

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDRÉ MACHADO RIBEIRO DE SOUZA

**A INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DO MgO NAS PROPRIEDADES
CATALÍTICAS DO SiO₂/MgO PARA A FORMAÇÃO DE 1,3-BUTADIENO A
PARTIR DE ETANOL**

SÃO CARLOS

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDRÉ MACHADO RIBEIRO DE SOUZA

**A INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DO MgO NAS PROPRIEDADES
CATALÍTICAS DO SiO₂/MgO PARA A FORMAÇÃO DE 1,3-BUTADIENO A
PARTIR DE ETANOL**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química, na área de concentração:
Catálise.

Orientador:

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

SÃO CARLOS

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)


S719im Souza, André Machado Ribeiro de
A influência da morfologia do MgO nas
propriedades catalíticas do SiO₂/MgO para a formação
de 1,3-Butadieno a partir de etanol / André Machado
Ribeiro de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
92 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Butadieno. 2. Catálise heterogênea. 3. Etanol.
4. Morfologia. 5. Superfície. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ANDRÉ MACHADO RIBEIRO DE SOUZA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 31 DE MAIO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:




José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Jean Marcel Ribeiro Gallo
UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



Ulf Friedrich Schuchardt
UNICAMP

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernard Shaw)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, que, mesmo estando muito distante, nunca deixou de me apoiar incondicionalmente em todos os momentos. Aos meus pais, Messias e Silvia, que construíram com cuidado toda a minha formação desde pequeno e criaram a minha base moral e educacional ao longo de toda a minha vida. Aos meus irmãos, novamente, pela amizade e cumplicidade, que se mantiveram próximos e presentes como se ainda estivéssemos morando juntos.

Aos meus Professores e Orientadores José Maria e Jean, que se comprometeram não somente com a realização do trabalho, transmitindo uma pequena parte dos seus conhecimentos, como também com a minha formação pessoal e acadêmica. Agradeço, ainda, pela oportunidade de trabalhar em um projeto de tamanha relevância tanto para o meio científico quanto para o meu aprendizado.

Agradeço também a todos os professores envolvidos na minha passagem pelo programa, sobretudo os do Laboratório de Catálise que me ajudaram ao longo de todo o período em que estive participando. Aos funcionários técnico-administrativos, Oscar, Eudoro e Ademir pelos serviços prestados na manutenção dos equipamentos, e Rômulo pela realização de alguns experimentos.

Aos amigos do grupo da turma, Alisson, Aline, Adriana, Alexandre, Andreza, Chaiane, Laiane, Leticia e Stefanie, por estarem ao meu lado ao longo de todo o curso. A todos os colegas do Laboratório de Catálise, em especial os do grupo de pesquisa, por tornarem os momentos de trabalho e de lazer muito mais prazerosos e divertidos. Aos doutorandos Paula, Adriano e Murillo por toda a ajuda prestada nos experimentos, operação e manutenção das linhas de trabalho. Ao aluno de iniciação científica José Lucas por trabalhar ao meu lado neste projeto.

À UFSCar (DQ, DEMa e especialmente ao PPGEQ/DEQ) por toda a estrutura disponibilizada para a realização não somente deste trabalho, como também dos estudos que foram necessários para a conclusão do programa de mestrado. À Capes pela bolsa concedida e ao CNPq pelo auxílio financeiro na compra dos reagentes e equipamentos necessários.

RESUMO

O etanol vem sendo largamente estudado, recentemente, como um substituto aos combustíveis fósseis na síntese de diversos produtos industriais. O 1,3-Butadieno (BD), um destes compostos, é um importante intermediário químico e monômero para alguns polímeros e borrachas sintéticas. BD atualmente é produzido principalmente como um subproduto do craqueamento a vapor do nafta, que tem o etileno como principal produto. Flutuações no preço do petróleo e a descoberta de grandes reservas de *shale gas* nos Estados Unidos fazem com que haja uma necessidade de busca de rotas alternativas para a produção do BD. Muitos estudos vêm sendo realizados desde os anos 1940, utilizando diferentes catalisadores, indicando o MgO/SiO₂ - com ou sem a adição de metais de transição - como o mais promissor. No entanto, ainda falta informação sobre a forma como a interação entre a sílica e a magnésia afeta os resultados da reação. No presente trabalho foi verificada a influência que a morfologia do MgO tem sobre a interação com SiO₂ para formação de sítios ativos. As amostras de MgO com diferentes morfologias foram sintetizadas e, então, adicionadas de sílica para gerar os catalisadores com diferentes razões MgO/SiO₂. Após calcinação, testes reacionais foram realizados. As amostras de MgO e SiO₂/MgO foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD-CO₂) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens de MEV dos óxidos permitiram confirmar a síntese das diferentes morfologias de MgO, e resultados para testes de atividade catalítica mostram uma influência da morfologia na atividade e seletividade do SiO₂/MgO. Para os MgO, em uma temperatura de 425 °C, foram obtidas conversões entre 11.7% e 21.9% para diferentes morfologias, com seletividades para BD entre 5.6% e 30.4%. Para os catalisadores SiO₂/MgO, na mesma temperatura, foram obtidos rendimentos variáveis com a morfologia e com o teor Mg:Si. Para os catalisadores 3:1, foram observados rendimentos entre 21.5% e 34.3%, enquanto que para os catalisadores 7:1 puderam ser observados rendimentos variando entre 18.5% e 35.4%. As propriedades catalíticas não puderam ser claramente correlacionadas com os dados de TPD-CO₂ e área superficial específica, evidenciando que estas são dependentes de um complexo conjunto de fatores, dentre eles a acessibilidade da superfície para o contato com o SiO₂. A variação do teor de sílica mostra que a razão SiO₂/MgO é extremamente importante para obtenção de catalisadores ativos e seletivos para formação do 1,3-butadieno.

PALAVRAS-CHAVE: butadieno, catálise heterogênea, etanol, morfologia, superfície

ABSTRACT

Ethanol has been largely studied in the past few decades as a substitute to fossil fuels in the synthesis of a large variety of chemicals. 1,3-Butadiene, one of these compounds, is an important chemical intermediate and also a monomer for some polymers such as synthetic rubbers. It is mainly produced as a by-product from naphtha steam cracking, which has ethylene as the major product. As crude oil prices have been fluctuating in the latest years and with the discovery of shale gas in the US, a promising source for ethylene, there is an urgency for developing alternative routes to produce 1,3-Butadiene. Several studies have been carried since the 1940s trying to create viable processes and using many different catalysts, indicating MgO/SiO₂ - with or without the addition of transition metals - as being the most promising one. However, there is still a lot of missing information on how does the interaction between silica and magnesia affect the yields and selectivity. In the present work it was studied how the morphology of the MgO affects the interaction with the SiO₂ to generate active sites. The MgO with different morfologies were synthesized and then wet-kneaded with SiO₂ to provide catalysts with different MgO/SiO₂ ratio. The samples were calcined and catalytic tests were carried out. X-Ray Diffraction, Temperature Programmed Desorption of CO₂ and Scanning Electron Microscopy were also performed on the catalysts. The obtained micrographs for the oxides confirmed the successful preparation of different morphologies, and the results for catalytic tests showed that there is some influence from the morphology over conversion and selectivity of SiO₂/MgO. For the MgO morphologies at the temperature of 425 °C, ethanol conversions between 11.7% and 21.9% were obtained for different samples, with selectivities for butadiene between 5.6% and 30.4%. For SiO₂/MgO catalysts, in the same temperature, different yields were obtained for distinct morphologies and Mg:Si ratios. For 3:1 catalysts, yields between 21.5% and 34.3% were observed, while for 7:1 catalysts the yields vary from 18.5% to 35.4%. Catalytic properties could not be clearly correlated to the TPD-CO₂ and specific surface area, indicating that they are dependant on a complex set of factors, among them the accessibility of the surface for the SiO₂ contact. Variation of the silica content for all morphologies showed that the SiO₂/MgO ratio is extremely important for the preparation of active and selective catalysts for the production of 1,3-butadiene.

KEYWORDS: butadiene, heterogeneous catalysis, ethanol, morphology, surface

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Estrutura do 1,3-Butadieno.	16
Figura 2.2: Esquema simplificado de uma planta de craqueamento a vapor.....	17
Figura 2.3: Preço médio do Butadieno e do Etileno em milhares de US\$/tonelada por ano, de 1988 a 2012.....	18
Figura 2.4: Produção Global de Etanol, em bilhões de galões por ano, entre 2007 e 2014.....	19
Figura 2.5: Primeiros mecanismos propostos para a formação de BD a partir de etanol	20
Figura 2.6: Desoxigenação da forma enólica do crotonaldeído pelo etanol.....	23
Figura 2.7: Redução direta do crotonaldeído por hidrogênio	24
Figura 2.8: Redução do crotonaldeído por reação com etanol	24
Figura 2.9: Mecanismo aceito atualmente para a formação de butadieno a partir de etanol	26
Figura 2.10: Imagens MEV do MgO microlamelar calcinado em N ₂ (c) e em ar (d) ..	35
Figura 2.11: Imagens de MEV das morfologias obtidas com e sem tratamento hidrotérmico	36
Figura 4.1: Esquema simplificado da unidade de teste catalítico.....	43
Figura 5.1: Micrografia do MgO com morfologia de Grandes Flores.	52
Figura 5.2: Micrografia do MgO com morfologia de Pequenas Flores.....	52
Figura 5.3: Micrografia do MgO com morfologia de Pequenos Flocos.....	53
Figura 5.4: Micrografia do MgO com morfologia de Grandes Flocos.....	53
Figura 5.5: Micrografia do MgO com morfologia Lamelar.	53
Figura 5.6: Micrografia do MgO de pequenas lamelas.	54
Figura 5.7: Micrografia do MgO Grandes Flores após moagem com SiO ₂	55
Figura 5.8: Micrografia do MgO Pequenas Flores após moagem com SiO ₂	55
Figura 5.9: Micrografia do MgO Pequenos Flocos após moagem com SiO ₂	55
Figura 5.10: Micrografia do MgO Grandes Flocos após moagem com SiO ₂	56
Figura 5.11: Micrografia do MgO Lamelar após moagem com SiO ₂	56
Figura 5.12: Micrografia do MgO Pequenas lamelas após moagem com SiO ₂	57
Figura 5.13 Padrão de difração para o MgO Periclase	60
Figura 5.14: Padrão de difração para o Mg(OH) ₂ (Brucita)	60
Figura 5.15: Difratoogramas obtidos para as morfologias de MgO	61

Figura 5.16: Difrátogramas obtidos para os catalisadores SiO ₂ /MgO.....	62
Figura 5.17: TPD-CO ₂ para as morfologias de MgO.	63
Figura 5.18: TPD-CO ₂ para os catalisadores SiO ₂ /MgO 5:1.....	64
Figura 5.19: Conversão total de etanol sobre as morfologias de MgO em função da temperatura.	66
Figura 5.20: Seletividades para os diferentes produtos sobre o MgO pequenas lamelas e lamelar em função da temperatura.	67
Figura 5.21: Seletividades para os diferentes produtos sobre o MgO grandes flores e pequenas flores em função da temperatura.	67
Figura 5.22: Seletividades para os diferentes produtos sobre o MgO pequenos flocos e grandes flocos em função da temperatura.	68
Figura 5.23: Possível mecanismo da condensação a acetato de etila.	69
Figura 5.24: Conversão de etanol sobre os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura.	70
Figura 5.25: Seletividade para Butadieno sobre os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura.	70
Figura 5.26: Rendimento para Butadieno sobre os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura.	71
Figura 5.27: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 5Mg1Si Lamelar e 5Mg1Si Pequenas lamelas, em função da temperatura.	71
Figura 5.28: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 5Mg1Si Grandes Flores e 5Mg1Si Pequenas Flores, em função da temperatura.	71
Figura 5.29: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 5Mg1Si Grandes Flocos e 5Mg1Si Pequenos Flocos, em função da temperatura.	72
Figura 5.30: Conversão de etanol sobre os catalisadores 3Mg1Si em função da temperatura.	74
Figura 5.31: Seletividade para butadieno sobre os catalisadores 3Mg1Si em função da temperatura.	75
Figura 5.32: Rendimento para butadieno sobre os catalisadores 3Mg1Si em função da temperatura.	75
Figura 5.33: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 3Mg1Si Pequenas lamelas e 3Mg1Si Lamelar, em função da temperatura.	76
Figura 5.34: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 3Mg1Si Grandes Flores e 3Mg1Si Pequenas Flores, em função da temperatura.	76

Figura 5.35: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 3Mg1Si Grandes Flocos e 3Mg1Si Pequenos Flocos, em função da temperatura.....	76
Figura 5.36: Conversão de etanol sobre os catalisadores 7Mg1Si em função da temperatura.....	78
Figura 5.37: Seletividade para butadieno sobre os catalisadores 7Mg1Si em função da temperatura.....	79
Figura 5.38: Rendimento para butadieno sobre os catalisadores 7Mg1Si em função da temperatura.....	79
Figura 5.39: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 7Mg1Si Pequenas lamelas e 7Mg1Si Lamelar, em função da temperatura.....	80
Figura 5.40: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 7Mg1Si Grandes Flores e 7Mg1Si Pequenas Flores, em função da temperatura.....	80
Figura 5.41: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 7Mg1Si Grandes Flocos e 7Mg1Si Pequenos Flocos, em função da temperatura.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Catalisadores contendo Al_2O_3 que obtiveram rendimento superior a 10%	21
Tabela 2.2: Resultados obtidos por OHNISHI et al. para os catalisadores MgO/SiO_2 e modificados com Na_2O e K_2O	27
Tabela 2.3: Principais resultados para atividade catalítica entre 1980 e 2000.	29
Tabela 2.4: Composições das amostras de talco e do catalisador MgO/SiO_2	33
Tabela 2.5: Resultados para os testes catalíticos realizados por BABA et al.....	33
Tabela 2.6: Área Superficial Específica e Rendimento para a condensação de Claisen-Schmidt das morfologias obtidas.....	37
Tabela 5.1: Métodos de preparo e morfologia observada no MEV.....	51
Tabela 5.2: Áreas superficiais específicas para as morfologias antes e depois da adição de SiO_2 , determinadas por BET, e da sílica gel utilizada.....	58
Tabela 5.3: Dados para as morfologias selecionadas a $375\text{ }^\circ\text{C}$	82
Tabela 5.4: Dados para as morfologias selecionadas a $425\text{ }^\circ\text{C}$	82
Tabela 5.5: Dados para as morfologias selecionadas a $475\text{ }^\circ\text{C}$	83

LISTA DE ABREVIACÕES

BD - 1,3-Butadieno

DRX - Difração de Raios-X

EDS - Espectroscopia por Dispersão em Energia

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TCD - Detector de Condutividade Térmica

TPD - Dessorção a Temperatura Programada

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Revisão Bibliográfica	16
2.1. Características e aspectos econômicos	16
2.2. Butadieno a partir de Etanol	19
2.2.1. Anos 1900-1940	19
2.2.2. Anos 1940-1980	20
2.2.3. Anos 1980 em diante	26
2.3. Influência do método de preparo de catalisadores MgO/SiO ₂ na atividade catalítica	34
2.3.1. Influência das propriedades ácido-base	34
2.3.2. Influência da morfologia na atividade catalítica.....	35
3. Objetivos	38
4. Metodologia.....	39
4.1. Reagentes e gases utilizados.....	39
4.2. Síntese dos catalisadores	40
4.2.1. Síntese da Sílica pelo método sol-gel	40
4.2.2. Síntese das morfologias de MgO.....	40
4.2.3. Mistura entre MgO e SiO ₂	42
4.3. Avaliação da performance catalítica.....	42
4.3.1. Procedimento e instrumental utilizados na avaliação catalítica ...	42
4.3.2. Tratamento dos dados de atividade catalítica	45
4.4. Caracterização dos catalisadores	46
4.4.1. Dessorção a Temperatura Programada	46
4.4.2. Difração de Raios-X	47
4.4.3. Determinação da área superficial	49

4.4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.	Resultados e Discussão	51
5.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura das Morfologias obtidas	51
5.1.1.	Morfologias de MgO	51
5.1.2.	Morfologias de MgO/SiO ₂	55
5.2.	Área Superficial Específica (BET)	58
5.3.	Difração de Raios-X	59
5.4.	Dessorção a Temperatura Programada de CO ₂	63
5.5.	Avaliação da atividade catalítica	65
5.5.1.	Atividade catalítica das morfologias de MgO	65
5.5.2.	Atividade catalítica dos catalisadores MgO/SiO ₂ 5:1.....	69
5.5.3.	Atividade catalítica dos catalisadores MgO/SiO ₂ 3:1.....	74
5.5.4.	Atividade catalítica dos catalisadores MgO/SiO ₂ 7:1.....	78
5.5.5.	Discussão sobre o desempenho dos catalisadores SiO ₂ /MgO	82
6.	Conclusões.....	87
7.	Referências Bibliográficas.....	88

1. Introdução

Embora grande parte do petróleo produzido no mundo seja destinada à utilização como combustível, há uma grande quantidade que é também aplicada em outras finalidades. Milhares de anos atrás, povos como os egípcios e os mesopotâmios aplicavam o óleo de diversas formas, como na construção de estradas e na lubrificação. Esta utilização em outras finalidades se desenvolveu ao longo dos séculos até que, nos anos 1930, começaram a surgir as primeiras refinarias que utilizariam o petróleo e o gás natural como matéria-prima para a fabricação de materiais de uso industrial e doméstico [1].

Nas últimas décadas, por outro lado, vem ocorrendo uma crescente preocupação em substituir os combustíveis fósseis por matérias-primas renováveis. Além dos preços altamente flutuantes do petróleo, há ainda os problemas ambientais gerados pela utilização do óleo, de forma que grandes esforços vêm sendo empregados no desenvolvimento de novas tecnologias livres do petróleo. Neste sentido, o etanol surge como forte candidato a substituto das matérias-primas fósseis [2].

Dentre as vantagens da utilização do etanol, se destacam principalmente o fato de ser um recurso renovável e com grande oferta [2]. Incentivos vêm sendo criados para o aumento da geração de álcool etílico há várias décadas, destacando, por exemplo, programas como o Proálcool, que no Brasil elevou em larga escala a produção de etanol [3]. Em 2014, a produção mundial foi de aproximadamente 24.6 bilhões de galões, sendo que apenas no Brasil a produção foi de 6.19 bilhões [4]. Desta forma, o Brasil apresenta um grande potencial para gerar etanol em larga escala, seja para o uso como combustível ou como matéria-prima para diferentes produtos químicos.

O 1,3-Butadieno (BD), sendo um importante precursor de materiais como as borrachas sintéticas SBR (Borracha de Estireno-Butadieno) e PBR (Borracha de Polibutadieno), bem como de resinas termoplásticas como a Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS), é um químico de grande importância na indústria [5]. A demanda mundial, no ano de 2012, foi de aproximadamente 10.2 milhões de toneladas, com um crescimento esperado em torno de 3.9% por ano até 2020 [6].

Atualmente a maior parte do BD produzido mundialmente provém do craqueamento a vapor do nafta, como um subproduto da produção de Etileno. Outras rotas de produção utilizadas incluem a desidrogenação catalítica do n-butano ou n-buteno, no processo

conhecido como Houdry, e a desidrogenação oxidativa do n-buteno. Sendo todos estes métodos pertencentes à indústria de petróleo e gás, conclui-se que todos eles utilizam matérias-primas não-renováveis e também que o seu preço está atrelado ao do petróleo, de forma que é de grande importância que sejam desenvolvidos processos a partir de precursores renováveis como o etanol [7].

Desde os anos 20 vêm sendo estudadas tecnologias para a produção de BD a partir de etanol. Por volta dos anos 30-40, foi amplamente utilizado o processo de uma etapa chamado Lebedev [8], que se baseava em catalisadores de óxidos mistos. Na mesma época, um processo em duas etapas conhecido como Ostromyslensky foi também bastante aplicado, devido à demanda emergencial de butadieno.

Antes dos anos 1980 foram publicados também estudos relevantes por QUATTLEBAUM et al. [9], CORSON et al. [10], BHATTACHARYYA et al. [11,12] e NIYAMA et al. [13], que desvendaram importantes informações sobre o mecanismo da reação. NIYAMA et al. [13] também descobriram que o catalisador MgO / SiO_2 era bastante promissor, e que a razão Mg/Si afetava os parâmetros da reação, que foi descoberto serem dependentes tanto de sítios ativos ácidos quanto básicos.

Em 1988, KVISLE et al. [14] relataram que o método de preparo dos catalisadores promovia diferentes interações entre a sílica e a magnésia, o que afetava diretamente o rendimento e seletividade para o BD. Deste então, foram realizados poucos estudos neste sentido, sendo a maior parte das publicações das décadas mais recentes voltadas para a adição de metais de transição e de diferentes suportes na composição dos catalisadores, que mostraram ser também um caminho promissor [15].

O entendimento de como o método de preparo e a interação MgO / SiO_2 afetam a disponibilidade dos sítios ativos, embora seja de vital importância para uma maior compreensão do mecanismo, ainda é algo relativamente obscuro na literatura, o que dificulta o desenvolvimento de catalisadores altamente ativos e seletivos na formação de 1,3-Butadieno a partir de etanol.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Características e aspectos econômicos

O 1,3-Butadieno é um gás incolor, não-corrosivo e inflamável à temperatura ambiente e pressão atmosférica. É pouco solúvel em água, metanol e etanol, e bastante solúvel em benzeno e tetracloreto de carbono. Sua fórmula molecular é C_4H_6 e seu ponto de ebulição é aproximadamente $-4.4\text{ }^\circ\text{C}$ [16].

Apresenta isomeria geométrica em sua estrutura, conforme pode ser visto na Figura 2.1. Embora o isômero mais estável seja o trans, o rápido equilíbrio faz com que ambas as estruturas estejam presentes e participem das reações químicas envolvendo o BD [16].

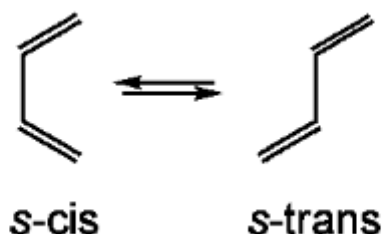


Figura 2.1: Estrutura do 1,3-Butadieno [16].

A maior de suas aplicações, atualmente, é a fabricação da borracha SBR, embora seja também aplicado como intermediário químico e monômero de outros polímeros e borrachas. Cerca de 95% da produção global de butadieno ocorre pelo processo de craqueamento a vapor do nafta, na indústria do petróleo [7].

Neste processo, a matéria-prima é alimentada em um forno de pirólise, onde ocorre o craqueamento a vapor a temperaturas entre 790 e $830\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, as frações mais voláteis e as mais pesadas são removidas, restando uma mistura de frações C1 a C4. Esta mistura é, então, alimentada em uma série de colunas de destilação, onde as frações são separadas entre si de acordo com os pontos de ebulição [7]. Um esquema do processo pode ser visualizado na Figura 2.2.

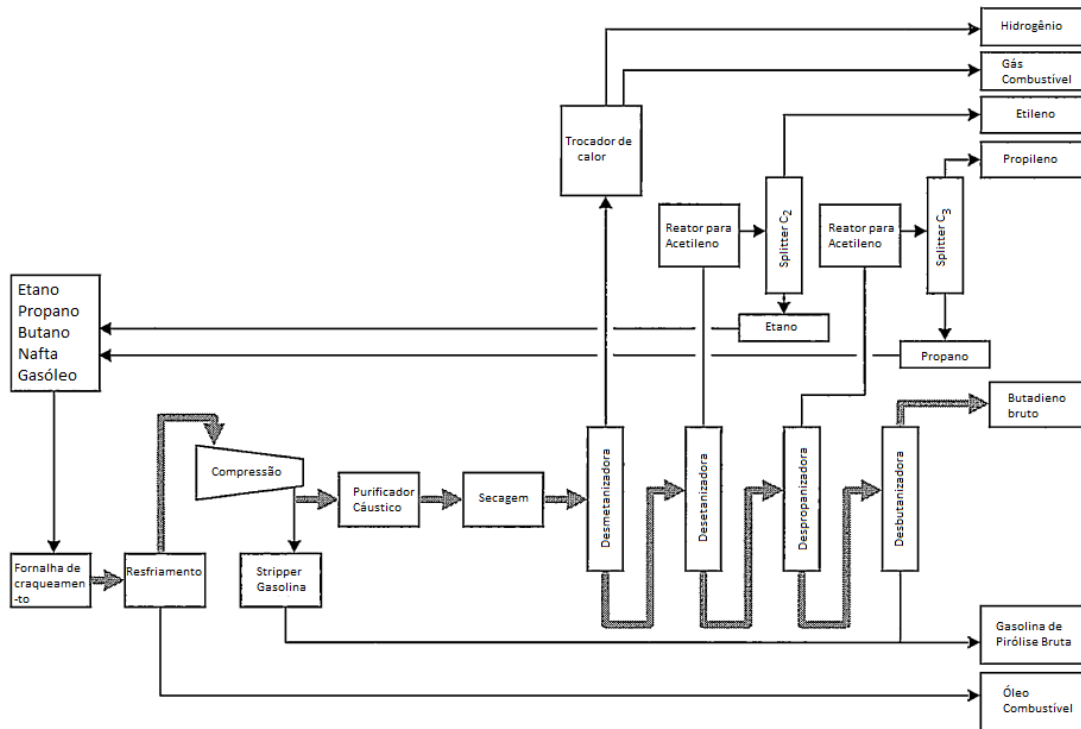


Figura 2.2: Esquema simplificado de uma planta de craqueamento a vapor. Adaptado de [7].

No caso da separação dos componentes da fração C4, dentre eles o 1,3-butadieno, é necessária a realização do processo de destilação extrativa, uma vez que os pontos de ebulição destes componentes são muito próximos entre si. Neste processo é necessária a utilização de um solvente específico, como o n-metil-2-pirrolidona, e normalmente este é realizado em várias etapas de destilação extrativa seguida de destilação convencional. Por este motivo, a separação do BD nos processos convencionais é custosa e necessita de uma estrutura apropriada, o que encarece o processo e faz com que muitas vezes esta fração C4 seja reciclada ao reator ao invés de separada.

A produção mundial de butadieno está diretamente ligada ao mercado de petróleo e à produção de etileno, uma vez que o processo de craqueamento é responsável pela maior parte do BD produzido. Desta forma, o seu preço também fica atrelado aos do mercado de óleo e gás, e, portanto, tem flutuado acentuadamente nos últimos anos [15]. Por exemplo, até 2005-06, uma tonelada de butadieno custava abaixo de US\$ 1000, enquanto que a partir de 2008 o valor alcançou valores acima de US\$ 2000 e até mesmo US\$ 3000 [17].

Embora a crise de 2008 seja parcialmente responsável pelo aumento do preço, há também outras razões para tal, uma vez que os preços continuam subindo. As variações de preço do Butadieno e Etileno nas últimas décadas podem ser visualizadas na Figura 2.3 [17].

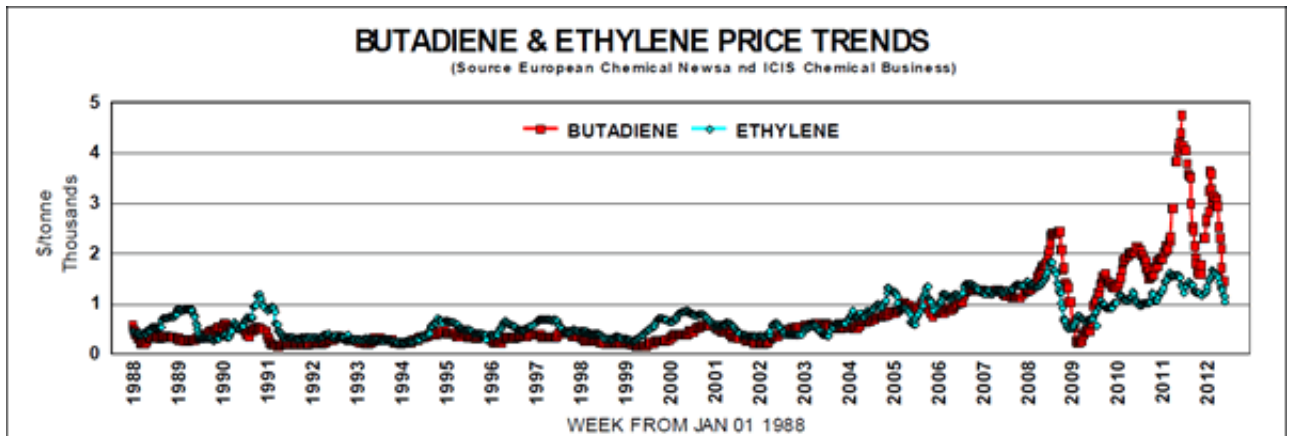


Figura 2.3: Preço médio do Butadieno e do Etileno em milhares de US\$/tonelada por ano, de 1988 a 2012 [18].

Além das variações no preço do óleo bruto, que podem ter ocasionado as flutuações no preço do butadieno, há ainda o fato de que, nas últimas décadas, a indústria vem utilizando matérias-primas mais leves nas unidades de craqueamento, uma vez que estas exigem um menor custo energético de operação. Dentre as matérias-primas que vêm substituindo o nafta estão o etano, propano, butano e o gásóleo, que, após processamento, também se transformam em etileno [17].

