol sobre materiais catalíticos tem sido realizados por mais de três décadas. A continuidade destes estudos tem sido motivado por dois aspectos: a importância do etanol em vários processos industriais e a sua utilidade para estudos fundamentais de óxidos e superfície de metais. Sob esta perspectiva, aplica-se como aditivo combustível e como intermediário químico para produzir acetaldeido via desidrogenação e etileno via desidratação, utilizando diversos catalisadores.[IDRISS e SEEBAUER, 2000].

No Brasil, o álcool produzido destina-se principalmente ao uso como carburante além do consumo doméstico, nas industrias químicas e farmacêutica, cosméticos, tintas, vernizes, perfumaria e industrias de bebidas. Entre as vantagens do uso do etanol estão, a sua disponibilidade como um produto renovável, menor custo de subsídios em relação a seu uso como combustível motor, os benefícios de economia de divisas e as novas rotas alcoolquímicas otimizadas e competitivas com as de petróleo. Dentre os produtos químicos que podem ser obtidos do etanol destacam-se o etileno, dicloroetano, acetaldeido, éter etílico, acetato de etila, crotonaldeido, butanol, ácido acético. Estes derivados, de ampla aplicação, são utilizados como solventes, resinas, borracha sintética, plastificantes, herbicidas, anestésicos, intermediários químicos, ceras e produtos medicinais.

Entre os diferentes tipos de precursores de catalisadores utilizados na conversão de etanol, encontram-se os materiais tipo hidrotalcita, conhecidos também como argilas aniônicas ou hidroxicarbonatos lamelares, que resultam em catalisadores sólidos com boa atividade catalítica [KLOPROGGE et al 2001] para reações de interesse industrial como alquilação, isomerização, condensação aldólica, hidrogenação e desidratação. A condensação aldólica tem numerosas aplicações em sínteses na química fina, e conduz à formação de diferentes produtos químicos.[HATTORI, 2001].

CAVANI (1991) e RAO (1998) estimularam o uso destes materiais em reações de catálise básica produzindo menos poluentes no processo e. diminuindo o impacto ambiental. Na maioria das aplicações catalíticas as hidrotalcitas são utilizadas na forma calcinada, constituída de uma solução de óxido de metais.

FISCHEL e DAVIS (1994), descreve que as hidrotalcitas calcinadas são óxidos básicos cujas propriedades dependem do método de síntese; além disso, suas características podem estar associados à heterogeneidade da distribuição superficial do alumínio.

CORMA et al (1994) utilizou hidrotalcitas MgAl calcinadas em reações de desidrogenação de isopropanol, obtendo como produtos acetona e propileno, sendo que a acetona pode sofrer reações seqüenciais tal como a condensação aldólica. Segundo HATTORI (2001) a geração de sítios básicos e a atividade catalítica na maioria destes materiais, surge da remoção de água e dióxido de carbono durante a calcinação; a natureza destes sítios varia com as condições de pré-tratamento do sólido, modificando o arranjo de átomos.

VILLANUEVA (2000) sintetizou e utilizou hidrotalcitas MgAl calcinadas em reações de etanol, obtendo como produtos de reações unimoleculares de desidratação e desidrogenação, etileno e acetaldeido, e como produtos de condensação éter etílico e nbutanol, o primeiro proveniente de desidratação e o segundo de condensação aldólica.

CAVANI et al (1996) reportou que óxido de cromo suportado sobre alumina encontra diversas aplicações industriais em reações como a desidrogenação de parafinas, polimerização de etileno e oxidação de álcool. Catalisadores de cromo são ativos para a desidrogenação de etanol e o cromo é usualmente utilizado na forma de Cr_2O_3 ou MgCrO₄ no catalisador. Dentro deste contexto torna-se interessante modificar as características polifuncionais das hidrotalcitas MgAl através da introdução de cromo conhecido por suas características desidrogenantes. Na literatura não se encontram ainda trabalhos reportando a substituição parcial do alumínio pelo cromo na hidrotalcita MgAl. Neste sentido o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar compostos hidrotalcitas MgAlCr e verificar o efeito da substituição parcial e total do alumínio por cromo, sobre a atividade e seletividade da conversão catalítica de etanol em fase vapor.

No Capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre hidrotalcitas de interesse de estudo, Mg/Al e Mg/Cr, englobando os diferentes métodos de preparação e tratamentos térmicos assim como as reações catalisadas por este tipo de materiais.

No Capítulo 3 será apresentada a descrição das metodologias e condições experimentais utilizadas para a realização deste trabalho. No próximo capítulo, Capítulo 4 serão discutidos os resultados da síntese e ensaios catalíticos, apresentando-se as conversões de etanol e respectivos rendimentos dos produtos obtidos. Finalmente o Capítulo 5 resume os resultados deste trabalho e as recomendações para trabalhos futuros.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na Catálise heterogênea, sólidos catalisam reações de desidratação, hidrogenação, esterificação e oxidação, além de outras; temos interesse em hidrotalcitas, cujo tratamento térmico leva à formação de óxidos mistos que são utilizados na conversão de etanol

2.1.ASPECTOS ESTRUTURAIS

argilas aniônicas estrutura tipo hidrotalcitas (HT), As com são hidróxidocarbonatos lamelares, que representam uma família de compostos naturais assim como sintéticos. Elas consistem de lamelas de brucita, Mg(OH)2, nas quais os cátions M2+ encontram-se parcialmente ou totalmente substituídos por outros cátions divalentes (M^{2+}) e trivalentes (M³⁺) e as lamelas adquirem uma carga residual positiva; para compensar esta carga positiva resultante da presenca de M³⁺ necessita-se de ânions que residem na zona interlamelar geralmente com as moléculas de água.[LABAJOS e RIVES, 1996]. A grande variedade de materiais tipo hidrotalcita é representada pela forma geral:

$$M^{2+}_{1-X}M^{3+}_{X}(OH)_{2}(A^{n-})_{x/n} yH_{2}O$$

Onde: M^{2+} = Metal divalente (Mg, Zn, Co)

 M^{3+} = Metal trivalente (Al, Fe, Cr)

 $A^{n-} = \hat{A}nion de compensação$

y = Moléculas de água

x = Relação $M^{3+}/[M^{3+}+M^{2+}]$

Tem sido reportado que se obtém- compostos puros tipo hidrotalcita somente quando 0,2 < x < 0,33; já que para valores de x fora desta faixa formam-se também os

hidróxidos livres do cátion em excesso. Na Figura 2.1, se apresenta uma representação da estrutura lamelar da hidrotalcita.



Figura 2.1. Estrutura da Hidrotalcita. [TSUNASHIMA e HIBINO, 2002]

A carga residual positiva dos cátions trivalentes, origina a necessidade de ânions para compensar a carga proveniente dos cátions divalentes e trivalentes devido à repulsão electrostática entre eles, em conseqüência um material tipo hidrotalcita representa uma rota ou um bom precursor para formar óxidos mistos binários e provavelmente até terciarios.

Argilas aniônicas são utilizadas como catalisadores e precursores de catalisadores, trocadores iônicos e materiais adsorventes, e em aplicações nos campos medicinal e ambiental. De forma particular, os catalisadores baseados com espécies de cromo tem aplicações industrias para diferentes reações, tais como desidrogenação de etanol para acetaldeído, polimerização de etileno, desidrogenação de parafinas, e também pela atividade na oxidação e seletividade de álcoois.

2.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A síntese de materiais tipo hidrotalcita tem sido motivo de diversos estudos que são revistos e consultados para preparar estes materiais. A velocidade de agitação e o tempo de adição de sais metálicos a uma solução básica, são parâmetros muito importantes para a distribuição e formação de microporos, mesoporos e macroporos para fins propostos de aplicação de catalisador.

A hidrotalcita Mg-Cr preparada pelo método de co-precipitação (LABAJOS e RIVES, 1996), levou à formação de suspensões as quais foram agitadas a temperatura ambiente durante toda a noite e envelhecida a 127°C por 11 dias com a finalidade de obter uma melhor cristalização dos materiais. Durante a precipitação, os ânions carbonatos são incorporados dentro da estrutura. Os sólidos foram separados por centrifugação e lavados várias vezes com água deionizada até não haver nitratos, que foram acompanhados por espectroscopia FT-IR. Depois, foram filtrados e secados em ar à temperatura de 77°C durante toda a noite.

PRAKASH et al (2000), prepararam hidrotalcitas Mg-Cr onde a suspensão resultante foi tratada hidrotérmicamente à temperatura de 200 °C por 72 horas. O gel violeta obtido, devido à presença de cromo III foi filtrado e lavado com abundância de água até atingir o pH neutro e finalmente secado a 65°C até peso constante.

REICHLE (1985,1986), utilizou soluções relativamente concentradas de sais de magnésio e alumínio. A solução formada foi adicionada a misturas de soluções de hidróxido de sódio e carbonato de sódio a temperatura ambiente ao longo de 4 horas com vigorosa agitação mecânica a aproximadamente 35° C. A suspensão densa obtida, foi aquecido a $65 \pm 5 ^{\circ}$ C por 18 horas, resultando em um precipitado amorfo da hidrotalcita. Concluído o período de aquecimento, a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada e lavada. A presença de carbonato de sódio aumentou a velocidade de filtração, enquanto que a ausência de carbonatos dificulta a filtração devido as partículas pequenas

formadas no precipitado. O sólido obtido foi secado a 125°C a vácuo por 18 horas resultando em 100-120 g. de um pó branco.

Embora existam diversos métodos de preparação destes compostos com variações de valores de x, de cations, da secagem, do pH e da temperatura de envelhecimento, todos levam à formação de estrutura lamelar característica da hidrotalcita.

2.3. ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A calcinação de hidrotalcitas ocasiona mudanças em suas propriedades físicoquímicas, com a formação de óxidos simples ou óxidos mistos, além de fases espinélicas.

Com a finalidade de estudar mais detalhadamente a natureza dos compostos intermediários formados durante a calcinação, (LABAJOS e RIVES, 1996), aqueceram hidrotalcitas MgCr em ar por duas horas às temperaturas de 300, 500, 750 e 1000°C. A calcinação a altas temperaturas levou a formação do espinélio MgCr₂O₄ e a presença de óxidos simples do cátion divalente.

Todas as hidrotalcitas Mg-Cr encontradas sofrem duas etapas de perda de massa quando aquecidas (PRAKASH et al 2000). A primeira a temperaturas baixas (50-250°C), onde a perda de massa é devido à desidratação, e a segunda a temperaturas (250-450°C) devido a desidroxilação e descarboxilação na camada de hidróxidos .O esquema da decomposição de HT foi proposto de acordo com as seguintes etapas de reação:

O mecanismo de decomposição térmica de materiais tipo hidrotalcita tem sido pesquisado por varias técnicas experimentais. Segundo KANEZAKI (1998) e BELLOTTO, et al (1996), no sistema Mg-Al a reação de descomposição ocorre em duas etapas. Sob aquecimento na faixa de 150-200°C, as hidrotalcitas são desidratadas, retendo ainda a estrutura lamelar, não obstante com a redução do espaçamento basal. Na faixa de 300-400°C, colapsa a estrutura lamelar junto com a descomposição de ânions e da

desidroxilação que no caso de ânions carbonatos produz-se CO_2 e ânions hidroxilas interlamelares. Na hidrotalcita Mg/Al, o carbonato é térmicamente oxidado por uma molécula de água das vizinhanças pela seguinte equação:

 CO_3^{2-} interlamelar + H₂O $2 (\text{OH})^-$ interlamelar + CO₂

As etapas da decomposição térmica da hidrotalcita Mg-Al foram também estudadas por REY et al (1992). Na faixa de 27°C a 227°C há remoção de água interlamelar, porém dados de análise de IR (Infravermelho) e NMR (Ressonância magnética nuclear), evidenciaram que em adição à desidratação ocorre uma desidroxilação parcial do material que pode produzir mudanças na coordenação octaédrica dos cátions Al³⁺ e Mg²⁺. A desidroxilação de hidrotalcitas nestas temperaturas não destroi a estrutura lamelar.

Na faixa de 227 a 527°C, a perda de massa é designada à eliminação de íons carbonato na forma de CO₂ e de água decorrente do processo de desidroxilação. Distinguese que nesta faixa de temperatura são encontradas as variações de propriedades texturais mais significativas, assim como mesoporosidade e principalmente a microporosidade, que se formam a temperatura acima de 327°C. A perda de massa observada na faixa de 527-1000°C é devida a eliminação total de carbonatos da amostra; nestas temperaturas são observadas um aumento da área e volume de poros dados pelos óxidos duplos formados. Acima de 827°C, estes óxidos são decompostos em MgO e MgAl₂O₄.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Existem diversas técnicas que são utilizadas para conhecer ou determinar as características físicas e químicas dos catalisadores, dentre eles, as propriedades mecânicas como a resistência à ruptura, resistência ao atrito, distribuição de tamanho de partículas, propriedades físicas e texturais como dureza, área superficial e distribuição volume de poros; assim como a determinação das propriedades químicas através da análise química, análise estrutural e caracterização superficial. Dentre estas técnicas, a análise de Difração de Raios-X, análise termogravimétrica e adsorção de nitrogênio, corroboraram para definir algumas características do sólido.

2.4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

PRAKASH et al (2000) apresentam os difratogramas das hidrotalcitas Mg-Cr HT, com variações do valor de x na faixa de 0,1 a 0,5 observados na Figura 2.2. Fases separadas da hidrotalcita e Mg(OH)₂ foram observadas para x < 0,15 e as espécies foram indexadas a uma cela hexagonal de três camadas semelhante ao sistema bem conhecido de hidrotalcita Mg-Al.



Figura 2.2 Difratograma de Mg-Cr LDHs com diferentes composições (a) X= 0,1; (b) X=0,15 ; (c) X=0,2; (d) X=0,25; (e) X=0,33; (f) X=0,5.(*) corresponde ao Mg(OH)₂. [PRAKASH, et al 2000].

Segundo RAO et al (1998), assumiu uma simetria romboedrica, o parâmetro c da cela unitária corresponde a 3 camadas de brucita e pode ser calculada pela difração por planos (003); o valor do parâmetro a é calculado a partir das distâncias entre os planos (110).

OOKUBO et al (1993) mostra um esquema representativo da posição dos parâmetros a=b, c como apresentado na Figura 2.3. O tamanho do cristalito ao longo do eixo c, aumenta linearmente com o incremento do tempo de envelhecimento durante a síntese do material; o tamanho ao longo dos eixos a e b, incrementa ao longo de 5 horas de envelhecimento, e depois é constante; a relação de cátions $M^{3+}/M^{2+}+Al^{3+}$ também é constante, independentemente do tempo de envelhecimento.



Figura 2.3. Esquema representativo de uma cela unitária da hidrotalcita mostrando os parâmetros *a*, *b* e *c*. [OOKUBO et al 1993].

A presença de ânions interlamelares incrementa a distância interlamelar de 4,8 Å da brucita para valores mais altos com correspondentes variações no parâmetro c em função de x como mostrada na Figura 2.4. A mesma Figura mostra que o parâmetro a varia com a substituição do magnésio por cromo, devido a diferença de tamanho destes cátions.[PRAKASH et al 2000].



Figura 2.4. Variações dos parâmetros de cela *a*(a) e *c* (b) com a fração de Cr na hidrotalcita Mg-Cr. [PRAKASH et al 2000].

A boa concordância entre os valores correspondentes a difrações sucessivas dos planos basais de $d(003) \approx 2d(006) \approx 3d(009)$ mostrados na Figura 2.5, revelaram um empilhamento altamente ordenado das camadas da brucita ao longo do eixo c. [LABAJOS e RIVES, 1996]. As dimensões cristalográficas encontradas foram c=22,92Å=3d(003) e a=3,08Å, valores correspondentes à difração do plano (110). Os precipitados tem uma simetria romboedrica 3Rm, (CLAUSE et al 1991) onde a diferença dos volumes da cela unitária está de acordo com o raio do elemento trivalente. O tratamento hidrotérmico eleva

a cristalinidade dos compostos e a presença de alumínio e níveis de alta supersaturação favorecem a formação de fases cristalinas na hidrotalcita.



Figura 2.5. Difratograma de raios X da amostra MgCr-HT. [LABAJOS e RIVES, 1996].

Na Figura 2.6, são apresentados os difratogramas para as amostras calcinadas a 300, 500, 750 e 1000 °C, da hidrotalcita Mg-Cr, reportados por LABAJOS e RIVES (1996). As diversas características observadas são: na temperatura de 300°C a estrutura lamelar ainda está presente; acima desta temperatura (500°C) os picos correspondentes à difração de planos (003) e (110) estão ausentes, surgindo outros dois picos intensos registrados na faixa de 20-40°(2 θ) cujas posições coincidem com MgCrO₄ (JCPDS). Na calcinação a 750°C e 1000°C anulam-se estes picos e outros novos são desenvolvidos bem mais nítidos e finos correspondentes a MgCr₂O₄.(JCPDS).



Figura 2.6.Difratogramas das amostras Mg-Cr-HT calcinadas em ar a diferentes temperaturas de calcinação. O pico do alumínio (+) observado corresponde ao porta-amostra. [LABAJOS e RIVES, 1996].

Os difratogramas dos óxidos mistos obtidos da decomposição da hidrotalcita Mg-Al a 450°C (BOLOGNINI, et al 2002) mostrada na Figura 2.7, apresentam pouca cristalinidade de MgO; à medida que a quantidade de alumínio aumenta, as mesmas reflexões aparecem a valores de 20 mais elevado; implicando numa diminuição do volume da cela cristalográfica de MgO.





2.4.1.1. RECONSTRUÇÃO DE HIDROTALCITAS

Na literatura são encontradas diversas formas de reconstruir materiais tipo hidrotalcita calcinados. SYCHEV et al (2001), utilizaram 1 g de material calcinado a 500°C que foi suspenso com agitação em 100ml de água destilada a 100°C por 40 minutos, e secado a 110°C toda a noite; a rehidratação permitiu a regeneração da estrutura da hidrotalcita cuja reconstrução depende da temperatura de calcinação assim como da composição química. RAO et al (1998) ativaram catalisadores básicos de Mg-Al com razões molares de Mg/Al=2 e Mg/Al=3 calcinados em ar na temperatura de 450°C por 8 horas. Para o processo de reconstrução o sólido foi esfriado em fluxo de N₂ gasoso saturado com vapor de água; assim a amostra foi mantida em fluxo de 6 L/h de nitrogênio úmido durante 7 horas Seguindo a metodologia de RAO, ROELOFS et al (2000), rehidrataram as hidrotalcitas a 30°C com água decarbonatada saturada com fluxo de N₂ com uma vazão de 100 ml/min por 48 horas. A reconstrução é acompanhada através dos difratogramas de raios

X (Figura 2.8.). A posição do primeiro pico 003 no difratogramas (a) da figura mostra a distância de 7,8Å, correspondente à distância dos cátion de lamelas vizinhas; quando é aquecida a 450°C (b) a estrutura lamelar é destruída formando-se um óxido misto tipo Mg(Al)O; e finalmente é observada o difratograma de reconstrução (c) ou restauração da estrutura lamelar.



Figura 2.8.Difratogramas de raios X de (a) HT sintetizadas (b) HT aquecida em atmosfera de N₂ a 450°C (c) HT rehidratada depois de 48 h a 30°C. [ROELOFS et al 2000].

Segundo REY et al (1992), a desidratação, desidroxilação e decarbonatação são processos reversíveis a temperatura ambiente em contato com a atmosfera e a velocidade de reversibilidade diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Segundo RAJAMATHI et al (2000), o comportamento reversível ocorre com poucas hidrotalcitas e o mecanismo de reconstrução depende dos seguintes critérios: primeiro, que o óxido residual obtido depois da decomposição deve recuperar pelo menos 95% de massa original quando é rehidratado e segundo, que os difratogramas de raios X devem exibir o reaparecimento das linhas devido as reflexões 001, isto é reflexões de aproximadamente 7,6Å. Em hidrotalcitas Mg-Al-CO₃ de composições x = 0,15-0,35 o teor de alumínio não é um fator determinante para o comportamento térmico reversível; quando estes materiais são calcinados a

temperaturas mais elevadas (827°C) a formação da fase espinélica é observada. Todos os materiais tipo hidrotalcita perdem a reversibilidade depois da formação da fase espinélica.[PUTTASWAMY e KAMATH, 1997]

2.4.1.2. FORMAÇÃO DA FASE ESPINÉLICA

Segundo, BUSCA et al (1993) a estrutura tipo espinel, que carateriza muitos compostos, têm a fórmula AM₂O₄; onde A=cátion divalente e M= cátion trivalente, por exemplo MgAlO₄. De acordo com o seu comportamento químico estes materiais são de interesse industrial em muitos campos tecnológicos. Entre eles, os espinéis tipo aluminatos são muito utilizados como suporte de catalisadores, espinéis tipo ferrites têm propriedades magnéticas e também são ativos como catalisadores desidrogenantes e adsorventes; de outro lado espinéis tipo cromitas são ativos em hidrogenação, desidrogenação e catalisadores de combustão. Além disso todos eles servem de pigmentos inorgânicos industriais. A Tabela 2.1, apresenta as fórmulas químicas, as áreas superficiais, os métodos de preparação e as temperaturas de calcinação para a obtenção de diversas fases espinélicas.

Fórmula	Área Superficial (m²/g)	Método de Preparação	Temperatura de calcinação (°C)
MgAl ₂ O ₄	187	Comercial(DOW)	900
MgCr ₂ O ₄	75	Aerogel-calcinação	700
MgFe ₂ O ₄	180	Aerogel	400
ZnAl ₂ O ₄	120	Coprecipitação-calcinação	700
ZnFe ₂ O ₄	130	Coprecipitação-calcinação	400
ZnCr ₂ O ₄	100	Coprecipitação-calcinação	400
CoAl ₂ O ₄	70	Coprecipitação-calcinação	700
CoCr ₂ O ₄	59	Coprecipitação-calcinação	400
NiAl ₂ O ₄	125	Coprecipitação-calcinação	800

Tabela 2.1 Características de fases espinélicas. [BUSCA et al 1993].

SCHREYECK et al (2001), estudaram a formação da estrutura espinélica $MgAl_2O_4$ proveniente da mistura de óxido de Mg e Al tratados a temperaturas de 1000-1600°C. A estrutura espinélica consiste de um arranjo cúbico de íons de oxigênio na cela cristalográfica, onde a distribuição de cátions divalentes (Mg, Fe, Ca, Zn, etc.) e cátions trivalentes (A1, Fe, Cr, etc.) em sítios tetráedraicos e octáedricos, dependem do tipo de espinel formado. Quando os cátions divalentes são localizados em sítios tetráedricos e os cátions trivalentes ocupam metade dos interstícios octáedricos, o espinel formado é dado pela seguinte fórmula: $(M^{2+}) [M^{3+}]_2O_4$. De outro lado, quando a metade dos cátions trivalentes ocupam sítios tetráedricos e a outra metade ocupa sítios octáedricos junto com os cátions divalentes, a formula é dada por $(M^{3+}) [M^{2+}M^{3+}]_2 O_4$.

2.4.2. ESTABILIDADE TÉRMICA

PUTTASWAMY e VISHNU (1997), ao tratar 100 mg de amostra suspensa num cadinho de platina com uma taxa de aquecimento de 2,5°C min⁻¹ em ar na faixa de 25-800°C, reportaram duas etapas de perdas de massa para diversos sistemas conforme apresentado na Tabela 2.2. As curvas de análises termogravimétrica e termodiferencial REY et al (1992), mostram que a desidratação de hidrotalcitas acontece a baixas temperaturas (100°C) acompanhada de um rearranjo de grupos carbonatos. A desidroxilação começa a partir de 127°C até 227°C, e acima de 300°C os carbonatos são removidos da estrutura. A liberação de CO₃⁻⁻ e CO₂ favorece a formação de microporos no sólido. As variações significativas das propriedades texturais encontram-se entre 227 e 527°C. A desidratação, desidroxilação e decarbonatação são processos reversíveis que diminuem com a temperatura de calcinação.

Hidrotalcita	Estágios de perda	Perda de mass	a (%)	
		Desidratação	Total	
MgAl	2	13,7	43,1	reversivel
MgFe	2	16,6	39,5	reversível
MgCr	2	15,0	38,7	reversível
NiAl	2	11,7	32,1	reversível
NiFe	2	9,5	29,8	reversível
NiCr	1		30,9	irreversível
ZnAl	2		36,0	irreversível
ZnCr	The second s	-	32,2	irreversivel
CoAl		-	40,4	irreversível

Tabela 2.2.Resumo de dados termogravimétricos de hidrotalcitas LDHs.[PUTTASWAMY e VISHNU, 1997]

Para compostos que possuem cátions capazes de oxidar durante a calcinação (LABAJOS e RIVES, 1996) as análises TG e TD foram feitas em ar e em nitrogênio para distinguir o processo de oxidação, como pode-se observar nos termogramas apresentado na Figura 2.9.



Figura 2.9. Perfis de ATG e DTA de Mg-Cr HT em ar (-) e N2 (--). [LABAJOS e RIVES, 1996].

Na Figura anterior, observa-se que as amostras de MgCr-HT registraram uma primeira perda de massa de 16 e 14 % e uma segunda perda de 19 e 23% em ar e nitrogênio, respectivamente. Como é observado no gráfico o pico endotérmico a 561°C é registrado somente quando o analise é feito em ar; este efeito está relacionado ao calor de reação durante a transformação química que envolve o processo de redução de cromo. Em hidrotalcitas que contém Cr(III), a oxidação de cromo (III) para cromo (VI) ocorre entre 377 e 427°C formando o cromato de magnésio (MgCrO₄). A temperaturas mais elevadas, ocorre a redução de cromo (VI), que leva à formação do espinel cromita (MgCr₂O₄). A entalpía de oxidação da espécie que contem Cr (III) e a de redução da espécie que contem Cr(VI) são de -1783Kjmol⁻¹ e -1343 Kjmol⁻¹, respectivamente; assim, os óxidos mistos de Mg(II)-Cr(III) são mais estáveis.

2.4.3. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Medidas da área superficial de materiais porosos podem ser obtidos através de isotermas de adsorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção permitem determinar a área superficial pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH. [WEBB et al 1997].

Resultados obtidos por ROELOFS et al (2000), a partir de medidas de adsorção de nitrogênio para hidrotalcitas Mg-Al sintetizadas na temperatura de120°C, calcinada a 450°C e rehidratadas a 30°C são reportadas na Tabela 2.3. Observa-se que o volume total de poros no material calcinado aumenta, havendo formação de microporos; a rehidratação resulta no desaparecimento destes microporos.
Tabela2.3 Resultados de medidas de fisissorção de N2 sobre Hidrotalcitas.[ROELOFS et al 2000]

Amostra	Área BET (m²/g)	Volume Microporo (cm ³ /g)	Volume total Poro (cm^{3}/g)
			<u>x 0x0 (0xx1 / 8)</u>
HT Mg-Al	88		0,77
HT calcinada	253	0,06	1,10
HT rehidratada	57	_	0,66

A Tabela 2.4, mostra uma série de hidrotalcitas sintetizadas por KAGUNYA e JONES, (1995), pelo método de co-precipitação, com uma razão molar de $M^{2+}/M^{3+} = 2$, e ativadas a 450°C por 6 horas em ar. Observa-se que a maior área superficial corresponde a MgAl-CO₃; hidrotalcitas com outros cátions e ânions apresentam áreas superficiais menores, as áreas superficiais observadas seguem a seguinte ordem:

MgAl-carbonato > NiAl-nitrato > MgCr-nitrato >

MgAl-vanadate > MgFe-carbonato > MgAl-silicatungstato

Tabela 2.4. Propriedades de amostras de hidrotalcita calcinadas a 450°C. [KAGUNYA e JONES, 1995]

Amostra	Área Superficial	Diâmetro de poro	Porosidade (%)		(%)
	(m²/g)	(Å)	micro	meso	тасто
NiAl-NO3	145	134	0	96	4
MgAl-CO ₃	232	124	4	94	2
MgCr-NO ₃	139	101	1	73	26
MgFe-CO ₃	127	212	9	91	0
MgAl-(VO ₄) _n	134	86	3	≈52	≈45
MgAl-SiW ₁₂ O ₄₀	37	154	- Parameter	≈58	≈41

A Figura 2.10, apresenta a evolução da área específica superficial com a temperatura para amostras de Mg-Cr e Ni-Cr HT [LABAJOS e RIVES, 1996] determinada pelo método BET. As áreas específicas, aumentam na medida em que os sólidos são calcinados, atingindo um máximo de 124 para NiCr-HT e 173 m²g⁻¹ para MgCr-HT quando a calcinação é feita a 350 e 450°C respectivamente, e depois diminuem quando a calcinação é feita a temperaturas mais elevadas.