Outro fator importante são as recentes descobertas de grandes reservas de shale gas, sobretudo nos EUA, que são grandes produtores de butadieno. Uma vez que se trata de uma matéria-prima muito mais rentável do que as convencionais na produção de etileno, a tendência é que o etileno proveniente do shale gas substitua gradualmente as unidades de craqueamento a vapor [15, 19, 20].

A curto e longo prazo, isto deve levar à uma grave redução na oferta global de butadieno, o que, em conjunto com o aumento na demanda, deve levar à falta deste importante precursor químico, levando à necessidade de buscar tecnologias alternativas para sua fabricação a partir de matérias-primas renováveis [15, 19, 20].

O etanol é um dos biomateriais mais promissores para a síntese de produtos químicos de maior valor agregado. Muitos esforços vêm sendo aplicados, nas últimas décadas, para desenvolver novas tecnologias de transformação do etanol em diferentes intermediários para a indústria. Além de renovável, o etanol apresenta baixo custo e grande oferta quando comparado a outros biomateriais. Outra vantagem está no maior aproveitamento da biomassa

pela utilização do bagaço para a geração de energia. A Figura 2.4 mostra a produção global de etanol, separada por região, entre 2007 e 2014 [4].

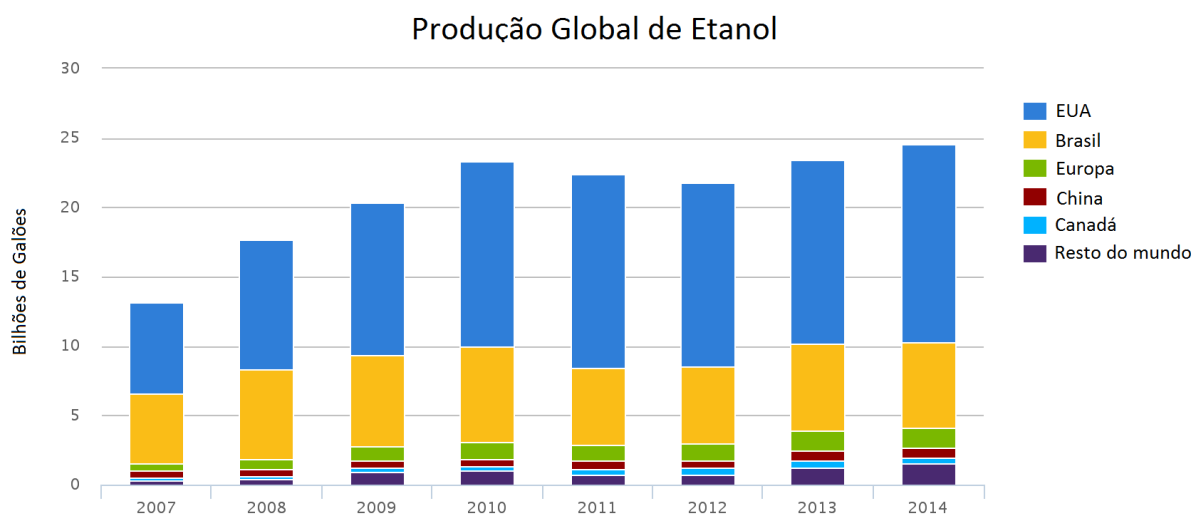


Figura 2.4: Produção Global de Etanol, em bilhões de galões por ano, entre 2007 e 2014. Adaptado de [4].

O Brasil, sendo um país com grande vocação para a atividade agrária e histórico de produção de cana-de-açúcar, produziu cerca de 25% de todo o etanol mundial, com mais de 6 bilhões de galões de álcool produzidos. Considerando que apenas 1% das terras cultiváveis do país são destinadas a esta atividade, pode-se concluir que este possui enorme potencial para a geração de produtos derivados do álcool, dentre eles o 1,3-Butadieno [2, 4].

2.2. Butadieno a partir de Etanol

2.2.1. Anos 1900-1940

A possibilidade de obtenção de BD a partir de etanol foi descoberta em 1903, pela passagem de vapor de etanol a 550-600 °C sobre alumínio, realizada por IPATIEFF [23], alcançando um baixo rendimento (1.5%) para o butadieno. OSTROMYSLENSKY [24], em 1915, obteve um rendimento de 18% para o 1,3-butadieno através de uma mistura de etanol e acetaldeído sobre catalisadores de alumina a 440-460 °C. No procedimento descrito, etanol era parcialmente desidrogenado a acetaldeído em uma etapa separada e, em seguida, a mistura era transformada em BD. Este processo foi utilizado pela Union Carbide nos EUA durante a segunda guerra mundial, porém se baseando em catalisadores de Ta₂O₅ [8].

Em 1929, LEBEDEV [25] propôs um processo em apenas uma etapa onde o etanol era convertido em BD sobre um catalisador misto $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com seletividade de 18%. Nos anos seguintes, foram reportados catalisadores com seletividades de até 70%, porém a composição foi mantida em segredo [26, 27]. Este processo foi utilizado industrialmente na antiga União Soviética durante as décadas de 30 e 40, e, embora esforços tenham sido aplicados para encontrar a composição exata do catalisador, foi possível apenas identificar a presença de MgO e SiO_2 .

OSTROMYSLENSKY [24] e LEBEDEV et al. [27] também propuseram mecanismos para a formação de BD a partir de etanol, que foram verificados por BALANDIN [28] e por EGLOFF e HULLA [29]. O primeiro envolvia a reação do etanol com acetaldeído para gerar 1,3-Butanodiol como intermediário, que seria desidratado a butadieno. O segundo se baseava na formação de radicais a partir do etanol, que em uma desidratação-condensação se transformavam em BD. Esquemas destes mecanismos podem ser observados na Figura 2.5 [21].

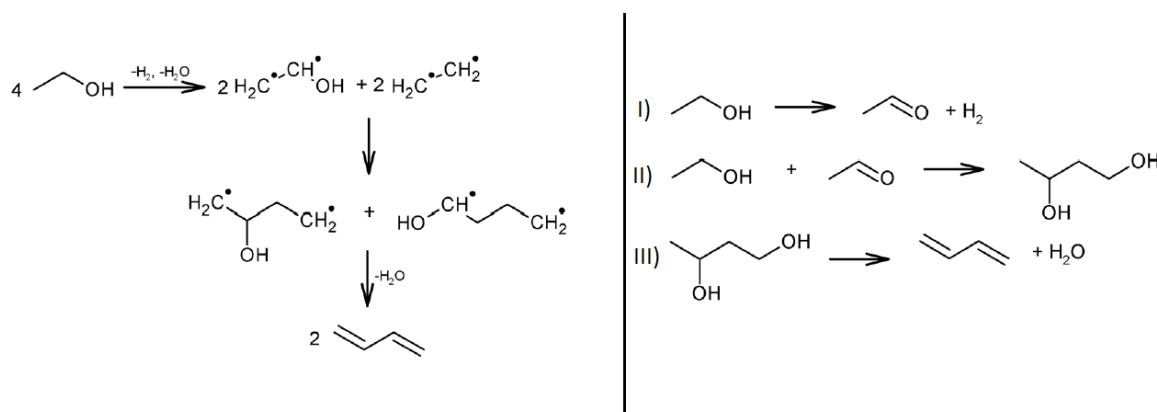


Figura 2.5: Primeiros mecanismos propostos para a formação de BD a partir de etanol [21].

2.2.2. Anos 1940-1980

A partir da década de 40 houve manifestação de grande interesse na síntese de BD a partir de etanol. QUATTLEBAUM et al. [9] realizou diversos testes utilizando catalisadores de óxido de tântalo sobre sílica, terra fuller, alumina promovida, sílica gel promovida e $\text{CdO}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. A alimentação consistia tanto de etanol puro em alguns experimentos, quanto de alguns supostos intermediários em outros experimentos. Para alimentação de etanol puro, foi obtido um rendimento de 24% para o BD sobre o catalisador de $\text{CdO}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, a uma temperatura de 320 °C.

NATTA e RIGAMONTI [34] tentaram reproduzir os catalisadores de ZnO/Al₂O₃ reportados por LEBEDEV [25], porém obtiveram apenas 5.6% de rendimento para BD sobre a amostra 40% ZnO / 60% Al₂O₃. Após o tratamento da alumina com carbonato de sódio para reduzir a acidez, o rendimento aumentou para 9%. Os autores também realizaram testes com amostras MgO/Al₂O₃, obtendo seletividade de 11% e rendimento de 10% para o 1,3-butadieno sobre a amostra contendo 80% de MgO.

CORSON et al. [10] também realizaram testes de composições de diferentes óxidos com alumina. Para o 25% ZnO / 75% Al₂O₃, a seletividade foi de 20% e o rendimento de 15%. Outras composições contendo alumina que obtiveram pelo menos 10% de rendimento podem ser encontrados na Tabela 2.1. Em sistemas contendo MgO/Al₂O₃ os resultados se mostraram ruins, com menos de 7% de rendimento para BD. Resultados ruins foram obtidos também para NiO, SiO₂, Fe₂O₃, entre outros óxidos quando com alumina.

Tabela 2.1: Catalisadores contendo Al₂O₃ que obtiveram rendimento superior a 10% [10].

Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento
2%PbO/98%Al ₂ O ₃	400	18
1%TiO ₂ /9%ZrO ₂ /90%Al ₂ O ₃	400	17
57%Sb ₂ O ₅ /38%Al ₂ O ₃ /5%SiO ₂	400	17
30%Sb ₂ O ₃ /70%Al ₂ O ₃	400	14

Os melhores resultados encontrados por CORSON et al. no processo de uma única etapa foram com os catalisadores 59%MgO/2%Cr₂O₃/39%SiO₂ e 60%MgO/2%Cr₂O₃/38%SiO₂. Os rendimentos foram de 39% para o primeiro, a 425 °C, e de 34% para o segundo, a 420 °C. Tais resultados indicariam que catalisadores contendo MgO/SiO₂ seriam promissores para a produção de BD a partir de etanol [10].

BHATTACHARYYA et al. [12, 30, 31] realizaram testes em leito fixo e leito fluidizado com catalisadores binários de Al_2O_3 com ZrO_2 , SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CaO , MgO e Cr_2O_3 . Os resultados mais relevantes foram obtidos para as amostras binárias 40% ZnO /60% Al_2O_3 a 425 °C, com 55.8% de rendimento para o leito fixo e 72.8% para o leito fluidizado. Foram também realizados testes com amostras ternárias, que não apresentaram resultados acima das amostras binárias.

O método de preparo também demonstrou influenciar na atividade catalítica das amostras, uma vez que as misturas preparadas por coprecipitação apresentaram melhores resultados do que aquelas preparadas mecanicamente [30]. Reagentes formados por nitratos também se mostraram preferíveis, pela possibilidade de total remoção do ânion após lavagem e calcinação [31]. BHATTACHARYYA et al. [12] demonstraram, ainda, a importância de um valor ótimo para a velocidade espacial, pela observação de que valores muito menores ou muito maiores do que um determinado número significavam grande redução no rendimento para o BD.

Em 1972, NIYAMA et al. [13] realizaram estudos com catalisadores binários MgO/SiO_2 , variando a proporção molar de Mg/Si . O melhor resultado foi obtido com o catalisador cujo teor de MgO era de 85%, e observou-se que a seletividade para o BD aumenta diretamente com a basicidade. No entanto, para amostras com teores acima de 85% de MgO houve baixa formação de 1,3-Butadieno, o que demonstra haver também a necessidade de sítios ácidos. Quando apenas MgO foi utilizado como catalisador, foi encontrado crotonaldeído entre os produtos, indicando que a magnésia desempenha um importante papel na condensação aldólica. Para a amostra com $\text{Mg}/\text{Si} = 3$, foram obtidos 28% de rendimento na temperatura de 380 °C, e para valores abaixo disto houve grande formação de etileno.

NIYAMA et al. [13] realizaram também a adição de piridina e fenol ao catalisador, a fim de verificar a influência que variações na quantidade de sítios ácidos e básicos teria nos parâmetros da reação. Foi verificado que o envenenamento dos sítios básicos por fenol reduziu drasticamente a formação de butadieno, embora a produção de etileno tenha se mantido constante. Embora fosse esperado que a adição de piridina envenenasse os sítios ácidos e diminuísse o rendimento, foi constatado que, em pequenas quantidades, a piridina não só não reduziu o rendimento como teve ainda um efeito promotor na formação de BD. Tal efeito foi explicado pela geração de sítios básicos mais ativos por indução eletrônica. Com a

adição de maiores quantidades de piridina, houve o efeito esperado de envenenamento dos sítios ácidos e redução no rendimento.

Novas propostas de mecanismos para o processo foram também estudadas entre as décadas de 40 e 80. Diversos autores concluíram que a rota reacional não envolvia os intermediários citados anteriormente, e sim o crotonaldeído. QUATTLEBAUM et al.[9] em 1947 realizaram uma série de testes alimentando supostos intermediários em conjunto com etanol, e, analisando os produtos finais da reação, concluíram que o crotonaldeído seria o principal intermediário do mecanismo reacional. Foi proposto, então, que a forma enólica do crotonaldeído sofreria uma desoxigenação pelo etanol, formando butadieno e acetaldeído sobre uma superfície ácida conforme a Figura 2.6.

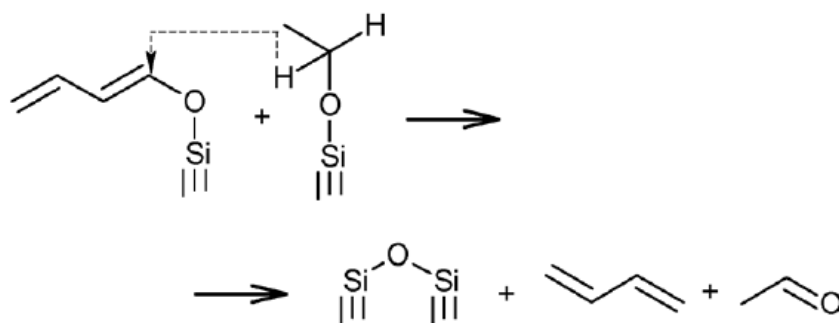


Figura 2.6: Desoxigenação da forma enólica do crotonaldeído pelo etanol [21].

Tal reação ocorreria por meio da transferência de um átomo de hidrogênio, facilitada pelos átomos presentes na superfície do catalisador. O crotonaldeído seria formado a partir da condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído, etapa esta identificada como a controladora do processo, seguida da desidratação do acetaldol [9].

Em 1949, CORSON et al. [32] realizaram experimentos com catalisadores de Ta₂O₅/SiO₂ e confirmaram o mecanismo proposto por QUATTLEBAUM et al. em [9], exceto pelo fato de que os testes indicaram que o SiO₂ era responsável pela condensação aldólica e o promotor de tântala realizaria a desoxigenação do crotonaldeído, o que representa uma inversão dos papéis de cada componente do catalisador propostos em [9].

Outro mecanismo foi proposto por alguns autores, no qual o crotonaldeído seria primeiramente reduzido a álcool crotilico, e este seria então desidratado a BD. KAGAN et al. [33] em 1947 realizaram a redução do crotonaldeído com hidrogênio sobre catalisadores ZnO/Al₂O₃ e obtiveram 1,3-Butadieno entre os produtos finais. Foi concluído, então, que o crotonaldeído seria reduzido no meio reacional pelo hidrogênio produzido na desidrogenação

do etanol a acetaldeído. A etapa de redução do crotonaldeído proposta pode ser visualizada na Figura 2.7.

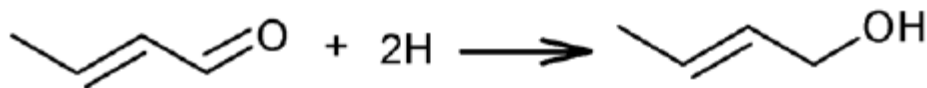


Figura 2.7: Redução direta do crotonaldeído por hidrogênio [21].

No mesmo período, GORIN et al. citado por BHATTACHARYYA et al. [11] chegaram a um mecanismo no qual o crotonaldeído seria reduzido em uma reação com etanol, que forneceria o hidrogênio, e não por hidrogênio livre proveniente da desidrogenação, conforme se observa na Figura 2.8. BHATTACHARYYA et al. [11] em 1967 realizaram, então, experimentos e um estudo termodinâmico das propostas de mecanismo. Foi utilizado o catalisador 40%ZnO/60%Al₂O₃ e a alimentação do reator foi alterada de forma a identificar as etapas reacionais.

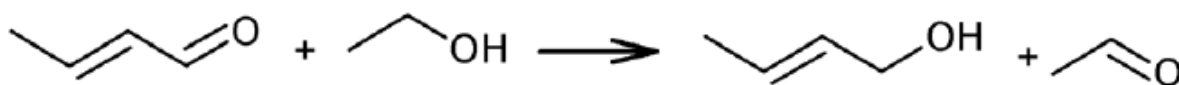


Figura 2.8: Redução do crotonaldeído por reação com etanol [21].

Para a alimentação consistindo de etanol puro, todos os intermediários reportados por QUATTLEBAUM et al., GORIN et al. e KAGAN et al. puderam ser identificados exceto pelo álcool crotilico. Com a alimentação de etanol/acetaldeído, o rendimento para o BD se manteve o mesmo do obtido para o etanol puro, o que indica que a etapa de desidrogenação de etanol a acetaldeído não seria a etapa controladora do mecanismo. No entanto, com a alimentação de crotonaldeído/etanol e crotonaldeído/hidrogênio os resultados se mostraram semelhantes, de forma que outro estudo haveria de ser feito para confirmar como ocorreria a redução do crotonaldeído [11].

Para tal, BHATTACHARYYA et al. [11] partiram do pressuposto de que, no caso da reação direta entre etanol e acetaldeído esquematizada na Figura 2.5, haveria formação de mais acetaldeído além do formado na desidrogenação do etanol. Foi feita, então, a tentativa de identificar produtos que fossem gerados a partir do acetaldeído "em excesso", como o acetato de etila e a acetona. O hidrogênio identificado na corrente de produtos indicaria a quantidade

de acetaldeído formado na etapa de desidrogenação do etanol. Os resultados esperados foram confirmados pelo balanço de acetaldeído, sugerindo que a reação direta entre o crotonaldeído e etanol estaria ocorrendo. O estudo termodinâmico realizado demonstrou, ainda, que a energia de ativação para a hidrogenação direta do crotonaldeído pelos átomos de hidrogênio seria maior do que a necessária para a reação entre o etanol e o crotonaldeído, e, com base nos dados experimentais e teóricos, foi concluído que seria mais provável que o mecanismo envolvesse a hidrogenação do crotonaldeído via reação com etanol. NATTA e RIGAMONTI [34] também indicaram que esta reação seria mais favorável.

NIYAMA et al. [13] realizaram, também, estudos sobre o possível mecanismo da reação, por meio da alimentação de etanol e possíveis intermediários sobre catalisadores de MgO/SiO₂. Foram alimentados crotonaldeído, acetaldeído, 1,3-butanodiol, 1-propanol e isopropanol. Não foi formado butadieno pela alimentação de 1,3-butanodiol e isopropanol, o que indicaria que alguns mecanismos propostos anteriormente não seriam apropriados, como o de KAGAN et al. A etapa identificada como controladora do processo seria a desidrogenação do etanol a acetaldeído, e os autores destacaram a grande importância do balanço de sítios ácidos e básicos para as diferentes etapas da reação. A transferência de hidrogênio entre o etanol e crotonaldeído ocorreria por um mecanismo do tipo Meerwein-Ponndorf-Verley com a participação tanto de sítios ácidos quanto básicos.

O mecanismo mais aceito para a reação até os dias atuais, após as extensas pesquisas realizadas entre os anos 1940-1980, seria, então, aquele proposto por GORIN et al. e confirmado por BHATTACHARYYA et al. e outros autores, conforme esquematizado por SELS et al. em 2012 e pode ser visualizado na Figura 2.9 [8]. A reação procede da seguinte maneira: desidrogenação do etanol a acetaldeído (A); condensação aldólica formando acetaldol (B); desidratação do acetaldol a crotonaldeído (C); transferência de hidrogênio entre etanol e crotonaldeído formando álcool crotilico (D); desidratação do álcool crotilico formando butadieno (E).

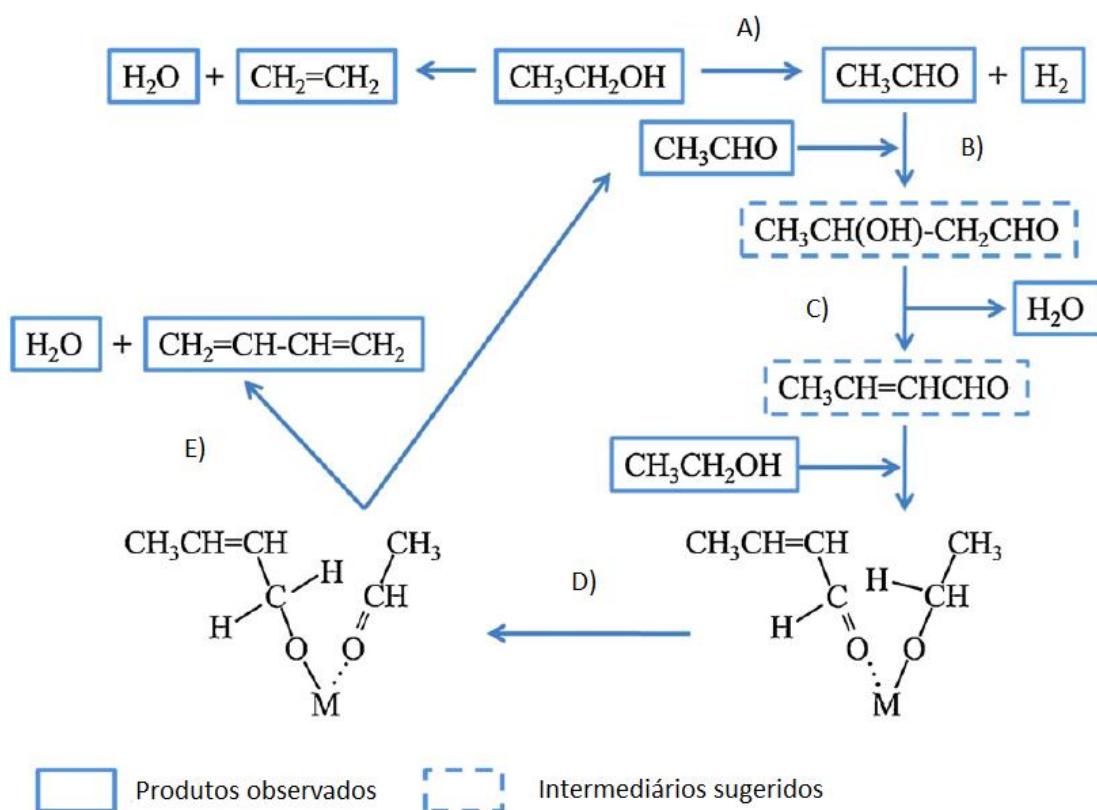


Figura 2.9: Mecanismo aceito atualmente para a formação de butadieno a partir de etanol. Adaptado de [8].

2.2.3. Anos 1980 em diante

Em 1981, KITAYAMA e MICHISHITA [35] investigaram a conversão de etanol sobre sepiolitas $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \cdot 6-8 \text{H}_2\text{O}]$ modificadas com Mn. Enquanto que as amostras contendo sepiolita pura formaram grandes quantidades de etileno, com seletividades entre 1-2.4% para o BD, houve grandes mudanças no comportamento quando Mn foi adicionado. Foi constatado que tanto o reagente utilizado na impregnação do Mn quanto o teor deste nas amostras influenciaram fortemente a seletividade para butadieno. Para um mesmo método de preparação, a seletividade para o BD aumentou de 8.4% para 33.4% com um aumento de 39% para 79% no teor de Mn, na reação a 300 °C por 7 horas.

FRIPIAT et al. [36, 37] também estudaram o comportamento da sepiolita na conversão de etanol, por meio da modificação da estrutura com Al e sua superfície com Ag e V. Para a modificação da estrutura com alumínio, houveram mudanças na atividade catalítica por meio de alterações no tipo de sítio ácido envolvido. Com a superfície modificada por V houve grande formação de etileno para uma alimentação contendo puramente etanol, porém quando a alimentação continha acetaldeído foram obtidas altas seletividades para BD. Tal efeito foi

atribuído à reação de Prins, na qual as moléculas de etileno formadas via desidratação do etanol reagem com o acetaldeído formando butadieno. Um comportamento semelhante foi observado para a superfície modificada com Ag, embora com seletividades mais baixas para BD.

OHNISHI et al. [38] prepararam catalisadores de MgO/SiO₂ por diferentes métodos e com diferentes composições, a fim de estudar os efeitos na conversão do etanol. A amostra "A" foi preparada a partir da moagem de hidróxido de magnésio e sílica, sendo estes obtidos a partir de Mg(NO₃)₂ / NH₄OH e tetraetilortosilicato (TEOS) / HNO₃ / Etanol, respectivamente. O catalisador "B" foi preparado também por moagem de Mg(OH)₂ e sílica gel, porém utilizando os reagentes MgCl₂ e HCl ao invés dos nitratos correspondentes. Por fim, o MgO/SiO₂ "C" foi preparado por hidrólise direta de uma solução de MgCl₂, HCl e TEOS com amônia. Todas as amostras foram calcinadas a 500 °C e a composição molar foi de 1:1.

Foram realizadas, também, a impregnação de 0.1% em massa de Na₂O e K₂O sobre os catalisadores "A" para verificar se haveria influência na formação de 1,3-butadieno. Os testes catalíticos foram realizados a 350 °C e pressão atmosférica. Os resultados para todos os catalisadores podem ser observados na Tabela 2.2 [38].

Tabela 2.2: Resultados obtidos por OHNISHI et al. para os catalisadores MgO/SiO₂ e modificados com Na₂O e K₂O [38].

Catalisador	T (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)
MgO / SiO ₂ (A)	350	50	84
MgO / SiO ₂ (B)	350	98	2
MgO / SiO ₂ (C)	350	71	7
Na ₂ O / MgO / SiO ₂	350	100	87
K ₂ O / MgO / SiO ₂	350	80	87

Para as amostras MgO/SiO₂, observa-se que houve grande influência do método de preparo na conversão a BD, com a amostra A sendo muito mais seletiva para BD do que as amostras B e C. Embora a conversão tenha sido maior para as amostras B e C, houve formação de grandes quantidades de compostos contendo 2 carbonos na cadeia (C₂) e também de cloreto de etila. Tal efeito foi explicado pela presença de íons cloreto nas amostras B e C, tendo em vista que estas foram preparadas a partir de cloretos e não de nitratos, e o

cloreto parece reduzir a seletividade ao BD. Para o método de síntese de MgO/SiO₂ "A", foi também preparada uma amostra contendo maior proporção molar de MgO (3:1), porém esta se mostrou menos seletiva do que a amostra A 1:1 [38].

Com as amostras Na₂O/MgO/SiO₂ e K₂O/MgO/SiO₂, foi observada grande atividade catalítica na formação de BD, com conversões próximas a 100% e seletividade de 87%. Tal efeito pode ser explicado pela redução da acidez de Brønsted na superfície dos catalisadores, embora os resultados nunca tenham sido reproduzidos por outros autores [38, 21].

KVISLE et al. [14] também realizaram experimentos com catalisadores MgO/SiO₂ preparados por diferentes métodos, no intuito de tentar desvendar a influência que teriam na atividade catalítica. MgO foi preparado pela precipitação de Mg(OH)₂ a partir do nitrato correspondente com amônia, seguido de calcinação a 500 °C por 4h. A sílica foi preparada por hidrólise do TEOS com ácido nítrico / amônia, seguido também de calcinação a 500 °C por 4h. Em seguida, foi realizada a moagem úmida de quantidades equimolares (1:1) de MgO e SiO₂, obtendo a amostra chamada de catalisador. Foi realizada, também, uma mistura mecânica 1:1 de MgO e SiO₂, gerando a amostra chamada de mistura mecânica.

Os testes catalíticos foram realizados a 350 °C sobre o catalisador, a mistura mecânica e ambos os óxidos separados. Para o catalisador foi observada uma conversão de 55%, com seletividade de 55% para etileno e 30% para BD. As conversões para a mistura mecânica, SiO₂ puro e MgO puro foram de 21, 23 e 15%, respectivamente. Foi observada a produção de butadieno em pequenas quantidades sobre a mistura mecânica e MgO puro, mas não sobre SiO₂ [14].

KVISLE et al. [14] constataram, também, que o fluxo de etanol tem influência sobre a conversão e seletividade, que reduzem significativamente com o aumento do fluxo. A adição de acetaldeído ou ar na alimentação também aumentaram a seletividade para o BD. O último foi explicado pela formação de carbonatos na superfície do catalisador, que alterariam as propriedades ácido-base deste. A alimentação de outros álcoois, como metanol e propanol, não favoreceu a reação, embora fosse esperado pela promoção da etapa de transferência de hidrogênio. Isto permite concluir que a reação entre o crotonaldeído e etanol não pode ser a etapa controladora do mecanismo reacional.

A caracterização das amostras mostrou propriedades diferentes para o catalisador quando comparado com a mistura mecânica e os óxidos. Isto, aliado ao melhor desempenho

do catalisador quando comparado às demais amostras, sugere que há um efeito sinérgico entre a sílica e magnésia que alteram as propriedades ácido-base. Tal sinergia seria responsável por promover todas as etapas da reação, obtendo maior conversão e seletividade para BD [14].

KITAYAMA et al. [39] testaram catalisadores ternários NiO/MgO/SiO₂ e obtiveram bons resultados para a formação de BD. Foram preparadas várias amostras com diferentes composições, e também amostras NiO/MgO e NiO/SiO₂. Mantendo o teor de níquel fixo em 10% de massa, e variando a composição Mg/Si, foram observadas seletividades de até 90% ou mais para BD, enquanto que nos catalisadores binários não houve formação de butadieno.

O maior rendimento para BD ocorreu com uma proporção de 31% de MgO, e, segundo os autores, esta é a composição ótima que oferece as propriedades ácido-base ideais para a reação. Outra observação importante é que foram observadas grandes áreas superficiais para os catalisadores ternários, entre 496 e 784 m²/g para teores de MgO entre 25 e 40%, com a maior área superficial pertencendo à composição de 25% de MgO. Isto sugere a forte dependência das propriedades ácidas e básicas do catalisador na reação, uma vez que o catalisador com maior área superficial não necessariamente obteve o melhor resultado [39].

A Tabela 2.3 resume os principais resultados em termos de atividade catalítica entre os anos 1960 e 2000.

Tabela 2.3: Principais resultados para atividade catalítica entre 1960 e 2000.

Ano	Autor	Catalisador	T (°C)	Seletividade (%)	Rendimento
1960-1970	Bhattacharyya et al.	Al ₂ O ₃ / ZnO	425	-	55.8
1972	Niiyama et al.	MgO/SiO ₂	380	-	28
1981	Kitayama et al.	Sepiolitas/Mn	300	33.4	-
1985	Ohnishi et al.	MgO - SiO ₂ - Na ₂ O	350	87	87
1988	Kvisle et al.	MgO/SiO ₂ (0.83)	350	30	16
1995	Fripiat et al.	Sepiolitas - Ag e Al	280	9	6
1996	Kitayama et al.	NiO - MgO - SiO ₂	280	90	53

DÍAZ et al. [40] em 2011 estudaram a conversão de etanol sobre óxidos mistos Mg-Al derivados de hidrotalcitas, com razão molar Mg/Al = 3. Foi observado que os catalisadores são promissores para reações envolvendo a condensação de etanol, porém o método de

preparo influencia fortemente na distribuição de sítios ácidos e básicos, o que pode levar à formação de etileno como subproduto via desidratação.

JONES et al. [15] prepararam séries de catalisadores bimetálicos e trimetálicos com metais de transição impregnados em sílica e testaram para a conversão de etanol. Para os catalisadores bimetálicos a uma temperatura de 375 °C e um LHSV de 1.5 h⁻¹, os melhores resultados foram para Zr:Zn com carga de 0.5% em massa. Foram obtidos 46% de conversão e 38.9% de seletividade para o BD, porém a seletividade para etileno foi ainda maior com 41.1%. Os autores tentaram, então, aprimorar este sistema bimetálico por meio de alterações no suporte e variando parâmetros como temperatura e LHSV, mas não obtiveram grandes melhorias.

Para os sistemas trimetálicos, o melhor resultado obtido foi uma seletividade de 67% com uma conversão de 44.6%, para um dos catalisadores Cu:Zr:Zn com carga de 1% em massa. Realizando alterações na alimentação por meio da adição de acetaldeído, não houve melhoras significativas para os sistemas trimetálicos, porém para os sistemas bimetálicos Zr:Zn foi possível obter 45% de conversão e 66% de seletividade para uma alimentação com razão etanol/acetaldeído de 8:2 [41].

Promotores metálicos também foram estudados sobre misturas MgO/SiO₂ por SELS et al. [8], em 2012. Os autores sintetizaram as amostras de MgO/SiO₂ por diferentes métodos - mistura mecânica, impregnação e moagem úmida - e variando as proporções molares Mg/Si. Em seguida, metais de transição foram impregnados a partir de soluções dos respectivos nitratos sobre uma das amostras MgO/SiO₂ com razão Mg/Si = 2.

A partir de medidas da área superficial do suporte de sílica e dos catalisadores preparados, foi observado que há uma redução na área superficial de todas as amostras com relação à sílica pura, principalmente após a adição dos metais de transição. Nos testes catalíticos para os sistemas binários, foram obtidos baixos rendimentos para a formação de BD, de cerca de 10-16%. O principal subproduto encontrado foi o etileno, com seletividades de até 51% [8].

Para os catalisadores ternários contendo metais de transição, todas as amostras se mostraram mais ativas e seletivas para a produção de BD, quando comparadas ao correspondente binário MgO/SiO₂. O melhor desempenho se deu com as amostras contendo Cu, Zn e Ag, exibindo as maiores conversões e seletividades de todos os sistemas testados,

com rendimentos acima de 50% e conversão acima de 90% a uma temperatura de 350 °C. Foi testada, também, a influência no método de preparo do suporte MgO/SiO₂ e do teor de metal de transição e MgO nos sistemas ternários contendo Ag. Curiosamente, não houve grandes mudanças na atividade variando o método de preparo do suporte e a quantidade de Ag, porém com a redução no teor de MgO houve grande redução na formação de butadieno e aumento na formação de acetaldeído. Isto indica que o MgO cumpre um papel determinante na etapa de condensação aldólica [8].

JONES et al. [41], em 2014, realizaram mais testes com amostras contendo Zn e Zr sobre suportes de MgO/SiO₂. Os respectivos teores de ZnO e ZrO₂ foram de 0.5% e 1.5% sobre a massa total das amostras. As proporções entre MgO e SiO₂ foram variadas entre 1:1 e 95:5 para gerar catalisadores com diferentes propriedades ácido-base. Os testes catalíticos foram realizados a 325 °C e com WHSV de 0.3 h⁻¹. Foram testados, também, suportes Mg(OH)₂/SiO₂.

Foi observado que, para as amostras sem Zn/Zr, a seletividade para BD aumenta diretamente com o teor de Mg(OH)₂, porém, após determinada porcentagem de hidróxido a seletividade diminui drasticamente. Para as amostras não promovidas, o melhor resultado obtido foi com Mg/Si = 3. Isto se deve ao fato de que alguma quantidade de sílica é imprescindível para a conversão a BD. Outra observação foi que a calcinação do hidróxido, gerando MgO, aumenta levemente a atividade catalítica. O melhor resultado para os catalisadores promovidos foi obtido para a amostra MgO/SiO₂ 95:5, que mostrou seletividade de 68,7% para butadieno. Foi considerado que o ZnO auxilia na etapa de desidrogenação, enquanto que o ZrO₂ contribui para a etapa de condensação aldólica [41].

Em 2014 foi apresentado um trabalho envolvendo catalisadores de Ta₂O₅ suportados em estruturas mesoporosas ordenadas de sílica (SBA-15, KIT-6 e MMS). CHAE et al. [42] encontraram altas seletividades para BD, próximas a 80%, para todas as amostras testadas contendo 2% em massa de Ta₂O₅. As reações foram realizadas a 350 °C com um LHSV de 1 h⁻¹. Foi observada, ainda, uma influência do tamanho dos poros das estruturas ordenadas na seletividade para o 1,3-butadieno.

KYRIENKO et al. [43] investigaram o efeito do teor de ZnO suportado em MgO/SiO₂. Foram preparados catalisadores com 2, 4 e 6% de ZnO, por impregnação, sobre suportes de MgO:SiO₂ nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3. Os testes catalíticos foram realizados a temperaturas variando entre 350 °C e 425 °C, com WHSV entre 0.45 e 1 h⁻¹. Para

temperaturas mais altas, as maiores seletividades foram observadas nos catalisadores com menor teor de ZnO. Uma vez que o ZnO tem papel na desidrogenação do etanol a acetaldeído, os autores sugeriram que a etapa determinante não seria a desidrogenação, e sim a condensação aldólica, e, por isto, um aumento no teor de ZnO não surtiu resultado positivo na conversão a BD.

Mantendo o teor de ZnO fixo e variando as proporções MgO:SiO₂, foi observado que o maior rendimento para BD foi na razão 1:1. Segundo os autores, um aumento na quantidade de MgO seria responsável por uma redução na área superficial do catalisador e na dispersão do ZnO, enquanto que o aumento na proporção de sílica traria um excesso de sítios ácidos de Lewis que levariam a produtos de desidratação [43].

KYRIENKO et al. [44] estudaram, ainda, a influência da adição de ZrO₂ nos catalisadores ZnO/MgO/SiO₂. Foram preparadas amostras MgO/SiO₂, ZrO₂/MgO/SiO₂, ZrO₂/MgO, ZrO₂/SiO₂, ZnO/ZrO₂/MgO, ZnO/ZrO₂/SiO₂, ZnO/ZrO₂/MgO/SiO₂. A proporção MgO:SiO₂ foi de 1:1 nos respectivos catalisadores, e os teores de ZrO₂ e ZnO foram de 6% e 4% em massa, respectivamente.

Os dados para os testes catalíticos das combinações entre ZrO₂, MgO e SiO₂ mostraram que ZrO₂/SiO₂ e ZrO₂/MgO/SiO₂ são mais ativas e seletivas para a formação de BD do que MgO/SiO₂. Baixa atividade e seletividade a butadieno foram obtidas para a amostra ZrO₂/MgO, porém com grande seletividade a acetaldeído. A maior seletividade do catalisador ZrO₂/SiO₂ (37%) quando comparado ao MgO/SiO₂ (33%) indicaria uma maior capacidade de condensação aldólica por parte da zircônia do que do MgO. Estes resultados também sugerem que a condensação ocorre em sítios formados por interações na zona de contato entre ZrO₂ ou MgO com a sílica, e que tal sinergia é necessária para a formação de BD. A maior conversão para o catalisador ternário (33.2% contra 19.9% e 15.8%) indica maior formação de sítios ativos pela interação entre os componentes [44].

A adição de ZrO₂ aos sistemas contendo ZnO/MgO/SiO₂ promoveu maiores conversões de etanol para todos os catalisadores. Para o sistema quaternário, embora tenha havido aumento na conversão e rendimento, houve pequeno decréscimo na seletividade quando comparado ao sistema ZnO/MgO/SiO₂ correspondente. Um aumento na seletividade a éter dietílico e eteno sugerem uma maior acidez após a adição de zircônia. Nos sistemas ternários, houve significativo aumento no rendimento e seletividade com a presença de ZrO₂, com o efeito mais pronunciado sendo observado na amostra ZnO/ZrO₂/SiO₂ quando

comparada a ZnO/SiO₂, o que mostra a atuação da zircônia na etapa de condensação aldólica [43, 44].

Em 2015 foi publicado um trabalho por BABA et al. [45] no qual foi realizada a conversão de etanol em BD sobre silicatos de magnésio com estrutura mineral conhecida como talco. Foram utilizados três tipos de talco comercial contendo Zn em sua composição, e foi também sintetizada uma amostra de talco em laboratório sem a presença de Zn. A título de comparação, uma amostra de MgO/SiO₂ foi sintetizada em laboratório por moagem de hidróxido de magnésio sobre sílica coloidal. As identificações e composições das amostras podem ser visualizadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Composições das amostras de talco e do catalisador MgO/SiO₂ [45].

	Composição / m%							Razão Molar Mg/Si	Área superficial / m ² /g-1
	MgO	SiO ₂	ZnO	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃		
P1-(I)	34.1	63.6	1.4	0.4	0.1	0.3	0.1	3.2/4.0	390
P1-(II)	34.1	65.0	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	3.1/4.0	407
P1-(III)	32.8	66.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	3.0/4.0	482
P1-(IV)	35.5	64.5	NO ^a	NO ^a	NO ^a	NO ^a	NO ^a	3.3/4.0	364
MgO-SiO ₂ ^b	92.0	7.3	NO ^a	0.3	NO ^a	NO ^a	NO ^a	9.5/0.5	285

^a NO significa que o composto não foi identificado na amostra.

^b MgO-SiO₂ foi preparado por moagem de hidróxido de magnésio e sílica coloidal

Testes catalíticos realizados a 400 °C com todos os catalisadores mostraram melhores resultados para os talcos contendo Zn do que para as demais amostras. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Resultados para os testes catalíticos realizados por BABA et al. [45].

Catalisador	Temp.	mcat	Taxa de alimentação de Etanol	Conversão	Seletividade para BD
P1-(I)	673 K	0.30 g	$5.5 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	43.2% (3 h)	49.1%
P1-(I)	673 K	0.30 g	$5.5 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	45.7% (7 h)	48.3%
P1-(II)	673 K	0.30 g	$5.5 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	33.1% (3 h)	44.5%
P1-(III)	673 K	0.30 g	$5.5 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	25.9% (3 h)	38.4%
P1-(IV)	673 K	0.30 g	$2.8 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	23.1% (3 h)	5.1%
P1-(IV)	673 K	0.30 g	$2.8 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	14.1% (7 h)	4.8%
MgO-SiO ₂ ^b (Mg/Si = 9.5:0.5)	673 K	0.30 g	$5.5 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$	11.8% (3 h)	25.8%

Os resultados mostram que a presença de Zn aprimora significativamente tanto a conversão quanto a seletividade a 1,3-butadieno. A quantidade de Zn e de MgO na composição dos talcos também se mostrou importante após a observação de diferenças nos resultados entre as amostras I, II e III. Além disso, comparando com o catalisador MgO/SiO₂,

observa-se que a estrutura mineral exerceu um papel determinante na conversão e seletividade, o que comprova a influência da estrutura na atividade catalítica [45].

2.3. Influência do método de preparo de catalisadores MgO/SiO₂ na atividade catalítica

Diversos autores reportaram a influência do método de preparo dos catalisadores MgO/SiO₂. Foi relatado por KVISLE et al. [14] que a forma com que a magnésia é posta em contato com a sílica afetavam diretamente a atividade catalítica. Tal efeito foi atribuído às diferentes interações promovidas entre os óxidos para cada método. SELS et al. [8] demonstraram que o procedimento de contato entre SiO₂ e MgO tinha influência sobre a área superficial dos catalisadores. Foram observadas, também, pequenas mudanças na atividade catalítica com a variação na síntese e na proporção Mg/Si das amostras. Os resultados obtidos por OHNISHI et al. [38] mostraram que, além da influência do método de preparo e composição dos catalisadores, há também grande interferência do reagente empregado na síntese, tendo em vista que a presença de íons cloreto provenientes do reagente utilizado teve grande efeito na conversão de etanol.

2.3.1. Influência das propriedades ácido-base

WECKHUYSEN et al. [22] publicaram em 2015 um extenso estudo de como as propriedades ácido-base provenientes de diferentes métodos de preparo afetariam a performance catalítica de amostras MgO/SiO₂. Foram preparados catalisadores 1:1 por mistura física, moagem úmida e coprecipitação. Nos testes catalíticos, as amostras preparadas por moagem úmida apresentaram desempenho significativamente melhor na conversão de etanol a BD.

As propriedades ácido-base, então, foram estudadas via indicadores de Hammett, adsorção de piridina e clorofórmio deuterado, e por dessorção a temperatura programada de NH₃ e CO₂. Os catalisadores preparados via coprecipitação demonstraram possuir maior quantidade de sítios básicos fortes e de sítios ácidos, o que está de acordo com a maior formação de etileno e menor formação de butadieno observadas na reação. Dentre os catalisadores preparados via moagem úmida com diferentes tamanhos de partícula, houve significativamente menor rendimento para o BD sobre a amostra que possuía mais baixa acidez, o que comprova a importância da presença dos sítios ácidos nas etapas de desidratação. Os autores concluíram que os melhores catalisadores seriam aqueles que

possuem quantidade intermediária de sítios básicos fortes e sítios ácidos, e que o método de preparo tem influência direta tanto na distribuição e força dos sítios quanto na proximidade entre estes [22].

2.3.2. Influência da morfologia na atividade catalítica

MUKHOPADHYAY et al. [46] sintetizaram MgO com estrutura microlamelar bem definida por um procedimento simples, obtendo grande área superficial e bom desempenho catalítico. Hidromagnesita lamelar foi preparada a partir de $MgCl_2$ em solução de uréia, e, após calcinação em atmosferas de ar e de nitrogênio foram obtidas amostras de MgO com a estrutura original. A Figura 2.10 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras calcinadas em N_2 (c) e em ar (d).

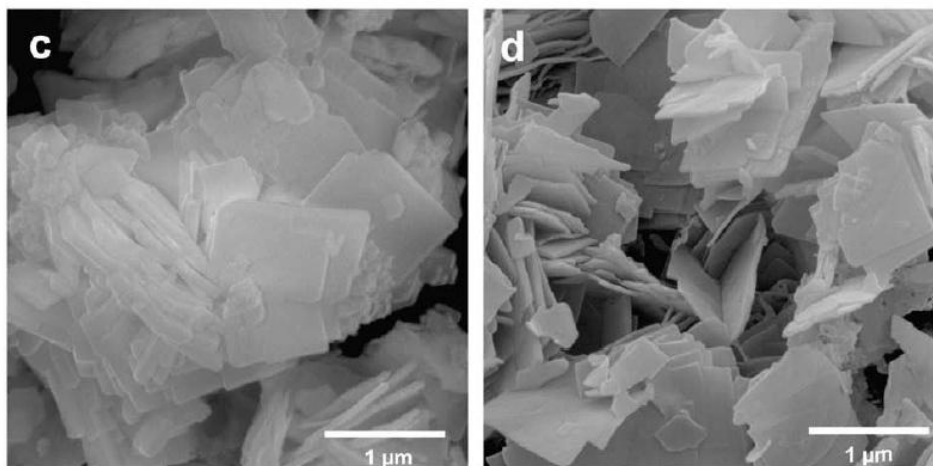


Figura 2.10: Imagens MEV do MgO microlamelar calcinado em N_2 (c) e em ar (d) [46].

A atividade catalítica foi testada na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona, e o desempenho foi comparado com outros catalisadores presentes na literatura. Os resultados foram surpreendentemente bons, com 99% de conversão após 5h, superiores a algumas outras amostras com estruturas diferentes e muito superiores ao MgO comercial. Tal desempenho foi atribuído à presença de poros com grande área superficial e de defeitos na superfície, que geraram sítios básicos com diferentes forças [46].

Em 2011, MUKHOPADHYAY et al. [47] realizaram a síntese sucessiva de diferentes morfologias de MgO a partir de um método envolvendo tratamentos hidrotérmicos ou solvotérmicos. Carbonatos hidratados de magnésio (MCH) foram preparados a partir de $Mg(NO_3)_2$ e $(NH_4)_2CO_3$, livres de íons cloreto e com diferentes morfologias, e, após calcinação, foram obtidos MgO com morfologias semelhantes aos precursores de

hidromagnesita. Imagens de MEV de algumas das morfologias obtidas estão ilustradas na Figura 2.11.

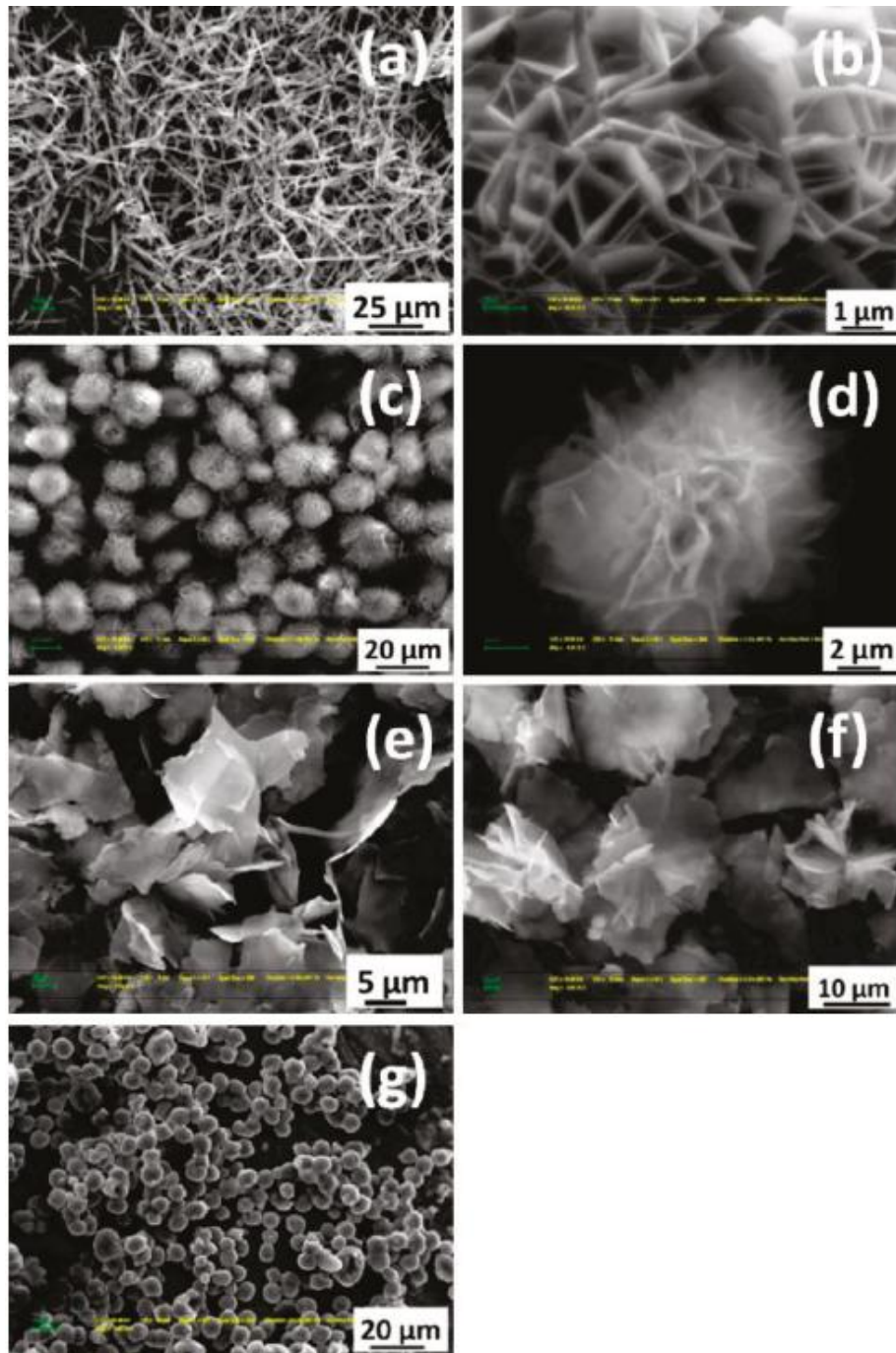


Figura 2.11: Imagens de MEV das morfologias obtidas com e sem tratamento hidrotérmico. a) bastões de nesqueonita pré tratamento hidrotérmico; b) castelo de cartas; c-d) grandes flores; e) flocos; f) pequenas flores; g) esferas; b-g) todos obtidos após tratamento hidrotérmico com diferentes soluções precursoras [47].

Foram estudadas também as propriedades texturais e catalíticas das morfologias sintetizadas, como área superficial e performance na condensação de Claisen-Schmidt. Os resultados se encontram resumidos na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Área Superficial Específica e Rendimento para a condensação de Claisen-Schmidt das morfologias obtidas. *Comercial: MgO comercialmente obtido com morfologia irregular [47].

Amostra	Área Sup. (m ² /g)	Rendimento
Bastões	115	99
Grandes Flores	82	99
Castelo de Cartas	91	97
Pequenas Flores	87	94
Flocos	97	96
Esferas	62	83
Cubos	33	57
Placas	75	89
Comercial*	28	23

Os dados demonstram que todas as morfologias regulares, excetuando-se a cúbica, apresentam resultados melhores tanto na atividade catalítica quanto de área superficial quando comparadas ao MgO comercial. O maior rendimento na condensação foi atribuído tanto à maior área superficial quanto à melhor distribuição de sítios devido à presença de defeitos nas estruturas das morfologias.

Na reação de conversão de etanol a 1,3-butadieno, o efeito de modificações na estrutura e na morfologia ainda não foram amplamente estudados. No entanto, os resultados obtidos na literatura, para outras diferentes reações, sugerem que este é um caminho promissor a ser seguido para um melhor entendimento de como as propriedades superficiais e ácido-base afetam os parâmetros da produção de BD a partir de etanol.

3. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da morfologia do MgO nas propriedades catalíticas do SiO₂/MgO com diferentes razões Mg:Si para a conversão de etanol em 1,3-butadieno, por meio do entendimento de como a morfologia afeta a superfície e a interação entre a sílica e a magnésia na geração de sítios ativos.

4. Metodologia

4.1. Reagentes e gases utilizados

Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante
Nitrato de Magnésio Hexahidratado $\geq 99.0\%$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Amônio 28.0%	NH_4OH	Sigma-Aldrich
Carbonato de Potássio anidro P.A. $\geq 99.0\%$	K_2CO_3	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de Amônio $> 99.0\%$	NH_4HCO_3	Sigma-Aldrich
Carbonato de Amônio	$(NH_4)_2CO_3$	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato $\geq 99.0\%$ (GC)	$SiC_8H_{20}O_4$	Sigma-Aldrich
Etileno Glicol anidro 99.8%	$C_2H_6O_2$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Potássio 85% P.A.	KOH	Panreac
Cloreto de Magnésio hexahidratado P.A.	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	MACRON
Uréia P.A.	CH_4N_2O	JT Baker
Ácido Nítrico P.A.	HNO_3	Synth
Etanol Anidro $\geq 99.9\%$ (HPLC)	C_2H_5OH	JT Baker
Ar sintético	-	White Martins
Hélio 99.9%	He	White Martins
Dióxido de Carbono	CO_2	Linde

4.2. Síntese dos catalisadores

4.2.1. Síntese da Sílica pelo método sol-gel

A sílica utilizada foi sintetizada pelo procedimento descrito por KVISLE et al. [14].

Foram adicionados 25g de TEOS a 75 ml de etanol puro, em um béquer de 250 ml. Em seguida, 6.25 ml de ácido nítrico P.A. com $\text{pH} \leq 1$ foram adicionados à solução, e, posteriormente, 25 ml de solução de hidróxido de amônio 14%. Outra porção de 25 ml de etanol foi adicionada, e o precipitado gelatinoso que se formou foi, então, filtrado a vácuo e lavado com água. A secagem ocorreu em estufa a 80 °C por 12h.

A calcinação do SiO_2 foi realizada a 500 °C, com rampa de 1 °C/min.

4.2.2. Síntese das morfologias de MgO

4.2.2.1. Síntese do MgO Pequenas lamelas

Este material foi preparado por precipitação direta, segundo o método descrito por KVISLE et al. [14].

Inicialmente, 12.8g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 20 ml de água deionizada, em um béquer de 100 ml. Em seguida, foram adicionados gota a gota 20 ml de solução de NH_4OH 14%, formando um precipitado branco de hidróxido de magnésio. Após 1h sob agitação, o precipitado foi, então, filtrado a vácuo e lavado com 2 litros de água deionizada. A secagem foi realizada em estufa a 80 °C por 12h.

Para a obtenção do MgO, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi calcinado a 500 °C por 4h com uma rampa de 1 °C/min.

4.2.2.2. Síntese do MgO Lamelar

MgO Lamelar foi sintetizado conforme descrito por MUKHOPADHYAY et al. [46].

Inicialmente, 6.4g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 33 ml de solução de uréia 6.05 M e, em seguida, misturados a 43 ml de etileno glicol em um béquer de 250 ml. A solução resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 ml, e mantida em refluxo a 110 °C por 12h sob agitação vigorosa. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, e o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com 4

litros de água deionizada seguido de uma lavagem com acetona. A secagem foi realizada em estufa a 110 °C por 12h.

O MgO foi obtido por calcinação da hidromagnesita resultante a 450 °C por 5h em fluxo de ar, com rampa de 2 °C/min.

4.2.2.3. Síntese das Demais morfologias

Quatro diferentes morfologias foram sintetizadas através de um tratamento hidrotérmico, baseado no método proposto por MUKHOPADHYAY et al. [47].

A primeira etapa consistiu na preparação de 250 ml de solução 0.2 M de $Mg(NO_3)_2$ pela adição de 12.816g de nitrato de magnésio hexahidratado a um balão volumétrico e, em seguida, completou-se o volume com água deionizada. Foram preparados, também, 250 ml de solução 0.65 M de $(NH_4)_2CO_3$ pelo mesmo método, utilizando uma massa de 15.615g do carbonato. As soluções foram, então, misturadas em um béquer de 600 ml rapidamente (10s) e a mistura reacional resultante foi colocada sob agitação vigorosa.

Após 5 min, 50 ml da mistura reacional, ainda límpida, foram coletados e selados em um recipiente de Teflon[®] com volume de 80ml, dentro de um autoclave de aço inox, e este foi posto sob aquecimento a 130 °C por um período de 6h (Amostra 1). A mistura reacional restante, ainda sob agitação, começou a turvar após 15 min e foi mantida nestas condições.

Após mais 12h de agitação, foram coletados mais 50 ml de mistura reacional e adicionados a um recipiente de Teflon[®] com volume de 80 ml, o qual foi selado em um autoclave de aço inox e levado ao aquecimento a 130 °C por 6h (Amostra 2). O restante do precipitado foi coletado e filtrado a vácuo, sendo lavado com 2 litros de água deionizada e, em seguida, 100 ml de acetona.