Figura 2.10. Mudanças da área superficial específica de Mg-Cr HT e NiCr HT com a temperatura de calcinação. [LABAJOS e RIVES, 1996]

REY et al (1992), reportaram que o aumento da temperatura de calcinação de 250°C até 700°C resulta em um incremento no volume de poros de 1,75 a 30 nm. e na área superficial, bem como na formação de poros menores que 1,75 nm. Para amostras com espécies de cromo (KOOLI et al 1995), ocorre um aumento do diâmetro de poro a medida que a área superficial diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

2.4.4. REAÇÕES DE ETANOL

Precursores tipo hidrotalcitas calcinados, com propriedades ácidas e básicas são muito usados em reações de álcoois. A formação de produtos, utilizando estes materiais, envolve reações de desidratação, desidrogenação e condensação aldólica que podem ser explicados através do seguinte esquema proposto por DI COSIMO et al 2000:





VILLANUEVA (2000), estudou a reação de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas Mg-Al a temperatura de 350°C e identificou éter etílico, n-butanol, acetaldeido e etileno como produtos de reação sobre amostras calcinadas a 500,650 e 800°C. O rendimento de etileno e éter, produtos de desidratação foi semelhante ao de acetaldeido e n-butanol.

Precursores tipo Hidrotalcitas Mg-Al, foram ativados à temperatura de 300°C e testados em reações de etanol em um reator de leito fixo com alimentação da mistura etanol/N₂ na proporção de 1:10. Dentre os produtos de reação foram observados, acetaldeido, *n*-butanol, éter dietílico, etileno, *n*-butiraldeido e traços de acetato de etila, 2-propanol, 2-pentanona e acetona. Na figura 2.11, são apresentadas os principais grupos de reações envolvidas na conversão de etanol. [DI COSIMO et al 1998].



Figura 2.12. Reações de conversão de etanol. [DI COSIMO et al 1998].

Catalisadores de Cr/SiO₂ preparados por troca iônica (PARENTIS et al 1998), tratados térmicamente a 110°C e a 450°C, foram testados em reações de etanol a 320°C; as espécies de cromo foram detectadas na forma de óxidos. As medições da atividade catalítica foram efetuadas num reator Pyrex de fluxo contínuo a pressão atmosférica ,utilizando 20-50 mg de catalisador; nestas condições observou-se uma grande seletividade para a formação de acetaldeido, com a presença de quantidades pequenas de etileno. A baixas concentrações de cromo, a atividade catalítica é elevada e diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico; no entanto, a seletividade foi semelhante para os materiais tratados a 110 e 450°C.

2.4.5. MECANISMO DE REAÇÃO

2.4.5.1.Reações de desidrogenação

IDRISS e SEEBAUER, (2000), estudaram os mecanismos de reação de formação de acetaldeido, acetona e acetato de etila. A formação de acetaldeido por desidrogenação de etanol, depende de como estão distribuídos os cátions na superfície de óxidos do metal formados. O mecanismo é descrito em 3 etapas:

1° Formação da superfície de etóxidos.

2° Reversibilidade do processo de formação de etanol.

3° Formação de acetaldeido.

A dissociação do grupo hidroxila (O-H) do álcool, produz um etoxi e um próton, como observado no seguinte esquema:



M = Metal

A reversibilidade do processo de formação de etanol é apresentado no seguinte esquema:



A etapa 3, de formação de acetaldeido, dá-se via desidrogenação dos etóxidos, capazes de doar o íon hidreto ao cátion; este mecanismo pode ser esquematizado da seguinte forma:



Nesta reação, o hidrogênio residual do etanol geralmente dessorve como H₂O ou como H₂. A água origina-se da combinação de um grupo OH com o hidrogênio da ligação metal- hidrogênio (M-H); que ao dessorver reduz parcialmente o cátion metálico. Hidrogênio forma-se da combinação do próton do grupo OH com o íon hidreto adsorvido no cátion metálico.

2.4.5.2. Reações de desidratação

As reações de etanol através da desidratação, produzem etileno e éter etílico, dependendo da temperatura e do tipo de desidratação, intramolecular ou intermolecular; as reações podem ser feitas por meio de catalisadores ácidos, entre estes encontra-se Al₂O₃. A temperaturas elevadas geralmente acontece a desidratação intramolecular, produzindo etileno. [AICHINGER 1978]

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{H^+} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Etileno

Em temperaturas mais baixas, ocorre a formação de éter etílico através da desidratação intermolecular; a reação química é como segue:

$$2CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{H^{\intercal}} CH_3 - CH_2O - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

Eter etilico

2.4.5.3. Reações de condensação aldólica e de Tishchenko

As reações de condensação aldólica foram estudadas nas superficies de vários óxidos mistos. Segundo IDRISS e SEEBAUER (2000), dentre os produtos secundários da reação de acetaldeido, que mostra esta rota de reação, está a produção de acetato de etila via reação de Tishchenko. A formação deste éster requer que duas moléculas de acetaldeido adsorvido, a primeira para a transferência de H que começa a oxidar-se e a outra molécula adsorvida que reduz para um alkoxido.

Este processo forma um complexo de transição que requer a participação de oxigênio na superfície, onde uma molécula de acetaldeido adsorvida com a participação de um ânion de oxigênio na superfície, transfere o hidreto a outra molécula de acetaldeido. Assim são formadas espécies de acetato e espécies de etóxido, ambas espécies reagem juntas produzindo uma molécula de acetato de etila como observado no seguinte esquema:



Segundo YEE et al (2000) a formação de crotonaldeido requer de sítios básicos para remover ou abstrair um átomo de hidrogênio e sítios ácidos de Lewis para unir duas moléculas de acetaldeido. IDRISS (1993) também estudou reações de condensação aldólica de acetaldeido (CH₃CHO) sobre óxidos de titânio para formar crotonaldeido (CH₃CH = CHCHO) e álcool crotílico (CH₃ CH= CHCH₂OH). A formação de álcool crotílico acontece via redução do crotonaldeido e o mecanismo é similar à redução de acetaldeido para etanol, no qual o hidrogênio adsorvido reduz parte de acetaldeido que não participa da reação de aldolização, formando espécies etóxidos que logo serão protonados pelas hidroxilas da superfície para produzir etanol. A reação do aldol com as hidroxilas da superfície produz desidratação e forma crotonaldeido e água [IDRISS e SEEBAUER 2000].

2.4.6. PROPRIEDADES CATALITICAS: ACIDEZ E BASIDADE

Dentre os principais fatores que governam a atividade e seletividade dos catalisadores estão as propriedades ácido-básica do sólido. No estudo da condensação aldólica de acetaldeido em diversos materiais tipo hidrotalcitas, KAGUNYA e JONES (1995), definem dois tipos de centros ativos: sítios básicos de Bronsted proveniente dos

grupos hidroxilas e sítios básicos de Lewis devido aos átomos de oxigênio localizados sobre os ápices do átomo do metal poliedro. Em geral a decomposição destes materiais determina a natureza dos sítios ativos e a atividade catalítica, dependendo do tipo de ânion interlamelar; o caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions M(II)/(MIII). Consequentemente, catalisadores derivados de hidrotalcitas mostram uma faixa ampla de sítios básicos fortes, os quais promovem efetivamente a reação de condensação aldólica de acetaldeido.

DI COSIMO et al (1998), determinaram a densidade de sítios básicos de hidrotalcitas Mg/Al mediante a adsorção-desorção de CO₂ na temperatura de 100 a 300 °C utilizando a técnica de desorção a temperatura programada (TPD) e espectroscopia de infravermelho(IR). Consequentemente, relacionaram as propriedades ácido-básicas destes materiais com as reações de conversão de etanol, definindo três tipos de sítios básicos: íons de O_2 isolados, pares de Mg²⁺-O²⁻ e grupos OH, onde a natureza, densidade e força de sítios básicos na superficie vai depender do teor de alumínio. A reação de desidrogenação de etanol para acetaldeido envolve inicialmente a adsorção de etanol sobre sítios ácido-básico fortes com ruptura de ligações O-H formando etóxidos na superficie. Consequentemente a condensação aldólica para n-butanol requer uma alta densidade de sítios básicos; a incorporação de pequenas quantidades de Al³⁺ sobre MgO, também favorece esta reação. Em óxidos mistos provenientes de hidrotalcita Mg-Al, a densidade de sítios básicos aumenta com o aumento do teor de alumínio na amostra. A desidratação de etanol para etileno e éter etílico está relacionada com a alta densidade de sítios de pares Al³⁺ O²⁻ atribuídas a hidrotalcitas com alto teor de alumínio, assim, Al₂O₃ pura mostra uma atividade alta em reações de desidratação.

A geração de sítios básicos sobre a superficie de materiais básicos heterogêneos, entre eles a hidrotalcita, depende do pre-tratamento do sólido a alta temperatura. As superficies destes materiais estão cobertas com dióxido de carbono, água e em alguns casos, oxigênio quando manipulados em ar. A natureza de sítios básicos gerados por remoção destas moléculas depende do pré-tratamento assim como, suas mudanças são refletidas nas variações da atividade catalítica como uma função da temperatura. Em algumas reações, incrementando a temperatura de pré-tratamento, as moléculas começam a dessorver da superficie de acordo com a força de interação com os sítios da superficie; as moléculas fracamente adsorvidas dessorvem a baixas temperaturas de pré-tratamento, enquanto que as moléculas fortemente adsorvidas dessorvem a altas temperaturas. A remoção de CO₂, H₂O e em alguns casos oxigênio é essencial para a geração de sítios básicos. Não obstante, o próprio pré-tratamento varia com o tipo de catalisador e reação.[HATTORI, 2001]

PARENTIS et al 2000, determinaram os sítios ácidos através de adsorção de piridina em catalisadores de Cr/SiO₂ e verificaram a atividade em reações de oxidesidrogenação de alcanos e álcoois primários. Os catalisadores foram preparados por troca iônica, utilizando como precursores óxido de cromo(III) e SiO₂ como suporte. A grande diversidade de reações é atribuída aos distintos estados de oxidação do cátion. Foi observado que antes da calcinação somente tem-se centros de Lewis decorrentes de íons de Cr(III) ligados ao suporte de SiO₂ durante o processo de troca iônica. Após a calcinação a 450°C, permanece uma fração de cromo Cr(III), o restante oxida-se formando espécies de cromato, dicromato e CrO₃ polimerizadas, as quais foram observadas por espectroscopia IR e Raman. As espécies oxidadas de Cr(VI) estão ligadas ao suporte através de grupos SiOH e suas formas hidratadas contém grupos hidroxilas fracamente ácidas capazes de protonar moléculas de piridina, levando à formação de centros de Brönsted.

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo a pressão atmosférica em temperaturas que variaram de 225 até 540°C, e mostraram um processo de desativação com o tempo de reação. Assim, na reação de hidrocarbonetos (propano) observou-se que para baixos teores de metal, a atividade catalítica por mol de cromo é alta. Depois a atividade diminui ao incrementar o conteúdo de cromo porém a proporção entre a velocidade de reação e a quantidade de piridina tipo Lewis é aproximadamente constante tanto para 0,43 e 2,38% de cromo, o que indicaria que a dependência da velocidade está relacionada com este tipo de centros ativos. Em reações de etanol, tanto com materiais secados como calcinados a 450°C, a atividade catalítica estudada em função de mol de cromo (mol aldeído/mol de cromo) mostra semelhança com a reação de propano, observando-se também que para baixos teores de cromo a atividade é superior. Neste caso, embora os materiais calcinados apresentem menor proporção de centros de quimisorção de Lewis, ambos os tipos de sólidos (110 e 450°C) guardam uma relação linear dos centros com a velocidade de reação. De outro lado, a maior velocidade por sítio ativo é dada para baixos teores de cromo, que pode ser atribuída à presença de centros ativos relacionados a espécies de cromo isoladas. Finalmente estes catalisadores apresentam boa atividade catalítica em reações de oxidesidrogenação de álcoois primários (etanol, 1-propanol, 1-butanol), obtendo-se os respectivos aldeídos com elevada seletividade que dependerá do mecanismo de reação e a sua preponderância em função da temperatura.

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo apresentam-se descrições das técnicas experimentais usadas para preparar materiais do tipo Hidrotalcita Mg/Al/Cr, das técnicas de caracterização físicoquímica e dos testes de reação dos catalisadores na conversão de etanol em fase vapor.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação de sais baseado na sistemática descrita por REICHLE (1986) com substituição de alumínio por cromo na hidrotalcita Mg-Al, nas proporções de 0, 10, 20, 50 e 100 % com uma razão molar (Al +Cr)/(Mg+Al+ Cr) de 0,334, que representa a fração de cátions trivalentes utilizada na solução de síntese. A sistemática geral de preparação dos catalisadores está ilustrada na Figura 3.1.

3.1.1. Hidrotalcita Mg-Al

De acordo com a sistemática da Figura 3.1, foram preparadas duas soluções: uma solução A contendo 102,2 g de nitrato de magnésio hexahidratado, 75,2 g de nitrato de alumínio nonahidratado diluídos em 280 ml de água deionizada, e uma solução B, contendo 40,0 g de hidróxido de sódio e 56,2 g carbonato de sódio anidro diluídos em 455ml de água deionizada. A solução A de sais dissolvidos foi adicionada à solução B com uma vazão de 5ml/min, sob contínua agitação a uma velocidade de 510 r.p.m. utilizando um agitador mecânico marca FISATOM, modelo 713 D, potência 70-130 w, série 978052, ao longo de



Figura 3.1. Representação esquemática de preparação de catalisadores

duas horas e meia à temperatura de 29°C. Ao término da adição, a mistura foi agitada por 20 minutos. O gel assim obtido foi envelhecido a 69°C por 24 horas nas mesmas condições de agitação.

Ao final do envelhecimento, mediu-se o pH do gel, deixou-se esfriar no ambiente por uma hora e filtrou-se sob vácuo utilizando papel de filtro quantitativo Whatman N.º 41. A torta úmida foi seca em uma estufa a 107°C por 18 horas.

O material sólido obtido foi pré -moido e lavado com três alíquotas de 500 ml de água deionizada e duas de 250 ml até atingir o pH de 7 na água de lavagem. Foi então secado em estufa por 6 horas. Finalmente o sólido seco foi moído e classificado utilizando peneiras PRODUTEST da Artlab; nos testes catalíticos serão utilizadas partículas com granulometria entre 0,149 e 0,297 mm.