Para a preparação das Amostras 3 e 4, foram adicionados 0.756 g do precipitado obtido após 12h de agitação em dois béqueres de 100 ml. No primeiro (Amostra 3), foram adicionados 61 ml de água deionizada, e, no segundo (Amostra 4), foram adicionados 61 ml de solução 0.65 M de carbonato de amônio. Ambos foram colocados sob agitação por 3 min, e, em seguida, foram coletados 50 ml de cada mistura resultante e selados em recipientes de Teflon[®] dentro de autoclaves de aço inox, sendo submetidos então a tratamento térmico a 130 °C por 6h.

Para todas as amostras onde foi realizado o tratamento térmico, os autoclaves foram resfriados naturalmente até a temperatura ambiente e, em seguida, os precipitados obtidos foram coletados e lavados com 2 litros de água deionizada. A obtenção do MgO a partir dos carbonatos de magnésio hidratados (nesqueonita) foi realizada por calcinação de todas as amostras a 500 °C por 6h, com rampa de 2 °C/min.

4.2.3. Mistura entre MgO e SiO₂

Uma vez que a natureza dos precursores varia de acordo com o procedimento de síntese - entre hidróxido de magnésio, nesqueonita e hidromagnesita -, a fim de se evitar variações nas propriedades devido às diferentes interações entre os precursores e a sílica, foi realizada também a moagem direta do MgO (pós-calcinação) com a sílica, em almofariz, com 20 ml de água e por 1h. A secagem foi realizada em estufa, a 80 °C, por 12h. Este procedimento foi adotado para todas as morfologias.

Foram preparadas amostras com proporção Mg:Si de 3:1, 5:1 e 7:1 para verificar a influência dos teores de sílica em cada morfologia.

4.3. Avaliação da performance catalítica

4.3.1. Procedimento e instrumental utilizados na avaliação catalítica

O desempenho dos catalisadores deve ser avaliado sob diversos aspectos, a fim de definir se ele é ou não adequado para o processo desejado. Dentre os testes que podem ser realizados estão a avaliação da atividade catalítica e da estabilidade do catalisador, bem como podem ser ajustados parâmetros como a velocidade espacial ideal com base nestes testes.

Uma vez que na literatura não foi reportada desativação apreciável dos catalisadores nas condições reacionais utilizadas neste trabalho, não foram realizados testes de estabilidade. Os testes de atividade catalítica foram realizados em um reator tubular de quartzo com 4 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. O reator se encontra posicionado verticalmente dentro de um forno ligado a um controlador de temperatura, que faz a leitura desta por meio de um termopar inserido no reator próximo ao leito catalítico com precisão de ± 1 °C.

O sistema é conectado a um saturador de etanol cuja temperatura é ajustada por meio de um banho termostático e por onde passa um fluxo de He, que é utilizado como gás de arraste e provém de uma tubulação conectada a um cilindro externo. A vazão é ajustada por um controlador de fluxo mássico, e a direção do fluxo é controlada por um sistema de

válvulas que podem ser posicionadas no sentido do reator / saturador / bypass de acordo com o procedimento a ser realizado.

Os produtos da reação são analisados por um cromatógrafo Varian 3600 CX acoplado à saída do reator. O cromatógrafo é equipado com uma coluna chromosorb 80-100 de 2m de comprimento, que realiza a separação dos produtos para análise por um detector de condutividade térmica (TCD). A injeção é realizada automaticamente por uma válvula pneumática de 50 μ l controlada pelo sistema *on line* do software do cromatógrafo.

Um esquema simplificado da unidade de teste catalítico é mostrado na Figura 4.1.

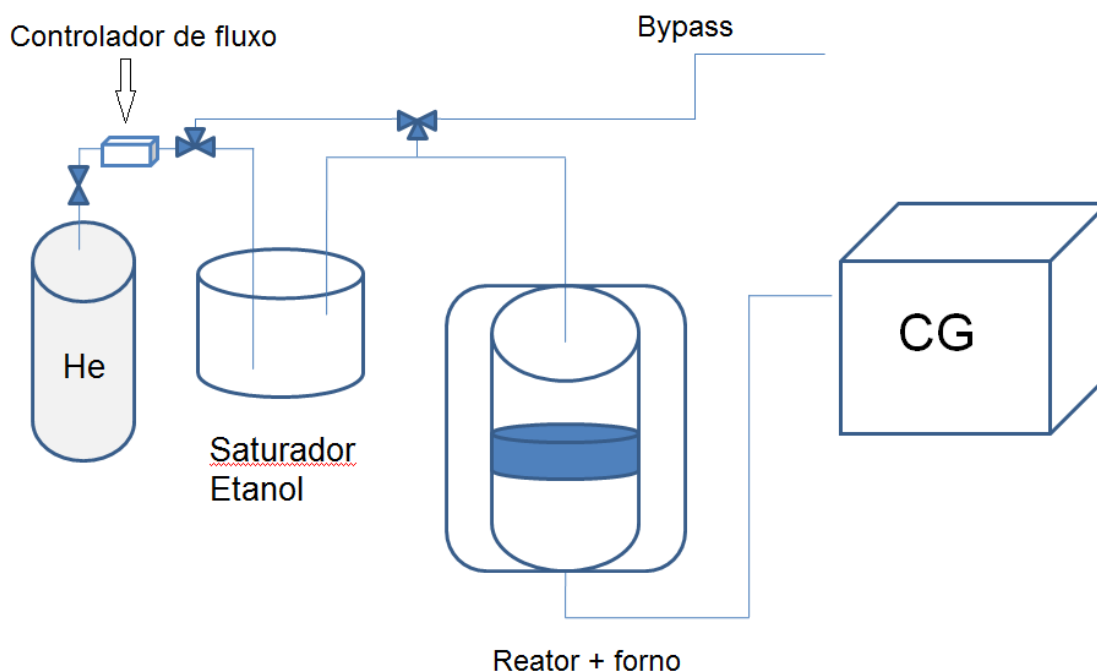


Figura 4.1: Esquema simplificado da unidade de teste catalítico.

Em um procedimento normal, são adicionados 200 mg de catalisador sólido ao reator, sustentados por uma pequena camada de lã de quartzo. Após a montagem do reator na linha, é realizado primeiramente um pré-tratamento sobre a amostra, onde esta é aquecida a 600 °C sob um fluxo de 20 ml/min de hélio, a fim de remover quaisquer gases adsorvidos na superfície do catalisador.

A reação é realizada através de um fluxo de He (10 ml/min) que atravessa o saturador de etanol mantido à temperatura de 55 °C. Nestas condições, a vazão volumétrica de etanol alimentada no reator é de 5.8 ml/min. A reação ocorre com o reator nas seguintes temperaturas: 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C e 475 °C. Para cada temperatura, são

realizadas três injeções, de 19 minutos cada, no cromatógrafo. O método utilizado no cromatógrafo utiliza a seguinte rampa: a coluna é mantida inicialmente a 120 °C por 4 minutos; aquecida a 130 °C a uma taxa de 10 °C/min; mantida a 130 °C por 4 minutos; aquecida a 160 °C a uma taxa de 30 °C/min; e mantida a 160 °C por 7 minutos. O injetor e o detector são ambos mantidos a 150 °C durante todo o procedimento [48].

4.3.2. Tratamento dos dados de atividade catalítica

a) Número de mols

A quantificação do número de mols de cada componente da corrente de saída do reator foi realizada a partir da seguinte expressão:

$$Mols\ i = \frac{A_i}{R_i}$$

onde:

Mols i = quantidade em mols do componente i;

A_i = área sob o pico correspondente à espécie i no cromatograma;

R_i = fator de resposta térmica para a espécie i

b) Conversão

O grau de conversão de etanol nos produtos foi calculado segundo a seguinte relação:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j v_j \cdot Mols_j}{\sum_i v_i \cdot Mols_i}$$

onde:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos produtos j;

j = cada um dos componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono, exceto o etanol;

i = cada um dos componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono, incluindo o etanol;

v_j = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie j;

v_i = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie i.

c) Seletividade

As seletividades para cada produto da reação foram calculadas segundo a equação:

$$S_i = \frac{v_i \cdot Mols_i}{\sum_j v_j \cdot Mols_j} \cdot 100\%$$

onde:

S_i = Seletividade para o componente i em porcentagem;

j = cada um dos componentes da corrente de saída que contém átomos de carbono, exceto o etanol;

i = componente cuja seletividade se deseja calcular;

v_j = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie j ;

v_i = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie i .

d) Rendimento

Os rendimentos para cada um dos produtos da reação foram calculados segundo a seguinte equação a partir da conversão e seletividade obtidos anteriormente:

$$Y_i = X_{EtOH} \cdot S_i$$

4.4. Caracterização dos catalisadores

4.4.1. Dessorção a Temperatura Programada

Dessorção é o fenômeno onde fluidos adsorvidos sobre uma superfície são liberados para o meio após a quebra das ligações entre o fluido e a superfície. A adsorção de gases sobre sólidos ocorre quando moléculas do gás formam interações químicas (quimissorção) ou físicas (fisissorção) com os átomos presentes na superfície do sólido. Em baixas temperaturas, a natureza das ligações químicas formadas através da quimissorção fazem com que estas sejam dificilmente rompidas, sendo necessário, então, um aquecimento do sólido (fornecimento de energia) para que a liberação dos gases seja realizada gradualmente.

O procedimento de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) se baseia nesta propriedade dos sólidos adsorvem gases e as ligações só serem rompidas a determinadas temperaturas. O processo consiste na passagem de um fluxo do gás que se deseja adsorver sobre o sólido, a baixas temperaturas, até a saturação completa da superfície. Em seguida, o sólido é aquecido até uma temperatura pré determinada sob um fluxo de gás inerte, que irá arrastar as moléculas do adsorbato conforme a dessorção ocorrer. A composição da corrente de saída é analisada continuamente, e, assim, é possível obter um perfil da dessorção da substância desejada sobre o sólido.

Neste trabalho foi realizado o TPD de CO_2 sobre os catalisadores, uma vez que, sendo o CO_2 uma molécula ácida, os perfis de adsorção / dessorção do dióxido de carbono fornecem

informações importantes sobre as propriedades e sítios básicos presentes na superfície. O equipamento utilizado foi o Micromeritics AutoChem II - *Chemisorption Analyzer*, modelo 2920.

Foram utilizadas massas de 100 mg de catalisador em cada procedimento de TPD. Inicialmente, a amostra é submetida a um pré-tratamento por aquecimento a 600 °C sob fluxo de He, a fim de remover quaisquer substâncias previamente adsorvidas sobre a superfície. Após resfriamento do sólido até 40 °C, este é submetido a um fluxo de CO₂ de 50 ml/min durante 1 hora, etapa na qual ocorre a adsorção até a saturação completa da superfície. Em seguida, é introduzido novamente o fluxo de hélio, que irá atuar como gás de arraste, e o catalisador é aquecido gradualmente até a temperatura de 1000 °C. A saída do reator é conectada a um Espectrômetro de Massas Pfeiffer Prisma QMS 200, que irá traçar os perfis de dessorção do CO₂ de acordo com a temperatura.

4.4.2. Difração de Raios-X

Os Raios-X são um tipo de radiação emitida através da aceleração e desaceleração de elétrons, que se propaga na forma de ondas eletromagnéticas. Foram descobertos no fim do século XIX, e em 1912 começaram a ser desvendadas algumas de suas aplicações no estudo da estrutura de cristais por meio da difração dos Raios-X [49].

A difração é um fenômeno que ocorre quando uma onda encontra obstáculos da mesma ordem de grandeza do comprimento da onda incidente. Na difração em cristais, o feixe incide sobre os diferentes conjuntos de planos dos cristais, que devem ter uma distância interplanar da mesma ordem de grandeza do comprimento da onda incidente. Portanto, para que ocorra a difração em cristais sólidos é necessário que a radiação incidente seja composta de Raios-X, tendo em vista que estes possuem o comprimento de onda na ordem de grandeza requerida [49].

Quando este fenômeno ocorre, há o espalhamento da radiação em diferentes direções que necessariamente devem obedecer à Lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Onde n é a ordem do plano sobre o qual o feixe incide, λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre os planos do conjunto, e θ é o ângulo de espalhamento. Ao incidir Raios-X de comprimento de onda e orientação conhecidos sobre cristais, é possível,

portanto, determinar a orientação dos diferentes planos que compõem a estrutura do cristal com relação ao feixe incidido e também a distância entre eles [49].

O Difratorômetro de Raios-X é o equipamento utilizado para realizar análises por difração de Raios-X sobre amostras sólidas. Ele incide feixes de raios variando a orientação de forma a atingir todos os planos possíveis da estrutura cristalina para que ocorra a difração. Um detector presente no equipamento contém um gás que é ionizado pelos feixes difratados de Raios-X, de forma que é possível registrar a intensidade e o ângulo dos raios difratados. Estes dados são, então, convertidos em difratogramas, e, então, é possível identificar as diferentes fases cristalinas por meio da comparação com padrões catalogados na literatura.

Neste trabalho foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex (CuK α 40 kV), com 2θ variando de 5° a 90° em passo angular de 0.1° s^{-1} .

4.4.3. Determinação da área superficial

A determinação de algumas propriedades superficiais dos catalisadores, como a área superficial específica e a distribuição de tamanho e volume dos poros é de grande importância na caracterização dos materiais. Muitas vezes as propriedades catalíticas, como a conversão e rendimento, são influenciadas fortemente pelo tamanho da superfície disponível para que ocorra a interação entre o reagente e o sólido. Na comparação entre diferentes amostras de catalisadores, a determinação da área superficial pode sugerir as razões de possíveis diferenças entre os resultados obtidos nos testes catalíticos.

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para a determinação da área superficial consiste na adsorção de um gás sobre um sólido, o que permite, através da plotagem de uma equação, determinar experimentalmente a área a partir do volume de gás adsorvido. Para a determinação dos tamanhos e volumes de poros, o método Barret, Joyner e Halenda pode ser utilizado. Este método se baseia na condensação do adsorbato sobre a superfície do sólido, que ocorre gradualmente de acordo com o tamanho dos poros, e, a partir de um modelo matemático, é possível determinar a distribuição por meio de isotermas de adsorção e dessorção obtidas experimentalmente.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2020 para a determinação da área superficial e distribuição de tamanhos e volume dos poros. O procedimento consiste inicialmente em um pré-tratamento para remoção de gases adsorvidos, onde é aplicado vácuo a uma temperatura de 190 °C por 2h. Em seguida, é adsorvido N₂ em pulsos controlados sobre a superfície do catalisador, a uma temperatura de -195.8 °C. Após cada dosagem de N₂, a pressão é equilibrada e, então, é possível determinar a quantidade adsorvida e a pressão, de forma a realizar a plotagem das isotermas de adsorção, e, por fim, a área superficial.

4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que consiste na emissão de um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra a ser analisada, a qual emite diferentes tipos de radiação dependendo da intensidade do feixe incidente e das características da superfície. A captação de algumas destas radiações, como os elétrons secundários e elétrons retroespalhados, fornecerão informações sobre a amostra.

Na MEV, emissão do feixe de elétrons normalmente é realizada através da aplicação de uma diferença de potencial sobre um filamento de tungstênio, da ordem de 1 a 50 KeV. O procedimento consiste na realização de uma varredura pelo feixe de elétrons sobre toda a extensão da superfície, que emite elétrons secundários de acordo com as propriedades topográficas da mesma. Estes elétrons, ao serem recebidos pela grade coletora, permitirão a construção de imagens tridimensionais de alta resolução da superfície analisada.

A emissão de elétrons retroespalhados permite a identificação de diferenças na composição da superfície, uma vez que o coeficiente de reflexão destes elétrons é dependente do número atômico do material analisado. Ao incidir o feixe eletrônico com diferentes ângulos, é possível construir imagens com maior contraste, o qual permite encontrar mais nitidamente regiões defeituosas ou compostas por átomos distintos.

Neste trabalho, a MEV foi utilizada para a identificação visual das morfologias sintetizadas. As amostras de MgO e MgO/SiO₂ foram inicialmente preparadas por metalização com Au, que consiste no recobrimento de cada amostra por uma camada ultrafina de metal condutor a fim de se evitar distorções na imagem pelo acúmulo de campos elétricos em materiais não condutores. O instrumento utilizado foi o microscópio eletrônico Philips XL30 FEG, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

5. Resultados e Discussão

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura das Morfologias obtidas

5.1.1. Morfologias de MgO

Nas Figuras 5.1 a 5.6 estão apresentadas imagens das micrografias obtidas para as amostras de MgO, após calcinação dos precursores obtidos segundo os métodos de preparação apresentados na Tabela 5.1 e denominados conforme observado no MEV.

Tabela 5.1: Métodos de preparo e morfologia observada no MEV.

Morfologia obtida	Método de preparo	Referência
Pequenas Lamelas	Precipitação direta de $Mg(NO_3)_2$ com NH_4OH	KVISLE et al. [14]
Lamelar	Precipitação de $MgCl_2$ na forma de hidromagnesita em solução de ureia / etileno glicol	MUKHOPADHYAY et al. [49]
Grandes Flores	Tratamento hidrotérmico por 6h e a 130 °C de solução de $Mg(NO_3)_2$ e $(NH_4)_2CO_3$ (solução mãe)	MUKHOPADHYAY et al. [51]
Pequenas Flores	Tratamento hidrotérmico por 6h e a 130 °C da solução mãe após 12h de envelhecimento	MUKHOPADHYAY et al. [51]
Pequenos Flocos	Tratamento hidrotérmico por 6h e a 130 °C do precipitado coletado em água	MUKHOPADHYAY et al. [51]
Grandes Flocos	Tratamento hidrotérmico por 6h e a 130 °C do precipitado coletado em solução de $(NH_4)_2CO_3$	MUKHOPADHYAY et al. [51]

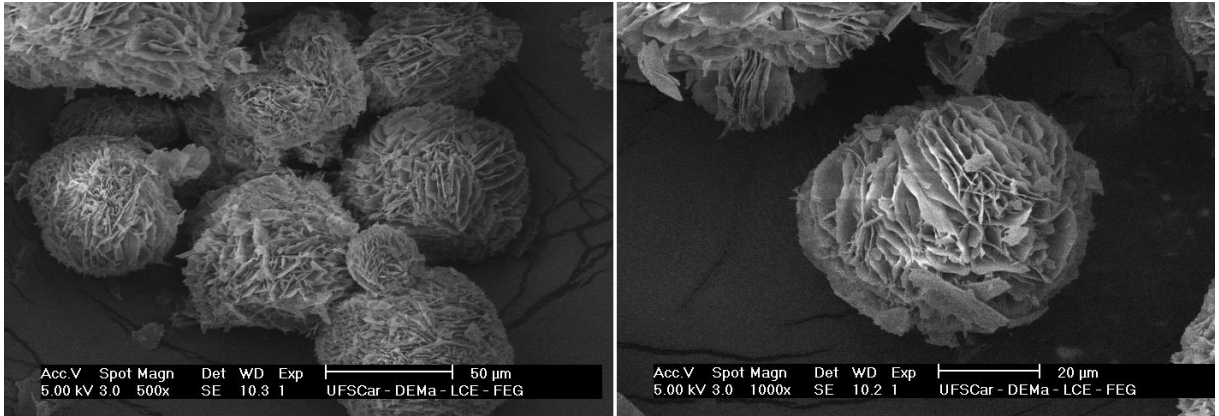


Figura 5.1: Micrografia do MgO com morfologia de Grandes Flores.

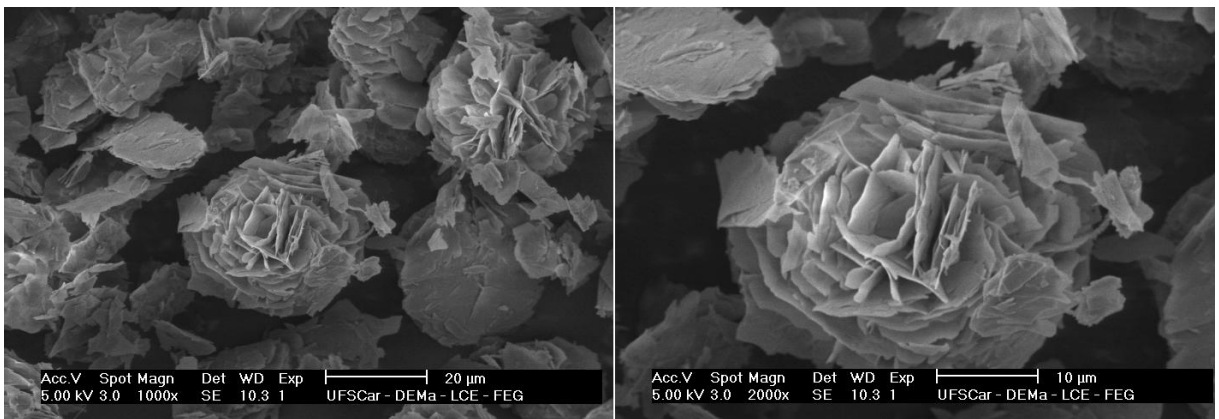


Figura 5.2: Micrografia do MgO com morfologia de Pequenas Flores.

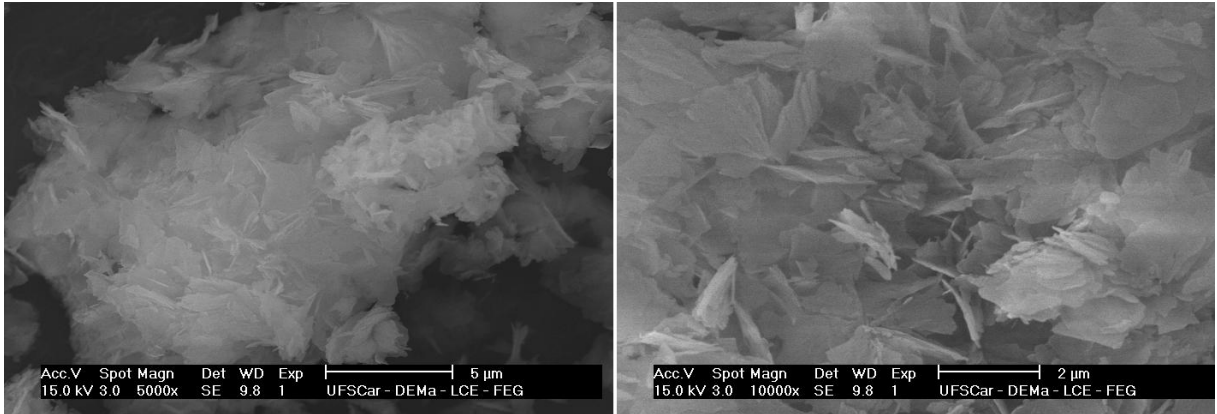


Figura 5.3: Micrografia do MgO com morfologia de Pequenos Flocos.

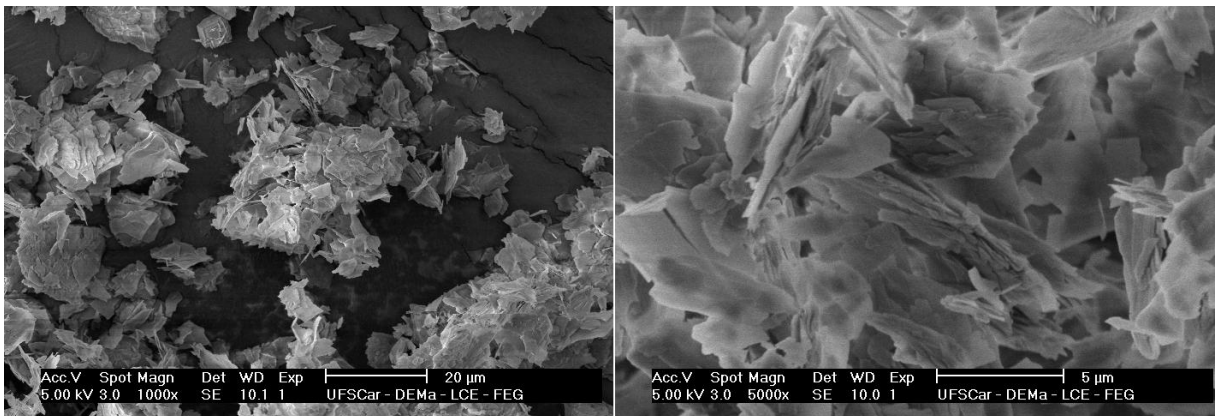


Figura 5.4: Micrografia do MgO com morfologia de Grandes Flocos.

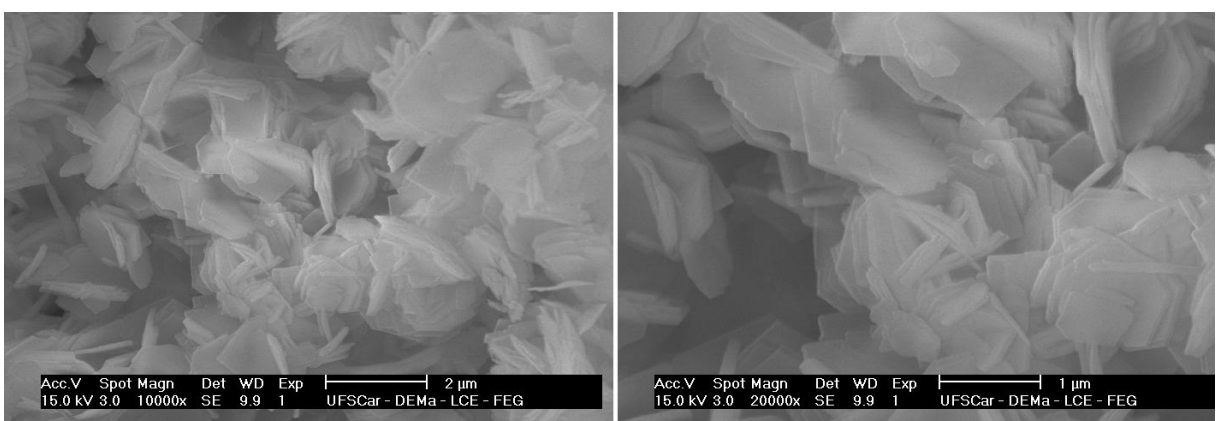


Figura 5.5: Micrografia do MgO com morfologia Lamelar.

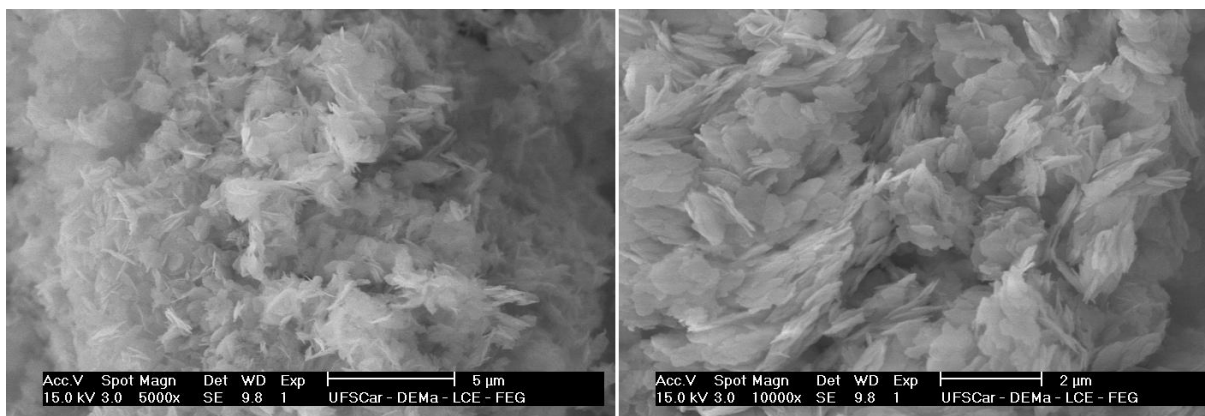


Figura 5.6: Micrografia do MgO de pequenas lamelas.

A micrografias permitem observar diferenças consideráveis entre as amostras de MgO, que, conforme descrito na literatura [44,45], possivelmente conferem propriedades que poderiam ser responsáveis por diferenças na atividade catalítica.

A morfologia denominada lamelar se apresentou com a organização e tamanho conforme descrito pelos autores [44], como pode ser visualizado na Figura 5.5. No entanto, para as sínteses descritas em [45], houve grandes alterações com relação aos resultados esperados. A morfologia mostrada na Figura 5.1 se vê organizada em forma de flores, o que difere bastante do "castelo de cartas" obtido por MUKHOPADHYAY et al. O mesmo pode ser observado para a Figura 5.2, que mostra arranjos de pequenas flores ao invés de somente flocos aleatórios.

A síntese em [45] descreve morfologias de grandes flores e pequenas flores para as amostras presentes nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Entretanto, as imagens obtidas permitem a visualização de uma organização em flocos de menor (Figura 5.3) e maior (Figura 5.4) tamanho. O MgO nomeado como pequenas lamelas (Figura 5.6) não apresentou nenhum tipo de regularidade na morfologia.

Outra diferença observável é com relação aos tamanhos das partículas. A magnificação utilizada na obtenção das imagens variou de 500x para a morfologia de grandes flores até 20000x para a morfologia lamelar, o que indica grandes diferenças no tamanho que podem ser responsáveis por variações em algumas propriedades texturais como a área superficial específica.

5.1.2. Morfologias de MgO/SiO₂

Nas Figuras 5.7 a 5.12 estão apresentadas imagens das micrografias obtidas para os catalisadores MgO/SiO₂ pós-moagem. Todas as imagens foram realizadas para as amostras de razão Mg:Si igual a 5:1.

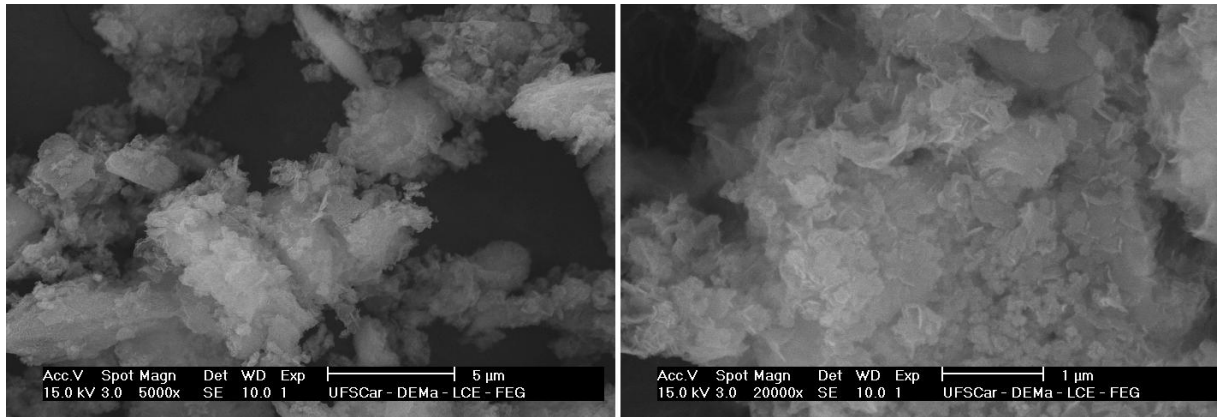


Figura 5.7: Micrografia do MgO Grandes Flores após moagem com SiO₂.

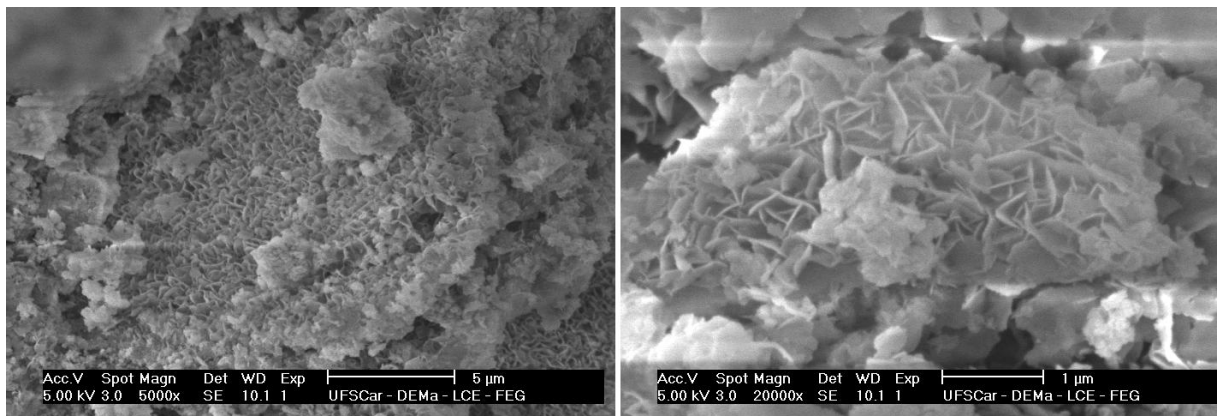


Figura 5.8: Micrografia do MgO Pequenas Flores após moagem com SiO₂.

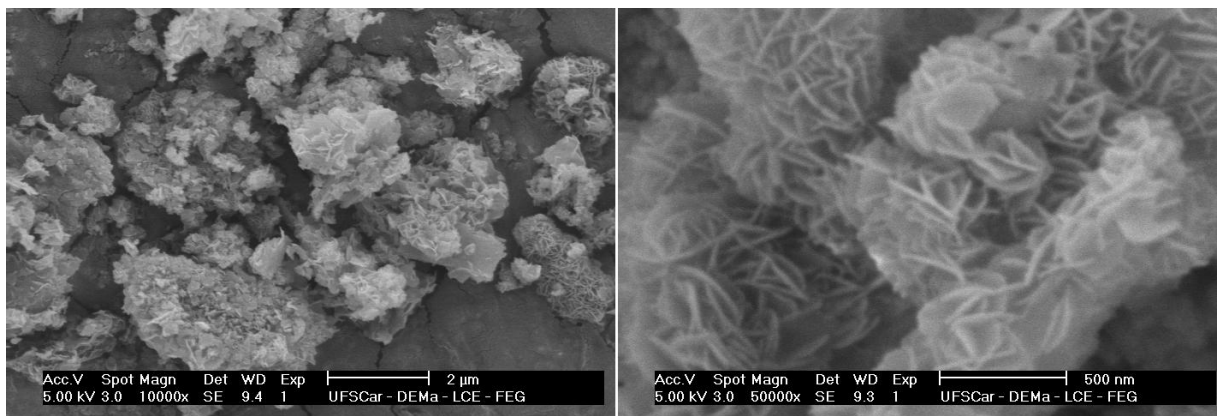


Figura 5.9: Micrografia do MgO Pequenos Flocos após moagem com SiO₂.

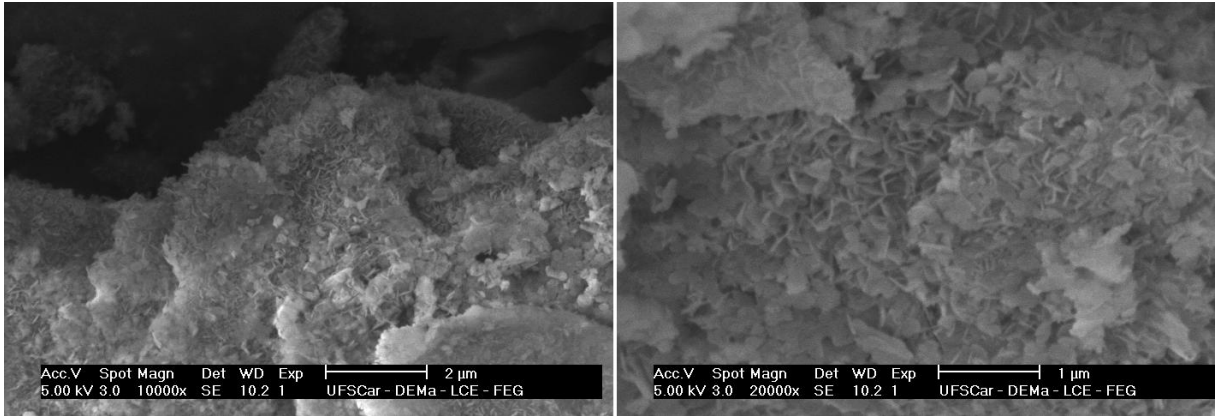


Figura 5.10: Micrografia do MgO Grandes Flocos após moagem com SiO_2 .

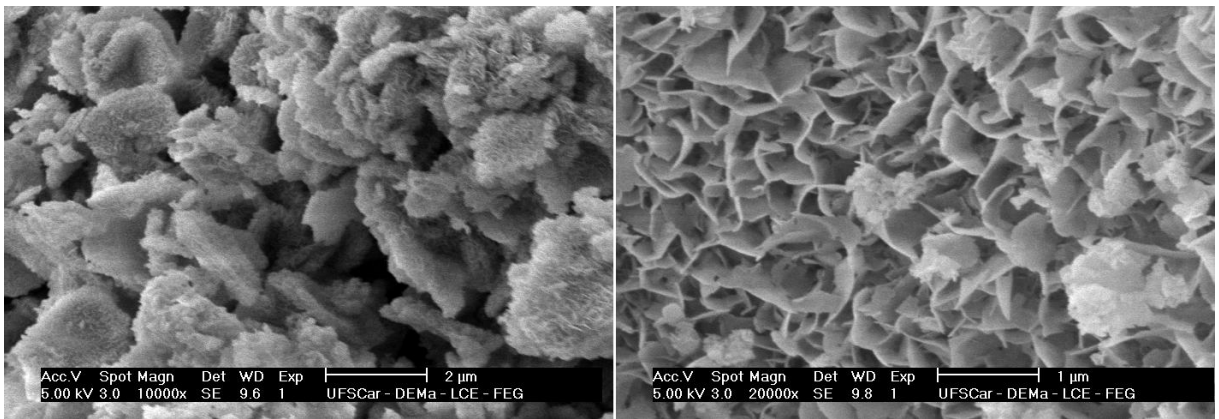


Figura 5.11: Micrografia do MgO Lamelar após moagem com SiO_2 .

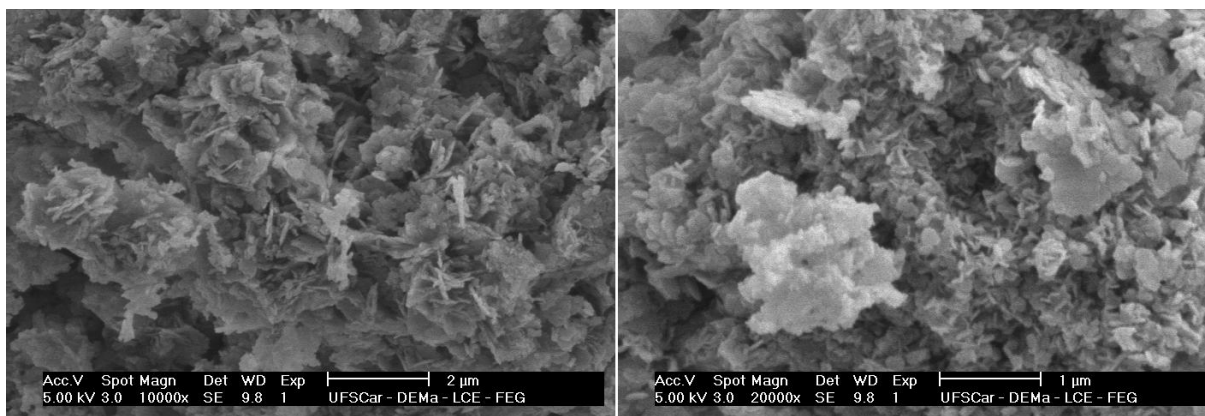


Figura 5.12: Micrografia do MgO Pequenas lamelas após moagem com SiO₂.

A partir das imagens nota-se que a morfologia original não foi completamente mantida para nenhum dos catalisadores após a moagem com SiO₂ em água. Além disso, houve redução no tamanho das partículas para todas as amostras.

O MgO Grandes Flores (Figura 5.7) perdeu completamente a estrutura original, efeito este acompanhado de uma redução geral no tamanho das partículas. Para as morfologias Pequenas Flores e Grandes Flocos (Figuras 5.8 e 5.10) observa-se estruturas agregadas formadas por pequenos flocos organizados, que também têm tamanhos menores do que os originais.

A Figura 5.9 mostra que a morfologia de pequenos flocos manteve razoavelmente os arranjos originais de agregados de partículas, no entanto com substancial redução no tamanho original dos flocos. A morfologia lamelar (Figura 5.11) apresentou lamelas menores e mais organizadas, em estruturas semelhantes às das Figuras 5.8 e 5.10. Por fim, a estrutura de pequenas lamelas manteve o aspecto original, embora com partículas também reduzidas quando comparadas às do MgO puro.

Os efeitos de redução do tamanho que aconteceram para todas as amostras, bem como a deformação da maioria das morfologias, sugerem que a moagem com água tenha sido responsável por modificações estruturais nos catalisadores. Tal influência pode ter sido causada tanto por via mecânica quanto por solubilização parcial do sólido, comprometendo a morfologia original. No entanto, ainda é possível observar diferenças significativas entre as amostras, e, conseqüentemente, nas propriedades destas.

Não foi possível identificar visualmente a presença do SiO₂ em nenhum dos catalisadores estudados. O contraste empregado não foi suficiente para diferenciar as fases

envolvidas, e a análise por EDS (Espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X) realizada em diferentes regiões não forneceu informações concretas sobre como a sílica se encontra depositada sobre a superfície.

5.2. Área Superficial Específica (BET)

Na Tabela 5.2 pode-se observar as áreas superficiais específicas dos óxidos puros e pós-adição de sílica. As áreas foram avaliadas apenas para catalisadores com proporção Mg:Si igual a 5:1.

Tabela 5.2: Áreas superficiais específicas para as morfologias antes e depois da adição de SiO₂, determinadas por BET, e da sílica gel utilizada segundo [48], em m²/g.

Morfologia	Óxido de Magnésio	SiO ₂ /MgO
Grandes Flores	12.7	225.8
Pequenas Flores	11.0	94.8
Pequenos Flocos	130.3	96.9
Grandes Flocos	107.0	142.7
Pequenas Lamelas	102.5	74.3
Lamelar	33.4	169.4
Sílica	205.9	-

Nota-se grandes diferenças entre as áreas superficiais específicas dos óxidos de magnésio, como era esperado devido a modificações nas morfologias, com variações desde 11 m²/g até 130.3 m²/g. Comparando estes resultados com os obtidos pelos autores em [44,45], é perceptível que houve também um grande desvio com relação às áreas BET determinadas por estes. Tal diferença também era de se esperar, uma vez que as morfologias obtidas neste trabalho não corresponderam exatamente às descritas pelos autores excetuando-se pela lamelar, e, portanto, possuem propriedades diferentes.

Após a adição de sílica, houve alterações bastante significativas nas áreas superficiais de todos os óxidos avaliados. As áreas superficiais mais baixas de óxidos, como das morfologias de grandes flores, pequenas flores e lamelar, tiveram grandes aumentos, sendo, para o caso da grandes flores, maior inclusive do que a área tanto da sílica quanto do MgO. No entanto, para o MgO de pequenas lamelas e de pequenos flocos houve redução na área superficial ainda que a sílica tenha área superior a de todas as morfologias envolvidas.

Algumas possíveis razões que explicariam as diferenças observadas seriam: a) maior acessibilidade da área superficial das morfologias de grandes flores, pequenas flores, lamelar e grandes flocos para interação com a sílica, quando comparadas ao MgO pequenas lamelas e pequenos flocos; b) efeitos de impedimento pela adição de sílica, que pode ter ocasionado o bloqueio de poros e perda de área superficial em algumas morfologias; c) diferenças no tipo de interação do SiO_2 com os sítios e defeitos disponíveis em cada morfologia; d) modificações estruturais durante o procedimento de moagem em água.

Dentre os efeitos citados no parágrafo anterior, o item d) pode ser observado com clareza nas micrografias da seção 5.1. Uma vez que as morfologias originais dos MgO foram significativamente alteradas após a moagem e adição de sílica, tem-se que esta modificação pode ter sido responsável por grandes mudanças nas áreas superficiais específicas, como, por exemplo, das morfologias de grandes flores e pequenas flores que podem ter sido mais expostas após a destruição das "flores". Por outro lado, os itens a) e b) podem ter sido responsáveis em parte por redução na área superficial daquelas morfologias onde havia menos acessibilidade para a interação com a sílica, o que pode ter inclusive causado o bloqueio de parte da superfície após a moagem.

Seriam necessários, portanto, mais estudos a fim de tentar entender como se procede a interação entre SiO_2 e MgO e como isto afeta a estrutura e propriedades superficiais de cada um.

5.3. Difração de Raios-X

Foram obtidos difratogramas para as morfologias de MgO e para os catalisadores SiO_2/MgO com proporção Mg:Si igual a 5:1. Nas Figuras 5.13 e 5.14 estão representados padrões de difração para o MgO (Periclase) e para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucita) encontrados na literatura. Em seguida, estão representados nas Figuras 5.15 e 5.16 os difratogramas para as amostras analisadas neste trabalho.

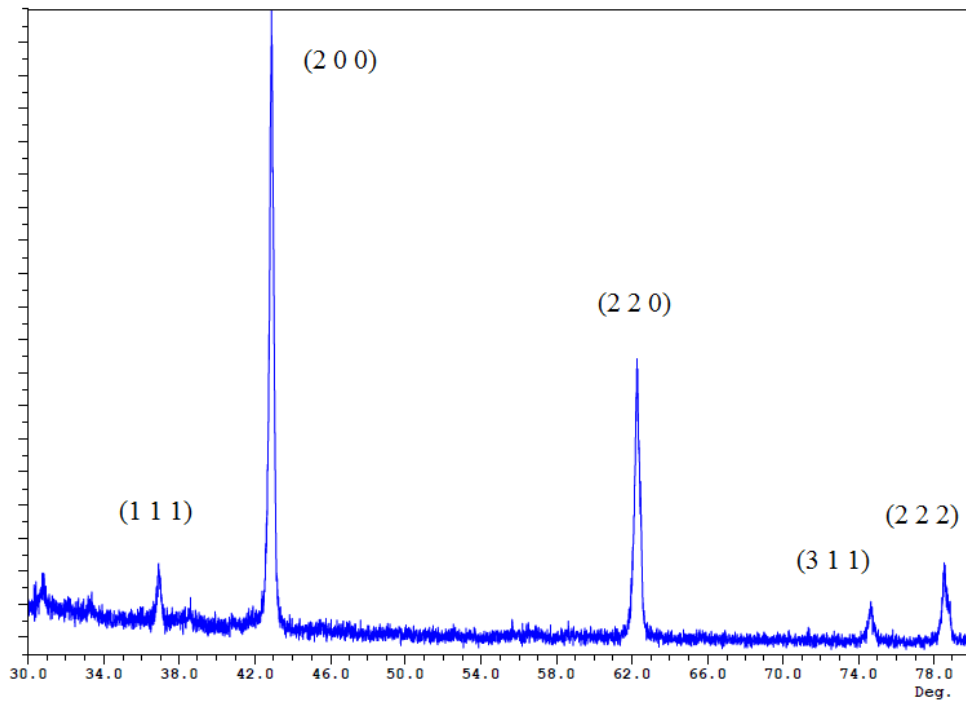


Figura 5.13 Padrão de difração para o MgO Periclase [51].

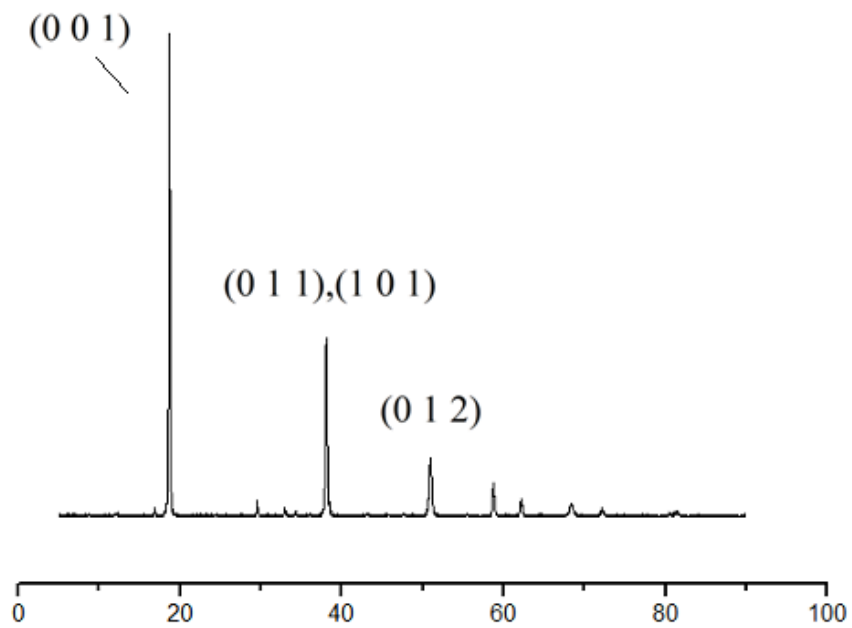


Figura 5.14: Padrão de difração para o Mg(OH)₂ (Brucita) [52].

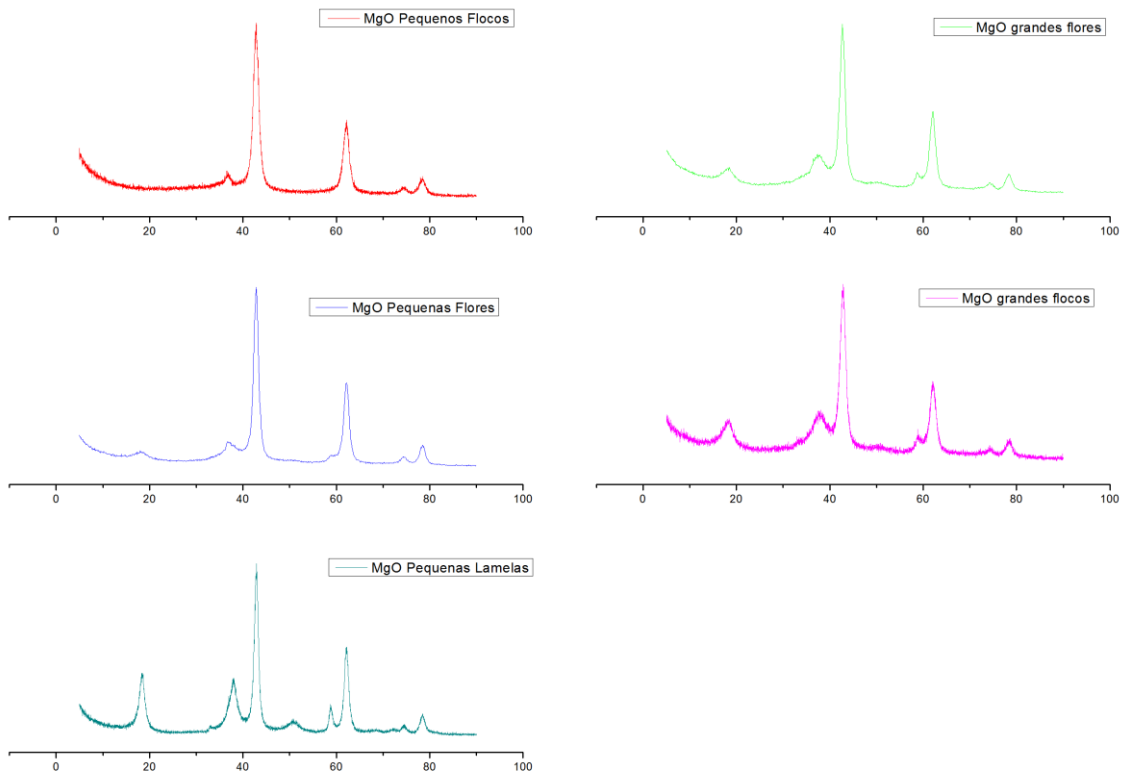


Figura 5.15: Difratoogramas obtidos para as morfologias de MgO (unidades arbitrárias em função de 2θ em graus).

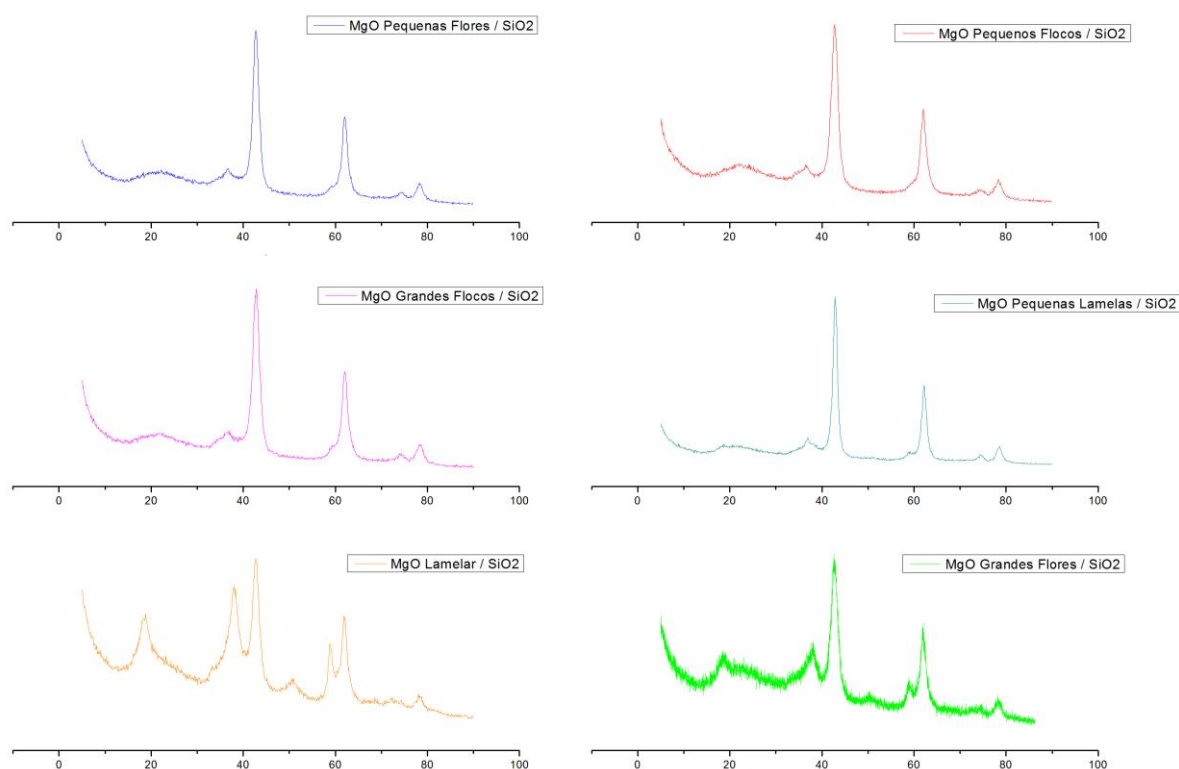


Figura 5.16: Difratomogramas obtidos para os catalisadores SiO_2/MgO (unidades arbitrárias em função de 2θ em graus).

Pela Figura 5.15, pode-se observar que todas as morfologias de MgO possuem a mesma estrutura cristalina, a fase cúbica do MgO denominada Periclase. Foi possível identificar os picos referentes aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) em todas as amostras e sem grandes diferenças na cristalinidade.

Para todos os MgO exceto o de pequenos flocos foi possível, ainda, observar picos referentes à Brucita, que é uma estrutura correspondente ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$. É possível visualizar nitidamente a presença dos planos (0 0 1), (0 1 1), (1 0 1) e (0 1 2) quando se compara os difratogramas com a Figura 5.14. A identificação desta fase sugere que a calcinação dos óxidos foi incompleta, restando uma pequena quantidade de hidróxido remanescente.

Após a adição de sílica e posterior calcinação, foram obtidos os difratogramas mostrados na Figura 5.16. Novamente foi possível identificar os planos referentes à fase cúbica do MgO Periclase, além de um ombro característico do SiO_2 amorfo em torno de $2\theta = 20$. Para as morfologias lamelar e grandes flores, foi possível identificar também os planos correspondentes ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$, evidenciando que para estas amostras também não houve a

completa calcinação. Não houve diferença apreciável na cristalinidade dos catalisadores, excetuando-se as morfologias lamelar e grandes flores que apresentam um aspecto distinto das demais. No entanto, tal efeito pode ser visualizado principalmente nos picos referentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e próximo ao (2 2 0), o que pode ter sido causado pela sobreposição de picos correspondentes tanto ao óxido quanto ao hidróxido.

5.4. Dessorção a Temperatura Programada de CO₂

Nas Figuras 5.17 e 5.18 estão apresentados os resultados para o TPD-CO₂ das morfologias de MgO e dos catalisadores SiO₂/MgO com proporção Mg:Si igual a 5:1, respectivamente, em intensidade de corrente (A) em função da temperatura (° C).