3.1.2 Hidrotalcitas Mg-Al-Cr

Nestas sínteses fez-se a substituição parcial do alumínio pelo cromo na solução de síntese A nas proporções de 10, 20 e 50%. As quantidades de reagentes utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1 abaixo; as quantidades de água foram as mesmas do item anterior.

Tabela 3.1. Quantidades de reagentes utilizados na preparação de hidrotalcitas com10, 20 e 50 % de cromo.

	Materiais Sintetizados			
Reagentes (g)	10%	20%	50%	
Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O [Merck]	204,3	204,3	204,3	
Al(NO3)39H2O[Merck]	135,3	120,2	75,2	
Cr(NO ₃) ₃ 9H ₂ O [Vetec]	16,0	32,0	80,0	
Na ₂ CO ₃ [Merck]	112,4	112,4	112,5	
NaOH [Merck]	80,0	80,0	80,0	

A sistemática de preparação é a mesma, com exceção do processo de lavagem onde o tempo de contato da água deionizada quente com o sólido foi de 20 minutos em cada lavagem até atingir o pH final de 7.

3.1.3. Hidrotalcita Mg-Cr

Na preparação deste material realizou-se a substituição total de alumínio por cromo e o procedimento da síntese também foi baseado na sistemática de REICHLE (1986). Utilizou-se uma solução A com 204,3 g de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ e 160,0 g de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ diluídos em 560 ml de água deionizada, e uma solução B com 80,1 g de NaOH e 112,5 g de Na₂CO₃ dissolvidos em 455 ml de água deionizada. As outras condições de processo como envelhecimento, filtragem e secagem foram as mesmas utilizadas para os materiais sintetizados anteriormente.

3.1.4. TRATAMENTO TÉRMICO DOS MATERIAIS

As calcinações das amostras foram executadas antes de sua utilização em uma mufla com temperatura programável a temperaturas de 500°C e 650°C. Também foi feita uma calcinação a 800°C da hidrotalcita Mg-Cr. O procedimento experimental foi o seguinte:

- Um cadinho com até 1,5 gramas de sólido foi levado à mufla e aquecido até 150°C com uma taxa de aquecimento de 5°/min; esta temperatura foi mantida por uma hora.
- O aquecimento foi continuado até 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a temperatura mantida por uma hora para facilitar a remoção de voláteis formada no processo de calcinação.
- O tratamento foi então finalizado com aquecimento até a temperatura de calcinação desejada com uma taxa de 10°/min e esta temperatura mantida por duas horas.

Após a calcinação as amostras foram transferidas a um dessecador, resfriadas, pesadas e utilizadas. O material não utilizado foi armazenado em frascos de vidro. A nomenclatura utilizada na identificação das amostras é apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela	3.2.	Nomenclatura	das	amostras	de	hidrotalcitas

Porcentagem de	Amostras não	Amostras Calcinadas			
CI (70)	Calcinadas	500°C	650°C	800°C	
100	HTCr100Cr	HT100Cr500	HT100Cr650	HT100Cr800	
50	HT50Cr	HT50Cr500	HT50Cr650	-	
20	HT20Cr	HT20Cr500	НТ20Ст650	-	
10	HT10Cr	HT10Cr500	HT10Cr650	•	
0	HT0Cr	HT0Cr500	HT0Cr650	-	

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A introdução de cromo nas hidrotalcitas Mg/Al pode alterar a estrutura do sólido e a atividade e seletividade em reações químicas; daí, a necessidade de caracterizar as propriedades do sólido. Neste trabalho as técnicas de análise utilizadas na caracterização dos materiais sintetizados e calcinados foram:

- Difração de Raios -X
- Fluorescência de Raios -X
- Análise Termogravimétrica
- Adsorção de Nitrogênio

3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os compostos foram analisados por Difratometria de pó pelo método do Debye-Schrrer, em um Difratômetro Analítico marca Philips, modelo X'Pert PW3050 que utiliza um filtro de Níquel e radiação de cobre CuK α . A varredura das amostras foi feita numa taxa de 0,020°/s, o comprimento de onda de radiação de cobre é λ =1,54056 Å. Os dados obtidos foram analisados e tratados através de um software PC-APD, que auxilia na identificação das formas cristalinas do composto. Estas análises foram feitas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.2.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise química das amostras sem calcinar foram realizadas em um espectrômetro analítico de fluorescência de raios X seqüencial marca Philips, PW2404, equipado com tubo de raios X com ânodo de ródio e potência máxima de 4 KW. As amostras foram preparadas como pastilhas prensadas, utilizando 9 gramas da hidrotalcita pulverizada de granulometria menor que 200 mesh, misturada com 1,5 gramas de cera aglutinante (Wax powder: Hoechst, Alemanha), utilizando um misturador mecânico Mixer/Mill 8000 por 3 minutos. Após a homogeneização da amostra num frasco de poliestireno, esta é colocada em uma prensa hidráulica automática de 119 Mpa por 1 minuto. As pastilhas prensadas, sem rachaduras nas faces e nas laterais, são levadas e colocadas no equipamento para a determinação dos elementos presentes na amostra através de medidas de fluorêscencia de raios X.. Estas análises foram realizadas pelo laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP.

3.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Esta análise, baseada na variação de massa da amostra em função da temperatura de tratamento foi realizada utilizando o equipamento Perkin-Elmer, modelo ATG, localizado no laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia química da UNICAMP. A faixa de temperatura registrada para este análise foi de 30°C a 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera de ar

MATERIAIS E MÉTODOS

sintético com grau de pureza de 99,997%. Uma vez feita a calibração do aparelho com oxalato de cálcio os compostos são colocados e pesados no prato termogravimétrico para dar inicio à operação e registrar os respectivos termogramas. Além do termograma da análise termogravimétrica (ATG), foi também reportada a derivada desta análise (DTG).

3.2.4. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE N₂

Com a finalidade de determinar a área superficial, volume e distribuição de mesoporos, e presença de microporos dos compostos preparados utilizou-se a técnica de Adsorção de nitrogênio em um equipamento marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

As amostras não calcinadas foram pré-tratadas em uma estufa à temperatura de 65°C por 24 horase imediatamente foram submetidas à temperatura de 90°C sob vácuo por duas horas no equipamento. Os materiais calcinados foram apenas tratados a temperaturas de 150°C sob vácuo por duas horas no equipamento, antes de executar a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3K. A massa usada para as diversas amostras encontra-se na faixa de 0,203±0,003 mg.

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas foram utilizadas para a determinação da área superficial pelo método BET, da área superficial isenta de microporos e do volume de microporos utilizando o gráfico t e da distribuição cumulativa de poros pelo método BJH.

3.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados no microreator tubular contendo um leito fixo da amostra calcinada, mantido a temperatura de 350°C e operado a pressão atmosférica. Etanol (Merck, pureza de 99,8%) foi alimentado continuamente ao reator a taxa de 2,27 g/h, juntamente com uma corrente de nitrogênio (white Martins, pureza de 99,996%), mantendo a relação molar N₂/Etanol em 2

3.3.1. CARACTERÍSTICAS DO LEITO CATALÍTICO

O leito catalítico ilustrado na Figura 3.2, consiste de uma base de lã de quartzo, seguida de 0,5 gramas de catalisador. Com a finalidade de separar o catalisador do inerte usado no empacotamento do volume restante do reator, foi colocado novamente acima do catalisador uma quantidade pequena de lã de quartzo. Carbeto de silício é utilizado como material inerte para o preenchimento do reator, cerca de 8 a 9 gramas, deixando livre 3 cm na parte superior do reator.



Figura 3.2. Empacotamento do reator para realizar os testes catalíticos

3.3.2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

O fluxograma da instalação experimental de testes catalíticos é apresentado na Figura 3.3. Nitrogênio foi alimentado ao sistema diretamente do cilindro através de válvulas reguladoras de pressão. A vazão de nitrogênio foi controlada através da queda de pressão em um tubo capilar e da regulagem de uma válvula agulha. A pressão na entrada do reator foi acompanhada pelo manômetro M.



VA= Válvula Agulha

VP= Válvula Reguladora de Pressão

TC= Tubo Capilar com Medida de Queda de Pressão

M = Manômetro

T = Termopares

Figura 3.3. Fluxograma da instalação experimental

Etanol é alimentado separadamente através de uma bomba de deslocamento positivo, tipo infusão, controlada por uma fonte de alimentação de corrente continua com voltagem variável.

O reator, constituído de um tubo de aço inox com diâmetro interno de 4 mm, foi aquecido em um forno elétrico marca TERMOQUIP, formado por um bloco de alumínio e seis resistências elétricas. A linha de saída do reator, que conduz a massa reagente ao cromatógrafo, é aquecida com resistências elétricas comerciais de níquel-cromo para evitar a condensação dos produtos

As tubulações do equipamento e as conexões com as válvulas são de aço inoxidável AISI 304. Na saída do reator as tubulações aquecidas são revistadas por fibra de amianto e cobertas com papel de alumínio com a finalidade de evitar perdas de calor.

A identificação de produtos de reação, é realizada num cromatógrafo a gás acoplado ao sistema, utilizando H_2 como fonte de gás de arraste, por apresentar alta sensibilidade, a condutividade térmica. O sistema cromatográfico é constituído basicamente de um detetor de condutividade térmica universal, válvulas de amostragens para realizar injeções de amostras líquidas e gasosas e coluna cromatográfica empacotada de aço inoxidável. O sinal do detector é processado num computador aclopado ao sistema.

3.3.3. METODOLOGIA DE TRABALHO

Uma vez feito o empacotamento do reator, realiza-se o teste catalítico através do seguinte procedimento:

- Aquecimento do sistema em corrente de nitrogênio até a temperatura de 150°C, mantendo-a por uma hora, e depois até 400 °C, mantendo-a por mais uma hora.
- Aquecimento paralelo do cromatógrafo, coluna, vaporizador e medições das vazões de hidrogênio na saída do cromatógrafo.

- Redução da temperatura do reator para 350°C. Nestas condições mede-se a vazão de nitrogênio na saída do sistema utilizando um bolhômetro.
- Efetuada a estabilização a 350°C, é iniciada a alimentação de 2,27 g/h de etanol. Após a 25 minutos, foram realizadas analises cromatográficas da massa reagente pelo período de três horas de operação do reator.

Foi realizado um teste em branco com o mesmo procedimento experimental e parâmetros anteriormente definidos.

3.3.4. ANÁLISE DA REAÇÃO DE ETANOL

Os produtos de reação foram analisados por Cromatografia gasosa por um período de 3 horas, utilizando um cromatógrafo de gás modelo C.G.35. Este cromatógrafo foi operado com uma coluna analítica C.G.6095 PORAPAK Q de aço inoxidável com as seguintes características: comprimento de 2m, diâmetro externo 1/8", diâmetro interno 2mm. e granulometria de empacotamento de 80/100 mesh. Foi utilizada uma coluna vazia como referência. As variáveis de operação para a separação e identificação dos compostos foram:

Gás de Arraste	H2
Vazão de H ₂	30ml/min
Temperatura da Coluna	170°C
Temperatura do Vaporizador	178°C
Temperatura do Detetor	224°C
Corrente do Detetor	172mA
Temperatura do Looping	184°C

Nestas condições operacionais é possível separar o reagente e todos os produtos da reação do etanol na saída do reator, tais como nitrogênio, etanol, água, etileno, éter etílico,

acetaldeído, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido e butanol. O cromatograma ilustrativo é apresentado na Figura 3.4, abaixo.



Figura 3.4. Cromatograma ilustrativo dos compostos identificados na coluna PORAPAK Q

O maior tempo de retenção para a identificação destas substâncias foi de 10 minutos. A partir dos cromatogramas foi possível a determinação quantitativa de área dos picos utilizando um software fornecido pela BORWIN; uma vez feita a normalização destas áreas com fatores respostas tabelados para cada substância, procede-se ao cálculo da percentagem da conversão e rendimento global para cada substâncias. As equações de cálculo se dão a continuação:

Conversão total:

$$X_{\text{total}} = \left(\begin{array}{c} \text{moles de etanol consumidos} \\ \hline \text{moles de etanol alimentados} \end{array} \right) \times 100$$

Rendimento global do componente i:

$$\eta_{i} = \left(\begin{array}{c} \underline{\text{moles de etanol consumidos para formar o produto }} \\ \underline{\text{total de moles de etanol consumidos}} \end{array} \right) \times 100$$

Os respectivos cálculos de conversões totais, conversões para cada produto e rendimento globais são apresentadas no Apêndice III.

Efetua-se o condicionamento da coluna cromatográfica pelo menos uma vez por semana para manter a vida útil e/ou eliminar alguns materiais indesejáveis que podem ficar retidos na coluna, melhorando o controle de todo o sistema para uma boa coleta de dados experimentais.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentadas inicialmente algumas características diferenciais dos sólidos observadas durante a síntese. A seguir, serão discutidos os resultados das caracterizações físico-químicas destes materiais através de difração de raios-X, análise termogravimétrica e adsorção de nitrogênio. Finalmente serão apresentados os resultados dos testes catalíticos.

4.1. SÍNTESE E CALCINAÇÃO DOS MATERIAIS

Na síntese de materiais tipo hidrotalcita Mg-Al-Cr, com a substituição de 100, 50, 20 e 10 % de alumínio na hidrotalcita Mg-Al por cromo, observou-se que à medida que foi se adicionando a solução de cor azul de sais de nitrato de cromo, alumínio e magnésio. à solução básica de NaOH e Na₂CO₃, houve a formação imediata de precipitado. Ao término do processo, a mistura permaneceu com uma coloração azul que diminuiu de acordo com a redução da quantidade de cromo usado para a preparação destes materiais. O pH durante o processo de envelhecimento das suspensões manteve um valor aproximado de 11.

Algumas das características observadas durante a preparação das hidrotalcitas são apresentadas na Tabela 4.1, de acordo com a nomenclatura apresentada no capítulo anterior. A viscosidade do gel formado na síntese decresceu quando incrementou-se o teor de cromo. A quantidade de água utilizada na lavagem para atingir o pH final de 7 sofreu pequenas variações de síntese para síntese, variando entre 2 e 3 litros. E o sólido obtido após a secagem apresentou coloração violeta para as amostras contendo cromo, e coloração branca para a amostra sem cromo.

	Características			
AMOSTRAS	Viscosidade do gel	Quantidade de H ₂ O de lavagem até pH=7 (litros)	Cor do sólido	
HT0Cr	+++++	2,00	branco	
HT10Cr	++++	2,75	violeta	
HT20Cr	- to the second se	3,00	violeta +	
HT50Cr		2,25	Violeta ++	
HT100Cr	+	3,00	Violeta +++	

Tabela 4.1 Características observadas no processo de síntese

Foram observadas nas amostras calcinadas em temperaturas de 500 e 650° C, alterações de cor que variam de diversos tons de verde (cor característica de Cr³⁺) até verde amarelo com exceção da cor branca da hidrotalcita Mg-Al. O sólido com substituição do 100% de cromo apresentou uma cor cinza ao ser submetido a tratamento térmico. Além disso, são observadas que as perdas de massa totais para as amostras calcinadas em ar, a 500 e 650° C, encontram-se na faixa de 40,1 a 46,7%, sendo que as perdas de massa maiores se dão à medida que se incrementa a temperatura.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUIMICA

4.2.1. Difração de Raios-X

4.2.1.1. Hidrotalcitas não calcinadas

Todos os compostos sintetizados levaram a formação de materiais tipo hidrotalcita que são confirmados pelos difratogramas de raios-X, cujos dados estão conformes com as fichas de banco de dados de difração de pó do Joint Committe of Powder Diffraction Standard (JCPDS) e os valores são apresentados no Apêndice II Na Figura 4.1, são apresentados os difratogramas das hidrotaleitas preparadas no laboratório. Na hidrotaleita HT0Cr observa-se que o espaçamento interplanar d(003) comparado com a hidrotaleita HT100Cr é relativamente menor, o mesmo comportamento é observado em amostras sintetizadas com 0, 10, e 20% de cromo em relação ao 50 e 100% de cromo. O deslocamento provocado é atribuído à incorporação de cromo; quanto maior o teor de cromo, maior distorção do ângulo 20 nas reflexões do plano (110).

As pequenas variações dos valores obtidos experimentalmente, comparadas aos valores tabelados nas fichas JCPDS podem ser atribuídas ao diferente valor da razão molar X=0,334 utilizada na síntese destes materiais. As distâncias interplanares e reflexões dos ângulos são comparados com a hidrotalcita natural com x=0,25, confirmando assim que o sólido obtido em laboratório corresponde a estas estruturas lamelares características de materiais tipo hidrotalcita.

Como pode-se observar nos difratogramas, devido à diminuição da percentagem de cromo, as estruturas dos materiais tornam-se mais cristalinas ao fato da presença de alumínio. Picos muito finos e estreitos são formados nas reflexões para o ângulo 2θ entre 11,57 e 11,72°.



Figura 4.1. Difratogramas de raios X das hidrotalcitas sintetizadas não calcinadas

Na Figura 4.2 são apresentadas as variações dos parâmetros a e c em função do teor de cromo. Como resultado da substituição é observado um deslocamento notável nas reflexões do plano (110) entre os valores de 20 de 59,87 a 60,77°, com o qual é possível calcular a variação do valor do parâmetro a da cela unitária do cristal. O valor do parâmetro c é calculado utilizando difrações do plano (003).



Figura 4.2. Variações dos parâmetros *a* e *c* em função do teor de cromo

A Figura 4.2, mostra que o parâmetro a aumenta com o aumento do teor de cromo. O valor de a (LABAJOS e RIVES, 1966) depende do raio iônico dos cátions existentes na camada da brucita e do grau de substituição de cromo; daí o menor valor de a para as amostras que contém menos cromo, porque o raio iônico do alumínio, 0,51Å, é menor que o raio iônico do cromo (III), 0,63Å.

As variações do parâmetro c são devido a diferenças nas forças de atração entre as cargas positivas das lamelas de hidrotalcita e as cargas negativas dos ânions interlamelares, a diferentes graus de formação de pontes de hidrogênio e devido à presença de quantidades diferentes de água na região interlamelar. A Figura 4.2, mostra que a variação de c não esta diretamente relacionada ao teor de cromo da hidrotalcita.

A Figura 4.3, apresenta a variação do tamanho do cristalito dos materiais não calcinados em função do teor de cromo, determinado a partir da reflexão do plano (006). O tamanho calculado mede a dimensão da partícula na direção perpendicular ao plano (006). Como é observado na Figura, aumentando a substituição de alumínio por cromo, o tamanho do cristalito diminui de 192Å para 111Å.



Figura 4.3. Variação do tamanho do cristalito das hidrotalcitas não calcinadas em função do teor de cromo.

4.2.1.2. Hidrotalcitas Mg-Al-Cr Calcinadas

Na Figura 4.4, são apresentadas as amostras com substituição de 0,10,20 e 50 % de cromo, calcinadas a temperaturas de 500°C. Observa-se que os difratogramas apresentam semelhança em todos os materiais. Nota-se também a formação de um óxido misto formado

numa única fase, os dois primeiros picos aparecem em ângulos na faixa de $2\theta = 42^{\circ}-63^{\circ}$.O material gerado (BOLOGNINI et al 2002) corresponde ao óxido misto com a estrutura similar ao óxido de magnésio.



Figura 4.4. Difratogramas de hidrotalcitas Mg-Al-Cr calcinadas na temperatura de 500 °C.

Na figura 4.5, nota-se que as intensidades das reflexões dos ângulos 20, aumenta relativamente em amostras com maior teor de alumínio, tanto quando em materiais calcinados a 500°C como naqueles calcinados a 650°C. Outra característica observada através da análise de difração de raios X, em relação à temperatura de calcinação, foi que os precursores calcinados a 500°C apresentam largura de picos relativamente maior, devido ao aumento da cristalinidade quando a temperatura é aumentada. Em forma geral à medida que

o cromo é incorporado na hidrotalcita Mg-Al, observa-se uma diminuição da cristalinidade destes materiais.



Figura 4.5. Difratogramas de hidrotalcitas Mg-Al-Cr calcinadas na temperatura de 650°C

4.2.1.3. Hidrotalcitas Mg-Cr Calcinadas

A Figura 4.6, apresenta os difratogramas das amostras HT100Cr calcinadas a 500, 650 e 800°C. As reflexões dos materiais calcinados a temperatura de 500°C correspondem a formação de uma fase de cromato de magnésio (MgCrO₄) e outra de óxido de magnésio (MgO). Quando a temperatura de calcinação foi aumentada para 650°C, verificou-se o desaparecimento da fase cromato de magnésio e o aparecimento da fase de cromita de magnésio. O aumento da temperatura de calcinação de 650°C para 800°C não resulta em novas mudanças de fase, mas aumenta a cristalinidade das fases de cromita e óxido de magnésio. Observa-se também que estes materiais com substituição total de alumínio não apresentam a mesma fase de estrutura de um óxido misto como observado em materiais com substituição de até 50 % de alumínio por cromo, detectado pelos difratogramas correspondentes na análise de raios-X.





UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAI SEÇÃO CIRCULANTE

4.2.2. Fluorescência de raios X

As hidrotalcitas sintetizadas foram quantificadas através da análise de fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 4.2, apresenta os resultados desta análise para as 5 amostras de hidrotalcitas sintetizadas com fração de cátions trivalentes x = [Al+Cr]/[Mg+Al+Cr] = 0,334 na solução.

AMOSTRA	Mg (%)	Al (%)	Cr (%)	Al+Cr/Mg+Al+Cr	Cr/Al+Cr
HT0Cr	23,7	10,4	**************************************	0,283	0,000
HT10Cr	23,3	9,1	2,5	0,288	0,124
HT20Cr	23,2	8,1	5,0	0,293	0,242
HT50Cr	20,9	4,6	12,3	0,321	0,581
HT100Cr	20,5		25,4	0,366	1,000

Tabela 4.2. Composição química das amostras sintetizada

Os resultados mostram que amostras com 0 a 50% de alumínio substituído por cromo, tem frações de cátions trivalentes menores do que o presente na solução de síntese, e que a amostra com 100% de substituição de alumínio por cromo tem frações de cátions trivalentes maior do que aquele da solução de síntese. Neste último caso, parte dos cátions de magnésio da solução de síntese não foram incorporados ao sólido. No caso da amostra com zero % de cromo, parte dos cátions de alumínio não foram incorporados ao sólido.

Para os materiais com 10 a 50% de alumínio substituído por cromo, a razão Cr/(Al+Cr) apresentada na Tabela é maior do que a razão de cromo presente na solução de síntese. Isto revela que parte do alumínio não foi incorporado ao sólido, o que em parte explica também os baixos valores da fração de cátions trivalentes.

4.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as análises termogravimétricas dos materiais sintetizados não calcinados. Todos os materiais sofrem duas perdas de massa quando são aquecidos, observando-se uma semelhança com a análise reportada na bibliografia.

Para a amostra HT0Cr, a Figura 4.7, a primeira perda de massa de 14,7% foi observada até cerca de 210°C, atribuída a perda de água adsorvida fisicamente, e uma segunda perda de 32,4 % acima de 210°C, relacionada à desidroxilação das lamelas tipo brucita e a decomposição de ânions carbonato com formação de dióxido de carbono. Grande parte desta segunda perda da massa ocorre até a temperatura de cerca de 425°C, resultando na formação do óxido misto com estrutura de óxido de magnésio detectado pelo difratograma de raios X.

Para amostras HT100Cr, a primeira perda de 15,7% correspondente a água fisicamente adsorvida é completa a temperatura menor que no caso anterior, cerca de 200°C. A segunda perda de massa devida a eliminação de íons carbonato e grupos hidroxila é de cerca de 24,7% e dá-se acima de 200°C. Esta perda mascara a incorporação de oxigênio necessária para a oxidação de cromo(III) para cromo(VI), com a formação de cromato de magnésio detectada pela análise de raios X do composto calcinado a 500°C, e da perda de oxigênio para a redução de cromo (VI) com formação da cromita de magnésio, identificada nos compostos calcinados a 650 e 800°C.

Na amostra HT50Cr a temperatura que indica o término da primeira perda de massa e o início da segunda perda situa-se num valor intermediário ao dos casos anteriores, entre 200 e 210°C. Neste caso difratogramas de raios X não revelaram a presença de cromatos, mas apenas de um óxido misto nos compostos calcinados até 650°C.



Figura 4.7. Análise Termogravimétrica das hidrotalcitas HT0Cr, HT50Cr e HT100Cr

As análises termogravimétricas das amostras HT10Cr e HT20Cr, mostradas na Figura 4.8, tem comportamento intermediário ao das amostras HT0Cr e HT50Cr.



Figura 4.8. Análise termogravimétrica das hidrotalcitas HT10Cr e HT20Cr

A Tabela 4.3. apresentada o resumo das perdas de massa de todas as amostras sintetizadas. Observa-se que os valores relacionados à primeira perda atribuída a água fisicamente adsorvida, não mostra uma relação direta com o aumento do teor de cromo na
hidrotalcita Mg-Al, no entanto as perdas de massa total diminuem ao aumentar a substituição de alumínio por cromo.

Faixa de Temperatura	HT0Cr	HT10Cr	HT20Cr	HT50Cr	HT100Cr
Até 210°C	14,74	15,79	15,66	15,26	15,66
>210°C	32,40	26,99	27,00	23,31	24,67
Total	47,10	42,78	42,66	41,57	40,33

 Tabela 4.3. Perda de massa obtida da analise termogravimétrica das hidrotalcitas sintetizadas

As perdas de massa das hidrotalcitas Mg/Al/Cr, e os resultados das análises de raios x, permitem propor a seguinte decomposição dos materiais contendo até 50% de substituição de alumínio por cromo, os valores das frações dos cátions variam de um material para o outro como observado na Tabela 4.4. Este esquema è consistente com observações anteriores descritas na literatura.



Da mesma maneira, pode-se propor o seguinte esquema de decomposição do material tipo hidrotalcita com 100% de alumínio substituído por cromo.



Observa-se que durante o tratamento térmico com ar a 500°C, as espécies de cromo (III) são oxidadas, levando à formação de espécies de cromato. Na temperatura de 650° C, inicia-se a perda de O₂ por efeito da redução de cromo (VI) responsável pelo pico endotérmico como observado na Figura 4.7, Finalmente à temperatura de 800°C o óxido misto formado é mais estável com a perda total de O₂ que eleva a perda de massa observando-se a fase espinélica de MgCr₂O₄ bem definida.

Com as perdas de massa reportada na Tabela 4.3, foi possível determinar o conteúdo de água das hidrotalcitas, assumindo que a perda de massa até cerca de 210°C corresponde somente as moléculas de água adsorvida fisicamente nas hidrotalcitas. Estes valores são apresentados na Tabela 4.4, abaixo juntamente com a fórmula química do composto, obtida a partir de análise de fluorescência de raios X. Os cálculos e estequiometria são apresentados no Apêndice I.

Amostra	Fórmula Química		
HT0Cr	$Mg_{0,717}Al_{0,283}(OH)_2(CO_3)_{0,145}0,649H_2O$		
HT10Cr	$Mg_{0,712}Al_{0,259}Cr_{0,029}(OH)_2(CO_3)_{0,144}0,713H_2O$		
HT20Cr	$Mg_{0,707}Al_{0,234}Cr_{0,059}(OH)_2(CO_3)_{0,167}0,716H_2O$		
HT50Cr	$Mg_{0,679}Al_{0,1605}Cr_{0,1605}(OH)_2(CO_3)_{0,1605}0,729H_2O$		
HT100Cr	Mg _{0,634} Cr _{0,366} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,183} 0,819H ₂ O		

Tabela 4.4. Composição química das hidrotalcitas sintetizadas

4.2.4. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As propriedades texturais dos materiais sintetizados e calcinados foram caracterizadas através da técnica de adsorção física de N₂ gasoso, com a finalidade de identificar o tipo de isoterma, determinar a área superficial total, assim como, a distribuição e avaliação do tamanho de poros para a classificação do material.

A Figura 4.9 apresenta as isotermas de adsorção dos materiais HT0Cr, HT10Cr e HT100Cr; antes e após da calcinação a 650°C. Observa-se que todas as isotermas são do Tipo IV, indicando a presença de mesoporos. A calcinação dos materiais HT0Cr e HT10Cr a 650°C aumenta o volume adsorvido em toda a faixa de valores de P/Po. Para a amostra HT100Cr a calcinação a 650°C diminui o volume de nitrogênio adsorvido até valores de P/Po de 0,9, acima do qual a quantidade adsorvida aumenta em conseqüência de condensação capilar em mesoporos não existentes no material não calcinado.



Figura 4.9 Isotermas de adsorção das amostras com 0,10 e 100% de cromo sem calcinar e calcinadas a 650°C

As características dos ciclos de histerese estão relacionadas ao tamanho de poros do material, e assim as amostras com 0 e 10 % de cromo não calcinados, possuem poros maiores do que a amostra com substituição total de cromo porque a histerese ocorre a valores mais elevados de P/Po. Os produtos calcinados tem o ciclo de histerese em faixas de P/Po aproximadamente iguais.