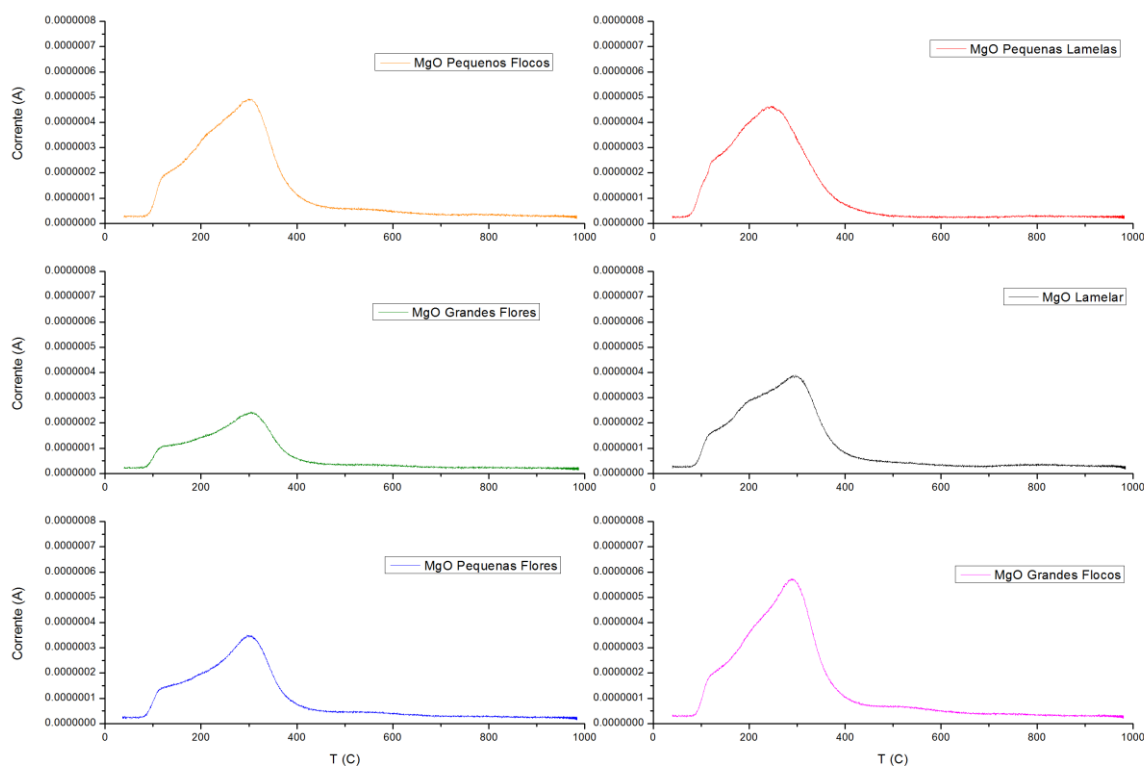


Figura 5.17: TPD-CO₂ para as morfologias de MgO.

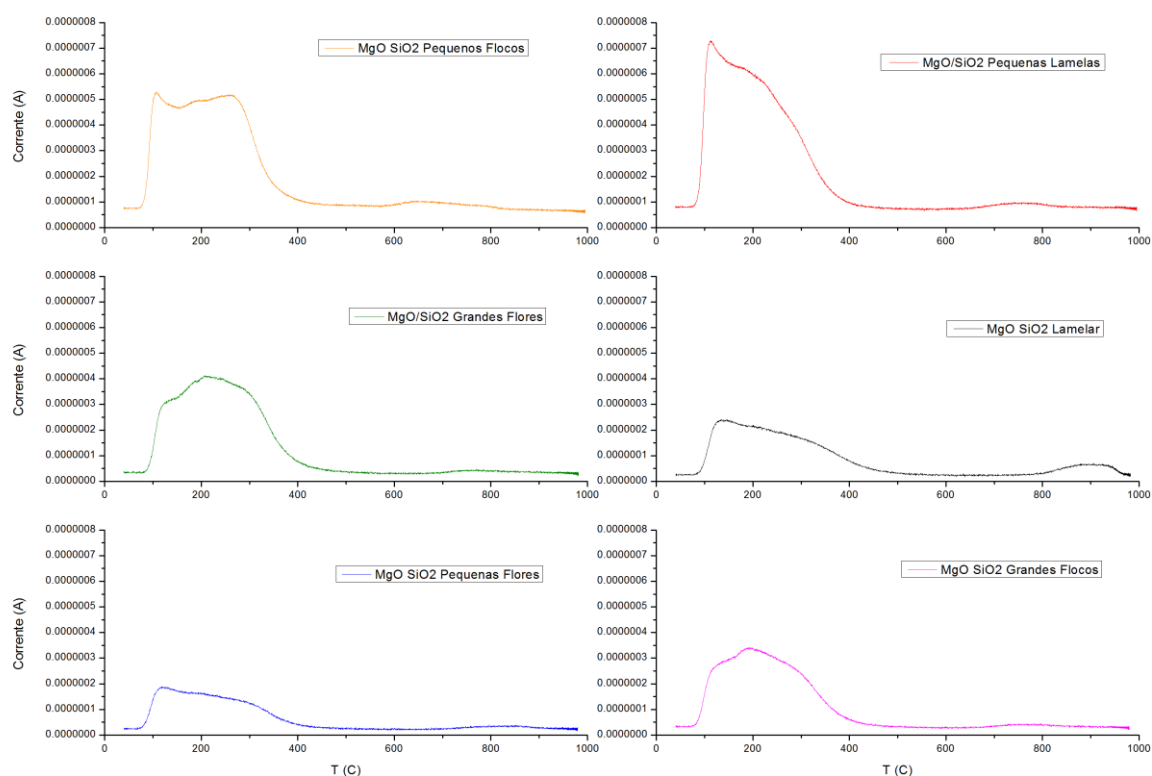


Figura 5.18: TPD-CO₂ para os catalisadores SiO₂/MgO 5:1.

Para a Figura 5.17, nota-se que o aspecto de todas as curvas para os MgO é semelhante, o que indica que não há grandes diferenças na distribuição dos tipos de sítios básicos com a variação da morfologia. Analisando em conjunto os dados de área superficial específica e do TPD-CO₂ para os óxidos, observa-se que o de grandes flores e de pequenas flores, com menor área superficial, possuem também menor densidade de sítios, o que era esperado.

No entanto, para a morfologia lamelar, que também tem menor área superficial quando comparada à de pequenas lamelas, grandes flocos e pequenos flocos, o tamanho da curva é relativamente semelhante, o que indica que esta morfologia tem uma melhor distribuição de sítios básicos em sua superfície.

Já para os catalisadores com sílica, observa-se que o aspecto das curvas variou consideravelmente entre algumas amostras, o que mostra que a adição do SiO₂ teve efeitos distintos sobre a basicidade das morfologias, gerando novos tipos de sítios, mais fracos e mais fortes, em determinados catalisadores. Em alguns casos, como a de pequenas flores e de grandes flocos a densidade absoluta de sítios diminuiu com a adição de sílica. Este efeito se mostrou independente da variação na área superficial dos catalisadores, tendo em vista que

em alguns casos a densidade de sítios não acompanhou o aumento na área. Este efeito indica que a sílica, portanto, interagiu de maneira distinta com as morfologias, que, por sua vez, têm distribuições de sítios bastante diferentes entre si.

A distribuição de forças de sítios se mostrou consideravelmente diferente para as morfologias, tanto antes quanto após a adição de SiO_2 . Para os óxidos, em todas as morfologias excetuando-se a de pequenas lamelas, houve o maior pico de dessorção em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$, com maior concentração de sítios básicos nesta região. Esta maior concentração, para a morfologia de pequenas lamelas, ocorreu em torno de $240\text{ }^\circ\text{C}$. Para todas as morfologias houve, ainda, uma concentração de sítios básicos que dessorvem o CO_2 em torno de $110\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$. Em algumas morfologias, especialmente a lamelar, houve um ombro na região de $200\text{ }^\circ\text{C}$, o que indica uma presença maior deste tipo de sítio nestas amostras.

Após a adição de SiO_2 , nota-se mudanças no perfil dos sítios básicos de todos os catalisadores. Para as morfologias lamelar, pequenas lamelas, pequenos flocos e pequenas flores, houve um aumento na concentração de sítios básicos na região de $110\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$, que foi acompanhado de uma redução nos sítios que dessorvem a $300\text{ }^\circ\text{C}$ para todas estas amostras exceto a de pequenos flocos. Para a morfologia de grandes flores, houve aumento na concentração de sítios em toda a faixa de $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, sobretudo na região de $200\text{ }^\circ\text{C}$, e, por fim, a morfologia de grandes flocos teve uma redução e redistribuição da concentração de sítios, aumentando a quantidade na região de $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ e reduzindo consideravelmente na região de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Os efeitos destas diferenças nos perfis de basicidade sobre a conversão de etanol serão discutidos nas seções subsequentes. Outras mudanças que podem ser ocasionadas pela adição de SiO_2 , como a geração de sítios ácidos de diferentes forças, devem ser estudadas em separado a fim de se obter dados mais conclusivos sobre as propriedades ácido-base dos catalisadores.

5.5. Avaliação da atividade catalítica

5.5.1. Atividade catalítica das morfologias de MgO

Na Figura 5.19 é possível observar a conversão total de etanol em função da temperatura para todas as morfologias de MgO .

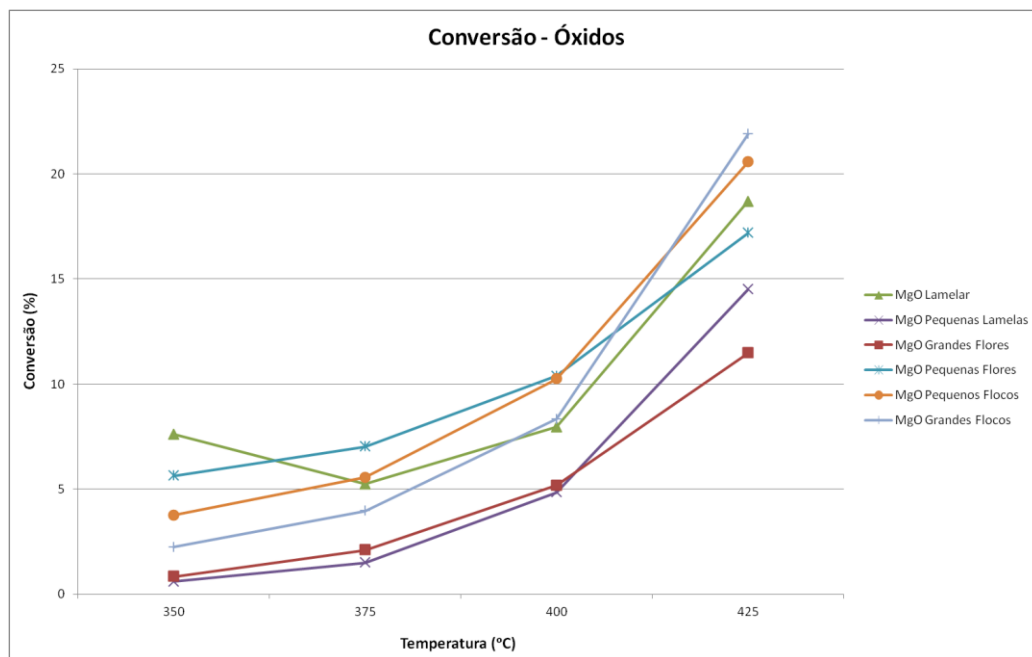


Figura 5.19: Conversão total de etanol sobre as morfologias de MgO em função da temperatura.

Observa-se que as atividades catalíticas mais baixas pertencem à morfologia de grandes flores e ao MgO pequenas lamelas. Este comportamento era esperado para a morfologia de grandes flores, uma vez que esta possui baixa área superficial e densidade de sítios básicos, conforme mostrado nas seções anteriores. Já para o MgO pequenas lamelas, que apresentou a terceira maior área superficial, não era de se esperar que este tivesse tão baixa atividade. Uma possível razão é a distribuição de sítios básicos que se mostrou razoavelmente diferente, conforme citado na seção 5.4.

Por outro lado, o MgO pequenas flores, que possui baixa área superficial e também baixa densidade de sítios, apresentou a atividade mais alta dentre todos os MgO nas temperaturas de 375 e 400 °C. Portanto, estes resultados indicam que os dados de área superficial específica e TPD-CO₂ não são suficientes para explicar a atividade dos MgO.

Para o restante dos óxidos, a morfologia de pequenos flocos apresentou conversões entre as maiores para toda a faixa de temperaturas estudadas, o que está de acordo com a maior área superficial específica e alta densidade de sítios básicos. Embora fosse esperado um comportamento semelhante para a morfologia de grandes flocos, com grande densidade de sítios e segunda maior área superficial específica, este apresentou conversão relativamente mais baixa em quase toda a faixa de temperaturas estudadas, o que sugere que estas propriedades não são as únicas que influenciam sobre a atividade catalítica.

Outro fator importante é que alguns dos óxidos de magnésio não são ativos somente para a desidratação e desidrogenação, mas também para a formação de outros produtos de condensação, como o acetato de etila e éter. Desta forma, a atividade pode ser explicada pelas diversas reações, que, conforme mostrado a seguir, dependem da morfologia do MgO e de diferentes tipos de sítios básicos e ácidos.

Nas Figuras 5.20 a 5.22 estão apresentados os dados de seletividade para os diferentes produtos sobre as morfologias de MgO, em função da temperatura.

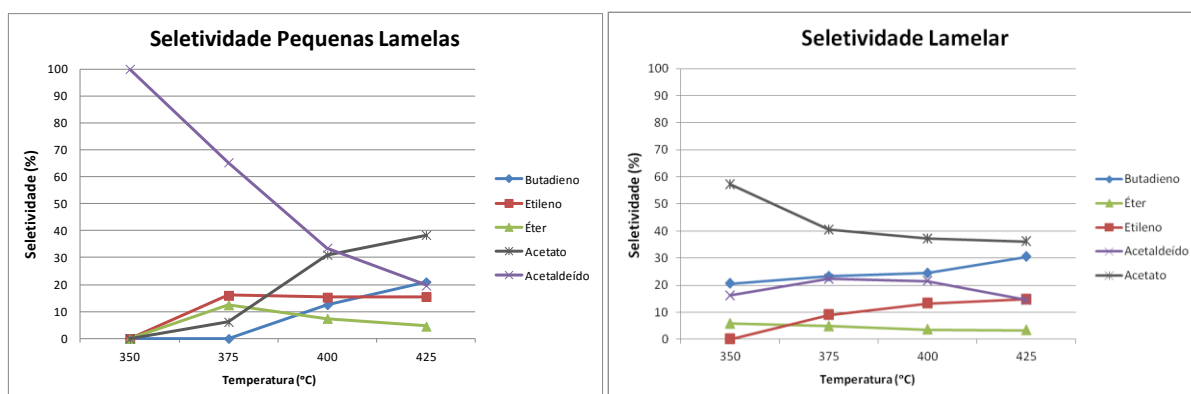


Figura 5.20: Seletividades para os diferentes produtos sobre o MgO pequenas lamelas e lamelar em função da temperatura.

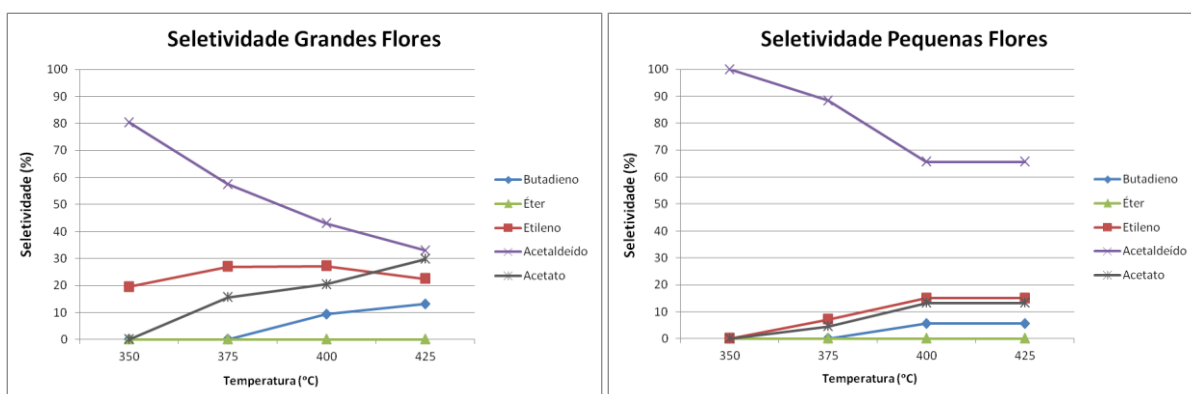


Figura 5.21: Seletividades para os diferentes produtos sobre o MgO grandes flores e pequenas flores em função da temperatura.

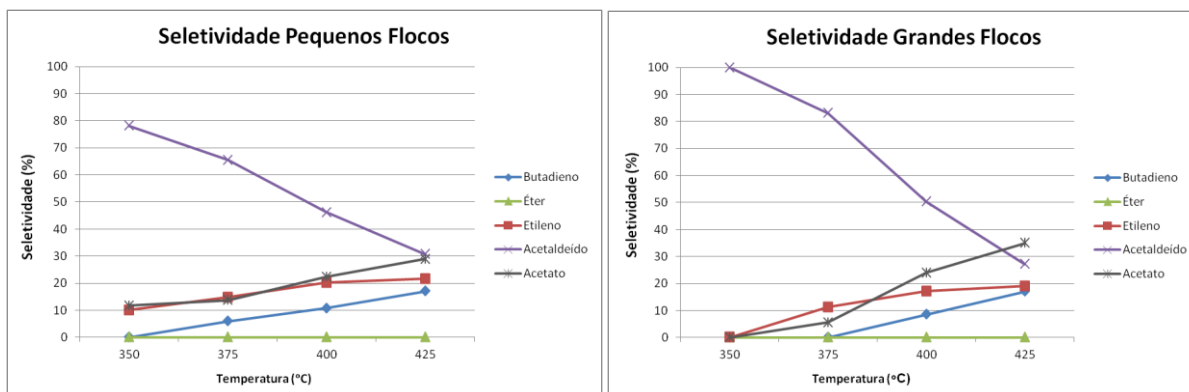


Figura 5.22: Seletividades para os diferentes produtos sobre o MgO pequenos flocos e grandes flocos em função da temperatura.

Para todas as amostras de óxido de magnésio, excetuando-se a lamelar, houve grande seletividade para acetaldeído a temperaturas mais baixas, com valores variando entre 80 e 100%, o que indica pouca formação de produtos de condensação nestas condições. Na faixa 350-375 °C não foi observada a formação de butadieno para a maioria das amostras, sendo este formado somente sobre as morfologias lamelar e pequenos flocos ainda que com baixas seletividades (21-24% para o lamelar e 7% para o pequenos flocos).

Para todos os catalisadores houve formação de etileno em maior ou menor escala, com maiores seletividades em geral para o de grandes flores e menores para o lamelar. Sabe-se que a desidratação a etileno ocorre tanto sobre sítios ácidos quanto sobre sítios básicos [13, 14, 48, 53] e catalisadores mais ácidos levam à formação de etileno em detrimento de acetaldeído, o que sugere que os catalisadores com maior formação de etileno podem conter mais sítios ácidos. Comparando-se as diferentes morfologias a 400 °C, por exemplo, o a morfologia de grandes flores tem seletividade de 27% a etileno e apenas 9% a butadieno, enquanto que a lamelar possui seletividades de 13% e 24%, respectivamente.

O principal produto de condensação observado sobre todas as morfologias foi o acetato de etila, sobretudo a temperaturas mais altas na faixa de 400-425 °C. Para as amostras grandes flores, pequenas flores e grandes flocos a 375 °C o único produto de condensação foi o acetato de etila que formou-se acompanhado de uma redução na seletividade a acetaldeído. Isto sugere que o mecanismo para a produção de éster nestes catalisadores ocorre também via acetaldeído, por meio da condensação deste, envolvendo sítios ácidos e básicos. Uma possibilidade seria a condensação de um grupo etóxico com um acetila, conforme ilustrado na Figura 5.23.

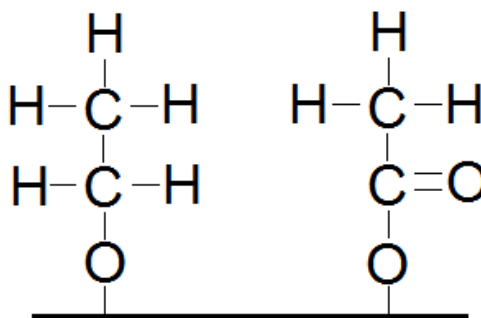


Figura 5.23: Possível mecanismo da condensação a acetato de etila.

O comportamento mais distinto dentre todas as morfologias se deu pela lamelar, que apresentou as maiores seletividades para produtos de condensação, e um aspecto diferente para as curvas de todos os produtos. Tal efeito poderia ser explicado pela possível presença de íons Cl^- , que afetam consideravelmente as propriedades ácido-base da superfície do MgO [50].

5.5.2. Propriedades catalíticas dos óxidos de magnésio modificados com SiO_2 na razão MgO/SiO_2 5:1

Nas Figuras 5.24 a 5.26 estão apresentados os dados de conversão, seletividade e rendimento para BD em função da temperatura reacional, sobre os catalisadores MgO/SiO_2 com proporção molar Mg:Si igual a 5:1. A nomenclatura utilizada foi 5Mg1Si seguido do nome da morfologia, e os dados estão apresentados em função da temperatura reacional.

Em seguida, nas Figuras 5.27 a 5.29 estão apresentadas as distribuições de produtos para os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura reacional.

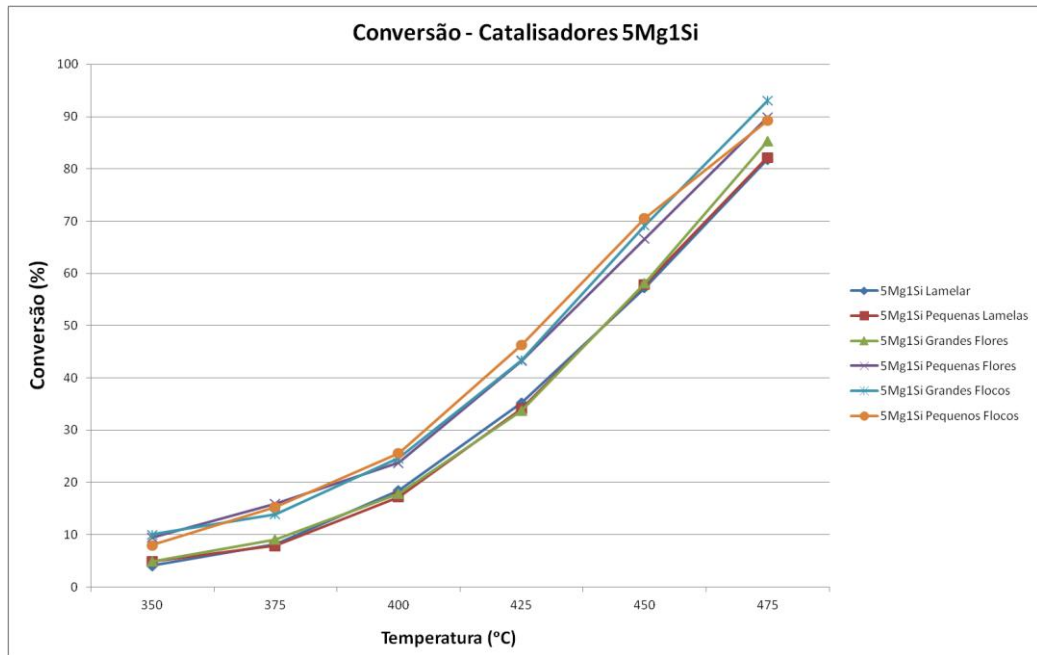


Figura 5.24: Conversão de etanol sobre os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura.

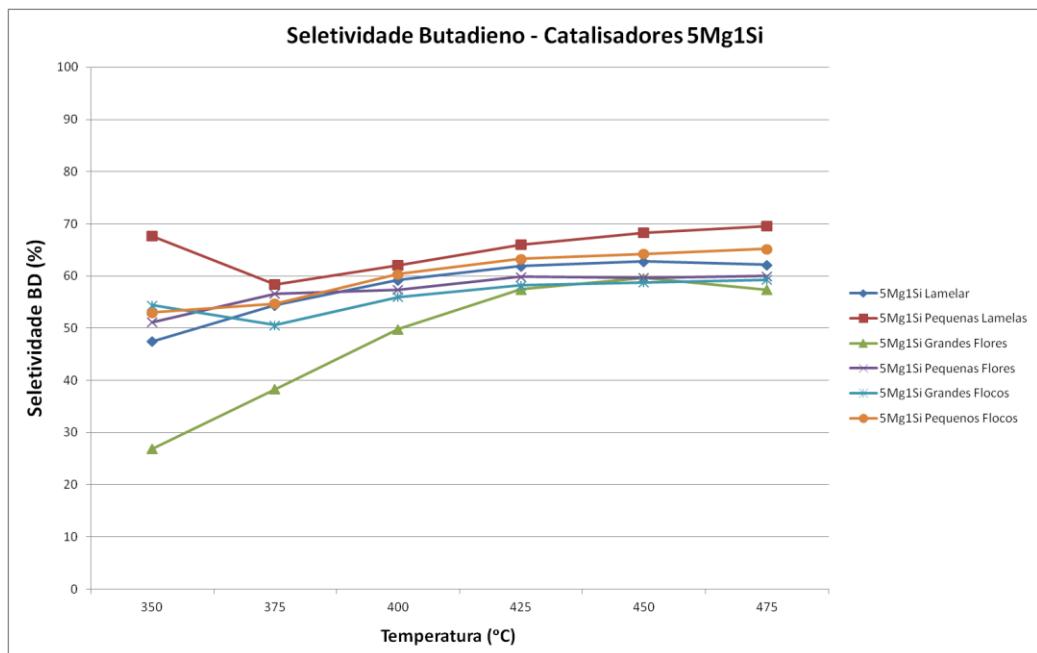


Figura 5.25: Seletividade para Butadieno sobre os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura.

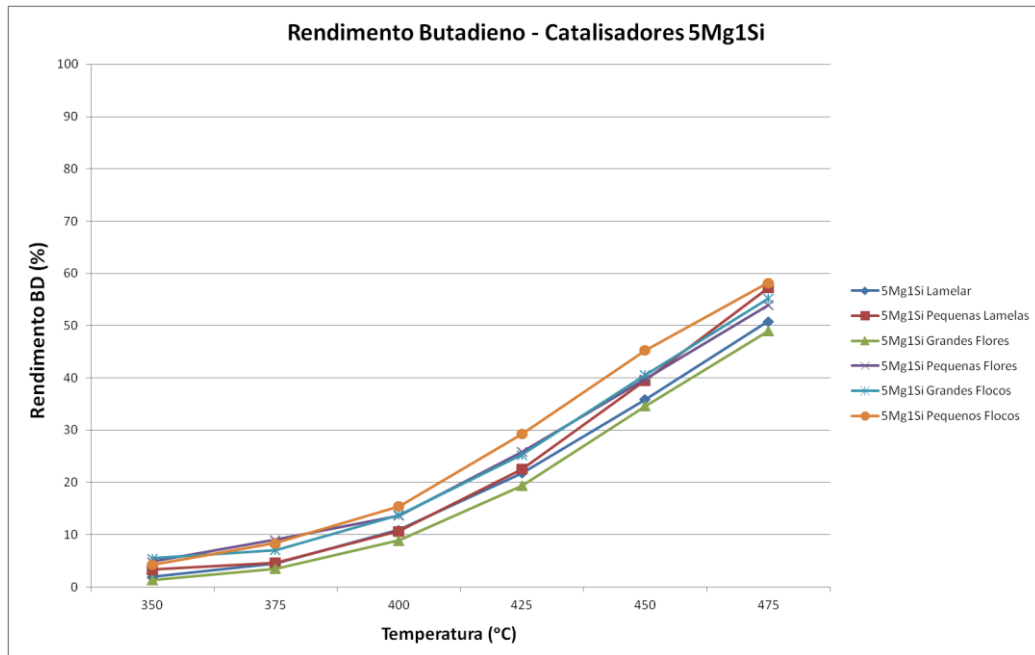


Figura 5.26: Rendimento para Butadieno sobre os catalisadores 5Mg1Si, em função da temperatura.

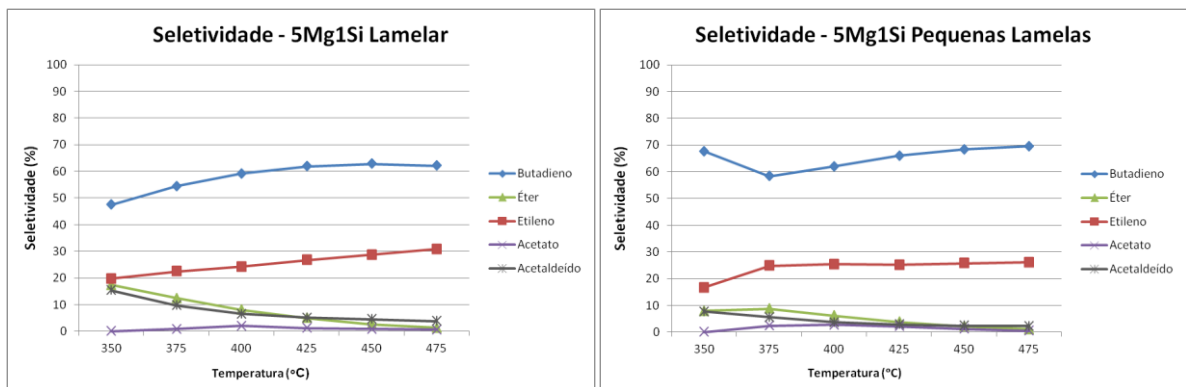


Figura 5.27: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 5Mg1Si Lamelar e 5Mg1Si Pequenas lamelas em função da temperatura.

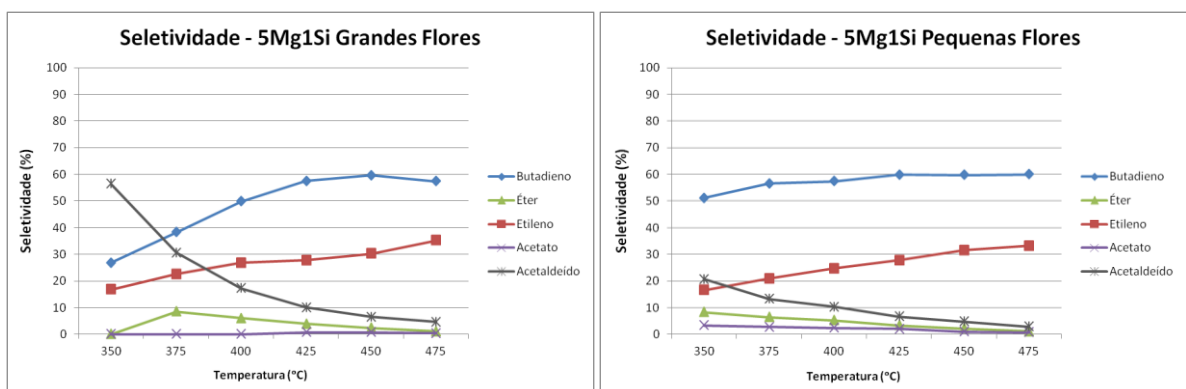


Figura 5.28: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 5Mg1Si Grandes Flores e 5Mg1Si Pequenas Flores em função da temperatura.

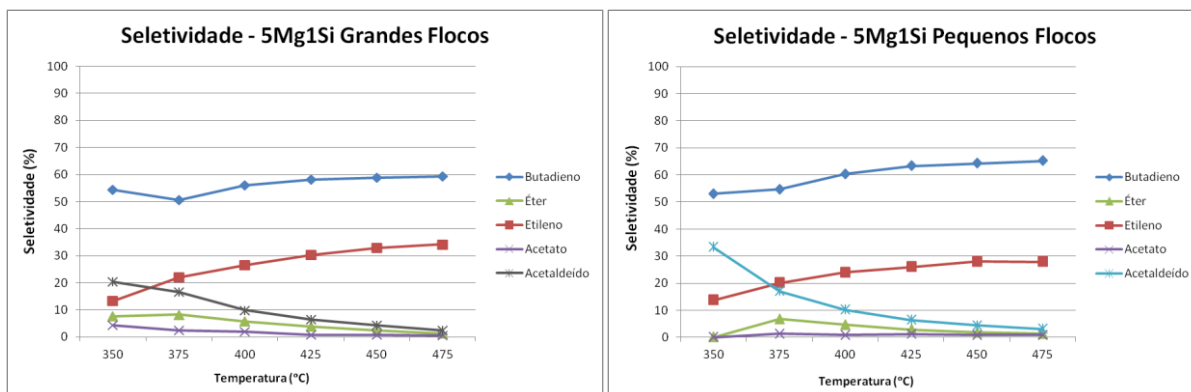


Figura 5.29: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 5Mg1Si Grandes Flocos e 5Mg1Si Pequenos Flocos em função da temperatura.

Em termos de conversão, os catalisadores pequenas flores e grandes flocos apresentaram bons resultados em todas as temperaturas quando comparadas às morfologias lamelar, pequenas lamelas e grandes flores. A 350 °C ambas as amostras apresentaram comportamento similar, com boa seletividade para todos os produtos de condensação quando comparadas às demais morfologias.

Tanto em baixas quanto em altas temperaturas, o catalisador lamelar após a adição da sílica não refletiu os resultados obtidos para o óxido puro, onde era o melhor quando comparado aos demais. Em temperaturas mais baixas, se mostrou significativamente seletivo para éter etílico e não apresentou seletividade para o butadieno acima de todas as outras amostras, como ocorrido no óxido puro. Com o aumento da temperatura, a seletividade para o éter diminuiu significativamente, enquanto que aumentou para o butadieno, o que sugere que a condensação para éter esteja competindo com a formação de butadieno neste catalisador.

O catalisador de grandes flores apresentou os piores resultados tanto em rendimento quanto em seletividade para butadieno, bem como um dos piores na conversão do etanol. Em baixas temperaturas, uma alta seletividade a acetaldeído indica baixa formação de produtos de condensação, embora a etapa de desidrogenação esteja ocorrendo. Em temperaturas mais altas houve, também, maior seletividade a etileno, sendo a amostra mais seletiva, dentre as estudadas, para este produto a 475 °C. Em toda a faixa de temperatura estudada, foi o catalisador mais ativo para a produção de acetaldeído e menos ativo para a formação de acetato de etila e BD em termos de rendimento.

O catalisador que apresentou a maior seletividade a BD, em todas as temperaturas estudadas, foi o 5Mg1Si pequenas lamelas. A alta seletividade a BD, em conjunto com uma

maior seletividade a éter e acetato de etila quando comparado a quase todas as outras morfologias, sugere que esta amostra possui uma melhor distribuição dos sítios ácido-básicos necessários para as etapas de condensação. Este fato pode ser corroborado pelas baixas seletividades a etileno e acetaldeído observadas, indicando um maior consumo destes, tendo em vista que o óxido correspondente formava maiores quantidades de acetaldeído.

No entanto, este catalisador se mostrou menos ativo do que os demais, com uma baixa conversão de etanol quando comparado à maioria deles. Este fator levou a um rendimento menor do que alguns dos outros catalisadores estudados para o butadieno, ainda que seja o mais seletivo.

O catalisador de pequenos flocos apresentou bons resultados, com os maiores rendimentos para BD a partir de 400 °C. Este catalisador obteve boas conversões de etanol e maiores seletividades quando comparado a boa parte dos demais, sendo o segundo mais seletivo a partir de 400 °C porém com maior conversão do que a amostra de pequenas lamelas. Além disso, se mostrou menos seletivo aos outros produtos de condensação (dietil éter e acetato de etila) e a etileno, o que indica que possui uma distribuição de sítios ácidos e básicos que favorecem a rota de formação de BD. Em baixas temperaturas (350 e 375 °C) apresentou relativamente alta formação de acetaldeído, o que sugere que os sítios onde ocorre a condensação aldólica são menos ativos nesta faixa de temperaturas.

Observando o comportamento geral dos catalisadores, observa-se que a adição de sílica foi responsável por um grande aumento na atividade de todas as amostras quando comparadas aos óxidos correspondentes, com uma variação a 425 °C de 12-22% dos óxidos para 34-48% dos catalisadores 5Mg1Si. Houve, também, aumento na seletividade a BD, o que indica a formação de uma grande quantidade de sítios ativos para a formação de butadieno. Este efeito foi acompanhado de uma já esperada redução na conversão e seletividade a acetaldeído, conforme o mecanismo proposto na literatura citado na seção 2.

Analisando os resultados obtidos para as reações com base na área superficial e no TPD-CO₂, tem-se que, conforme afirmado anteriormente, embora haja correspondência entre as densidades de sítios e a atividade catalítica, as diferenças observadas na atividade não são grandes o suficiente para que se possa creditá-las somente à distribuição de sítios básicos, sugerindo que haja mais variáveis envolvidas.

Por outro lado, nem a conversão e nem o rendimento refletiram diretamente o esperado a partir dos dados de área superficial específica, como é perceptível pelas morfologias lamelar e grandes flores que, mesmo possuindo as maiores áreas, forneceram os piores resultados. Desta forma, os dados de caracterização não foram suficientes para explicar conclusivamente os dados de atividade catalítica, que devem ser resultado de um conjunto de propriedades - distribuição de sítios ácidos e básicos, área superficial, acessibilidade dos sítios, disponibilidade da área superficial para o contato com a sílica, entre outras -, o que será discutido na seção 5.5.5.

5.5.3. Propriedades catalíticas dos óxidos de magnésio modificados com SiO₂ na razão MgO/SiO₂ 3:1

Nas Figuras 5.30 a 5.32 estão apresentados os dados de conversão, seletividade e rendimento para BD em função da temperatura reacional, sobre os catalisadores MgO/SiO₂ com proporção molar Mg:Si igual a 3:1. A nomenclatura utilizada foi 3Mg1Si seguido do nome da morfologia, e os dados estão apresentados em função da temperatura reacional.

Em seguida, nas Figuras 5.33 a 5.35 estão apresentadas as distribuições de produtos para os catalisadores 3Mg1Si, em função da temperatura reacional.

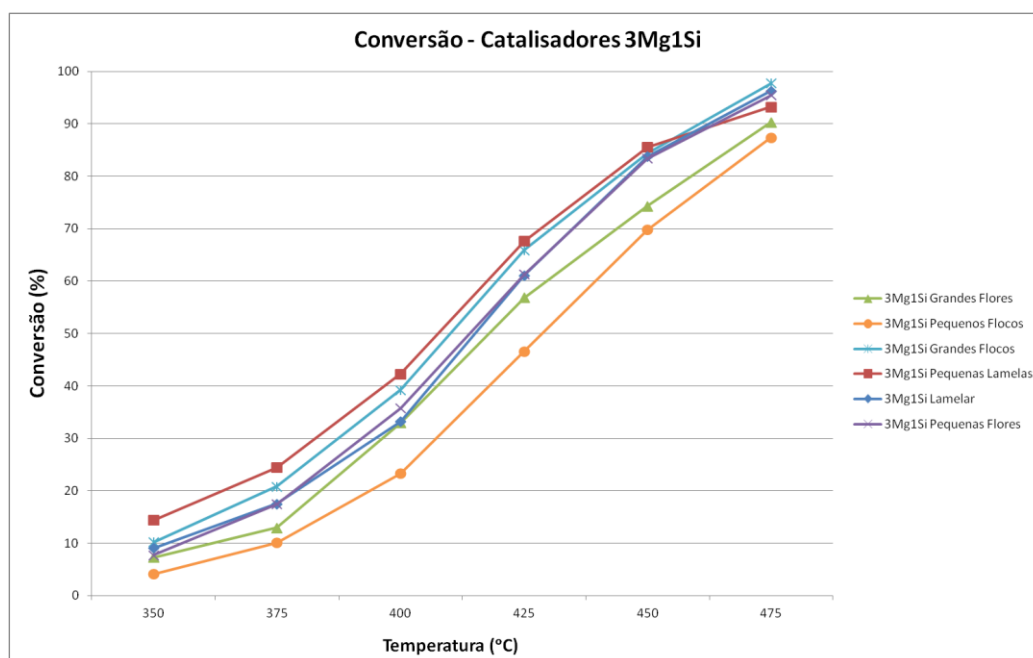


Figura 5.30: Conversão de etanol sobre os catalisadores 3Mg1Si em função da temperatura.

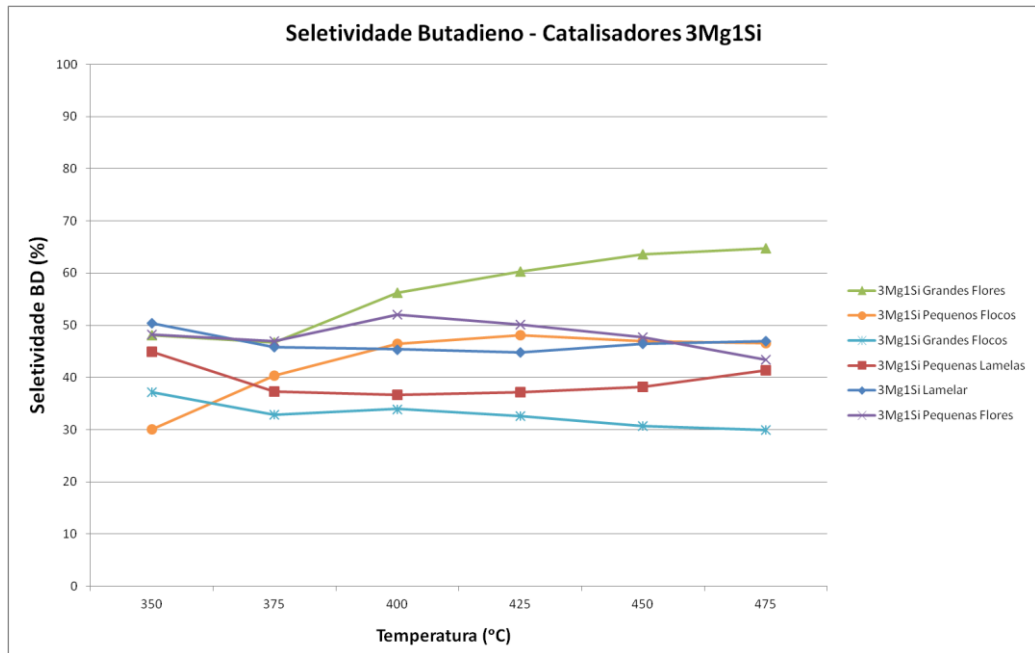


Figura 5.31: Seletividade para butadieno sobre os catalisadores 3Mg1Si em função da temperatura.

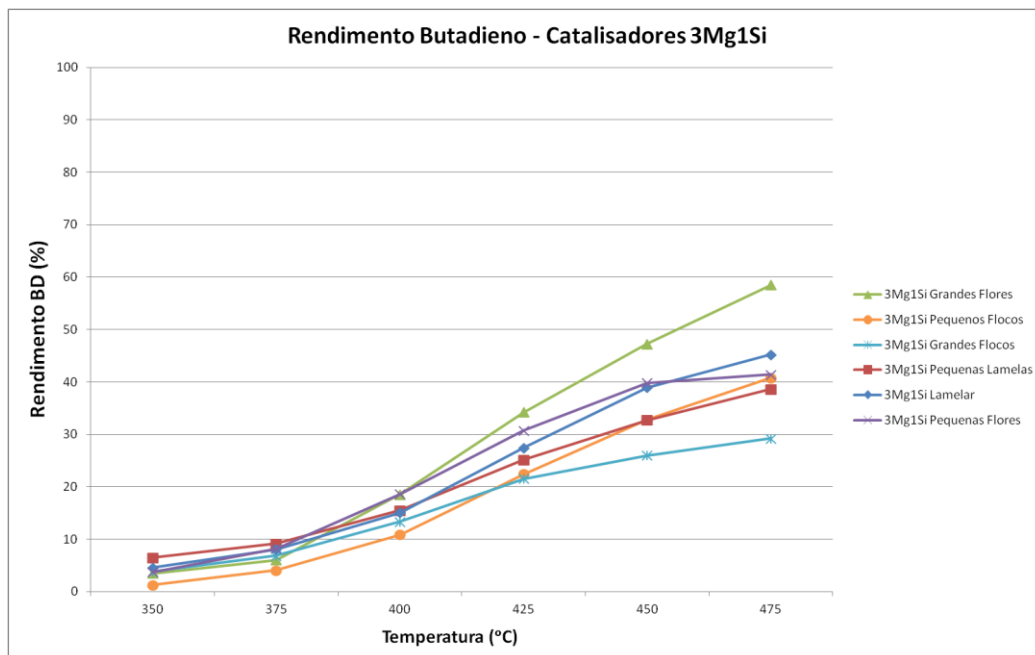


Figura 5.32: Rendimento para butadieno sobre os catalisadores 3Mg1Si em função da temperatura.

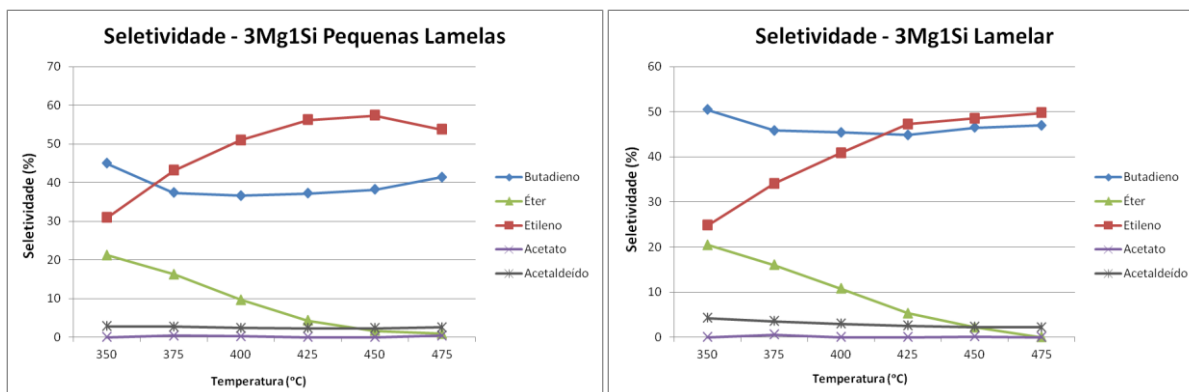


Figura 5.33: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 3Mg1Si Pequenas lamelas e 3Mg1Si Lamelar, em função da temperatura.

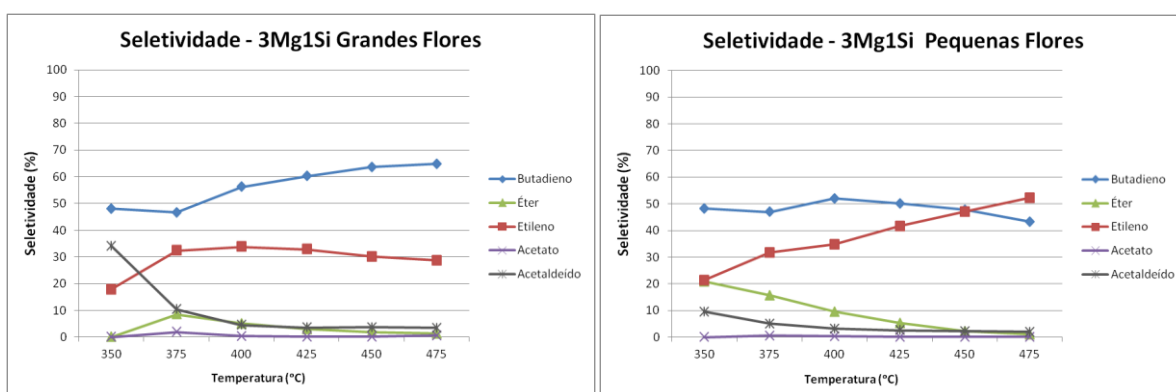


Figura 5.34: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 3Mg1Si Grandes Flores e 3Mg1Si Pequenas Flores, em função da temperatura.

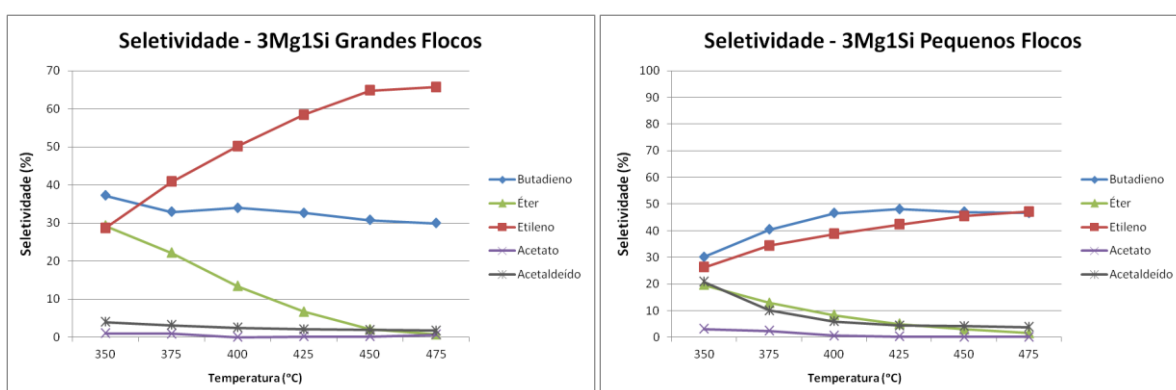


Figura 5.35: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 3Mg1Si Grandes Flocos e 3Mg1Si Pequenos Flocos, em função da temperatura.

Comparando aos catalisadores 5Mg1Si, houve um aumento considerável na conversão de etanol para todos os catalisadores estudados e em toda a faixa de temperaturas, excetuando-se o de pequenos flocos, o que refletiu em aumento de rendimento para algumas morfologias. Este efeito, aliado à maior seletividade observada para BD, se mostrou benéfico

para o catalisador de grandes flores, que, com um maior teor de sílica, acabou apresentando o maior rendimento para BD em temperaturas mais altas, ainda que com a proporção Mg:Si igual a 5:1 este tenha sido o pior catalisador em todos os aspectos.

Quanto ao perfil dos catalisadores no desempenho apresentado nas Figuras 5.30 a 5.32, é possível observar grandes mudanças com relação aos catalisadores 5Mg1Si. O catalisador de pequenos flocos, que no teor de 5:1 apresentou os melhores resultados, teve o pior desempenho em termos de conversão com o aumento no teor de sílica, sendo, inclusive, o mais baixo rendimento de todos os catalisadores em baixas temperaturas. O 3Mg1Si Pequenas lamelas, que na proporção 5:1 havia apresentado as maiores seletividades, tornou-se o segundo pior neste aspecto, invertendo o seu papel com o de grandes flores, que se mostrou o mais seletivo de todos a partir de 400 °C.

Por outro lado, ainda comparando estas amostras aos catalisadores 5Mg1Si, observa-se que, com o aumento do teor de sílica dos catalisadores, a seletividade para o butadieno em geral diminuiu, apresentando valores abaixo de 50% para a grande maioria dos catalisadores em toda a faixa de temperaturas estudadas. Este efeito foi acompanhado de um aumento na seletividade a etileno para todas as amostras, assim como de um leve aumento na seletividade a éter etílico em temperaturas mais baixas, o que mostra que houve um aumento significativo na acidez dos catalisadores que levou à desidratação do etanol, e que já era esperado conforme observado na literatura [13, 14, 48].

Para o catalisador de grandes flores, no entanto, o efeito do aumento do teor de sílica foi benéfico na formação de BD. Ainda que tenha havido aumento na seletividade a etileno, a distribuição de produtos indica que esta ocorreu em detrimento somente da quantidade de acetaldeído na corrente de produtos, e não de butadieno, uma vez que a seletividade a BD também aumentou levemente. Estes resultados indicam que o aumento no teor de sílica foi responsável pela geração de uma maior quantidade de sítios de condensação na interface com o MgO, os quais parecem ser insuficientes no catalisador 5Mg1Si grandes flores, conforme será discutido na seção 5.5.5.

5.5.4. Propriedades catalíticas dos óxidos de magnésio modificados com SiO₂ na razão MgO/SiO₂ 7:1

Nas Figuras 5.36 a 5.38 estão apresentados os dados de conversão, seletividade e rendimento para BD em função da temperatura reacional, sobre os catalisadores MgO/SiO₂ com proporção molar Mg:Si igual a 7:1. A nomenclatura utilizada foi 7Mg1Si seguido do nome da morfologia, e os dados estão apresentados em função da temperatura reacional.

Em seguida, nas Figuras 5.39 a 5.41 estão apresentadas as distribuições de produtos para os catalisadores 7Mg1Si, em função da temperatura reacional.

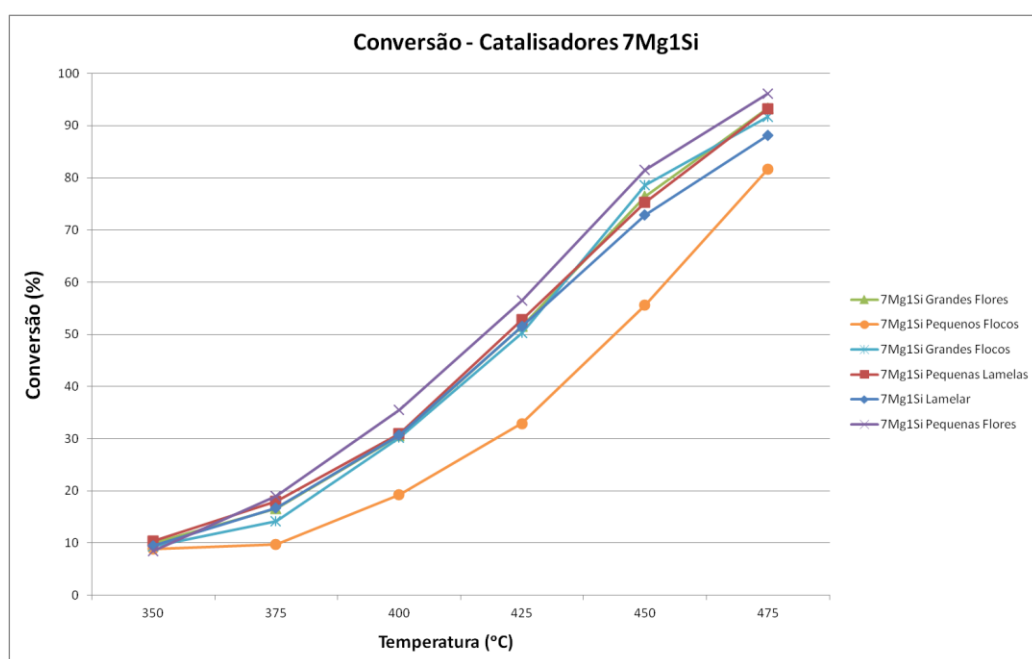


Figura 5.36: Conversão de etanol sobre os catalisadores 7Mg1Si em função da temperatura.

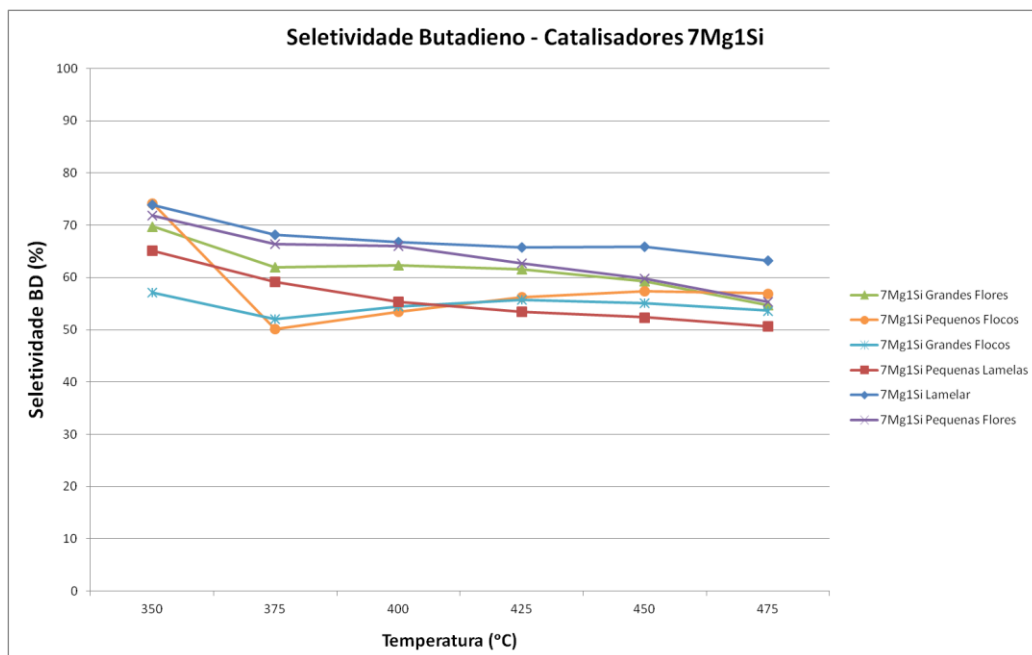


Figura 5.37: Seletividade para butadieno sobre os catalisadores 7Mg1Si em função da temperatura.

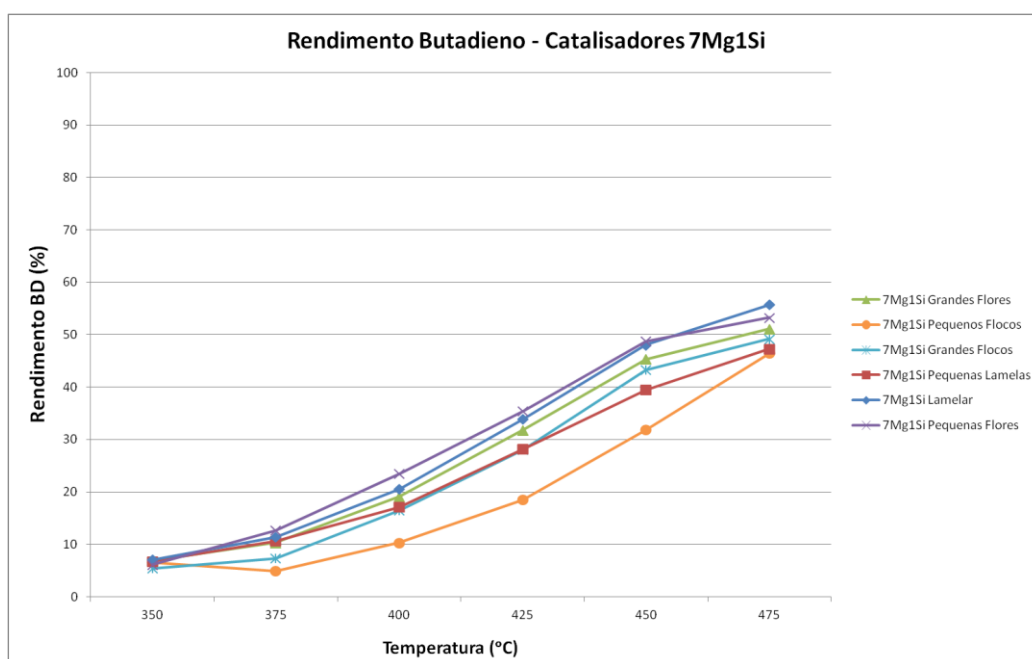


Figura 5.38: Rendimento para butadieno sobre os catalisadores 7Mg1Si em função da temperatura.