Na Figura 4.10, são apresentadas as isotermas de adsorção de N_2 , para amostras com 20 e 50% de cromo. Observa-se que o comportamento é intermediário ao dos HT10Cr e HT100Cr. Os ciclos de histerese indicam que o diâmetro dos mesoporos diminuem com o aumento do teor de cromo.



Figura 4.10. Isotermas de adsorção da hidrotalcita com 20 % de teor cromo e calcinada a 650 °C (a). Hidrotalcita com 50 % de teor cromo e calcinada a 650 °C (b).

A Figura 4.11, apresenta as áreas superficiais BET dos compostos calcinados e não calcinados. Observa-se que a substituição de alumínio por cromo provoca um aumento continuo da área BET com o aumento do teor de cromo nos materiais não calcinados. A área varia de cerca de 80 m²/g para o material com 0% de cromo, HT0Cr, até 250 m²/g para o material com 100% de cromo, HT100Cr.

A calcinação dos materiais resulta em aumentos das suas áreas superficiais, com exceção da área do composto HT100Cr. A área de 250m²/g deste material não calcinado

reduz-se para 210m²/g através da calcinação a 500°C e para 90m²/g através da calcinação a 650°C. Para os demais materiais o aumento da área com a calcinação aumenta com a diminuição do teor de cromo. A área 80 m²/g do material HT0Cr aumenta para cerca de 300m²/g com a calcinação a 500 e 650°C. As áreas superficiais dos materiais calcinados a 500°C são maiores que as áreas dos materiais calcinados a 650°C; a diferença entre as áreas dos materiais calcinados a 500 e 650°C aumenta com o aumento do teor de cromo. Existe uma redução significativa das áreas dos materiais calcinados quando o teor de cromo é maior do que 50%.



Figura 4.11.Comparação da Área BET dos materiais não calcinados e calcinados MgAlCr às temperaturas de 500 e 650°C em função do teor de cromo.

A Figura 4.12, apresenta Gráficos t de três compostos: HT0Cr500, HT100Cr e HT100Cr 500. A interseção da reta com o eixo vertical está relacionada ao volume de

microporos, bastando transformar o volume de gás CNTP em volume de líquido. As curvas apresentadas são características de todos os compostos sintetizados e mostram que a interseção é nula.

Para ilustrar o efeito de erros de determinação desta interseção, suponhamos um volume adsorvido de 5 cm³ que seria facilmente identificável. Este valor corresponde a um volume de microporos de 0,008 cm³/g, um valor extremamente baixo. Por tanto, concluiu-se que o volume de microporos é desprezível.



Figura 4.12. Gráfico t de amostras HT100Cr, HT0Cr500 e HT100Cr500

Os Gráficos t da Figura 4.12 mostram ainda que a condensação capilar, detectada pelo desvio dos pontos experimentais para o lado superior da reta, inicia-se a valores

crescentes de t na seqüência HT0Cr, HT100Cr e HT100Cr500. Conforme mostrado na Figura 4.14 o diâmetro de mesoporos aumenta na mesma seqüência, justificando a variação no início da condensação capilar. Convém ressaltar que a diminuição da inclinação das curvas dos materiais HT0Cr500 e HT100Cr é conseqüência do enchimento dos mesoporos menores, que assim não contribuem mais para a adsorção de nitrogênio.

As distribuições cumulativas de mesoporos para as séries HT100Cr, HT50Cr e HT0Cr, são apresentadas na Figura 4.13, Observa-se que à medida que incrementa-se a temperatura de calcinação, o tamanho de poros aumenta consideravelmente para as amostras com substituição total de alumínio por cromo, HT100Cr. O material não calcinado possui poros com diâmetro inferior a 100 Å, enquanto que o material calcinado a 650°C tem poros na faixa de 200 a 400 Å.



Figura 4.13. Distribuição Cumulativa de mesoporos

Para as amostras sem cromo, HT0Cr, novos poros na faixa de 20-30Å são criados com a calcinação do material. Isto contribui para o aumento significativo da área BET discutido anteriormente. No caso do material com 50% de substituição de alumínio, HT50Cr, a calcinação não cria poros na faixa de 20-30Å, mas claramente aumenta o diâmetro de poros existentes no material não calcinado. Em geral a calcinação resulta em aumento do volume de poros para todas as amostras.

Na Figura 4.14, são apresentadas as distribuições de tamanho de poros das amostras HT0Cr500, HT100Cr e HT100Cr500. Observa-se no gráfico que a amostra HT0Cr 500 exibe poros na faixa de 20-30Å e poros maiores de 100Å. A amostra HT100Cr tem grande fração de mesoporos na faixa de 30-40Å e proporções menores de poros na faixa de 40-100Å. Quando calcinado a 500°C, amostra HT100Cr500 o diâmetro de poros aumenta sensivelmente para um valor médio de cerca de 90Å.

A Figura 4.15, reporta o volume total de poros para todos os materiais calcinados e não calcinados em função das percentagens de alumínio substituído por cromo na hidrotalcita MgAl. O volume de mesoporos diminui diretamente quando é feita a substituição com percentagens crescentes de cromo; no entanto, o volume de mesoporos praticamente duplica com a calcinação dos materiais e diminui de cerca de 0,943 cm³/g do material HT0Cr calcinado a 650°C para 0,55 cm³/g do material HT0Cr500. A calcinação tem efeito semelhante em amostras com 10, 20 e 50% de cromo, onde o volume total de poros criados na temperatura de 500°C é semelhante ao do material calcinado a 650°C.



Figura 4.14. Distribuição do tamanho de poros calculado pelo método BJH de amostras: (a) HT100Cr (b) HT100Cr500 (c) HT0Cr500



Figura 4.15. Volume total de poros em função das percentagens de cromo.

4.3.TESTES CATALÍTICOS

Independente da temperatura de calcinação utilizada para testar estes materiais, observam-se variações na altura do empacotamento do leito. Materiais que têm elevado teor de cromo, apresentam alturas de leito cerca de 30 % menores do que ao dos catalisadores sem cromo. Foi observado que amostras com 50% de cromo mantém a altura de leito semelhante da amostra HTCr100, e que amostras com 10 e 20 % de cromo mantém a altura de leito comparável com a amostra sem cromo, HT0Cr. Essas constatações indicam que catalisadores com maior teor de cromo possuem maior massa específica, o que esta consistente com os resultados apresentados na Figura 4.15 para o volume de poros; o volume de poros dos materiais com alto teor de cromo é menor do que o daqueles com baixo teor.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam as conversões totais e as parciais de etanol nos diferentes produtos ao longo do tempo de operação do reator para o material com 10% de cromo calcinado a 500°C e 650°C respectivamente. Foram identificados os seguintes produtos: n-butanol, éter etílico, acetaldeido, etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido, produtos provenientes da desidratação, desidrogenação e condensação aldólica como descrita na revisão bibliográfica. A palavra "Outros" das Figuras engloba etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido. A duração dos testes catalíticos foi de 210 minutos.

Observa-se na Figura 4.16, que a conversão total de etanol sobre a amostra calcinada à temperatura de 500°C sofre uma redução continua ao longo do tempo de operação do reator. A conversão em acetaldeido, derivado da desidrogenação de etanol, assim como a conversão em éter etílico, produto resultante da desidratação do etanol, mantém seus valores praticamente constantes ao longo do tempo. As conversões parciais em n-butanol e em "Outros" produtos sofrem redução desde o inicio da operação do reator.





No caso da amostra HT10Cr650, na Figura 4.17, observa-se que a conversão total diminui rapidamente no inicio da operação de reator e então, mantém-se aproximadamente constante durante o resto da operação. O mesmo comportamento foi observado para a conversão em n-butanol e em "Outros" produtos. Observou-se ainda que as conversões parciais de etanol em acetaldeido e éter etílico, pouco variam ao longo do tempo de operação do reator.

Resultados semelhantes foram observados para as conversões totais e parciais de etanol sobre os demais materiais, cujos gráficos são apresentados no Apêndice III. Resumindo, materiais calcinados a 500°C perdem atividade catalítica continuamente ao longo do tempo de operação do reator, enquanto a atividade dos materiais calcinados a 650°C tende a estabilizar-se após cerca de 30 minutos de reação. A redução da conversão total é basicamente resultante da redução da conversão de etanol em n-butanol e, embora não mostrado nas Figuras, em butiraldeido e crotonaldeido.





A estrutura dos catalisadores antes e depois dos testes catalíticos permaneceu inalterada, à exceção do catalisador HT100Cr500, onde a espécie intermediária cromo(VI) do cromato foi reduzida para cromo(III), possivelmente pelo hidrogênio formado no sistema. Estas verificações foram efetuadas através de análise de difração de raios X para todos os catalisadores antes e após os testes catalíticos.

4.3.1.Conversões de etanol

Na Figura 4.18, são apresentadas as conversões totais de etanol, após três horas de operação do reator utilizando hidrotalcitas calcinadas a 500 e 650°C com 0, 10, 20, 50 e 100% de cromo. Observa-se que as conversões totais aumentam com o aumento da temperatura de calcinação do material, com exceção da amostra com 100% de cromo,

HT100Cr. O aumento da conversão foi de cerca de 12 a 24% quando a temperatura de calcinação foi aumentada de 500°C para 650°C em amostras com 0 a 50% de teor de cromo. A substituição de 10% de cromo na hidrotalcita MgAl resultou nas maiores conversões totais de etanol, 12,7 e 15,7 % para amostras calcinadas a temperaturas de 500 para 650°C, respectivamente. A menor conversão total, 3,9% de etanol foi observada para a amostra com 100% de cromo calcinada a 650°C, seguida da amostra calcinada a 500°C, com conversão de 6,6%. Logo, a substituição de alumínio por cromo até percentagens de 50% resulta em aumentos da conversão total para os materiais calcinados a 650°C; para materiais calcinados a 500°C, a substituição é favorável apenas até percentagens de 20%.





Para comparar o desempenho dos catalisadores por unidade de área superficial disponível para as reações, foram calculadas taxas globais por unidade de área do sólido utilizando as áreas BET determinadas anteriormente. Na Figura 4.19. são apresentadas as taxas médias globais por unidade de área dos sólidos em função do teor de cromo a temperaturas de calcinação de 500 e 650°C. Observa-se que materiais sem cromo

apresentam taxas médias quase semelhantes nas temperaturas de calcinação de 500 e 650° C, 3,38 x10⁻⁵ mol/m².h e 3,83 x10⁻⁵ mol/m².h, respectivamente.

No entanto, o comportamento é distinto quando a substituição de alumínio por cromo é efetuada. Para os materiais calcinados a 500°C a taxa média pouco se altera com a introdução de cromo, indicando atividades catalíticas semelhantes para as diversas superficies dos materiais. A calcinação a 650°C, entretanto, resulta em aumento significativo da taxa média por unidade de área da superficie do catalisador quando é feita a substituição do alumínio por cromo, parcialmente ou totalmente. A taxa aumenta de 3,83 x10⁻⁵ mol/m².h para 5,47 x10⁻⁵mol/m².h com a substituição de 10% de alumínio por cromo; para teores mais elevados de cromo, a taxa média diminui continuamente com o aumento do teor de cromo até o valor final de 4,28 x10⁻⁵ mol/m².h para o material com 100% do alumínio substituído por cromo. Para os materiais que contem cromo, as taxas globais dos sólidos calcinados a 650°C são de 50 a 100% superiores às dos sólidos calcinados a 500°C.



Figura 4.19. Taxa média global de reação em função do grau de substituição de alumínio por cromo.

As analises de raios X não permitiram obter indicações para as diferenças nos comportamentos catalíticos dos materiais calcinados a 500 e 650°C. Com a exceção dos sólidos com substituição completa do alumínio por cromo, os difratogramas de raios X mostraram a presença de uma única fase com estrutura de óxido de magnésio, antes e após os testes catalíticos. Apenas o material com substituição de 100% de alumínio por cromo tem estruturas diferentes quando calcinado a 500 e 650°C, óxido misto com estrutura de óxido de magnésio e fase espinélica de cromita de magnésio, respectivamente.

4.3.2. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS

A Figura 4.20 apresenta os rendimentos globais de n-butanol, éter etílico e acetaldeido para amostras calcinadas na temperatura de 500°C. Os rendimentos globais representam a razão entre os moles de etanol convertidos no produto desejado e os moles totais de etanol convertido. Observa-se que, quando aumenta-se o teor de cromo, o rendimento global de éter etílico produzido a partir da desidratação de etanol se reduz continuamente ao incrementar o teor de cromo de 52,8% até 0%, ao contrario do rendimento de acetaldeido, resultante da desidrogenação, que aumenta continuamente de 8,3% até 61,8%.

O rendimento de n-butanol, outro produto da reação de condensação de etanol, aumenta de 28,7% a 48,4% ao- se substituir 10% de alumínio por cromo, e após reduz-se continuamente até 26,1% com o aumento da substituição até 100%. Nota-se que os rendimentos de butanol são maiores do que os rendimentos de acetaldeido nas amostras com 0, 10 e 20 % de cromo. Aumentando a substituição de alumínio por cromo, os rendimentos de butanol ficam menores que os rendimentos de acetaldeido. Os rendimentos de éter etílico são menores que os de butanol e acetaldeido quando introduz-se cromo no sólido. Ao contrario da atividade a distribuição de produtos para os sólidos calcinados a 500°C é muito dependente do teor de cromo.



Figura 4.20.Rendimentos globais de n-butanol, éter etílico e acetaldeido para materiais calcinados a temperatura de 500°C.

A Figura 4.21. apresenta os rendimentos globais de etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido para amostras calcinadas a 500°C. Nota-se que os rendimentos dos produtos da reação de condensação, butiraldeido e crotonaldeido, aumentam com a introdução de cromo, assim como o rendimento de acetato de etila; estes rendimentos, individualmente, mantém-se abaixo de 4%. Rendimentos de acetato de etila crotonaldeido e butiraldeido são praticamente iguais em amostras com cromo, independente de teor. O rendimento do produto de desidratação de etanol, etileno, diminuiu de 9,7% até cerca de 5% ao se introduzir cromo nas amostras.



Figura 4.21. Rendimentos globais de etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido para materiais calcinados a temperatura de 500°C.