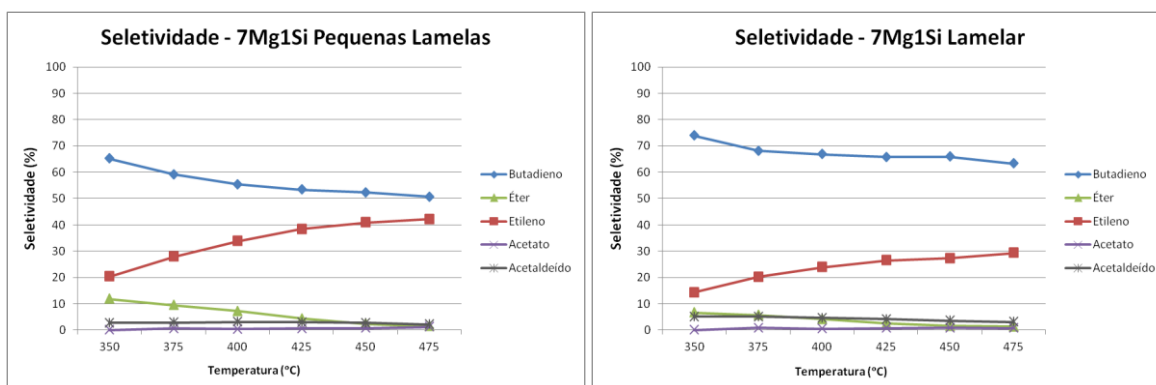


Figura 5.39: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 7Mg1Si Pequenas lamelas e 7Mg1Si Lamelar, em função da temperatura.

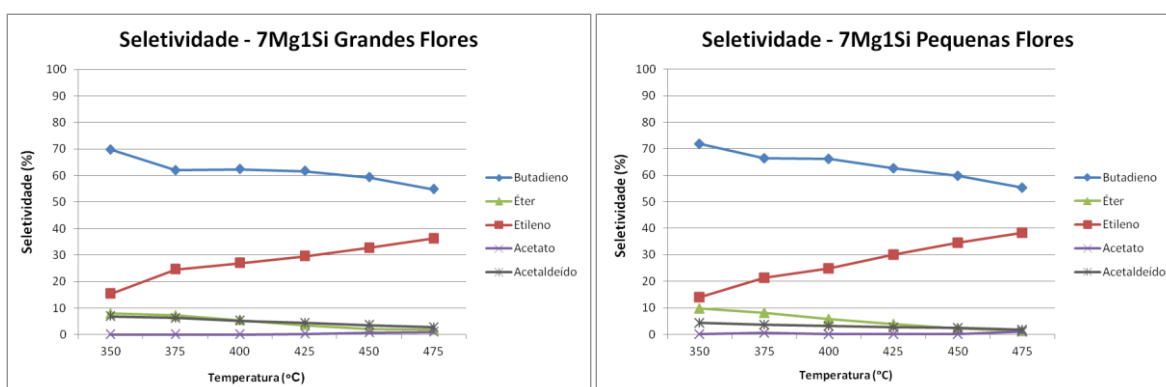


Figura 5.40: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 7Mg1Si Grandes Flores e 7Mg1Si Pequenas Flores, em função da temperatura.

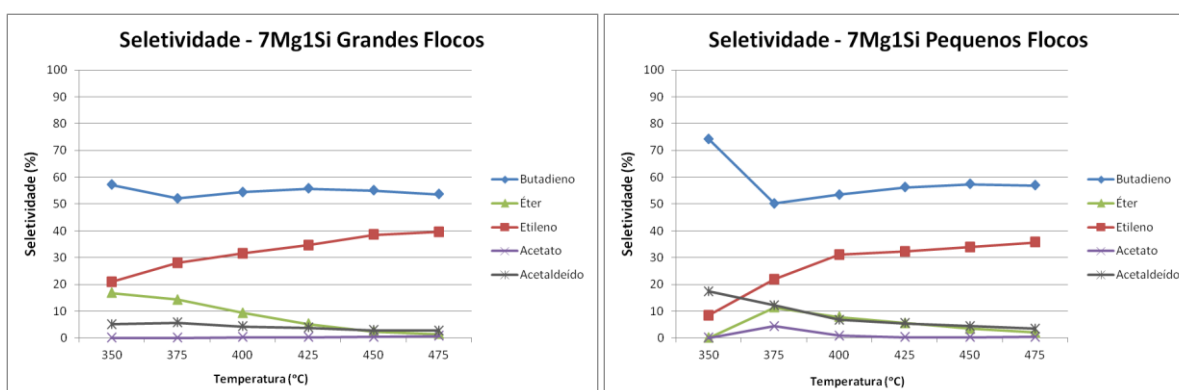


Figura 5.41: Seletividades para os diferentes produtos sobre os catalisadores 7Mg1Si Grandes Flocos e 7Mg1Si Pequenos Flocos, em função da temperatura.

Novamente, houve aumento na conversão de etanol para todos os catalisadores, quando comparados aos de teor 5Mg1Si, exceto o de pequenos flocos, que apresentou conversão significativamente mais baixa. As conversões, quando houve diferença significativa com relação aos catalisadores 3Mg1Si, se mostraram mais baixas do que estas, o

que está de acordo com o esperado, uma vez que a adição de sílica torna os catalisadores mais ativos mesmo que não necessariamente para a formação de butadieno, conforme observado nas seções anteriores. No entanto, uma vez que a atividade para o menor teor de sílica (7Mg1Si) também se mostrou maior que a dos catalisadores 5Mg1Si, é possível que haja algum efeito de superfície, que será discutido na seção 5.5.5.

Com relação à seletividade a BD, novamente comparando aos catalisadores 5Mg1Si, houve decréscimo para as morfologias de pequenos flocos, grandes flocos e para o pequenas lamelas, acompanhado de um aumento na formação de etileno, o que não era esperado, uma vez que o catalisador teoricamente possui menor acidez e está mais próximo do MgO puro que geralmente forma mais acetaldeído [13,14,48]. Desta forma, conclui-se que a função da sílica em catalisadores SiO_2/MgO na conversão de etanol é não apenas gerar sítios ácidos específicos sobre a superfície, mas também promover mudanças na mobilidade das espécies e intermediários da reação. Este efeito poderia, ainda, sugerir a hipótese de um mecanismo alternativo para a geração de BD, através da formação de um intermediário da reação de desidratação [53], que então participaria da reação de condensação gerando outro produto condensado, que se transformaria em BD. Este intermediário da desidratação poderia, desta forma, gerar tanto butadieno quanto etileno dependendo das propriedades do catalisador e condições de reação.

Em baixas temperaturas, o catalisador 7Mg1Si grandes flores se mostrou mais seletivo do que os correspondentes 5Mg1Si e 3Mg1Si, embora tenha ocorrido uma inversão do perfil a temperaturas a partir de 450 °C. Este comportamento também é observado para a morfologia de pequenas flores quando comparada à sua versão com teor 5Mg1Si. O catalisador 7Mg1Si lamelar apresentou maior seletividade para butadieno do que os correspondentes de maior teor de sílica, em toda a faixa de temperaturas estudadas.

Os perfis de conversão, conforme pode ser visualizado na Figura 5.36, mostram que o catalisador de pequenos flocos novamente apresentou a mais baixa conversão dentre todos, o que, em conjunto com uma relativamente baixa seletividade a butadieno, o levou a ter o mais baixo rendimento de todos os catalisadores e em toda a faixa de temperaturas estudadas. Este resultado contrasta com os dados para os catalisadores 5Mg1Si, onde, conforme dito anteriormente, esta morfologia obteve bons resultados.

Assim como para seu correspondente 3Mg1Si, o 7Mg1Si pequenas lamelas apresentou baixa seletividade, de forma que o aumento na conversão não foi suficiente para que ele

obtivesse bom rendimento para BD. Por outro lado, o 7Mg1Si lamelar apresentou a maior seletividade dentre todas as morfologias, o que levou a bons rendimentos em toda a faixa de temperaturas.

5.5.5. Discussão sobre o desempenho dos catalisadores SiO₂/MgO

Para esta discussão, foram selecionados quatro catalisadores que apresentaram grandes mudanças nos perfis de conversão, seletividade e rendimento para butadieno, com as variações no teor de SiO₂. As morfologias selecionadas foram: lamelar, grandes flores, pequenos flocos e pequenas lamelas.

Nas Tabelas 5.3 a 5.5 estão resumidos os resultados de conversão e seletividade para as morfologias selecionadas - com teores de 3:1, 5:1 e 7:1 de SiO₂ - nas temperaturas de 375, 425 e 475 °C, respectivamente.

Tabela 5.3: Dados para as morfologias selecionadas a 375 °C.

	375 °C								
	3Mg1Si			5Mg1Si			7Mg1Si		
	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno
Grandes Flores	13.0	46.7	32.4	9.1	38.3	22.6	16.6	61.9	24.6
Pequenos Flocos	10.1	40.3	34.3	15.4	54.7	20.1	9.8	50.2	21.9
Lamelar	17.5	45.8	34.1	8.2	54.4	22.5	16.7	68.2	20.2
Pequenas Lamelas	24.5	37.3	43.1	7.9	58.4	24.8	18.0	59.2	27.8

Tabela 5.4: Dados para as morfologias selecionadas a 425 °C.

	425 °C								
	3Mg1Si			5Mg1Si			7Mg1Si		
	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno
Grandes Flores	56.8	60.3	32.8	33.7	57.4	27.8	51.6	61.6	29.5
Pequenos Flocos	46.7	48.1	42.2	46.3	63.3	26.0	32.9	56.2	32.3
Lamelar	61.1	44.9	47.3	35.2	61.9	26.7	51.6	65.8	26.4
Pequenas Lamelas	67.7	37.2	56.2	34.1	66.0	25.1	52.8	53.4	38.4

Tabela 5.5: Dados para as morfologias selecionadas a 475 °C.

	475 °C								
	3Mg1Si			5Mg1Si			7Mg1Si		
	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno	Conversão	Sel. Butadieno	Sel. Etileno
Grandes Flores	90.3	64.8	28.7	85.4	57.4	35.2	93.3	54.7	36.2
Pequenos Flocos	87.4	46.6	47.1	89.3	65.2	27.9	81.6	56.9	35.7
Lamelar	96.3	47.0	49.7	81.8	62.1	30.8	88.1	63.3	29.3
Pequenas Lamelas	93.3	41.4	53.7	82.2	69.6	26.2	93.3	50.7	42.1

Pela observação das tabelas, nota-se que o catalisador de pequenos flocos apresentou os maiores valores para a conversão com a proporção Mg:Si = 5:1, enquanto que houve grande redução destes valores com a adição de menor quantidade de sílica e pouca influência de uma maior quantidade de sílica. Um perfil distinto é observado para as outras três morfologias selecionadas, que tiveram aumento na conversão com os teores de 3:1 e 7:1.

Nas Figuras 5.46 e 5.47, observa-se, ainda, que a seletividade também apresentou grandes diferenças variando o teor de sílica das amostras. Enquanto que o 5Mg1Si de grandes flores apresentou a menor seletividade para BD em toda a faixa de temperaturas, esta situação se inverte para os catalisadores 3Mg1Si, onde esta morfologia tem os maiores valores para a seletividade. Comportamento semelhante é observado para a morfologia lamelar, que demonstra as maiores seletividades a BD dos catalisadores 7Mg1Si.

Observa-se, pelos dados de área superficial para os óxidos puros e os catalisadores 5Mg1Si, que houve um grande aumento nas áreas superficiais dos óxidos originais após a modificação com sílica das morfologias lamelar e grandes flores, enquanto que houve redução das áreas para as demais amostras. Os perfis de conversão e seletividade obtidos, portanto, não são diretamente proporcionais à área superficial dos catalisadores, uma vez que estes interagem de diferentes formas com a sílica.

Comparando os resultados para a atividade catalítica pós adição de sílica aos do TPD-CO₂, observa-se que as grandes diferenças observadas para os catalisadores 5Mg1Si não são proporcionais às diferenças nos perfis de sítios básicos. Portanto, os dados de TPD sugerem que o aprimoramento catalítico ocorre não pelo aumento da quantidade de sítios básicos, mas em partes através de uma mudança na distribuição dos sítios de diferentes forças, mobilidade de espécies e também da geração de acidez.

Pode-se observar que, para todos os catalisadores selecionados, houve um aumento considerável na densidade de sítios mais fracamente básicos, que dessorvem o CO₂ a

temperaturas entre 100 e 150 °C, o que indica que sítios deste tipo podem ser mais importantes na etapa de condensação aldólica do que os sítios mais fortes. Desta forma, ainda que não seja relevante o suficiente para creditar os dados de reação somente a este fator, esta redistribuição das forças dos sítios pode ser responsável em parte pelas mudanças na atividade catalítica.

Para o catalisador pequenas lamelas, que após a adição de sílica 5:1 tornou-se o de menor área superficial específica, não houve diferença significativa na conversão com relação aos catalisadores de grandes flores e lamelar, que obtiveram áreas de duas a três vezes maiores, o que indica que a área superficial específica em si tem pouca influência sobre a atividade catalítica.

Pelos dados de TPD-CO₂, conforme dito anteriormente, também não se pode atribuir os resultados de conversão à densidade de sítios básicos somente, pois, embora o 5Mg1Si pequenas lamelas tenha densidade muito maior de sítios do que o lamelar, não houveram grandes diferenças na conversão. Portanto, uma possível explicação para as diferenças observadas estaria na acessibilidade e no tipo de interação das diferentes superfícies com a sílica.

Para o MgO de pequenos flocos, que possuía a maior área superficial dentre as morfologias antes da modificação com SiO₂, era esperado que a adição de uma quantidade maior de SiO₂ resultasse em uma melhor distribuição de sítios na interface e, conseqüentemente, maior atividade e seletividade. No entanto, os dados obtidos para o 3Mg1Si indicam que possivelmente não houve interação das partículas de sílica com toda a superfície do MgO, provavelmente devido a problemas de acessibilidade. Os dados de seletividade contribuem para esta hipótese, tendo em vista que, em baixas temperaturas, houve formação de acetaldeído e acetato de etila em detrimento de BD, sugerindo uma menor quantidade dos sítios ácido-básicos necessários para a etapa de condensação a acetaldol. Além disso, houve grande quantidade de etileno, evidenciando excesso de acidez gerada por SiO₂ não interativa.

Por outro lado, a adição de menos sílica à morfologia de pequenos flocos resultou em grande decréscimo na atividade acompanhado de aumento na formação de acetaldeído, o que sugere que a quantidade de SiO₂ foi insuficiente para um recobrimento efetivo de toda a superfície devido a dificuldades de acesso.

As morfologias lamelar e de grandes flores, que possuíam baixas áreas superficiais do MgO, tiveram um grande aumento nestas após a modificação com sílica para os catalisadores 5Mg1Si, o que possivelmente foi ocasionado tanto pela exposição da superfície pós-moagem quanto por um excesso de SiO₂ que ficou fora da superfície do MgO. O aumento na atividade catalítica decorrente do maior teor de sílica (3Mg1Si) indica que, apesar da menor área superficial do óxido de magnésio original, esta apresenta grande disponibilidade para a interação com a maior quantidade de SiO₂ em ambas as morfologias, sobretudo após a destruição da morfologia que expôs uma maior parcela da superfície. Embora para a morfologia de grandes flores este aumento na atividade tenha sido acompanhado de maior seletividade para butadieno, confirmando uma distribuição de sítios favorável, a morfologia lamelar apresentou decréscimo na seletividade para BD, e maior formação de etileno a altas temperaturas e éter etílico a baixas temperaturas. Este comportamento evidencia que o excesso de sílica promoveu consideravelmente maior acidez no catalisador 3Mg1Si lamelar, gerando produtos de desidratação.

Já para as amostras 7Mg1Si, o menor teor de sílica possivelmente levou a uma mais eficiente distribuição desta sobre a superfície disponível, com menor quantidade de SiO₂ externo. Desta forma, estes catalisadores apresentaram as melhores seletividades para BD dentre as morfologias de 7Mg1Si, com menos geração de produtos de desidratação sobretudo para a morfologia lamelar.

Por outro lado, os dados de DRX indicam a presença de hidróxido de magnésio no 5Mg1Si lamelar e grandes flores, o que pode ter sido responsável por alterações nos resultados de atividade catalítica e também na área superficial específica por meio de interações distintas que o Mg(OH)₂ pode ter com o SiO₂, embora se espere que este hidróxido se decomponha na temperatura do pré-tratamento da reação.

O catalisador pequenas lamelas também apresentou resultados distintos dos demais. Embora o comportamento da conversão tenha seguido o mesmo perfil das morfologias lamelar e grandes flores, o MgO pequenas lamelas apresenta redução de área superficial após a modificação com SiO₂. A atividade catalítica era de se esperar que seguisse a morfologia de pequenos flocos, porém houve aumento na atividade tanto para o 3Mg1Si quanto para o 7Mg1Si quando comparados ao 5Mg1Si.

Os dados de seletividade para BD mostram alguns dos piores resultados para os catalisadores 3Mg1Si e 7Mg1Si pequenas lamelas, embora ele tenha a maior seletividade

dentre as morfologias de 5Mg1Si. Desta forma, observa-se que atividade e seletividade seguiram padrões inversos, o que indica que a maior conversão para os catalisadores 3:1 e 7:1 se deu no sentido de formar produtos indesejados. De fato, sobre o 3Mg1Si pequenas lamelas houve grande produção de éter em baixas temperaturas e etileno em altas temperaturas, e também houve maior formação de etileno sobre o 7Mg1Si. Estes resultados sugerem que a superfície do MgO pequenas lamelas possui boa acessibilidade para o SiO₂, que, no entanto, interage de formas diferentes com a superfície de acordo com o teor, evidenciando que as amostras têm sensibilidade maior ou menor ao teor de sílica conforme as propriedades superficiais.

6. Conclusões

Através das imagens de MEV, foi possível observar que foram sintetizadas com sucesso distintas morfologias de MgO, com diferenças visíveis no tamanho das partículas e arranjo destas. No entanto, após a adição de SiO₂, os catalisadores não mantiveram as morfologias originais, embora continuassem razoavelmente organizados, o que mostra que a adição de sílica por moagem com água pode ter danificado as estruturas originais e gerado propriedades distintas para cada morfologia.

Os resultados para os testes de atividade catalítica permitiram observar que há diferenças consideráveis na conversão de etanol e distribuição de produtos de acordo com a morfologia do MgO empregado. No entanto, os dados de TPD-CO₂ para as morfologias de MgO e os catalisadores SiO₂/MgO com teor Mg:Si igual a 5:1 demonstraram que não houve diferenças muito grandes na distribuição e densidade de sítios básicos, que justificassem sozinhas os resultados obtidos nos testes de atividade catalítica. Além disto, houve comportamentos muito distintos para as áreas superficiais dos óxidos antes e depois da adição de sílica, que não se mostraram diretamente proporcionais aos resultados de atividade catalítica.

A variação dos teores de sílica para todas as morfologias resultou em grandes mudanças nos perfis de conversão, seletividade e rendimento observados, obtendo inclusive resultados surpreendentemente melhores do que aqueles encontrados na literatura para catalisadores SiO₂/MgO e suportando a hipótese de que estes são catalisadores promissores na formação de BD a partir de etanol. Estes resultados sugerem, por fim, que as propriedades superficiais dos catalisadores dependem de um complexo conjunto de fatores, como a acessibilidade da superfície e a disponibilidade de sítios para a interação com a sílica. Desta forma, para a obtenção do rendimento ótimo para 1,3-butadieno, é necessário ajustar perfeitamente o teor de sílica e realizar uma caracterização mais ampla, a fim de se obter uma melhor compreensão das propriedades da superfície e de como o mecanismo da reação realmente se procede.

7. Referências Bibliográficas

[1] PETROBRAS. “O Petróleo e a Petrobrás”. Rio de Janeiro: Serviço de Comunicação Social da Petrobras, 1984. 47 p.

[2] NOVACANA. “Benefícios em usar etanol”. Curitiba, 2015. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/beneficios/>, Acessado em: jan. 2016.

[3] BIODIESELBR. “Próalcool - programa brasileiro de álcool”. Curitiba, 2006. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>. Acessado em: jan. 2016.

[4] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. “Global Ethanol Production”. Estados Unidos, 2007. Disponível em: <http://www.afdc.energy.gov/data/>. Acessado em: jan. 2016.

[5] ICIS. “Butadiene uses and market data”. Londres, 2007. Disponível em: <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/01/9075172/butadiene-uses-and-market-data/>. Acessado em: jan. 2016.

[6] RESEARCH AND MARKETS. “Butadiene global market to 2020”. Estados Unidos, 2012. Disponível em: http://www.researchandmarkets.com/research/dfg2zv/butadiene_global. Acessado em: jan. 2016.

[7] WHITE, W.C. “Butadiene production process overview”. Chem. Biol. Interact. 166, 10, 2007.

[8] MAKSHINA, E.V.; JANSSENS, W.; SELS, B.F.; JACOBS, P.A. “Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene”. Catal. Today. 198, 338, 2012.

[9] QUATTLEBAUM, W.M., TOUSSAINT, W.J., DUNN, J.T. “Deoxygenation of certain aldehydes and ketones - preparation of butadiene and styrene”. J. Am. Chem. Soc. 69, 593, 1947.

[10] CORSON, B.B.; JONES, H.E.; WELLING, C.E.; HINCKLEY, J.A.; STAHLY, E.E. "Butadiene from ethyl alcohol- catalysis in the one-step and 2- step processes". *Ind. Eng. Chem.*, 42, 359, 1950.

[11] BHATTACHARYYA, S.K.; SANYAL, S.K. "Kinetic study on mechanism of catalytic conversion of ethanol of butadiene". *J. Catal.* 7, 152, 1967.

[12] BHATTACHARYYA, S.K.; AVASTHI, B.N. "One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in a fluidized bed". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 2(1), 45, 1963.

[13] NIYAMA, H.; MORII, S.; ECHIGOYA, E. "Butadiene formation from ethanol over sílica-magnesia catalysts". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 655, 1972.

[14] KVISLE, S.; AGUERO, A.; SNEEDEN, R.P.A. "Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts". *Appl. Catal.* 43, 117, 1988.

[15] JONES, M.D.; KEIR, C.G.; DI LULIO, C.; ROBERTSON, R.A.M.; WILLIAMS, C.V.; APPERLEY, D.C. "Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene". *Catal. Sci. Technol.* 1, 267, 2011.

[16] SUN, H.N., WRISTERS, J.P.: "Butadiene" *KIRK-OTHMER Encyc. Chem. Tec.*, 4th ed., 4, 340, Wiley, 2001.

[17] DUNCAN SEDDON & ASSOCIATES. "The High Price of Butadiene". Canadá, 2012. Disponível em: <http://www.duncanseddon.com/the-high-price-of-butadiene/>, Acessado em: jan. 2016.

[18] DUNCAN SEDDON & ASSOCIATES. "Butadiene Price History and Trends". Canadá, 2012. Disponível em: <http://www.duncanseddon.com/butadiene-price-history-and-trends/>, Acessado em: jan. 2016.

[19] BRUIJNINCX, P.C.A., WECKHUYSEN, B.M.: "Shale gas revolution: an opportunity for the production of biobased chemicals?" *Angew. Chem. Int. Engl.*, 52, 11980, 2013.

[20] GALLO, J.M.R., BUENO, J.M.C., SCHUCHARDT, U.F.: "Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries". *J. Braz. Chem. Soc.*, 25, 12, 2229, 2014.

[21] MAKSHINA, E.V.; DUSSELIER, M.; JANSSENS, W.; DEGRÉVE, J.; JACOBS, P.A.; SELS, B.F. “Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene”. *Chem. Soc. Rev*, 43, 7917, 2014.

[22] ANGELICI, C., VELTHOEN, M. E. Z., WECKHUYSSEN, B.M., BRUIJNINCX, P. C. A. “Influence of acid–base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO₂ – MgO materials”, *Catal. Sci. Technol.*, 5, 2869, 2015.

[23] IPATIEFF, V. N., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 35, 449, 1903.

[24] OSTROMYSLENSKY, I. I., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 47, 1472, 1915.

[25] LEBEDEV, V.S. FR Patent 665917, 1929.

[26] LEBEDEV, V.S. GB Patent 331482, 1930.

[27] LEBEDEV, V.S. “Preparation of bivinyl directly from alcohol”. *Zh. Obshch. Khim.* 3, 698, 1933.

[28] BALANDIN, A. A., *Zh. Fiz. Khim.*, 6, 357, 1935.

[29] EGLOFF, G., HULLA, G., *Chem. Rev.*, 36, 63, 1945.

[30] BHATTACHARYYA, S.K.; GANGULY, N.D. “One-Step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed II - binary and ternary oxide catalysts”. *J. Appl. Chem.* 12, 105, 1962.

[31] BHATTACHARYYA, S.K.; GANGULY, N.D. “One-Step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed I - single oxide catalysts”. *J. Appl. Chem.* 12, 97, 1962.

[32] JONES, H.E.; STAHLY, E.E.; CORSON, B.B. “Butadiene from ethanol – reaction mechanism”. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1822, 1949.

[33] KAGAN, M. Y., LYUBARSKII, G. D. , PODUROVSKAYA, O. M., “Hydrocarbons”. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 173, 1947.

[34] NATTA, G.; RIGAMONTI, “Die Mischkontakte”. *Chim. Industr.* 29, 195, 1947.

[35] KITAYAMA, Y.; MICHISHITA, A.A. “Catalytic activity of fibrous clay mineral sepiolite for butadiene formation from ethanol”. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 8, 401, 1981.

[36] GRUVER, V., SUN, A., FRIPIAT, J.J.: “Catalytic properties of aluminated sepiolite in ethanol conversion”. *Catal. Lett.* 34, 359, 1995.

[37] DELACAILLERIE, J. B. D., GRUVER, V., FRIPIAT, J. J., “Modification of the surface properties of natural phyllosilicate sepiolite by secondary isomorphic substitution”. *J. Catal.*, 151, 420, 1995.

[38] OHNISHI, R.; AKIMOTO, T.; TANABE, K. “Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol”. *Chem. Commun.*, 22, 1613, 1985.

[39] KITAYAMA, Y.; SATOH, M.; KODAMA, T. “Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into but -1,3-diene”. *Catal. Lett.* 36, 95, 1996.

[40] LEON, M., DIAZ, E., ORDONEZ, S. “Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites”. *Catal. Today*, 164, 436, 2011.

[41] JONES, M.D. “Catalytic transformation of ethanol into 1,3- butadiene” *Chem. Cen. J.* 8, 53, 2014.

[42] CHAE, H. J., KIM, T. W., MOON, Y. K., KIM, H. K., JEONG, K. E., KIM, C. U., JEONG, S. Y. “Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide supported ordered mesoporous silica catalysts”. *Appl. Catal. B.*, 150, 596, 2014.

[43] LARINA, O. V., KYRIIENKO, P. I., SOLOVIEV, S. O. “Effect of the addition of zirconium dioxide on the catalytic properties of ZnO/MgO-SiO₂ compositions in the production of 1,3-Butadiene from ethanol”. *Th. Exp. Chem.*, 51, 4, September, 2015

[44] LARINA, O. V., KYRIIENKO, P. I., SOLOVIEV, S. O. “Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO–SiO₂ Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO₂ Ratio”. *Catal. Lett.*, 145, 1162, 2015.

[45] SEKIGUCHI, Y., AKIYAMA, S., URAKAWA, W., KOYAMA, T., MIYAJI, A., MOTOKURA, K., BABA, T. “One-step catalytic conversion of ethanol into 1,3-butadiene using zinc-containing talc”. *Catal. Commun.*, 68, 20, 2015.

[46] SELVAMANI, T., YAGYU, T. KAWASAKI, S. MUKHOPADHYAY, I. “Easy and effective synthesis of micrometer-sized rectangular MgO sheets with very high catalytic activity”. *Catal. Commun.*, 11, 537, 2010.

[47] SUTRADHAR, N., SINHAMAHAPATRA, A., PAHARI, S. K., PAL, P., BAJAJ, H. C., MUKHOPADHYAY, I., PANDA, A.B. “Controlled Synthesis of Different Morphologies of MgO and Their Use as Solid Base Catalysts”. *J. Phys. Chem. C*, 115, 12308, 2011.

[48] LAIER, L.O. “Catalisadores de MgO-SiO₂ : Efeito dos Promotores CaO e SrO na Conversão de Etanol”. 2015. 95 f., Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

[49] CULLITY, B. D. “Elements of X-ray Diffraction”. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956.

[50] RRUFF. “Brucite”. Tucson, Arizona. Disponível em: <http://rruff.info/Brucite/R050455>. Acessado em: abr. 2016.

[51] CLARK SCIENCE CENTER. “Periclase Structure”. Northampton, Massachusetts. Disponível em: http://www.science.smith.edu/geosciences/min_jb/Lecture_Slides/Periclase_Structure.pdf. Acessado em: abr. 2016.

[52] MATSUDA, T., TANABE, J., HAYASHI, N., SASAKI, Y., MIURA, H., SUGIYAMA, K. “Properties of Magnesium Oxides Prepared from Various Salts and Their Catalytic Activity in 1-Butene Isomerization”. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 990, 1982.

[53] WANG, Y., SUN, J. “Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals”. *ACS Catal.*, 4, 1078, 2014.