Na Figura 4.22, são apresentados os rendimentos globais de n-butanol, éter etílico e acetaldeido em função do teor de cromo para amostras calcinadas à temperatura de 650°C. Comparados aos catalisadores calcinados a temperaturas de 500°C, notam-se as mesmas tendências para o comportamento da distribuição de produtos. O rendimento global do produto resultante da desidrogenação, acetaldeido, atingiu o rendimento máximo de 75,5% ao substituir completamente o alumínio por cromo, valor cerca de 13% maior do que aquele da amostra calcinada a 500°C. Reações de desidratação de etanol não são favorecidas ao incrementar o teor de cromo, como pode ser observado pelo rendimento global de éter etílico, que reduz-se constantemente com o aumento do teor de cromo. No caso da formação de n-butanol, que também envolve uma etapa de desidratação, o rendimento atinge o valor máximo de 49% para a amostra com 10% de cromo, cujo valor é apenas 3,2% maior do que o da amostra calcinada a 500°C. Os rendimentos de butanol são em geral maiores do que aqueles da Figura 4.20, utilizando materiais calcinados a 500°C, com exceção da amostra com 100% de cromo.



Figura 4.22. Rendimentos globais de n-butanol, éter etílico e acetaldeido para materiais calcinados a temperatura de 650°C

A Figura 4.23, apresenta os rendimentos globais de etileno, butiraldeido, crotonaldeido e acetato de etila para amostras calcinadas na temperatura de 650°C em função do teor de cromo. A distribuição dos produtos etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido, mostram comportamento semelhante àqueles observados quando a amostra

é calcinada a 500°C; nota-se um leve aumento nos rendimentos globais quando a temperatura de calcinação é aumentada de 500 para 650°C mantendo as percentagens de cromo em 0, 10, 20, 50 e 100%. Observa-se também que o rendimento do produto da reação de desidratação, etileno, diminue e que os rendimentos dos produtos de reações de condensação, butiraldeido e crotonaldeido, aumentam quando o cromo é incorporado na hidrotalcita MgAl. Estes últimos estão presentes nas reações sobre materiais sem cromo, enquanto que o etileno está ausente das reações sobre a amostra sem alumínio. Acetato de etila, produto da condensação de acetaldeido pela reação de Tischenko, é formado sobre materiais contendo cromo e seu rendimento parece independer do grau de substituição do alumínio.



Figura 4.23. Rendimentos globais de etileno, butiraldeido, acetato de etila e crotonaldeido de materiais calcinados a temperatura de 650°C.

A Figura 4.24, apresenta o esquema dos produtos obtidos das reação de etanol sobre catalisadores MgAlCr, de acordo com as rotas de reação descritas por DICOSIMO et al (1998, 2000). O incremento do teor de cromo na substituição de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl favoreceu as reações de desidrogenação de etanol a 350°C com a formação de acetaldeido em materiais calcinados as temperaturas de 500 e 650°C.



Figura 4.24. Esquema da rota de reações de etanol sobre hidrotalcita calcinadas MgAlCr as temperaturas de 500°C e 650°C.

As reações de formação de etileno via desidratação monomolecular e formação de éter etílico via desidratação bimolecular não são favorecidas com a substituição do alumínio, em ambas temperaturas de calcinação de 500 e 650°C; o rendimento global de éter etílico diminuiu com o aumento do teor de cromo até haver inibição total de éter etílico com o material HT100Cr. Como existe um aumento constante da quantidade de acetaldeido, é provável que a redução de éter etílico seja devida a grande concentração de acetaldeido adsorvido, reduzindo a concentração de etanol adsorvido. O rendimento de etileno não segue a mesma tendência do éter etílico, possivelmente pelo fato de não necessitar de outra molécula de etanol nas vizinhanças.

Reações de etanol com formação de crotonaldeido, butiraldeido e n-butanol, que envolvem etapas de hidrogenação e desidratação, e a formação de acetato de etila via reação de Tishchenko, requerem duas moléculas de etanol. A formação de acetato de etila, foi favorecida com a substituição de alumínio por cromo nas amostras calcinadas a 500 e 650°C. O butiraldeido mostra um comportamento do rendimento global quase semelhante. A formação de crotonaldeido aumenta com a temperatura de calcinação e com o aumento do teor de alumínio substituído por cromo, seguindo a mesma tendência do acetaldeido. O n-butanol pode ser formado da rota direta de desidratação de etanol ou através de reação de condensação aldólica, seguida de desidratação. O aumento do rendimento de todos estes produtos quando 10% de cromo é introduzido no sólido, quando os rendimentos de éter etílico e etileno diminuem, parece indicar que o acetaldeido participa daquelas reações de condensação.

Resumindo as observações, a introdução de cromo inibe as reações de desidratação de etanol com formação de éter etílico e etileno, enquanto favorece a reação de desidrogenação com formação de acetaldeido. Percentagens até 10% de cromo, incrementam a formação de butanol, crotonaldeido, butiraldeido e acetato de etila através de uma rota de condensação que envolve o acetaldeido. Percentagens maiores de cromo, reduzem a formação de butanol, mas aumentam levemente os insaturados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A preparação de hidrotalcitas com percentuais variáveis de teor de cromo na estrutura da hidrotalcita MgAl, resultaram em materiais com propriedades físicas e químicas distintas. Os materiais calcinados a 500 e 650°C foram testados catalíticamente na conversão de etanol num reator de leito fixo à temperatura de reação de 350°C.

Os difratogramas de raios X mostram que hidrotalcitas Mg/Al/Cr tornam-se mais cristalinas com a diminuição do teor de cromo. Nas formas calcinadas a 500 e 650°C, um óxido misto com estrutura de óxido de magnésio é formado em amostras com 0, 10, 20 e 50% de cromo. Amostras com 100% de cromo formam progressivamente fases de cromato e cromita à medida que a temperatura de calcinação é aumentada de 500 para 650°C.

Os efeitos da adição de cromo, também foram observados nas análises termogravimétricas, cujas perdas de massa total diminuíram com o aumento do teor de cromo.

A área BET dos materiais não calcinados aumenta progressivamente com a substituição do alumínio pelo cromo. A calcinação a temperaturas de 500 e 650°C incrementa a área BET, com exceção da amostra com 100% de cromo, cuja área superficial é inversamente proporcional ao aumento de temperatura de calcinação.

O volume de microporos determinado pelo Gráfico t, é desprezível em todos os materiais. O volume total de mesoporos aumenta com o teor de cromo e com a temperatura de calcinação. Aumentando o teor de cromo, diminuem o tamanho de poros dos materiais.

A conversão total de etanol foi maior sobre hidrotalcita calcinadas a 650°C do que sobre aquelas calcinadas a 500°C, a exceção de amostra com 100% de substituição de alumínio por cromo. A taxa média global de reação por unidade de área BET, em todos os casos, é maior para as amostras calcinadas a 650°C.

O aumento do teor de cromo nas hidrotalcita resulta em significativo aumento do rendimento global de acetaldeido e em redução do rendimento de éter etílico. O rendimento global de n-butanol é máximo para hidrotalcita com 10 % de cromo.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES

De acordo com os resultados apresentados sugere-se o seguinte:

- a) Verificar o efeito da substituição de cromo em percentagens menores que 10 %.a fim de estudar a seletividade para n-butanol.
- b) Determinar sítios ácidos e básicos destes materiais
- c) Estudar a reação de conversão de etanol em fase vapor, a diferentes temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

AICHINGER E.C. Química-2 Orgánica, São Paulo: Editora Pedagógica Universitária Ltda, Brasil, 1980, Capítulo 16-11, 16-12.

BELLOTTO M., REBOURS B., CLAUSE O., LYNCH J., BAZIN D., ELKAÏM E. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A clue to the structure and Reactivity of spinellike Mixed Oxides. *Journal Physical Chemistry*, v.100, p.8535-8542, 1996.

BOLOGNINI M., CAVANI F., SCAGLIARINI D., FLEGO C., PEREGO C., SABA M., Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of *m*-cresol with methanol, *Catalysis Today*, v.75, p.103-111, 2002.

BUSCA G., LORENZELLI V., RAMIS G. WILLEY R. J. Surface sites on spinel-type and corundum-type Metal Oxides Powders. *Langmuir*, v.9, p.1492-1499, 1993.

CAVANI F., KOUTYREV M., TRIFIRO F., BARTOLINI A., GHISLETTI D., LEZZI R. SANTUCCI A., DEL PIERO G. Chemical and Physical Characterization of Aluminasupported Chromia-Based Catalyst and their Activity in Dehydrogenation of Isobutane. *Journal of Catalysis*, v.158, p.236-250, 1996.

CASTIGLIONI G.L., MINELLI G., PORTA P., VACCARI A. Synthesis and Properties of Spinel-Type Co-Cu-Mg-Zn-Cr Mixed Oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v.152, p.526-532, 2000.

CLAUSE O., GAZZANO M., TRIFIRO F., VACCARI A., ZATORSKI L. Preparation and Thermal Reactivity of nickel/chromium and nickel/aluminium Hydrotalcite-Type Precursors. *Applied Catalysis*, v.73, p.217-236, 1991. CORMA A., FORNÉS V., REY F. Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. *Journal of Catalysis*, v.148, p.205-212, 1994.

CLIMENT M. J., CORMA A., IBORRA S., VELTY A. Designing the adequate base solid catalyst with Lewis or Bronsted basic sites or with acid-base pairs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 182-183, p.327-342, 2002.

DI COSIMO J.I., APESTEGUÍA C.R., GINÉS M.J.L., IGLESIAS E. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.190, p.261-275, 2000.

DI COSIMO J.I., DÍEZ V.K., XU M., IGLESIA E., APESTEGUÍA C.R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al Basic oxides. *Journal of Catalysis*, v.178, p.499-510, 1998.

FISHEL C.T., DAVIS R.J. Characterization of Mg-Al Mixed oxides by Temperature Programmed Reaction of 2-Propanol. *Langmuir*, v.10, p.159-165, 1994.

HATTORI H., Solid base catalyst: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.22, p. 247-259, 2001.

IDRISS H., SEEBAUER E.G. Reactions of Ethanol over metal oxides. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 152, p.201-212, 2000.

IDRISS H., KIM K.S., BARTEAU M.A. Carbon-Carbon Bond Formation via aldolization of acetaldehyde on single crystal and Polycrystalline TiO₂ surfaces. *Journal of Catalysis*, v.139, p.119-133, 1993.

KAGUNYA W., JONES W. Aldol Condensation of acetaldehyde using calcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, v.10, p. 95-102, 1995.

KANEZAKI E. Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered double hydroxide on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure By means of in Situ

High Temperature Powder X-Ray diffraction. *Materials Research Bulletin*, v.33, p.773-778. 1998.

KLOPROGGE J.T., HICKEY L., FROST R.L. Heating Stage Raman and Infrared emission Spectroscopic Study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite. *Applied Clay Science*, v.18, p. 37-49, 2001.

KOOLI F., RIVES V., ULIBARRI A. Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Transition Metal Cátions in the Layers. 2 Samples Containing Magnesium-Chromium and Nickel-Chromium. *Inorganic Chemistry*, v.34, p. 5122-5128, 1995.

LABAJOS F.M., RIVES V. Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hidrotalcite-like Compounds. *Inorganic Chemistry*, v.35, p.5313-5318, 1996.

OOKUBO A., OOI K., HAYASHI H. Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-like Compound. *Langmuir*, v.9, p.1418-1422, 1993.

PARENTIS M., BONINI N., GONZO E. Estudio comparativo de reactividade frente a Hidrocarburos y alcoholes de Cr/SiO₂, Actas do XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, p.261-262, 16 a 21 de Julio de 2000, Porto, Portugal.

PARENTIS M., BONINI N., GONZO E. Deshidrogenación y Oxideshidrogenación de alcoholes sobre Cr/SiO₂, Actas do XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, p.603-609, v.II, 23 a 28 de agosto de 1998, Cartagena de Indias, Colombia.

PRAKASH A.S., KAMATH V., HEGDE M.S. Synthesis and characterization of the layered double hydroxides of Mg with Cr. *Material Research Bulletin*, v.35, p.2189-2197, 2000.

PRESTON S.T., PANKRATZ R. A Guide to the Analysis of Alcohols by Gas Chromatography.Niles: Polyscience Corporation, U.S.A, 1976.

PUTTASWAMY N.S., KAMATH V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: a thermogravimetric study. *Journal Materials Chemistry*, v.7(9), p.1941-1945, 1997.

RAJAMATHI M., NATARAJA G.D., ANANTHAMURTHY S., KAMATH V.P. Reversible Thermal behavior of the layered double hydroxide of Mg with Al: Mechanistic Studies. *Journal Material Chemistry*, v.10, p.2754-2757, 2000.

RAO K.K., GRAVELLE M., VALENTE.J.S., FIGUERAS F. Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *Journal of Catalysis*, v.173, p.115-121, 1998.

REICHLE W.T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). Solid States Ionics, v.22, p.135-141, 1986.

REICHLE W.T., KANG S.Y., EVERHARDT D.S. The Nature Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *Journal of Catalysis*, v.101, p.352-359, 1986.

REICHLE W.T. Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals. *Journal of Catalysis*, v.94, p.547-557, 1985.

REY F., FORNES V., ROJO J.M. Thermal Decomposition of Hydrotalcites. An infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study. *Journal Chemistry Society Faraday Trans*, v.88(15), p 2233-2238, 1992.

ROELOFS J.C.A.A., DILLEN V.A.J., DE JONG K.P. Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts. *Catalysis Today*, v.60, p.297-303, 2000.

SCHREYECK L., WLOSIK ^a, FUZELLIER H. Influence of the synthesis route on MgAl₂O₄ spinel properties. *Journal Materials Chemistry*, v.11, p.483 -486, 2001.

STORCK S., BRETINGER H., MAIER W.F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Aplied Cataliysis A: General*, v.174, p.137-146, 1998.

SYCHEV M., PRIHOD'KO R., ERDMANN K. MANGEL A., VAN SANTEN R.A. Hydrotalcites: relation between structural features, basicity and activity in the wittig reaction. *Aplied Clay Science*, v.18, p.103-110, 2001.

TSUNASHIMA A., HIBINO T. Welcome to Hydrotalcite-like Compounds Research Group-NIRE. "National Institute for Resources and Environment Materials Processing Dept. Siliceous Materials Div." http://www.nire.go.jp/~silica/si/talcit e.htm

VILLANUEVA, SANDRA. Reações de Etanol sobre Hidrotalcitas calcinadas, Campinas, S.P. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 100 p, Tese (Mestrado).

WEBB P. A., ORR C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, U.S.A., 1997, p. 53-80.

YEE A., MORRISON S.J., IDRISS H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*, v.63, p.327-335, 2000.

APÊNDICE I

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

1) Cálculo da fração de cátions trivalentes x na síntese das hidrotalcitas

 $x = \frac{n_{Cr} + n_{Al}}{n_{Mg} + n_{Al} + n_{Cr}}$ (1)

n_{Mg}= moles de magnésio na solução de síntese ou no sólido

n_{Al}= moles de alumínio na solução de síntese ou no sólido

n_{Cr}= moles de cromo na solução de síntese ou no sólido

e:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Onde: m_i = massa do reagente i utilizada na síntese ou presentes no sólido (g)

M_i = massa molecular (g/mol) do componente i

Para a amostra HT50Cr

massa
$$Mg(NO_3)_2.6H_2O = 204,326 g$$
 M: $Mg(NO_3)_2.6H_2O = 256,41 g/mol$

massa Al(NO₃)₃.9 $H_2O = 75,2 g$ M: $Al(NO_3)_3.9H_2O = 375,13 \text{ g/mol}$ massa $Cr(NO_3)_3.9H_2O = 80.0 g$ M: $Cr(NO_3)_3.9H_2O = 400,15 \text{ g/mol}$ Números de moles calculadas:

 $n_{Mg} = 0,796$ $n_{Al} = 0,200$ $n_{Cr} = 0.199$

Substituindo estes valores na equação (1) :

x= 0.334

2) Determinação da quantidade de água y na hidrotalcita HT50Cr

y =
$$\frac{M_{amostra úmida} - M_{amostra seca}}{M_{água}}$$

O cálculo será feito utilizando os resultados da análise química e análise termogravimétrica da amostra através da seguinte equação estequiométrica:

> Mg_{0,679}Al_{0,183}Cr_{0,1605}(OH)₂(CO₃)_{0,1605} y H₂O <210°C $Mg_{0,634}Al_{0,183}Cr_{0,183}(OH)_2(CO_3)_{0,183} + y H_2O$

Perda de massa correspondente a água adsorvida até 210°C = 15,26%

Massa utilizada na análise termogravimétrica = 11,242mg

Massa molecular da amostra seca= 72,817 g/mol

Logo, a quantidade da massa de água perdida foi:

11,242 mg de amostra _____ 100%

Y _____ 15,26%

Y = 1,716mg de água

Com este valor determina-se a quantidade de amostra seca:

Amostra seca= (11,242-1,716)mg = 9,526mg

 $M_{amostra secs} = 72,817 \text{ g/mol}$

11,242 mg _____ 9,526mg

Mamostra úmida ----- 72,817 g/mol da amostra seca

 $M_{amostra \, \acute{u}mida} = 85,934 \, g/mol$

Substituindo os valores na equação acima

y = 0,729

3) Cálculo das conversões e rendimentos fracionários globais

Reações envolvidas no sistema

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

Etanol \longrightarrow Etileno + H₂O Etanol \longrightarrow Acetaldeído + H₂ 2Etanol \longrightarrow Éter Etílico + H₂O 2Etanol \longrightarrow n-Butanol + H₂O 2Etanol \longrightarrow Butiraldeido + H₂O+ H₂ 2Etanol \longrightarrow Acetato de Etila + 2 H₂ 2Etanol \longrightarrow Crotonaldeido + H₂O+ 2H₂ As conversões totais foram determinadas da seguinte maneira:

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

As conversões aos produtos foram determinadas:

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

۰.

Os rendimentos globais foram determinados:

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

A análise cromatográfica de massa reacional do teste de reação de etanol sobre a amostra HT20Cr650, ao termino de três horas de reação, é apresentada na Tabela I1.

Composto	Área (u.a)
Etileno	1981
Acetaldeido	17773
Eter etílico	5578
Butiraldeido	1429
Acetato de etila	956
Crotonaldeido	346
n-butanol	18030
Etanol	352174

Tabela I.1. Áreas correspondentes aos componentes identificados na análise cromatográfica referentes a amostra HT20Cr650

Estas áreas foram inicialmente corrigidas utilizando fatores resposta relativos ao etanol, e apresentados na Tabela I.2. Por exemplo, para o etileno

Área corrigida = Área de etileno (Fr Relativo)etileno

Por tanto:

Área corrigida = 1981(0,914) = 1811 u.a.

Tabela I.2. Fatores resposta relativos e áreas corrigidas.

Composto	Fr Relativo	Área corrigida (u.a)
Etanol	1,000	352174
Etileno	0,914	1811
Acetaldeido	1,063	18893
Eter etílico	1,047	5840
Butiraldeido	1,000	1429
Acetato de etila	1,234	1180
Crotonaldeido	1,000	346
n-butanol	1,219	21978

Enseguida, utilizando a estequiometria, calculou-se a quantidade de etanol consumida para formar os diferentes produtos.

Para o etileno

28 g etileno 46 g etanol

1811 u.a. de etileno $\rightarrow \alpha$ unidades de área de etanol consumido

Logo $\alpha = 2975$ u.a.

O valor de α corresponde a área de etanol que "reagiu" para formar a área corrigida de etileno, que denominamos de área equivalente de etanol. As áreas de etanol consumido para a formação de diversos produtos encontra-se na Tabela I.3. A soma de todas as áreas, incluindo a do etanol, corresponde a área total de etanol alimentado.

A partir dos dados da Tabela I.3 pode-se calcular as conversões. Por exemplo, para o etileno:

$$X_{\text{etileno}} = (2975)/(412494) \times 100$$

 $X_{etileno} = 0,72$

Os valores correspondentes a todos os produtos encontram-se na Tabela III.3. A conversão de etanol em cada componente é calculada pela divisão da área equivalente pela área total.

Componente Area equivalente de Conversão (%) etano(u.a) Etanol 352174 -Etileno 2975 0,72 Acetaldeido 19752 4,79 Éter Etílico 7260 1,76 Butiraldeido 1429 0,35 Acetato de etila 0,30 1234 Crotonaldeido 346 0,08 n-Butanol 6,62 27324 Total 412494 14,62

 Tabela I.3.
 Áreas equivalentes de etanol e conversão

O rendimento global de etileno, foi calculado da seguinte forma:

 $\eta_{\text{etileno}} = (0,72) / (14,62) \times 100$

 $\eta_{\text{etileno}} = 4,9\%$

4) Cálculo das taxas médias globais de reação

Do balanço de moles no reator de leito fixo:

$$-\mathbf{r}_{AW} = \mathbf{F}_{AO} \mathbf{X}_A / \mathbf{W}$$
onde:

F_{Ao}= alimentação de etanol na entrada do reator

W = massa do catalisador

FAo = vazão mássica de etanol/ massa molecular de etanol

 $F_{Ao} = 2,268 \text{ (g/h)}/ 46 \text{ (g/mol)} = 0,0493 \text{ mol/h}$

Para a amostra HT20Cr500

X_A = 0,121

$$-\mathbf{r}_{Aw} = (0,0493)(0,121)/(0,500)$$

 $-r_{Aw} = 0,0119 \text{ mol/g}_{cat}.h$

Com este valor, é possível calcular a taxa média global por unidade de área superficial BET do solido.

$$-\mathbf{r}_{BET} = -\mathbf{r}_{Aw}$$
 / Area BET

Para a amostra HT20Cr500

 $A_{BET} = 382 \text{ m}^2/\text{g}_{cat}$

 $-r_{BET} = (0,0119) \text{ mol/g_{cat}} h / (382) m^2/g_{cat}$

 $-\mathbf{r}_{BET} = 3,12 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2.\text{h}$

APÊNDICE II

DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

 Tabela II.1. Dados de difração de raios-X para hidrotalcita natural (JCPDS)

HIDROTALCITA NATURAL- HT (X=0,25)								
Magnésio – Alumínio Mg-Al Magnésio – Cromo Mg-Cr								
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ . 4H ₂ O			Mg ₆ Cr ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ . 4H ₂ O			I ₂ O		
20	d (Å)	I/Io	h k l	20	d (Å)	I/Io	h k l	
11,498	7,690	100	003	11,393	7,760	100	006	
22,902	3,880	70	006	22,873	3,900	29	0012	
34,742	2,580	20	009	34,371	2,607	9	024	
39,133	2,300	20	015	34,466	2,600	1	0018	
46,283	1,960	20	018	38,730	2,323	7	0210	
49,211	1,850	10		45,886	1,976	6	0216	
52,228	1,750	10	1010	51,783	1,764	1	2 1 13	
55,658	1,650	10	0111	55,042	1,667	1	0 2 22	
60,457	1,530	20	110	59,810	1,545	3	220	
61,797	1,500	20	113	61,075	1,516	3	226	
73,995	1,280	10	205	61,981	1,496	1	2 0 26	
				64,828	1,437	1	2212	
				70,783	1,330	1	404	
				72,479	1,303	1	048	
				73,793	1,283	1	2032	

	HIDROTALCITA SINTÉTICA- HT							
HT0Cr			HT10Cr			HT20Cr		
20	d(Å)	I/Io	20	d(Å)	I/Io	20	d(Å)	I/Io
11,680	7,50	100	11,716	7,547	100	11,72	7,541	100
23,420	3,785	40	23,480	3,786	36	23,54	3,776	38
34,533	2,595	10	34,533	2,595	13	34,61	2,589	11
38,750	2,322	4	38,830	2,317	4	38,95	2,310	3
46,040	1,970	2	46,115	1,967	2	46,182	1,964	2
60,770	1,523	5	60,746	1,523	6	60,608	1,526	5
62,150	1,492	5	62,139	1,492	5	62,08	1,494	5
66,110	1,412	1	66,100	1,412	1	65,98	1,451	1

Tabela II.2. Dados experimentais de difração de raios X de amostras com 0, 10, 20, 50 e 100% de cromo.

HIDROTALCITA SINTÉTICA							
<u></u>	HT50Cr			HT100Cr	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
20	d (Å)	I/Io	20	d (Å)	I/Io		
11,576	7,638	100	11,570	7,642	100		
23,411	3,797	36	23,152	3,838	32		
34,490	2,598	21	34,383	2,606	25		
38,875	2,315	5	38,703	2,324	6		
46,046	1,970	3	45,355	1,998	10		
60,473	1,530	9	59,869	1,544	11		
61,769	1,500	8	61,164	1,514	11		
65,657	1,420		65,052	1,432	2		
			7		,		

JCPDS MgCrO4			Experimental : HT100Cr500			
20	d (Å)	I/Io	20	d (Å)	I/Io	
23,901	3,720	100	23,843	3,728	100	
25,502	3,490	65	25,398	3,504	70	
28,217	3,160	10	28,077	3,175	22	
32,545	2,749	35	32,482	2,754	44	
34,371	2,607	60	34,297	2,610	69	
35,567	2,522	6				
36,070	2,488	40	36,025	2,490	56	
38,870	2,315	4				
39,187	2,297	16	39,135	2,299	28	
41,784	2,160	20				
43,210	2,092	2	43,109	2,096	90	
43,582	2,075	6				
46,383	1,956	2	46,392	1,955	28	
47,331	1,919	4	47,601	1,908	24	
48,266	1,884	8	48,206	1,886	26	
48,929	1,860	6	48,983	1,858	22	
52,325	1,747	14	52,439	1,740	24	
53,110	1,723	12	53,130	1,720	20	
57,166	1,610	10	57,190	1,610	19	
57,518	1,601	4				
58,234	1,583	8	58,314	1,581	20	
59,303	1,557	20	59,264	1,557	26	
60,414	1,531	6	60,415	1,531	20	
63,011	1,474	40	63,012	1,476	70	
68,196	1,374	14	68,198	1,373	16	
70,357	1,337	10				
74,130	1,278	14				

Tabela II.3. Dados de difração de raios X de cromato de magnésio e amostra com100 % de teor de cromo calcinada a 500°C.

		Experimental						
JCPDS MgCr ₂ O ₄		HT100Cr650			HT100Cr800			
20	2d(Å)	I/Io	20	d(Å)	I/Io	20	d(Å)	I/Io
18,419	4,813	65	18,401	4,818	35	18,421	4,812	56
30,325	2,945	14	30,323	2,945	7	30,265	2,950	13
35,714	2,512	100	35,593	2,520	38	35,665	2,515	100
37,344	2,406	14	37,148	2,418	20	37,232	2,413	16
43,406	2,083	55	43,281	2,088	100	43,067	2,098	97
47,515	1,912	6				47,509	1,912	90
53,852	1,701	4				53,953	1,698	4
57,439	1,603	40	57,277	1,607	7	57,400	1,604	29
63,054	1,473	55	62,720	1,480	40	63,000	1,474	56
66,285	1,408	14	66,175	1,410	2	66,000	1,408	6

Tabela II.4. Dados de difração de raios X de cromita de magnésio e amostras com 100%de teor de cromo calcinadas a 650 e 800 °C.

Tabela II.5 Valores calculados do parâmetro a e c das hidrotalcitas

Amostras	Parâmetro a (Å)	Parâmetro c (Å)
HT0Cr	3,043	22,702
HT10Cr	3,047	22,641
HT20Cr	3,053	22,624
HT50Cr	3,060	22.914
HT100Cr	3,088	22,926

APÊNDICE III

DADOS EXPERIMENTAIS



Figura III.1. Perda de massa de materiais do tipo hidrotalcita em função do teor de cromo.



Figura III.2. Distribuição cumulativa de poros para amostras HT10Cr e HT20Cr

Composto	Fr tabelado	Fr relativo
Etanol	0,640	1,000
Acetaldeido	0,680	1,063
Etileno	0,585	0,914
Acetato de etila	0,790	1,234
Butanol	0,780	1,219

 Tabela III.1 Fatores de resposta tabelados utilizadas para a determinação das conversões de etanol



Figura III.3 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT0Cr calcinada a 500°C. "Outros" refere-se ao etileno e butiraldeido.



Figura III.4 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT0Cr calcinada a 650°C.



Figura III.5 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT20Cr calcinada a 500°C."Outros" refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido.



Figura III.6 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT20Cr calcinada a 650°C. "Outros" refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido.



Figura III.7 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT50Cr calcinada a 500°C. "Outros refere-se ao etileno acetato de etila butiraldeido e crotonaldeido.



Figura III.8 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT50Cr calcinada a 650°C. "Outros refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido.



Figura III.9 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT100Cr calcinada a 500°C. "Outros refere-se ao etileno, acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido.



Figura III.10 Conversões total e parcial de etanol em função de tempo do reator para a hidrotalcita HT100Cr calcinada a 650°C. "Outros" refere-se ao acetato de etila, butiraldeido e crotonaldeido.

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE