



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SEBASTIÃO JUNIOR TEIXEIRA VASCONCELOS

**CATALISADORES DERIVADOS DE HIDROTALCITA DOPADOS COM COBRE
NA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DO GLICEROL.**

FORTALEZA,

2014.

SEBASTIÃO JUNIOR TEIXEIRA VASCONCELOS

CATALISADORES DERIVADOS DE HIDROTALCITA DOPADOS COM COBRE NA
TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DO GLICEROL.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA,

2014.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- V45c Vasconcelos, Sebastião Junior Teixeira.
Catalisadores derivados de hidrotalcita dopados com cobre na transformação química do glicerol / Sebastião Junior Teixeira Vasconcelos. – 2014.
69 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Físico-Química.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Glicerol. 3. Físico-química. I. Título.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Sebastião Junior Teixeira Vasconcelos
SEBASTIÃO JUNIOR TEIXEIRA VASCONCELOS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 28/07/2014.

EXAMINADORES:

Antoninho Valentini

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará – UFC

Marcos

Prof. Dr. Marcos Carlos de Mattos
Universidade Federal do Ceará – UFC

TBB

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

A minha mãe, Socorro, pela paciência e a certeza que os dias e noite longes de casa se transformaram em vitória.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e a certeza de que não teria conseguido chegar a lugar algum sem Seu amor e misericórdia.

A toda minha família, pelo apoio e compreensão, em especial, minha mãe Socorro e meu irmão Josias, que me acompanharam mais de perto. A vocês fiz valer todo o esforço.

A todos os meus conterrâneos itapipoquenses, em especial aos desbravadores da pós-graduação em Química: Carlos, Ricardo e Bruno. Vocês são inspiração para mim.

A minha namorada, Mayra França, pelo incentivo e amor, os “catalisadores” dos nossos sonhos.

Ao professor Antoninho Valentini, pela orientação, confiança e empenho para concretização deste trabalho. Você, para mim, se tornou um exemplo de profissional e ser humano.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará e aos órgãos financiadores das pesquisas no laboratório: CNPq, CAPES e Funcap.

Aos laboratórios de Raios-X e de Ciências e Tecnologia dos Materiais, do Departamento de Física, e aos Laboratórios de Termoanálise e de Espectrometria de Massas, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Como laboratórios são feitos por pessoas, cumpre agradecer: ao Édipo, Joel e professor Sasaki; a Regina; a Teresa; ao André e Thiago Correa.

Aos colegas do IFCE *campus* de Crateús, em especial, aos professores do curso de Química: João Henrique, Lee Marx, Ítalo Lima, Rubens Silva, Wagner de Sousa e Louhana Rebouças. O incentivo e apoio de vocês foram determinantes para a finalização deste trabalho.

Aos alunos do IFCE *campus* de Crateús, em especial, aos do curso técnico em Química. Tenham certeza que aprendi com vocês tanto quanto vocês possam ter aprendido comigo.

E, por fim, aos amigos do laboratório Langmuir: Moacir, Luanna, Bárbara, Erandir, Tiago, Regina, Ribamar, Raquel, Lima, Adeílido, Ambrósio, Bruno César, Bruno Rodrigues, Assis, Samuel, Izabel, Débora, Víctor e tantos outros que estiveram conosco ao longo deste mestrado. Quero agradecer também aos amigos do laboratório GQMat, em especial, a Elaine, Tiago, Jéssica, André, Eduardo, Rafael, Davino, Denis, Anderson. Também a Mayza França, pelo apoio e confiança. Tenho certeza que não teria conseguido sem vocês, seja pelo apoio incondicional, seja pelo aprendizado que cada um me proporcionou. Levarei todos vocês comigo pelo resto de minha vida em tudo aquilo que aprendi ao longo deste tempo com vocês.

Caso tenha esquecido alguém, meu sincero pedido de desculpas. Com tantas pessoas a agradecer, difícil não esquecer algum nome.

“Existem coisas melhores adiante do que qualquer outra que deixamos para trás.”

C. S. Lewis

RESUMO

As hidrotalcitas são uma classe de hidróxidos duplos lamelares com importantes propriedades físico-químicas. O emprego desta classe de compostos na catálise de reações específicas requer, ainda, muitos estudos. A literatura tem explorado estes materiais na catálise das reações com glicerol em fase líquida, principalmente, em reações de hidrogenólise. As reações em fase gasosa com glicerol normalmente fazem uso de catalisadores ácidos, de modo. Deste modo, tanto as reações em fase líquida envolvendo catalisadores derivados da hidrotalcita como reações em fase gasosa envolvendo catalisadores básicos requerem maiores estudos. Desenvolveu-se um estudo com vistas a elucidação dos efeitos combinados de sítios catalíticos básicos (MgO e óxidos de alumínio amorfo) e desidrogenante (óxidos derivados do cobre) na reação de hidrogenólise. Os materiais empregados foram óxidos derivados da hidrotalcita, e óxidos derivados contendo em sua composição 2,5% cobre (proporção molar) em relação aos metais da rede hidrotalcita (Mg e Al). Os resultados obtidos para a fase gasosa evidenciam uma inter-relação entre os sítios e os produtos majoritários da reação, acetol e acroleína. Determinou-se condições em que um ou outro produto é mais favorecido, com conversões que podem chegar a mais de 90% e seletividades que superam 99%. Em fase líquida esta inter-relação é mais difícil de ser evidenciada, dadas as complicações originadas pelo maior tempo de contato entre catalisador e reagentes a tal ponto dos produtos majoritários verificados na reação fase gasosa figurarem como intermediários da reação em fase líquida. Na fase líquida, predominam compostos de maior cadeia carbônica dos grupos funcionais álcool e éster, mas também compostos cíclicos de grupos funcionais diversos.

Palavras-chaves: Óxidos de HDLs, sítios básicos e desidrogenantes.

ABSTRACT

The hydrotalcites are a class of layered double hydroxides with important physical and chemical properties. The use of this class of compounds in catalysis of specific reactions also requires many studies. The literature has exploited these materials in catalytic reactions in liquid phase with glycerol, particularly in hydrogenolysis reactions. The gas phase reactions with glycerol usually make use of acid catalysts. Thus, both the liquid phase reactions involving catalysts derived from hydrotalcite-like gas phase reactions involving basic catalysts require further study. We developed a study to elucidating the combined effects of basic catalytic sites (MgO and amorphous aluminum oxide) and dehydrogenation (derived from copper oxides) in the hydrogenolysis reaction. The materials used were derived from hydrotalcite oxides, and oxides derivatives containing in its composition 2.5% copper (molar ratio) in relation to the metal network hydrotalcite (Mg and Al). The results obtained for the gas phase show an interrelationship between the sites and the major products of the reaction, acetol and acrolein. Was determined conditions under which one or another product is more favored, with conversions that can reach over 90% and selectivities that exceed 99%. In the liquid phase this interrelationship is more difficult to be demonstrated, given the complications arising from the greater contact time between catalyst and reactants to the point of the major products at the reaction gas phase includes both as reaction intermediates in the liquid phase. In the liquid phase, the predominant carbon chain compounds of higher alcohol and ester functional groups, cyclic compounds but also from various functional groups.

Keywords: HDL oxides, basic sites and dehydrogenants.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Estrutura cristalina da hidrotalcita	13
1.2	Síntese e aplicações	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	Geral	19
2.2	Específicos	19
3	METODOLOGIA	20
3.1	Síntese dos catalisadores	20
3.1.1	<i>Síntese dos direcionadores hidrotalcita: HT, Cu_{2,5}HT</i>	21
3.1.1.1	<i>Síntese de HT (x = 2)</i>	21
3.1.1.2	<i>Síntese de Cu_{2,5}HT (x = 2, y = 2,5%)</i>	23
3.1.2	<i>Síntese dos catalisadores óxidos derivados da hidrotalcita OHT, Cu_{2,5}OHT (x = 2, y = 2,5%)</i>	24
3.2	Caracterização dos catalisadores	25
3.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	25
3.2.2	<i>Dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂)</i>	26
3.2.3	<i>Redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂)</i>	26
3.2.4	<i>Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG e dTG)</i>	26
3.2.5	<i>Isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ (BET-N₂): área superficial e volume de poros</i>	27
3.3	Testes catalíticos em fase líquida	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Aspectos estruturais e texturais	32
4.1.1	Difração de raios-X	32
4.1.2	Dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂)	34
4.1.3	Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (dTG)	37
4.1.3.1	<i>Evidências do efeito memória</i>	43
4.1.4	Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)	44
4.1.5	Isotermas de adsorção-dessorção de N₂	45
4.2	Aspectos catalíticos	48
4.2.1	<i>Aspectos catalíticos da reação em fase gasosa</i>	48
4.2.2	<i>Aspectos catalíticos da reação em fase líquida</i>	58
4.2.2.1	<i>Produtos C5</i>	63

4.2.2.2	<i>Produtos C6 e os compostos cíclicos</i>	65
5	CONCLUSÃO	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

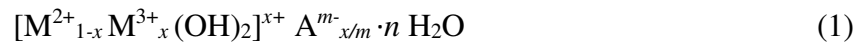
Embora os hidróxidos duplos lamelares, (HDL, ou LDH do inglês *layered double hydroxide*) sejam descritos por mineralogistas desde o início do século passado¹, só recentemente esta classe de materiais passou a ganhar maior destaque no meio científico. O crescente interesse por estes materiais é devido a suas propriedades que decorrem de sua estrutura, sobretudo, a versatilidade química na troca iônica que pode propiciar aplicações amplas. HDL é o termo mais comumente empregado no meio químico para designar as estruturas de *argilas aniônicas*. Entende-se por argila aniônica um material natural ou sintético estruturalmente constituído por lamelas (ou camadas) carregadas positivamente e contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas.

O termo *argila* é empregado para estes materiais devido à similaridade com as argilas catiônicas, mas estas, diferentemente dos HDLs, possuem camadas carregadas negativamente e cátions no domínio interlamelar². Atualmente, o termo que tem se firmado para os HDLs é “compostos do tipo hidrotalcita”, tradução literal de *hydrotalcite-like compounds*. O uso cada vez mais comum deste termo reflete a crescente importância da hidrotalcita como o hidróxido duplo lamelar mais difundido na atualidade.

Os HDLs são constituídos por lamelas estruturalmente derivadas da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que possui célula unitária hexagonal contendo os cátions em sítios octaédricos e as hidroxilas nos vértices do hexágono. Na lamela do HDL ocorre substituição isomórfica de parte dos cátions divalentes da brucita por cátions trivalentes, fazendo com que a lamela adquira carga positiva, a qual se contrabalança com a inserção de ânions entre estas (espaço interlamelar)².

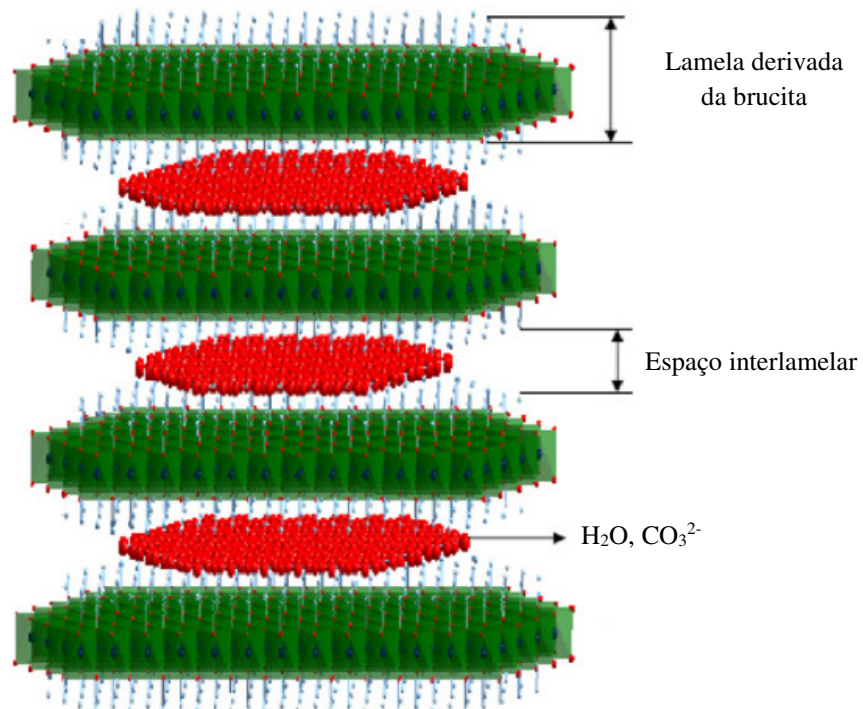
A substituição isomórfica faz das lamelas dos HDLs estruturalmente idênticas as da brucita, mas com carga positiva. Esta característica está restrita à substituição dos cátions divalentes por trivalentes de raios iônicos similares³, como ocorre nos pares Mg^{2+} e Al^{3+} (lamela da hidrotalcita), Mg^{2+} e Fe^{3+} (lamela da piroaurita) e Ni^{2+} e Fe^{3+} (lamela da reevesita). Esta é uma restrição natural que limita a obtenção dos HDLs, tornando sua ocorrência natural mais rara que das argilas catiônicas.

Quimicamente, os HDLs possuem fórmula ideal



com M^{2+} e M^{3+} indicando, respectivamente os cátions di e trivalente constituintes da lamela carregada positivamente, A^{m-} o ânion de carga $-m$ intercalado entre estas. A fórmula química nos dá uma ideia da versatilidade destes compostos devido às múltiplas proporções que podem ser estabelecidas entre os cátions di e trivalentes, expressos pela razão molar dos cátions M^{2+}/M^{3+} , determinante de uma série de propriedades, como cristalinidade e força básica; a natureza dos ânions no espaço interlamelar e a quantidade de água de hidratação também são determinantes das propriedades dos HDLs. Uma representação simplificada da estrutura da hidrotalcita é a dada na figura 1 a seguir.

Figura 1- Representação tridimensional de uma hidrotalcita.



Fonte: Adaptado de YUAN *et al*⁴.

Embora as restrições naturais dos HDLs, sua versatilidade química permite que um conjunto expressivo de espécies possam ser sintetizados ou encontrados naturalmente, como se pode ver na Tabela 1.

Tabela 1- Diversos tipos de compostos HDLs.

COMPOSIÇÃO METÁLICA (LAMELA DERIVADA DA BRUCITA)			NOME CORRESPONDENTE DO MINERAL	
METAL DIVALENTE (M ²⁺)	METAL TRIVALENTE (M ³⁺)	ÂNION INTERLAMELAR (A ^{M-})	SIMETRIA ROMBOÉDRICA	SIMETRIA HEXAGONAL
Mg ²⁺	Al ³⁺	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manesseita
Mg ²⁺	Al ³⁺	OH ⁻	Meixnerita	-
Mg ²⁺	Fe ³⁺	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	Iowaita	-
Mg ²⁺	Cr ³⁺	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg ²⁺	Mn ³⁺	CO ₃ ²⁻	Desautelsita	-
Ca ²⁺	Al ³⁺	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni ²⁺	Al ³⁺	CO ₃ ²⁻	Eardliyita	Tacovita
Ni ²⁺	Fe ³⁺	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni ²⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

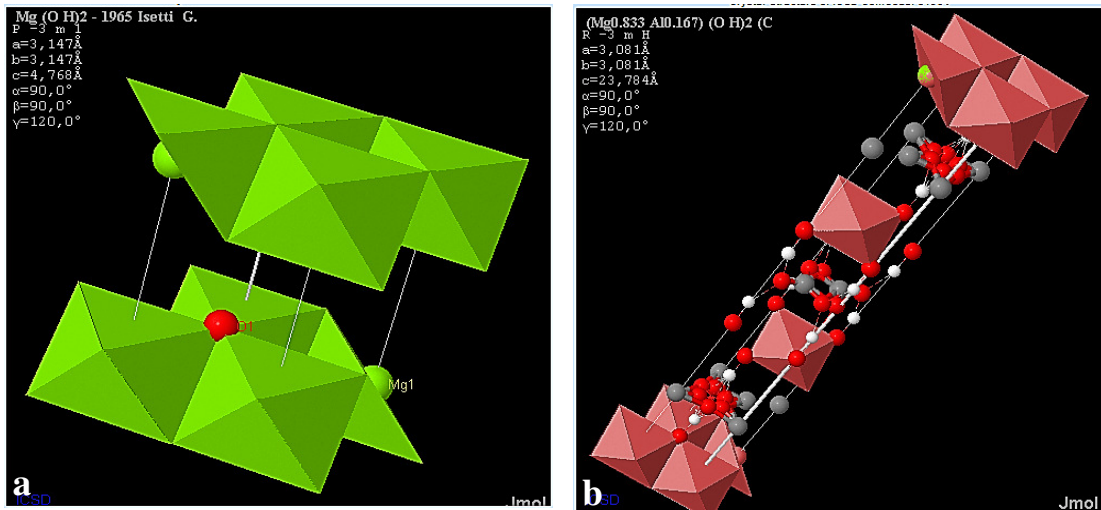
Fonte: CREPALDI & VALIM (1998)¹
CONCEIÇÃO *et al.* (2007)⁵

1.1 Estrutura cristalina e propriedades da hidrotalcita

A estrutura dos HDLs foi elucidada pela primeira vez por Almann⁶ e Brown & Gastuche⁷ ao estudarem, respectivamente, materiais lamelares da classe das piroauritas/esjogrenitas e hidrotalcitas/manasseitas. Estruturalmente, os HDLs são muito mais complexos do que a fórmula geral pode sugerir. Em trabalho recente, Mills *et al.* (2012)² deixou isso bem evidente ao relatar a existência de mais de 40 espécies minerais com estruturas condizentes com HDLs, sugerindo o nome *supergrupos de hidrotalcitas*, para designar tais espécies. Os supergrupos de hidrotalcitas englobam espécies diversas em termos de natureza química.

Em situações ideais, admite-se até três tipos de empilhamento de lamelas, o que gera politipos diversos de HDLs, geralmente assinalados como H1, H2 e H3. A hidrotalcita, cuja fórmula ideal está indicada na equação 1, pertence ao politipo H1, derivada diretamente da brucita, tendo célula hexagonal, com os cátions Mg^{2+} ocupando os sítios tetraédricos e OH^- os octaédricos, como ilustrado na figura 2.

Figura 2- Representação tridimensional da (a) brucita (b) hidrotalcita.



Fonte: Banco de dados (online) do ICSD. Disponível em <<http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br>> Acesso: 25/05/2013.

HDLs sintéticos geralmente exibem células romboédricas (trigonais) de simetria $R\bar{3}m$ ou, em raros casos, com simetria hexagonal $P6/mmc$ ⁸ herdada da brucita. Os parâmetros de rede a , b e c das células dependem da razão M^{2+}/M^{3+} (isto é, a razão molar dos íons di e trivalentes, respectivamente) e da natureza dos cátions presentes. O parâmetro c é característico das hidrotalcitas e pode sofrer grandes variações, a depender do grau de hidratação e do tamanho dos íons interlamelares⁵. Estes fatores, por sua vez, dependem das características da própria lamela. Nas hidrotalcitas estas são formadas quando os cátions Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} , com o ânion CO_3^{2-} (idealmente) inserindo-se no espaço interlamelar. Assim, a carga da lamela é dependente da razão molar Mg^{2+}/Al^{3+} . Quanto menor a razão, maior será o nível de substituição catiônica na brucita, maior a carga positiva da lamela e, conseqüentemente, maior a carga aniônica interlamelar. Por simplicidade, a razão molar Mg^{2+}/Al^{3+} será referida o longo do texto apenas como *razão metálica*. Hidrotalcitas convencionais admitem uma ampla faixa de razão metálica, com relatos de variação de 1,5 a 4,0.

A proporção de substituição catiônica da brucita determina, portanto, a estrutura da hidrotalcita, a natureza da célula unitária presente e sua cristalinidade^{1,2,3}. Admite-se que a cristalinidade do material esteja associada à lamela, sendo o espaço interlamelar predominantemente amorfo, o que justifica a argumentação de que este constitui um estado quase líquido⁸. Esta consideração está de acordo com as propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas verificadas para HDLs. Para razões molares Mg^{2+}/Al^{3+} pequenas, espera-se maior cristalinidade da hidrotalcitas, devido a menor contribuição do espaço interlamelar nas propriedades estruturais.

A hidrotalcita apresenta-se naturalmente como uma mistura das fases hexagonal e romboédrica², sendo pouquíssimos os casos em que apenas uma fase está presente, especialmente, em baixas razões metálicas, nas quais a formação da fase romboédrica ($a = b = 3,065 \text{ \AA}$, $c = 23,05 \text{ \AA}$) é favorecida podendo até ser encontrada pura^{1,2}, mas como já mencionado, isto é raro na natureza. Nos demais casos, prevalecem as mistura, sendo a fase hexagonal derivada da brucita ($a = b = 3,06 \text{ \AA}$, $c = 15,34 \text{ \AA}$) predominante, sobretudo, nos casos de maior razão metálica. Isto é coerente com a natureza da própria lamela, uma vez que um baixo nível de substituição do metal divalente tende a manter as propriedades estruturais da própria brucita. Também é pertinente mencionar que a razão metálica exerce influência direta na basicidade da hidrotalcita. Espera-se que quanto menor a razão metálica, maior a basicidade da hidrotalcita em termos de sítios básicos de Brønsted, uma vez que maior tende a ser a presença de íons hidróxido na estrutura. Isto é descrito na literatura^{9,10} e, de fato, a basicidade é uma variável diretamente ligada à razão metálica.

1.2 Métodos de síntese de HDLs

Embora seja possível sintetizar hidrotalcitas por diversos métodos^{1,2}, o método mais difundido é o da coprecipitação, também chamado de método sal-base. Este método é o mais comum dada sua eficiência, rapidez e economia. Outras alternativas de síntese envolvem métodos como o do sal-óxido, o método hidrotérmico e o método do sol-gel. A síntese pelo método do sal-óxido produz bons resultados, mas é muito limitado no que diz respeito a diversidade química. Em geral, apenas poucos HDLs podem ser obtidos pelo sal-óxido¹, pois o método exige que ocorra uma reação entre o óxido do metal divalente em suspensão numa

solução do metal trivalente. Já o método hidrotérmico, por sua vez, é eficaz no que diz respeito ao controle do tamanho de partículas, mas oferece dificuldades, pois geralmente envolve sistemas úmidos de alta pressão e requerem maior controle de pH. Neste caso, os HDLs são obtidos por reações diretas entre os óxidos dos metais di e trivalentes em suspensão com soluções do ânion a ser intercalado¹. Este método também tem sido empregado em associação com a coprecipitação, ou com o método de hidrólise, especialmente da ureia, quando se busca maior homogeneidade das partículas^{11,12}.

O método sol-gel (ou método dos precursores polímeros) faz uso de direcionadores orgânicos poliméricos. Tal método também pode ser empregado, apesar de ser muito menos comum. Há poucos relatos na literatura sobre esta metodologia, com destaque para o trabalho de Lopez *et al.*¹³, que sintetizou hidrotalcitas de considerável cristalinidade, apesar destas terem razão metálica da ordem de 13. O autor empregou a reação entre uma solução alcóolica ácida de etóxido de magnésio e solução alcóolica de tri-*sec*-butóxido de alumínio, seguida de aquecimento. A obtenção de HDLs com maiores razões metálicas é a principal vantagem do uso de direcionadores orgânicos, contra uma das limitações dos métodos mais comumente empregados, a coprecipitação e o método hidrotérmico¹.

Outros métodos menos frequentes podem ser encontrados na literatura, mas a coprecipitação é, de longe, o método mais comum. Para as hidrotalcitas, o método consiste na precipitação simultânea dos cátions di e trivalentes em soluções alcalinas contendo o ânion constituinte do espaço interlamelar. Para isto, adiciona-se soluções contendo os cátions (geralmente, sais de nitrato ou cloreto) a soluções alcalinas contendo o íon a ser intercalado e o íon precipitante. No caso das hidrotalcitas, soluções aquosas dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} são adicionados lentamente e sob agitação à solução aquosa contendo os íons CO_3^{2-} e OH^- . Neste método diversos fatores são determinantes. São eles a concentração das soluções envolvidas e a velocidade de adição de uma na outra, o grau de agitação, o tempo de contato, além da temperatura e do pH final da mistura, sendo que este último pode ser mantido fixo ao longo do processo ou variar conforme a adição. Entre as desvantagens do método está sua baixa homogeneidade¹, o que reflete, de algum modo, em suas propriedades e aplicações^{4,9}.

1.3 Glicerol e catálise heterogênea

Hidrotalcitas têm sido empregadas em diversas finalidades. As aplicações em catálise geralmente restringem-se ao material sintético. Estudos têm sido desenvolvidos por diversos autores para síntese de biodiesel^{14,15}, condensação aldólica^{16,17}, além de reforma de álcoois¹⁸ entre outras menos comuns¹⁹. Hidrotalcitas também são recorrentemente utilizadas como adsorventes para remoção de CO₂²⁰, SO_x e NO_x²¹.

Em catálise, é mais comum o uso de óxidos derivados da hidrotalcita como catalisadores, isso deve-se ao fato da decomposição térmica de HDLs ser responsável pela formação de óxidos metálicos com elevada área superficial específica e propriedades básicas, com a presença de sítios de Brønsted e, especialmente, sítios de Lewis⁹.

Para as reações com glicerol, predominam as reações de hidrogenólise. A exemplo de Álvarez *et al.*^{9,22}, Yuan *et al.*⁴ e Yadav & Chandan²³ que têm empregado hidrotalcitas com sucesso e reações de hidrogenólise, ainda há muito a se investigar nesta classe de reações. No caso dos autores citados, Álvarez e Yadav & Chandan realizaram estudos com óxidos derivados da hidrotalcita secos e reidratados suportados para a hidrogenólise e formação de carbonatos de glicerol; já Yuan *et al.* fez uso de hidrotalcitas contendo Cu a fim de converter glicerol a álcoois economicamente viáveis, como 1,2-propanodiol.

Outros autores têm feito uso de óxidos derivados de hidrotalcitas em reações com glicerol, especialmente, em fase gasosa, mas geralmente, a metodologia restringe-se ao uso de soluções aquosas, sejam em reatores do tipo Parr com altas pressões impostas por gases, os quais os autores se referem como sendo reações em fase líquida, ou pelo uso de reatores de fluxo contínuo, que os autores definem como reações em fase gasosa. Nestes trabalhos, porém, pouco se investiga sobre os efeitos do meio reacional no próprio catalisador, haja vista que este pode modificar suas características a depender do meio reacional, interferindo em suas propriedades catalíticas.

Entre os pontos que este autor considera de relevante importância para o esclarecimento das propriedades catalíticas de hidrotalcitas frente as reações com glicerol estão a influência de eventuais solventes (especialmente água) no meio reacional e, no caso da

presença de sítios metálicos, da real interdependência de tais sítios com o meio reacional e a influência destes sobre os produtos obtidos. Assim, tem-se a motivação deste trabalho, que reflete a necessidade de lançar esclarecimentos sobre tais fatores, associando as propriedades dos óxidos derivados da hidrotalcita, de seus sítios reacionais presentes e o próprio meio no qual as reações ocorrem.

Estudos envolvendo transformações químicas do glicerol são desenvolvidos em todo mundo e têm ganhado espaço no meio científico pelo fato deste ser um subproduto do biodiesel que começa a se acumular no mercado. Por outro lado, derivados do glicerol podem ser empregados em áreas diversas, desde aditivos da indústria alimentícia e farmacêutica até moléculas chamadas “blocos de construção” altamente específicos, usados na indústria química fina^{24,25}. A transformação química do glicerol objetiva não só agregar valor comercial ao glicerol, mas também dar destino nobre ao subproduto, evitando que seus excedentes sejam desperdiçados ou até contaminem o meio ambiente pelo descarte. Neste sentido, a catálise heterogênea desempenha papel fundamental, não só na versatilidade sintética e nas possibilidades de produtos obtidos que proporciona, mas também no entendimento de como as reações se dão e suas características.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar, caracterizar e aplicar catalisadores derivados de hidrotalcitas dopados com cobre em reação de transformação química do glicerol em fase líquida e gasosa para correlacionar propriedades dos catalisadores e do meio reacional com os produtos obtidos .

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar óxidos derivados da hidrotalcita e óxidos derivados contendo 2,5% (em mol) de cobre na estrutura;
- Testar a atividade catalítica destes materiais nas transformações químicas do glicerol em fase líquida e gasosa em sistemas reacionais específicos;
- Verificar o efeito da presença de água na ativação do catalisador e no meio reacional;
- Verificar o efeito da presença de água como reagente na atividade/seletividade das reações;
- Propor explicações com suposições mecanísticas para os resultados observados.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese dos catalisadores

Para o presente trabalho foram sintetizadas hidrotalcitas e hidrotalcitas dopadas com 2,5% em mol de íons Cu^{2+} . Tais materiais foram empregados como direcionadores dos catalisadores, indicados no texto como óxidos derivados de hidrotalcitas obtidos após tratamento térmico controlado.

As hidrotalcita foram sintetizadas pelo método da coprecipitação empregando metodologias bastante consolidadas na literatura. Para a síntese da hidrotalcita com razão molar fixa $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ igual a 2 ($x = 2$) e do óxido desta derivado empregou-se a metodologia adotada com sucesso por Álvares *et al* (2012)^{9,22}, fazendo, no entanto, algumas alterações. O valor x é o primeiro parâmetro de controle da síntese e é dado pela equação 2. A variável x explicitada a seguir em nada se relaciona com aquela expressa nos índices da fórmula na equação (1).

$$x = \frac{n_{Mg}}{n_{Al}} \quad (2)$$

onde n indica a quantidade em número de mols dos íons metálicos indicado pelo símbolo do próprio elemento.

A síntese consistiu na precipitação simultânea dos cátions em solução aquosa com quantidades adequadas dos respectivos precursores dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} numa solução alcalina contendo quantidades determinadas de NaOH e Na_2CO_3 . Os materiais sintetizados por essa metodologia receberam a denominação geral *HT* para a hidrotalcita e *OHT* para os óxidos obtidos após tratamento térmico.

Para a síntese da hidrotalcita e o óxido derivado contendo Cu^{2+} em sua estrutura foi adotada uma metodologia baseada em outras também consolidadas, em especial a de Yuan *et al*⁴ com algumas modificações. Nestas sínteses manteve-se fixo o parâmetro $x = 2$. Os materiais sintetizados receberam a denominação geral $M_y\text{HT}$ (para o derivado da hidrotalcita)

e M_yOHT , (para os óxidos derivados por calcinação) sendo y o percentual molar de íons M , ($M = Cu^{2+}$). Em relação ao total de íons metálicos (w), o valor de y é dado pela equação 3.

$$y = \frac{n_M}{n_M + n_{Mg} + n_{Al}} \cdot 100\% = \frac{n_M}{w} \cdot 100\% \quad (3)$$

Uma descrição mais detalhada de cada síntese é dada a seguir.

3.1.1 Síntese dos direcionadores hidrotalcita: HT, $Cu_{2,5}HT$

3.1.1.1 Síntese de HT ($x = 2$)

Preparou-se 1,0 L de uma solução aquosa com $[Mg^{2+}] = 2 \cdot [Al^{3+}] = 0,133$ M pela dissolução de 266 mmol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 99%) e 133 mmol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Vetec, 99%) para o volume especificado de solução. Em seguida, os cátions desta solução foram precipitados após adição lenta e controlada a 2,0 L de solução contendo NaOH e Na_2CO_3 , de modo que $[OH^-] = 2 \cdot [CO_3^{2-}] = 0,5$ M sob forte agitação. Embora a literatura relate o uso de concentrações bem mais elevadas de base, a exemplo de Yuan *et al* (2011)⁴, que empregou $[OH^-] = 6,4$, $[CO_3^{2-}] = 0,8$ M, optou-se por uma concentração menor de base tendo por objetivo obter um pH inicial não muito elevado e assim, minimizar a solubilização e consequente perda do íon Mg^{2+} , sabendo que este passa a exibir considerável solubilidade em pH acima de 12.

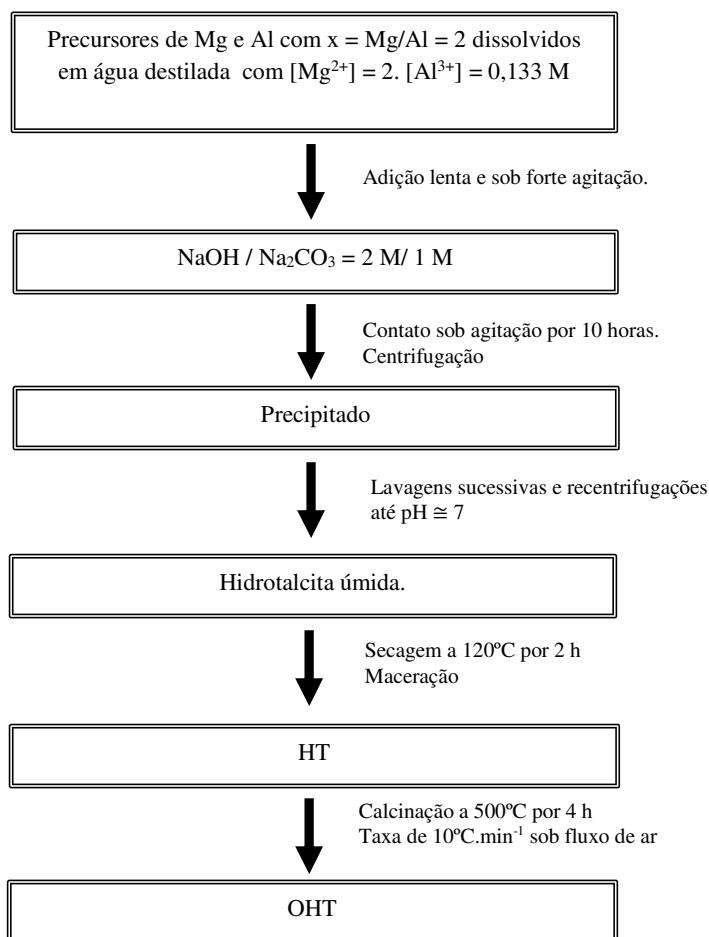
O precipitado obtido foi mantido em contato com a água-mãe sob agitação constante por 10 h, sendo submetido a sucessivas centrifugações (3500 rpm, 5 minutos) e lavagens. A suspensão foi recentrifugada e lavada cinco vezes consumindo cerca de 5,0 L de água destilada até que o pH do sobrenadante atingisse um valor entre 7 e 8, inferido qualitativamente pelo uso de papel indicador de pH (Macherey-Nagel®, pH-Fix 0-14). Após

isto, o precipitado branco de consistência pastosa foi recolhido e submetido a aquecimento de 120°C em estufa por 5 horas para eliminar excesso de água.

Após a secagem, o material obtido (7,35 g) foi macerado em almofariz de porcelana resultando num pó muito fino sendo denominado, conforme a convenção adotada, de *HT*.

Uma representação simplificada da síntese descrita nos itens 3.1.1.1. e de seu respectivo óxido derivado (3.1.2.) é descrita no esquema da figura 3.

Figura 3- Representação simplificada da metodologia de síntese do direcionador hidrotalcita e do óxido derivado.



Fonte: o autor.

3.1.1.2 Síntese de $Cu_{2,5}HT$ ($x = 2$, $y = 2,5\%$)

A síntese deste direcionador foi similar a da hidrotalcita (HT) descrita em 3.1.1.1, diferindo apenas pela inserção de 2,5% em mol de íons Cu^{2+} em relação ao total de íons metálicos.

Para um total molar w de íons metálicos, isto é, $w = n_M + n_{Mg} + n_{Al}$, a relação que se estabelece para o teor molar de M^{2+} (n_M) é expresso nas equações 4 e 5.

$$n_M = w - n_{Mg} \left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (4)$$

$$n_M = w - n_{Al} (x + 1) \quad (5)$$

Para as sínteses realizadas, fixou-se $y = 2$ e $w = 200$ mmol. A obtenção do material descrito como $Cu_{2,5}HT$ seguiu os procedimentos da síntese de HT , com ajustes nas quantidades relativas dos íons metálicos (5 mmol de Cu^{2+} , 65 mmol de Al^{3+} e 130 mmol de Mg^{2+}) a partir de quantidades adequadas dos respectivos precursores $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ (Dinâmica, 98%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Vetec, 98%) e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Vetec, 98%).

Os precursores de cada material foram totalmente solubilizados em água destilada suficiente para o volume de solução 1,0 L, de modo que $[Mg^{2+}] = 2.[Al^{3+}] = 0,133$ M. Em seguida, os cátions desta solução foram precipitados após adição lenta e controlada a 2,0 L de solução contendo NaOH e Na_2CO_3 , de modo que $[OH^-] = 2.[CO_3^{2-}] = 0,5$ M sob forte agitação. Manteve-se o precipitado em contato com a água-mãe sob agitação constante por 10 h, sendo submetido a sucessivas centrifugações (3500 rpm, 5 minutos) e lavagens. A suspensão foi recentrifugada e lavada cinco vezes consumindo cerca de 5,0 L de água destilada até que o pH do sobrenadante atingisse um valor entre 7 e 8, inferido qualitativamente pelo uso de papel indicador de pH (Macherey-Nagel®, pH-Fix 0-14). Após isto, o precipitado azul de consistência pastosa foi recolhido e submetido a aquecimento de 120°C em estufa por 5 horas para eliminar excesso de água.

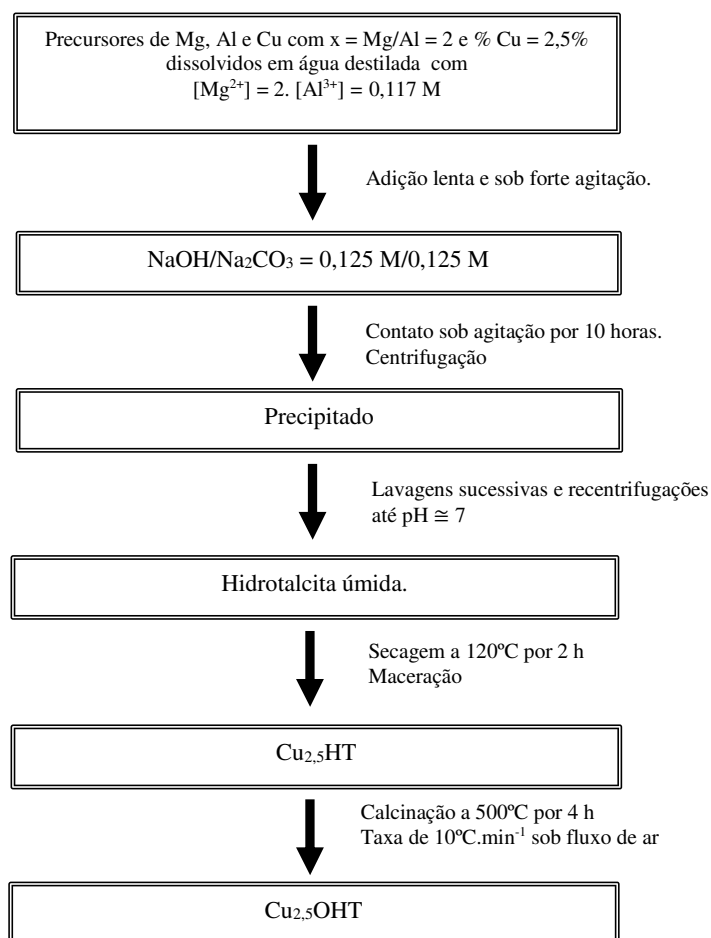
Após a secagem, o material obtido (8,23 g de $Cu_{2,5}HT$) foi macerado resultando num pó muito fino de coloração azulada sendo denominado de $Cu_{2,5}HT$.

3.1.2 Síntese dos catalisadores óxidos derivados da hidrotalcita OHT e $Cu_{2,5}OHT$ ($x = 2$, $y = 2,5\%$)

A obtenção dos óxidos derivados da hidrotalcita se deu por tratamento térmico (calcinação) dos respectivos direcionadores hidrotalcita. O tratamento térmico realizado promoveu o aquecimento da amostra a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 500°C sob fluxo de ar atmosférico, sendo a amostra mantida nesta temperatura final da síntese por 4 horas. Com o intuito de se evitar a reidratação natural, as amostras foram armazenadas num recipiente fechado contendo material dessecador gel de sílica.

Uma representação simplificada da síntese descrita nos itens 3.1.1.3. e de seu respectivo óxido derivado é descrita no esquema da figura 4.

Figura 4- Representação simplificada da metodologia de síntese do catalisador óxido derivado de hidrotalcita dopada com cobre.



Fonte: o autor.

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Para as medidas de difração empregou-se um difratômetro PanAnalytical® modelo X'Pert Pro MPD, com fonte de radiação de tubos de cobalto ($K_{\alpha 1} = 1,79 \text{ \AA}$) ou cobre ($K_{\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA, na faixa de análise de 10° a 90° , a um passo de $69,85 \text{ s}$. O uso de fontes distintas se deu por questões técnicas e limitações instrumentais. A identificação das fases foi feita pelo software X'Pert HighScore Plus®, e o refinamento

(segundo o método de Rietveld) com o *software* livre DBWSTools 2.4 com banco de dados do site ICSD (*Inorganic crystal structure database*).

3.2.2 Dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂)

As análises de dessorção de CO₂ foram realizadas em equipamento construído no próprio laboratório. Para as medidas de cada material, empregou-se aproximadamente 50 mg de sólido, a qual foi tratada previamente na temperatura máxima da síntese (120°C para as hidrotalcitas e 500°C para os óxidos derivados) durante 30 minutos em atmosfera de N₂ a fim de dessorver os gases atmosféricos, permitindo a total adsorção do gás sonda. Em seguida, fez-se a adsorção de CO₂ sob fluxo contínuo de 20 mL.min⁻¹ a 50°C por mais 30 minutos. Por fim, a dessorção do gás sonda foi monitorada à medida que a amostra era aquecida a uma taxa de 10°C.min⁻¹ da temperatura de adsorção (50°C) até o limite de 950°C.

3.2.3 Redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂)

As medidas de redução com H₂ à temperatura programada também foram realizadas em equipamento construído no próprio laboratório. Para as medidas de cada material, empregou-se aproximadamente 50 mg, as quais foram aquecidas previamente na temperatura máxima da síntese (500°C para os óxidos derivados) durante 30 minutos em atmosfera de N₂ a fim de dessorver os gases atmosféricos e assim permitir o total acesso do gás redutor (mistura gasosa contendo 8% em mol de H₂ diluído em N₂) aos sítios metálicos. A redução dos metais presentes nas amostras foi monitorada à medida que estas eram aquecidas a uma taxa de 10°C.min⁻¹ de 60°C até 950°C com fluxo constante de 20 mL.min⁻¹ de gás He.

3.2.4 Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG e DTG)

As medidas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas diferenciais (DTG) foram realizadas num equipamento da TA Instruments[®], modelo Q50 V20.13, sob taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹ em fluxo de N₂ de 100 mL.min⁻¹ numa faixa de temperatura a partir

da ambiente até 900°C. As medidas termogravimétricas diferenciais (dTG) foram realizadas no mesmo equipamento em condições idênticas sendo que a primeira derivada da perda de massa em função da temperatura foi analisada contra o própria temperatura a fim de evidenciar os eventos de perda de massa mostrados na TG. Para fins de praticidade, quando plotados nos gráficos, os sinal de dTG foram invertidos, de modo a se observar picos e não vales.

3.2.5 Isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ (BET-N₂ e BJH-N₂) : área superficial e volume de poros

As medidas de adsorção-dessorção física de N₂ segundo o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET-N₂) e Barret, Joyner e Halenda (BJH-N₂) foram obtidas num equipamento Quantachrome Instruments®, modelo Autosorb-1C, utilizando-se o modelo de adsorção em multicamadas proposto pelos referidos pesquisadores. As isotermas foram obtidas na temperatura de 77 K, após completa degaseificação e eliminação de umidade das amostras a 200°C por 2 horas. Para obtenção das isotermas e das demais informações referentes às propriedades texturais, a pressão relativa (P/P₀) aplicada sob as amostras variou de 0,02 0,99. A determinação do tamanho de poro se deu pelo método de BET-N₂. Já o volume total de poros foi determinado pelo método de BJH-N₂. Estas metodologias são bem estabelecidas na literatura²⁶ sendo de fundamental importância para a compreensão das propriedades texturais do material em estudo.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Fase líquida

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro tubular de batelada. Fixou-se o percentual em massa de catalisador em relação ao glicerol em 2,5% de modo que em todos os testes empregaram cerca de 0,125 g de catalisador para 5,0 g de glicerol. Os catalisadores empregados foram previamente ativados na temperatura de 250°C por trinta minutos no próprio reator, sendo esta dada de duas maneiras distintas. Na primeira manteve-

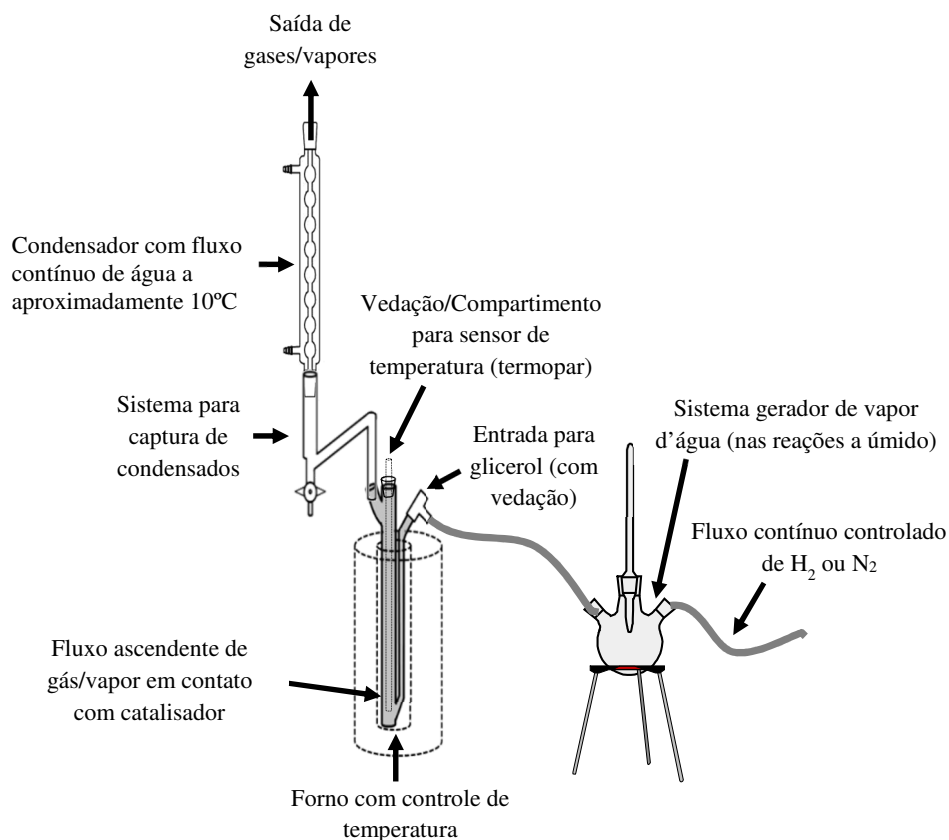
se um fluxo de 20 mL.min⁻¹ de H₂ e na segunda igual fluxo de H₂ arrastando o vapor gerado por 400 mL de água destilada mantidos a 80 °C num recipiente fechado próprio. No primeiro caso, a ativação foi denominada *seca* e no segundo, *úmida*.

Após ativação, a temperatura do reator foi ajustada para 200°C e então se adicionou a massa de glicerol. O glicerol adicionado ao sistema de duas formas distintas, caracterizando os tipos de reação. Nas reações ditas *a seco*, o glicerol foi adicionado com o mínimo possível de água (glicerol P.A.). Nas reações ditas úmidas, empregou-se uma solução aquosa de 95% (m/m). Em ambos os casos a massa desejada de glicerol foi previamente aquecida à aproximadamente 150°C por cerca de 10 minutos. A finalidade do aquecimento era eliminar a umidade (no caso de uma reação ser *a seco*) e reduzir a viscosidade, facilitando a inserção do reagente no reator e reduzindo as perdas durante o procedimento. O aquecimento não era suficiente para eliminar a água no caso da solução aquosa, uma vez que a temperatura de ebulição da mistura determinada previamente está próxima de 200°C. O uso de vapor d'água nas reações úmidas veio da necessidade de repor a água presente na solução aquosa de glicerol perdidas durante a reação, garantindo, assim, que o sistema tivesse sempre água presente.

Após a adição do glicerol, naturalmente, o reator diminuiu temporariamente sua temperatura, sendo esta novamente reajustada para 200°C, quando se iniciava a contagem do tempo de reação. Manteve-se o fluxo gasoso de H₂ igual ao da ativação do catalisador, sendo que nos casos de reação úmida, este arrastava o vapor produzido por 400 mL de água mantido a 80°C. Uma reação “em branco” também foi realizada e, neste caso, o gás N₂ (supostamente inerte na reação) substituiu o H₂ no fluxo do gás reagente.

Uma representação esquemática do sistema reacional de fase líquida é mostrada na figura 5 a seguir.

Figura 5- Representação simplificada do sistema reacional de fase líquida.



Fonte: O autor.

Os produtos foram analisados qualitativamente empregando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector massas (CG/MS, Shimadzu®, modelo QP2010), com coluna capilar do tipo DB-5 (fase estacionária 5% difenildimetilsiloxano), com 20 m de comprimento, diâmetro interno de 0,18 mm, espessura de filme 0,40µm). Empregou-se metodologia adequada de isotermas e rampas de aquecimento para garantir a melhor separação dos compostos. A identificação dos compostos foi feita pelo uso do software GC-MS Solution, versão 2.30 (Shimadzu®).

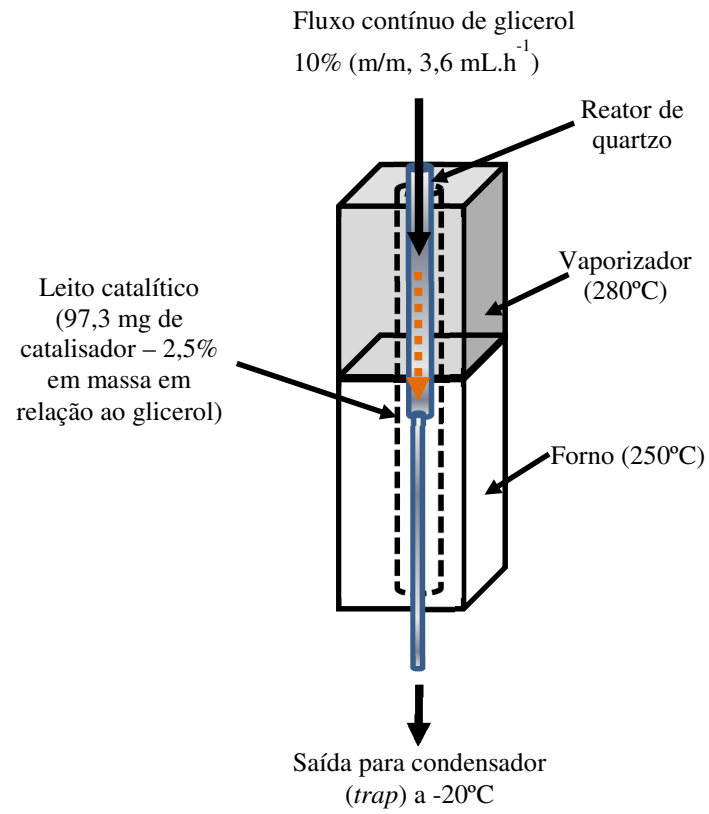
3.3.2 Fase gasosa

Os testes em fase gasosa foram conduzidos num reator tubular de quartzo, com leito fixo. Empregou-se uma solução aquosa com 10% em massa de glicerol, a qual foi infundida a uma velocidade de $3,6 \text{ mL.h}^{-1}$ no reator, sendo vaporizada a 280°C , e arrastada pelo gases de arraste/reagentes N_2 (adotado como inerte) e H_2 para o leito no qual se encontrava o catalisador em quantidade fixa de 2,5% em massa em relação ao total de glicerol adicionado ao sistema (ou seja, 97,3 mg) o qual era mantido na temperatura de 250°C . Ao final, um sistema de resfriamento foi montado, constituído por uma *trap* e uma mistura refrigerante de gelo triturado e cloreto de sódio (23% em massa do sal) com temperatura em torno de -20°C . Os condensados foram recolhidos e analisados nos tempos reacionais de 30, 60, 120, 150, 180, 240 e 300 minutos.

Os produtos foram analisados qualitativo e quantitativamente empregando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização de chama (CG-FID), modelo SimpleChrom[®] com coluna capilar do tipo DB-5 (fase estacionária 5% difenildimetilsiloxano), com 20 m de comprimento, diâmetro interno de 0,18 mm, espessura de filme $0,40\mu\text{m}$, empregando-se como método de análise um conjunto de isotermas e rampas adequadamente pré-estabelecidas com gás de arraste N_2 . Os produtos majoritários foram quantificados pelo método do padrão interno, empregando-se como padrão o etanodiol (nome vulgar etilenoglicol).

Uma representação esquemática do sistema reacional de fase gasosa é mostrada na figura 6 a seguir.

Figura 6- Representação simplificada do sistema reacional de fase líquida.



Fonte: o autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

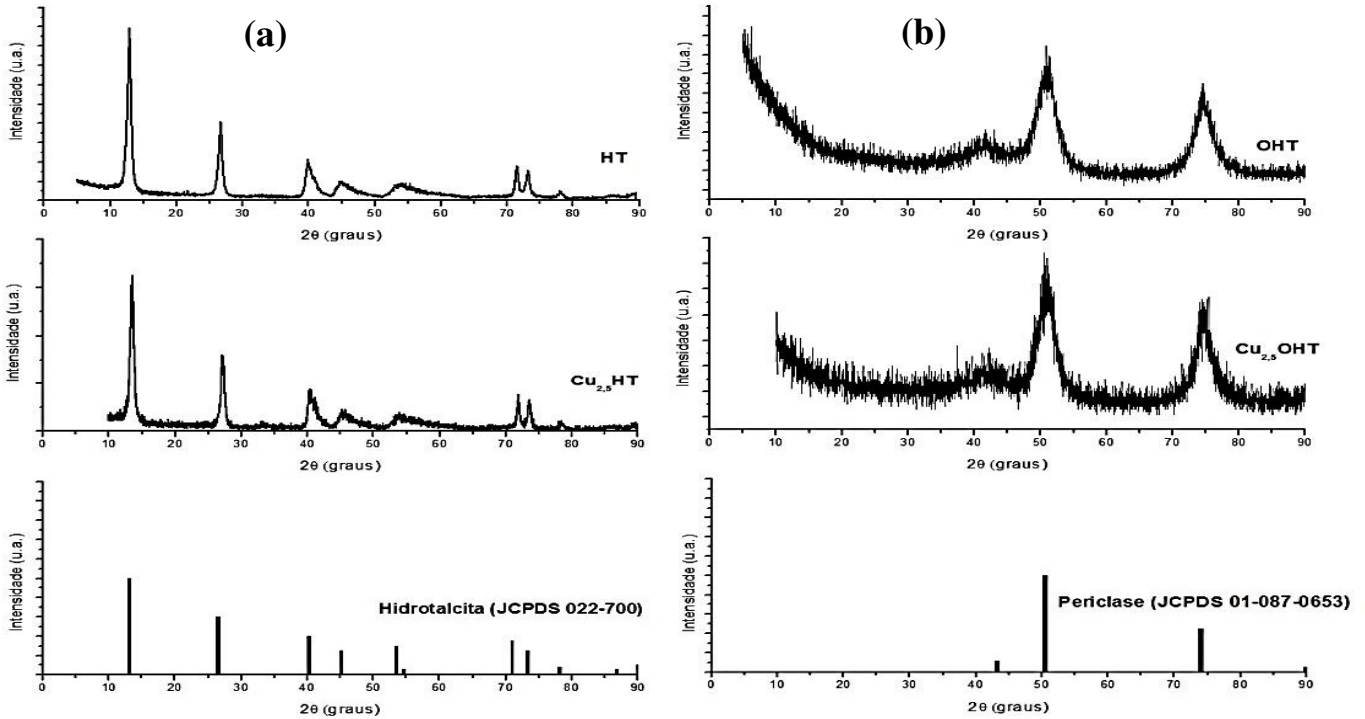
Os resultados expostos neste trabalho serão agrupados em duas partes para facilitar seu entendimento. O primeiro deles limitar-se-á as discussões referentes aos aspectos estruturais e texturais, obtidos das técnicas de caracterização. Na segunda parte a abordagem levará em conta os aspectos catalíticos. Como tais aspectos estão inter-relacionados, à medida que a discussão avançar as informações de cada parte serão devidamente associadas.

4.1 Aspectos estruturais e texturais

4.1.1 Difração de raios-X

As informações obtidas das medidas de DRX são indicadas na figura 7, onde se tem os difratogramas das hidrotalcitas e dos respectivos óxidos derivados.

Figura 7- Padrões de difração de (a) hidrotalcitas e (b) respectivos óxido derivados.



Fonte: O autor.

Para o material *HT* a fase identificada foi a hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_3\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 22-0700). O refinamento da análise segundo o método de Rietveld é condizente com tal fase, que possui célula unitária (ideal) do tipo romboédrica (trigonal) do grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (166). A mesma fase é sugerida para a hidrotalcita dopada com cobre ($\text{Cu}_{2.5}\text{HT}$), evidenciando que, do ponto de vista cristalográfico, os átomos de Cu foram acomodados na estrutura sem segregação ou formação de uma segunda fase com cristalinidade apreciável.

Para os óxidos derivados, a única fase detectada, tanto para o óxido derivado da hidrotalcita (*OHT*) como no óxido derivado de hidrotalcita dopada com cobre ($\text{Cu}_{2.5}\text{OHT}$) foi a periclase (MgO , JCPDS 01-087-0653), cuja célula unitária é do tipo cúbica - grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225). O fato de se ter detectado apenas uma fase não exclui a existência de outras nestes materiais, uma vez que estas podem se encontrar em baixo teor ou os cristalitos

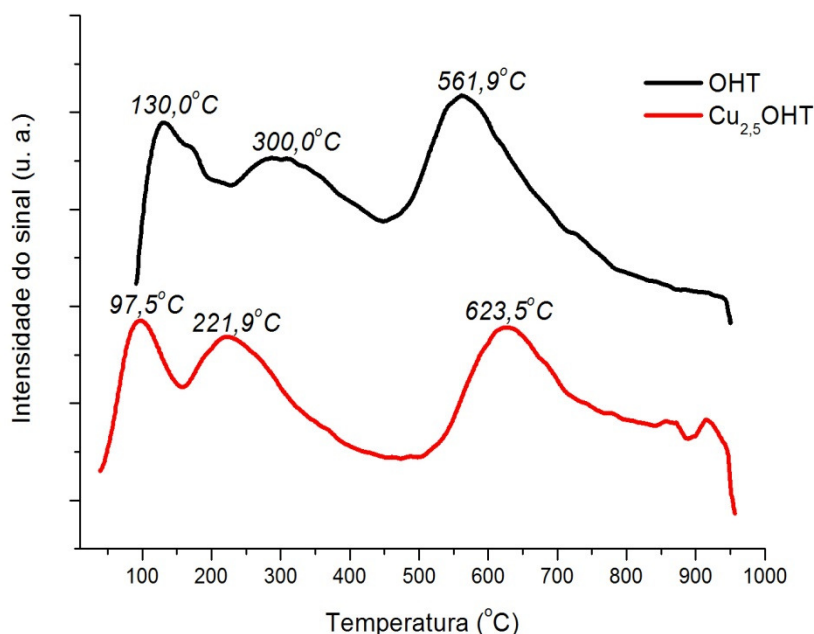
apresentarem dimensões muito pequenas, implicando no fato dos picos não serem detectados pelo refinamento. A intensa linha de base (*background*) das amostras de óxidos sugere contribuições consideráveis das frações amorfas nestes materiais, pelo menos maior do que nas hidrotalcitas. Apesar do tratamento térmico (calcinação) ter sido conduzido a 500 °C, não se observa picos de difração do óxido de alumínio. Este fato sugere que os íons Al^{3+} encontram-se dispersos na estrutura do material e que a formação da periclase (MgO) atua como barreira que dificulta a sinterização do óxido de alumínio, não permitindo que esta fase seja identificada.

Quanto ao cobre, a suposição para o fato de nenhuma fase cristalina ter sido identificada é atribuída a sua pequena proporção molar no material. Relatos de sínteses que empregam proporções molares maiores^{4,27,28} indicam a formação de fases contendo Cu. A suposição feita leva em conta que o cobre tenha se inserido na rede cristalina da hidrotalcita e do correspondente óxido ocupando, preferencialmente, os sítios do magnésio, como se objetivava. Todavia, não se pode descartar a formação de uma fase de Cu com picos de intensidade muito reduzida já que isto é condizente com seu baixo percentual molar, no entanto, como também sugerem análises de DTP e RTP (seções 4.1.2 e 4.1.4, respectivamente) a primeira suposição é mais plausível. A inserção do Cu isomorficamente na rede cristalina da hidrotalcita e do óxido derivado é favorecida pelo fato dos íons divalentes envolvidos na síntese possuírem raios similares ($r_{\text{Cu}} = 73 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mg}} = 72 \text{ \AA}$), sendo provável uma substituição isomórfica, possuindo também células unitárias similares (já que tanto MgO como CuO têm células unitárias cúbicas).

4.1.2 Dessorção de CO_2 a temperatura programada (DTP- CO_2)

Os perfis de DTP- CO_2 das amostras de óxidos derivados das respectivas hidrotalcitas precursoras são mostrados a seguir na Figura 8. Por estes perfis se percebe diferenças entre as amostras quanto ao caráter básico, analisado pela força de adsorção da molécula sonda CO_2 . Somente os óxidos derivados foram analisados nesta técnica, tendo em vista que apenas estes foram empregados com fins catalíticos.

Figura 8- Perfil de DTP-CO₂ das amostras de óxidos derivados de hidrotalcitas.



Fonte: o autor.

A característica geral da análise de dessorção de CO₂ destes óxidos após algum grau de hidratação são três bandas de dessorção, com picos nas proximidades de 127°C, 427°C e 527°C, segundo relatos da literatura⁹. Por conveniência, a análise do perfil de DTP-CO₂ será feita em duas partes, sendo que a primeira irá limitar-se aos eventos que ocorrem até temperatura de síntese dos óxidos (500°C), sendo posteriormente discutidos os eventos que ocorrem acima desta temperatura.

Até a temperatura de síntese, o comportamento das amostras é similar, tanto em termos de número como natureza de sítios de adsorção. Neste caso, todas as amostras exibem dois sítios de forças distintas, isto é, um sítio fraco (com pico da banda de dessorção situado entre 97,5°C para OHT e 130°C para Cu_{2,5}OHT) e um sítio que pode ser considerado moderado (pico da banda de dessorção em 221,9°C e 300,0°C, respectivamente). O que chama atenção, porém, são os consideráveis deslocamentos dos picos das bandas entre as amostras. Nota-se que a inserção de Cu²⁺ na rede do óxido tende a antecipar os dois primeiros eventos. No caso do primeiro deles, por associar-se a uma adsorção física, a justificativa se dá com base nas mudanças texturais do óxido sintetizado, as quais serão melhores evidenciadas com os dados da isoterma de adsorção-dessorção de N₂ (seção 4.1.5).

A segunda banda de dessorção é associada à eliminação de CO₂ quimicamente adsorvido. Para OHT o pico de dessorção se dá em 300,0°C, sendo condizente com a eliminação de CO₂ oriundo da decomposição do íon carbonato (CO₃²⁻). Tal pico de dessorção se deve, a julgar pelos estudos de pesquisadores como Álvarez *et al*^{9,22}, à dessorção de CO₂ em sítios de Brønsted OH. Pode-se justificar a existência de tais sítios, mesmo num material calcinado a 500°C, com base na sua grande afinidade por água, que pode restaurar sua estrutura inicial, caracterizando um fenômeno de reidratação natural espontânea, conhecido como efeito memória^{1,29}. Este efeito é muito pronunciado em HDLs, sendo uma das maiores características das hidrotalcitas e óxidos derivados.

Como a estrutura inicial do material é um óxido e não hidrotalcita, todo íon carbonato presente no material se deve à presença do CO₂ usado na adsorção prévia com gás sonda. Deste modo, o óxido derivado da hidrotalcita é muito sensível à presença de CO₂ e umidade atmosféricas, sofrendo alterações em sua estrutura mesmo após um contato rápido com esta, a despeito de um tratamento prévio muito pobre de umidade (admitindo que após o tratamento térmico, o material ficou exposto a umidade atmosférica enquanto esfriava). Estudos de Parker, Milestone e Newman (1995)²⁹ evidenciaram intensas mudanças estruturais no óxido derivado da hidrotalcita após simples exposição à atmosfera. Neste estudo, óxidos obtidos a 400°C (x = 2) mostraram alterações significativas nos perfis de DRX (em pó) num período curto de dias. No caso do presente trabalho, o resfriamento da amostra em presença abundante de CO₂ usado na técnica de DTP- CO₂ sugere que esta reestruturação pode ser até mais rápida. De fato, uma propriedade conhecida como *efeito memória* é uma característica marcante dos óxidos derivados de hidrotalcita que, inclusive, permite aplicações diversas, como reforço da força básica dos materiais para uso em catálise^{9,22} ou como adsorvente para troca iônica, empregado, especialmente, para remoção de CO₂^{29,30}. O efeito memória permite que o óxido readquira características lamelares pela entrada de H₂O e CO₂ na estrutura do óxido.

Com as informações obtidas até aqui, associadas às da termogravimetria (seção 4.1.3), é coerente se admitir que, mesmo em condições muito restritas de umidade, o efeito memória nos óxidos derivados de hidrotalcita é muito pronunciado. Neste caso, o íon CO₃²⁻ recompõe as lamelas, das quais pertence quando se insere no espaço interlamelar nas

hidrotalcitas. Os dois primeiros eventos de dessorção são os que estão mais relacionados as lamelas.

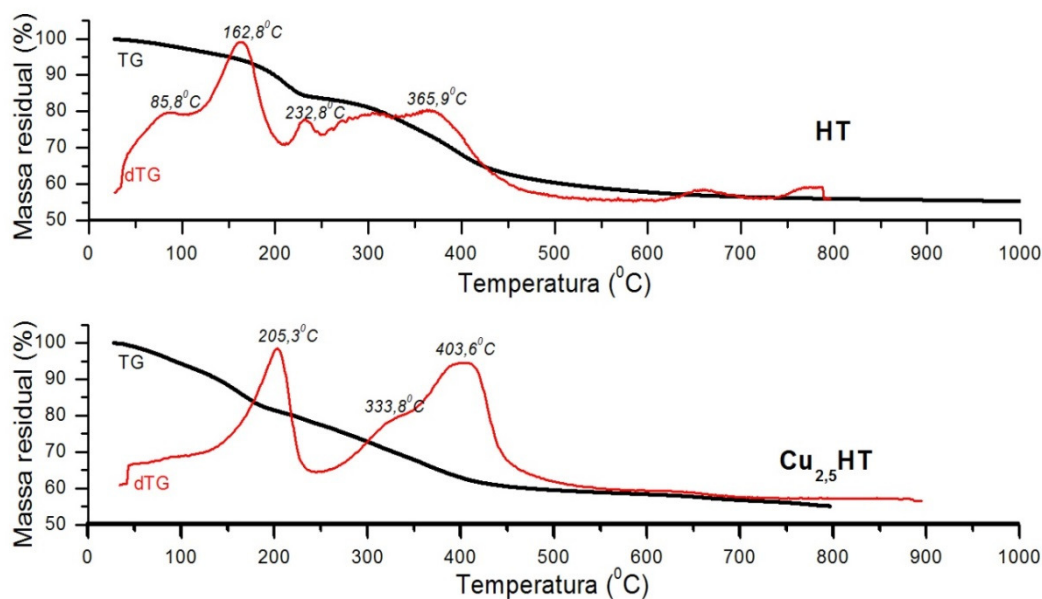
Por fim, ambos os materiais exibiram um sítio forte de dessorção de CO₂ acima da temperatura de síntese dos óxidos, cuja temperatura mínima do pico da banda de dessorção é 561,9°C, verificada para OHT. O esclarecimento da natureza deste sítio básico oferece uma dificuldade, que é o fato da temperatura do evento situar-se acima da de síntese do próprio material, não permitindo uma atribuição direta a este último, já que nestas condições é possível que outras fases se formem após reações no estado sólido durante a própria medida do DTP. O que se pode afirmar é que este evento se deve à dessorção de CO₂ de sítios muito fortes de Lewis O²⁻. Embora não se possa afirmar com certeza a qual fase os eventos de dessorção acima de 500°C efetivamente pertencem, este sítio é o predominante nos óxidos obtidos após tratamento térmico.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG)

Os resultados das medidas de TG e DTG foram agrupados conforme a natureza dos sólidos. Iniciando pelas hidrotalcitas, os termogramas são mostrados na Figura 9 com valores calculados de perda de massa de cada evento indicados na Tabela 3.

As hidrotalcitas não possuem mecanismo de decomposição térmica totalmente esclarecido¹⁸, no entanto, a decomposição destes materiais é característica, possuindo quatro eventos principais relativamente definidos²⁷. Devido as variáveis que interferem nas propriedades das hidrotalcitas, estes eventos podem sofrer alterações significativas com deslocamentos consideráveis na intensidade e na temperatura. Os quatro eventos mencionados foram verificados claramente no termograma de HT. Na hidrotalcita dopada com Cu²⁺ distingue-se três destes eventos.

Figura 9- Termogramas (TG e dTG, em N₂) das amostras de hidrotalcita sintetizadas.



Fonte: o autor.

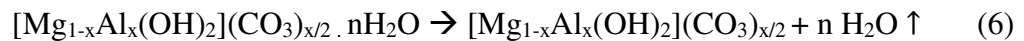
No termograma de HT identificam-se os eventos característicos. A primeira perda de massa (pico de dTG em 85,8°C) é atribuída à eliminação de água fisicamente adsorvida, sendo também provável que haja eliminação de CO₂ fisicamente adsorvido. Esta água é geralmente concebida como estando na superfície das lamelas ou entre os grânulos do material¹, dada sua adsorção física. O segundo evento também se refere à perda de água, sendo esta pertencente à estrutura cristalina do material. Trata-se da água de hidratação, localizada no espaço interlamelar, o que justifica sua saída em temperaturas mais elevadas (até aproximadamente 200°C). A maior perda de massa deste evento térmico em relação ao primeiro corrobora com esta suposição, uma vez que o espaço interlamelar é propício a acomodar mais moléculas de água do que a superfície. Deste modo, embora o primeiro e o segundo eventos refiram-se à eliminação da mesma substância (água), o primeiro evento é físico e atribuído à superfície da hidrotalcita e o segundo é químico, ocorrendo no interior da estrutura.

As perdas de massa nas temperaturas superiores a 200°C correspondem à degradação do próprio material e envolvem além da eliminação de água, a eliminação de íons hidróxido e íons carbonato do espaço interlamelar. É conhecido que a estrutura lamelar inicia o colapso entre 200°C e 250°C, quando se iniciam a eliminação dos componentes do espaço

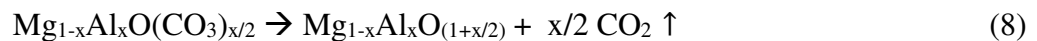
interlamelar, especialmente, a água³¹, sendo que a perda total da estrutura lamelar se dá nas temperaturas superiores a 400°C, quando se elimina por completo o íon carbonato²⁹ na forma de CO₂. Assim, na faixa de temperatura compreendida, aproximadamente, entre 200°C e 450°C ocorrem eventos simultâneos de eliminação de H₂O e CO₂ pela degradação de H₂O, íons OH⁻ e íons CO₃²⁻ do espaço interlamelar. Como trata-se, na verdade, de uma distribuição de eventos, sua análise é difícil, requerendo estudos de degradação em condições muito específicas e controladas. A exemplo do estudo de Frost *et al.* (2005)³² que realizou tal estudo para hidrotalcitas contendo no espaço interlamelar íons cromato, molibdato e sulfato, a eliminação de água do espaço interlamelar se dá em etapas, originando eventos menores. Isto justifica os vários “ombros” verificados nos termogramas da figura 9 (e também nos da figura 11), os quais não podem ser identificados individualmente e, por isso, serão abordados no conjunto.

Como se vê na discussão que segue, a análise da perda de massa compreendida entre aproximadamente 200°C e 400°C é de suma importância para a compreensão das características das hidrotalcitas. Com base em estudos prévios, especialmente, no de Frost *et al.* (2005)³¹, a atribuição dos eventos de perda de massa da hidrotalcita HT são os seguintes:

Até 250°C (aproximadamente): Eliminação de água fisicamente adsorvida e do espaço interlamelar.

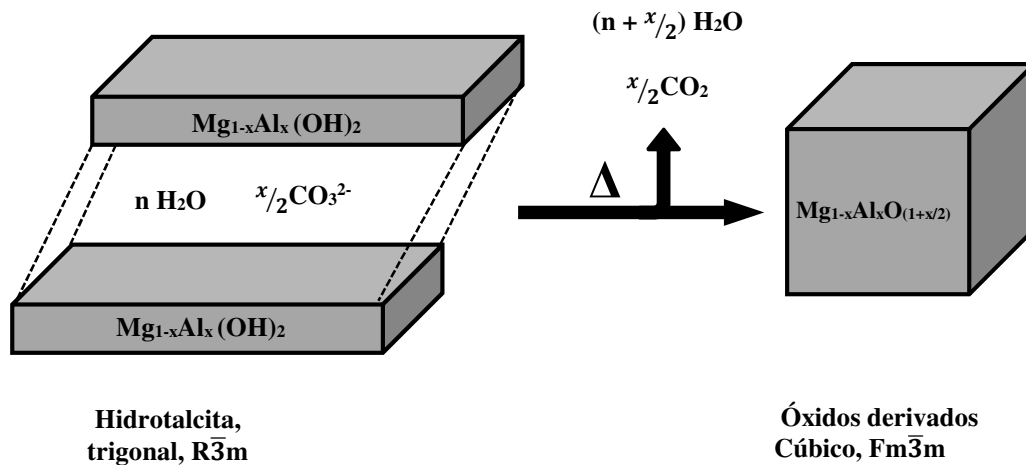


Entre 250°C e 400°C (aproximadamente): Degradação de hidroxilas e carbonato (eventos indistinguíveis).



A determinação dos índices estequiométricos é extremamente difícil, dado o fato dos eventos das equações (7) e (8) serem indistinguíveis, razão pela qual a discussão sobre as perdas de massa dos materiais (Tabela 4) é feita no conjunto dos eventos, com base apenas nos picos de perda de massa. Reunindo as informações de DR-X e TG, é possível fazer a seguinte relação, expressa na figura 9, para as hidrotalcitas sintetizadas.

Figura 10- Esquema geral da decomposição das hidrotalcitas com as estruturas cristalinas formadas.

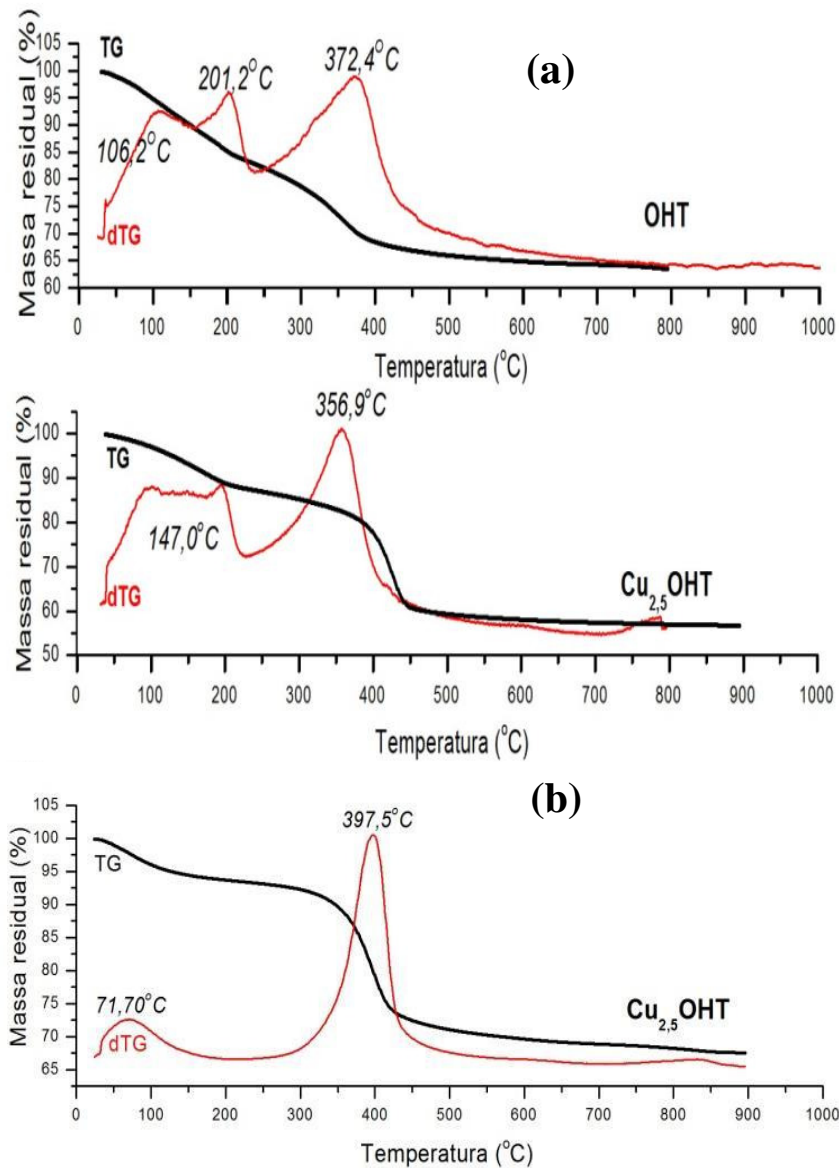


Fonte: o autor, adaptado de Yong, Mata e Rodrigues (2001)³².

Como se vê a presença do íon dopante Cu^{2+} na estrutura da hidrotalcita exerce influência sobre o primeiro e o terceiro eventos. No primeiro evento, os íons dopantes tendem a tornar o evento de perda de massa indistinguível ou insignificante. Como este evento está associado à dessorção física na superfície do material, entende-se que a entrada destes íons na rede dificulta a adsorção física de água. O terceiro evento também sofre uma considerável redução da intensidade mostrando-se como um “ombro” do evento seguinte. Nota-se que a perda de massa atribuída à eliminação de água (até cerca de 250°C) é similar em todas as amostras, situando-se entre 17% e 20%, aproximadamente.

Os óxidos derivados da hidrotalcita têm seus termogramas indicados na Figura 11. Os termogramas 11(a) referem-se aos óxidos analisados após contato com atmosfera (amostras armazenadas em frasco fechado, mas sem controle de umidade). O termograma 11(b) refere-se ao $\text{Cu}_{2,5}\text{OHT}$ recém calcinado ao qual foi dado maior cuidado de armazenamento quanto a umidade, sendo, antes da medida, pré-aquecido a 300°C por 30 minutos.

Figura 11- Termogramas dos óxidos derivados de hidrotalcita (a) após exposição à umidade e (b) sem exposição à umidade.



Fonte: o autor.

Deste modo, a exposição à atmosférica muda consideravelmente o perfil dos termogramas das amostras, fazendo com que os eventos do óxido aproximem-se mais aos da própria hidrotalcita. Os termogramas mantêm em comum o fato do evento de maior temperatura ser o que envolve maior perda de massa nos óxidos. Para as hidrotalcitas, este evento foi associado à eliminação de CO₂ oriunda do carbonato. Comparativamente aos termogramas da Figura 8, pode-se afirmar que a mudança na estrutura do material se dá pela adsorção física e química da água atmosférica, o que justifica a primeira perda de massa no

termograma da Figura 8, que é água fisicamente adsorvida. Esta afirmação implica também no fato do material ser muito sensível ao CO₂ atmosférico, dados os sítios básicos presentes no material. Considerando que as perdas de massa até as proximidades de 200°C devam-se a eliminação da água fisicamente adsorvida e a pertencente ao retículo cristalino, ficou evidente a afinidade do material por água, no qual a simples exposição deste à umidade atmosférica permite a retenção desta na estrutura, seja física ou quimicamente. Pode-se afirmar, então, que a entrada de água na estrutura confere ao óxido alguma semelhança estrutural com o composto lamelar de partida. Esta propriedade de retorno à estrutura inicial do óxido derivado de hidrotalcita é conhecida e descrita na literatura como *efeito memória*^{2,28} e é intensamente explorado por permitir a inserção de íons desejáveis no espaço interlamelar⁹, o que pode resultar também em mudanças nas propriedades ácidas e básicas dos sítios³.

Na tabela 2 estão reunidas as informações de perda de massa dos eventos para os precursores hidrotalcitas e seus respectivos óxidos derivados.

Tabela 2- Eventos de perda de massa para as hidrotalcitas e óxidos derivados.

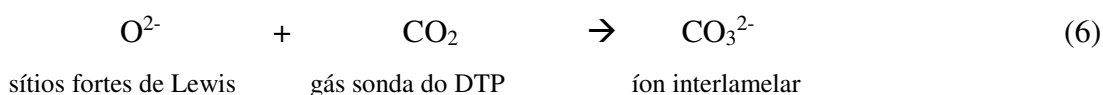
	Faixa de temperatura do evento (°C)	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)
HT	Ambiente até 109,7	85,8	2,76
	85,8 – 209,7	162,8	9,41
	209,7 - 252,8	232,8	3,96
	252,8 – 800,0	365,9	27,50
Massa inicial: 8,016 mg Resíduo a 800°C: 56,00 %			
Cu_{2,5}HT	Ambiente até 249,3	205,3	19,88
	249,3 – 800,0	403,6	24,99
	Massa inicial: 4,006 mg Resíduo a 800°C: 55,13 %		
OHT (a)	Ambiente até 156,2	106,4	10,51
	156,1– 241,2	201,2	6,84
	241,2 – 800,0	372,4	19,14
	Massa inicial: 9,731 mg Resíduo a 800°C: 63,50 %		
Cu_{2,5}OHT (a)	Ambiente até 249,27	205,31	19,88
	249,27 – 800,0	403,58	24,99
	Massa inicial: 6,633 mg Resíduo a 800°C: 55,13 %		
Cu_{2,5}OHT (b)	Ambiente até 224,6	177,5	14,37
	224,6 – 800,0	426,3	18,77
	Massa inicial: 6,633 mg Resíduo a 800°C: 66,9 %		

Fonte: o autor.

Comparando os valores percentuais de massa eliminados entre o óxido exposto ao ar atmosférico e o óxido seco, verifica-se que o teor de água retido na estrutura da amostra de óxido úmida é 10% maior que na amostra seca, na qual se admitiu que apenas água fisicamente adsorvida estivesse presente. Este dado indica que o material, de fato, possui elevada afinidade por água e sua reidratação não requer condições de umidade tão drásticas, como alguns autores têm explorado^{9,22}. Como já mencionado, esta regeneração natural do óxido é difícil de ser evitada, dada a afinidade do material por água.

4.1.3.1 Evidências do efeito memória

Os resultados expostos indicam um marcante efeito memória nos materiais sintetizados. Em hipótese, a reestruturação das lamelas não requer a presença obrigatória de água. Considerando eventos inversos aos verificados na termogravimetria (seção 4.1.3), é possível que o CO₂ restabeleça as lamelas como íons CO₃²⁻ após reação com sítios básicos moderados e fortes, especialmente, óxidos. Essa hipótese explica por que a formação de carbonatos nestes óxidos é tão favorecida e reforça a ideia de que é muito difícil trabalhar, em catálise, com óxidos derivados de hidrotalcita, pois quase sempre o material com o qual lidamos é uma mistura do óxido e de fases lamelas, como a hidrotalcita.



A fórmula ideal da hidrotalcita com razão metálica igual a 2 é Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃.nH₂O. Esta fórmula nos permite supor que para a formação desta fase em decorrência do efeito memória em óxidos é requerida a presença de vapor d'água, dada a elevada proporção molar entre OH⁻ e CO₃²⁻ (de fato, a proporção é de 12 para 1), sem considerar a água de hidratação presente no retículo cristalino. A hidrotalcita pode ser entendida como um hidróxido duplo metálico (ou triplo, no caso de conter Cu) possuindo

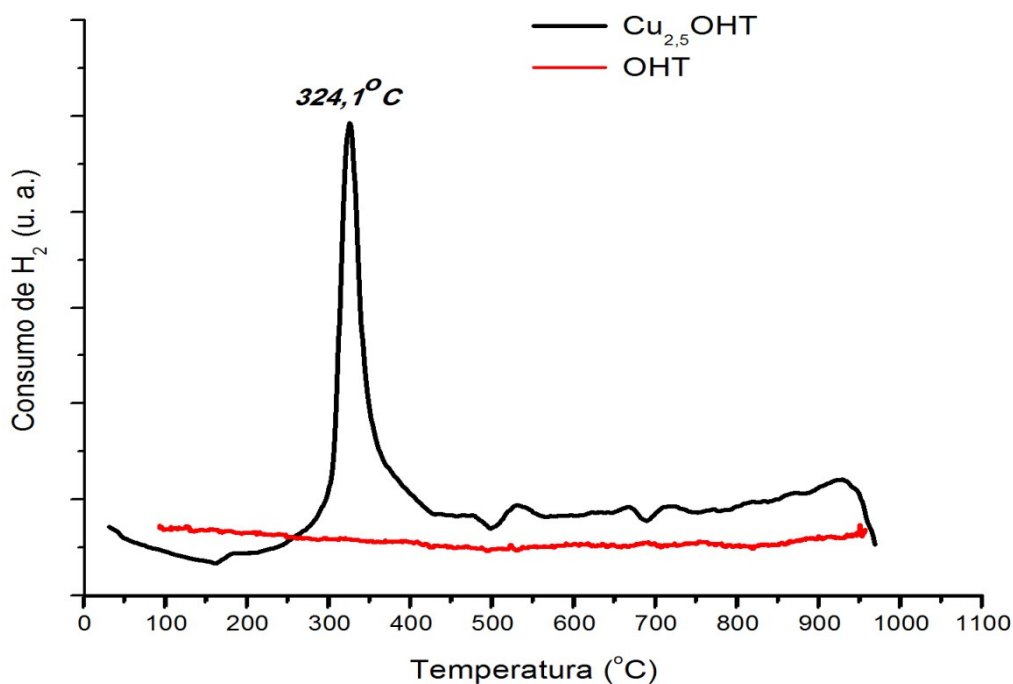
alguma quantidade de íons CO_3^{2-} . A suposição aqui feita, a fim de se justificar a intensa adsorção química do CO_2 é de que, em condições muito restritas de umidade o predomínio do íon interlamelar é do CO_3^{2-} , transformando o óxido num carbonato, o qual verifica-se a eliminação de CO_2 mediante o aquecimento na ordem crescente da força dos sítios. Quando o material é exposto ao contato com ar atmosférico, tem-se as condições favoráveis para que a fase hidrotalcita seja reestabelecida. De fato, a hidratação natural tem sido utilizada para fins de restauro nos óxidos de propriedades desejadas das hidrotalcitas, como é o caso dos sítios de Brønsted. O caso mais comum é a reidratação com controle de CO_2 , que converte o óxido em meixnerita (um HDL similar à hidrotalcita, exceto pelo fato do OH^- ser o único íon interlamelar²) e reforça as propriedades básicas do óxido^{9,22,33}.

4.1.4 Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2)

Quanto à redução a temperatura programada, o perfil mostrado na Figura 12 demonstra a principal característica do material em estudo. Para $\text{Cu}_{2,5}\text{OHT}$, vê-se apenas uma banda de consumo de H_2 em torno de 320°C . Tal evento, conforme consta na literatura, é referente à redução dos cátions Cu^{2+} a Cu^0 . Esta temperatura de redução, no entanto, é superior àquela registrada para o CuO ³⁴, o que leva a supor que há maior comprometimento do citado óxido na estrutura formada. No trabalho de Yuan *et al.*⁴, o mesmo pico de redução do cobre no óxido derivado da hidrotalcita ficou abaixo de 300°C , diferentemente do que se verificou. Isto pode ser justificado pelo fato deste autor ter empregado teores molares de Cu maiores que os deste trabalho, levando a um menor comprometimento do cátion na estrutura, pois favorece a segregação de fase e, assim, facilitando sua redução. No presente trabalho, os íons Cu^{2+} são concebidos como dopantes, substituindo os íons Mg^{2+} inicialmente na fase brucita e após tratamento térmico, na periclase. O perfil de RTP- H_2 reforça a hipótese de que os íons Cu^{2+} acomodaram-se na estrutura isomorficamente tendo como característica um maior comprometimento com a rede cristalina (por isso a redução se dá numa temperatura maior se comparada à CuO) tendo apenas uma banda notável de consumo de H_2 , referente à mudança do estado de oxidação +2 para 0 (zero).

Quanto ao RTP- H_2 do OHT, como previsto, não apresenta bandas de consumo de H_2 na temperatura analisada, tendo em vista que os metais presentes na rede cristalina só sofrem redução em temperaturas bem mais elevadas.

Figura 12- RTP dos óxidos derivados de hidrotalcita.



Fonte: o autor.

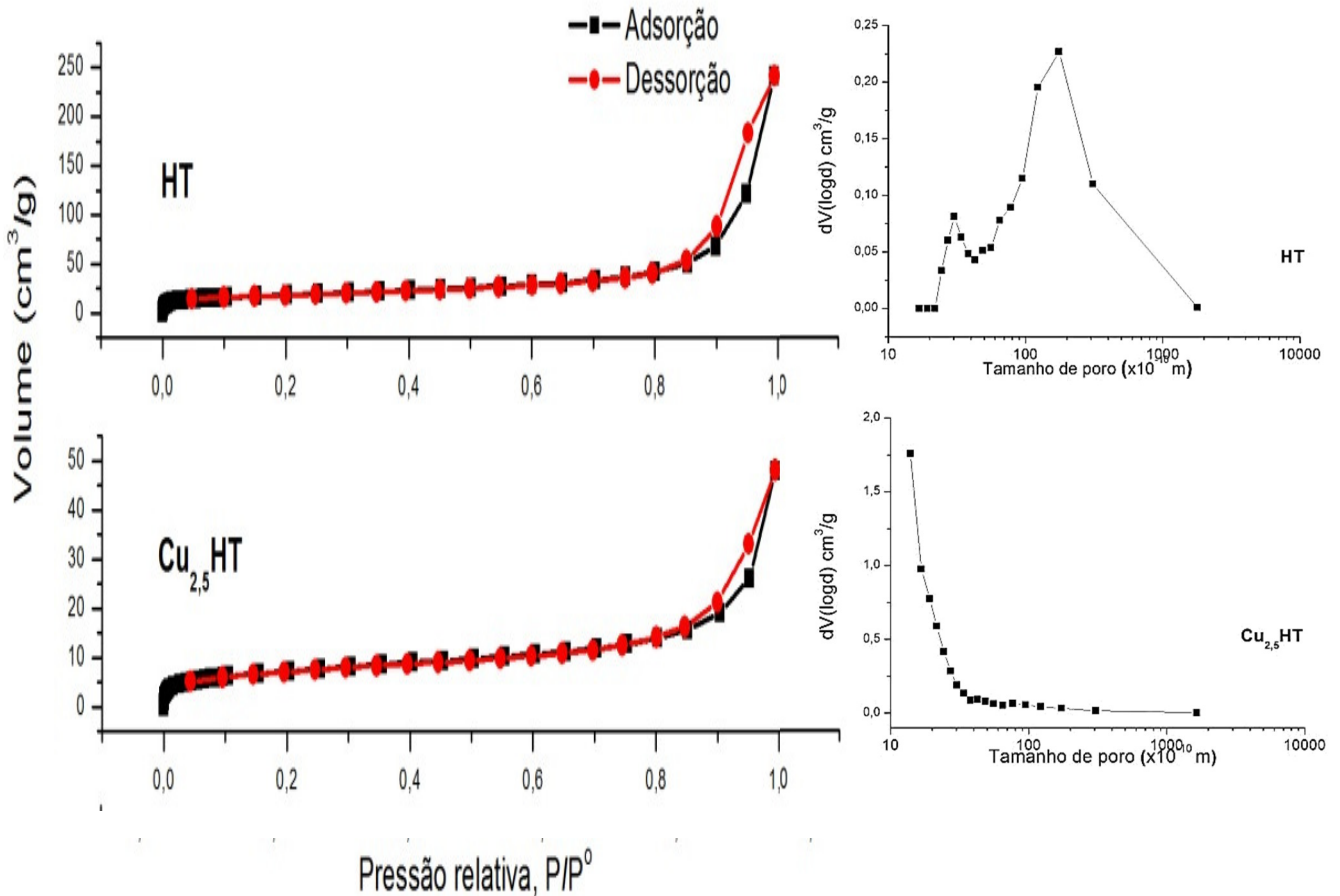
4.1.5 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção física de nitrogênio, tratadas segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET), estão indicadas na Figura 13. De acordo com a classificação da IUPAC²⁶, as histereses obtidas são todas do tipo IV, caracterizadas pela condensação capilar própria de mesoporos. O que se observou foi que o tratamento térmico de hidrotalcitas provocou um significativo crescimento de seu poder de adsorção, manifestado pelo aumento do volume e área de poros⁹. Deste modo, já era esperado que os óxidos derivados da hidrotalcita possuíssem maior quantidade relativa de mesoporos. As hidrotalcitas são caracterizadas por baixos valores de área superficial específica (S_{BET}), e volume de poro (V_{BET}) como pode ser visto na Tabela 3. Verificou-se que para os materiais sintetizados predominam os micro (diâmetro menores que 20Å) e mesoporos (diâmetros entre 20 e 500Å). O perfil da histerese não muda entre a hidrotalcita e seu respectivo óxido (Figuras 13 e 14), mas como se vê nos gráficos de distribuição de tamanho de poro, a inserção de Cu²⁺ na

estrutura tende a reduzir drasticamente a presença de macroporos (diâmetros maiores que 500Å).

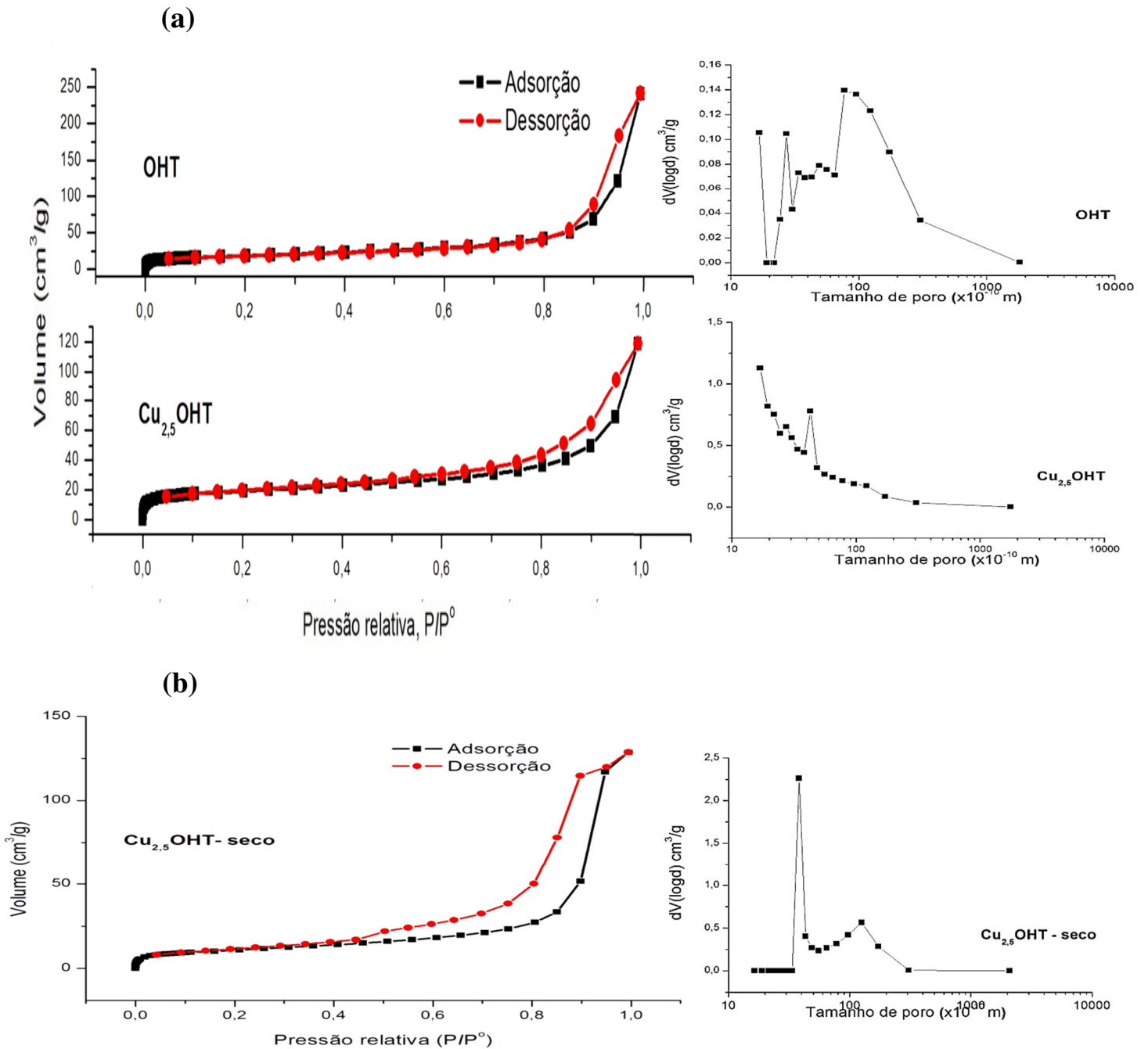
As isotermas de adsorção/dessorção confirmam o que já se havia mencionado acerca do efeito da hidratação na estrutura do óxido. Na figura 13 tem-se a isoterma de BET do óxido dopado com cobre recém-calcinado. Vê-se que a hidratação afeta não só a estrutura, mas também as propriedades texturais, especialmente, a distribuição de micro, meso e macroporos (valores dados na Tabela 3).

Figura 13- Isotermas de BET e distribuição de tamanho de poros para as hidrotalcitas.



Fonte: o autor.

Figura 14- Isotermas de BET distribuição de tamanho de (a) poros dos óxidos derivados de hidrotalcita exposto à umidade (b) óxido dopado com cobre recém calcinado.



Fonte: o autor.

A interpretação dos resultados experimentais é que a umidade obstruiu parte dos poros, diminuindo a área superficial do material, sobretudo os poros de maior dimensão (isto é, os meso e macroporos). Assim, o contato do material ora sintetizado com a atmosfera não oferece vantagens do ponto de vista da área superficial, embora provoque a formação de sítios de Brønsted e contribua com o aumento da força básica do material.

Tabela 3- Dados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio.

	SBET (m ² /g)	VBET (cm ³ /g)	dB _{JH} (Å)
HT	59,63	0,374	158,70
OHT	37,07	0,157	159,26
Cu_{2,5}HT	22,58	0,0746	150,63
Cu_{2,5}OHT	57,22	0,184	156,69
Cu_{2,5}OHT- seco	35,71	0,200	174,10

Fonte: O autor.

4.2 Aspectos catalíticos

Em todos os testes cujos resultados serão descritos a seguir, empregou-se como catalisador as espécies OHT (referência, ou branco) e Cu_{2,5}OHT, os principais objetos de estudo deste trabalho. Os aspectos catalíticos serão divididos em duas partes, os estudos da reação em fase gasosa e os estudos da reação conduzida em fase líquida.

4.2.1 Aspectos catalíticos da reação em fase gasosa

A discussão das propriedades catalíticas inicia pelas reações conduzidas em fase gasosa. Em tais reações, os produtos recuperados como condensado da reação estão em número bem inferior se comparado aos produtos obtidos nas reações em fase líquida (seção 4.2.2), o que se justifica pelo reduzido tempo de contato dos reagentes e o catalisador no leito. De fato, o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador foi uma das variáveis deste estudo. A seguir, tem-se a discussão sobre as reações executadas bem como os efeitos do gás

usado na ativação e do gás usado na reação para as taxas de conversão e seletividade verificadas, as quais constam nas figuras que acompanham o texto.

O conjunto de reações B1 e B2 corresponde as reações executadas com o catalisador OHT. A denominação “B” refere-se ao fato do autor trata-las como “branco” reacional, tendo em vista que o catalisador utilizado foi o óxido de hidrotalcita sem o dopante Cu. As reações denominadas de R1 a R4 denotam o uso do catalisador $Cu_{2,5}OHT$ ativado sob duas formas distintas em meios reacionais também distintos. A Tabela 4 explicita estas diferenças.

Tabela 4- Condições reacionais e de ativação do catalisador e efeitos estudados.

	Catalisador	Gás de ativação / sítios reacionais	Gás de reação / meio	Efeito analisado na conversão (c) / seletividade (s)
B1	<i>OHT</i>	N_2 / básicos	H_2 / redutor	B1: Referência (branco) para ausência de sítios de Cu em atmosfera redutora
B2	<i>OHT</i>	N_2 / básicos	N_2 / oxidante*	B2: Referência (branco) para ausência de sítios de Cu em atmosfera oxidante Comparativo B1 x B2: Efeito dos sítios básicos na ausência de sítios de Cu em condições redutoras e oxidantes
R1	<i>$Cu_{2,5}OHT$</i>	N_2 / básicos e Cu^{2+}	H_2 / redutor	Comparativo R1 x R2: Efeito da reação quando sítios básicos e Cu^{2+} estão presentes em ambiente redutor e oxidante, respectivamente.
R2	<i>$Cu_{2,5}OHT$</i>	N_2 / básicos e Cu^{2+}	N_2 / oxidante	Comparativo R3 x R4: Efeito da reação quando sítios básicos e Cu^0 estão presentes em oxidante e redutor, respectivamente.
R3	<i>$Cu_{2,5}OHT$</i>	H_2 / básicos e Cu^0	H_2 / redutor	Comparativo R1 x R3: Efeito da ativação quando sítios básicos, Cu^{2+} e Cu^0 estão presentes em atmosfera redutora.
R4	<i>$Cu_{2,5}OHT$</i>	H_2 / básicos e Cu^0	N_2 / oxidante	Comparativo R2 x R4: Efeito da ativação quando sítios básicos, Cu^{2+} e Cu^0 estão presentes em atmosfera oxidante.

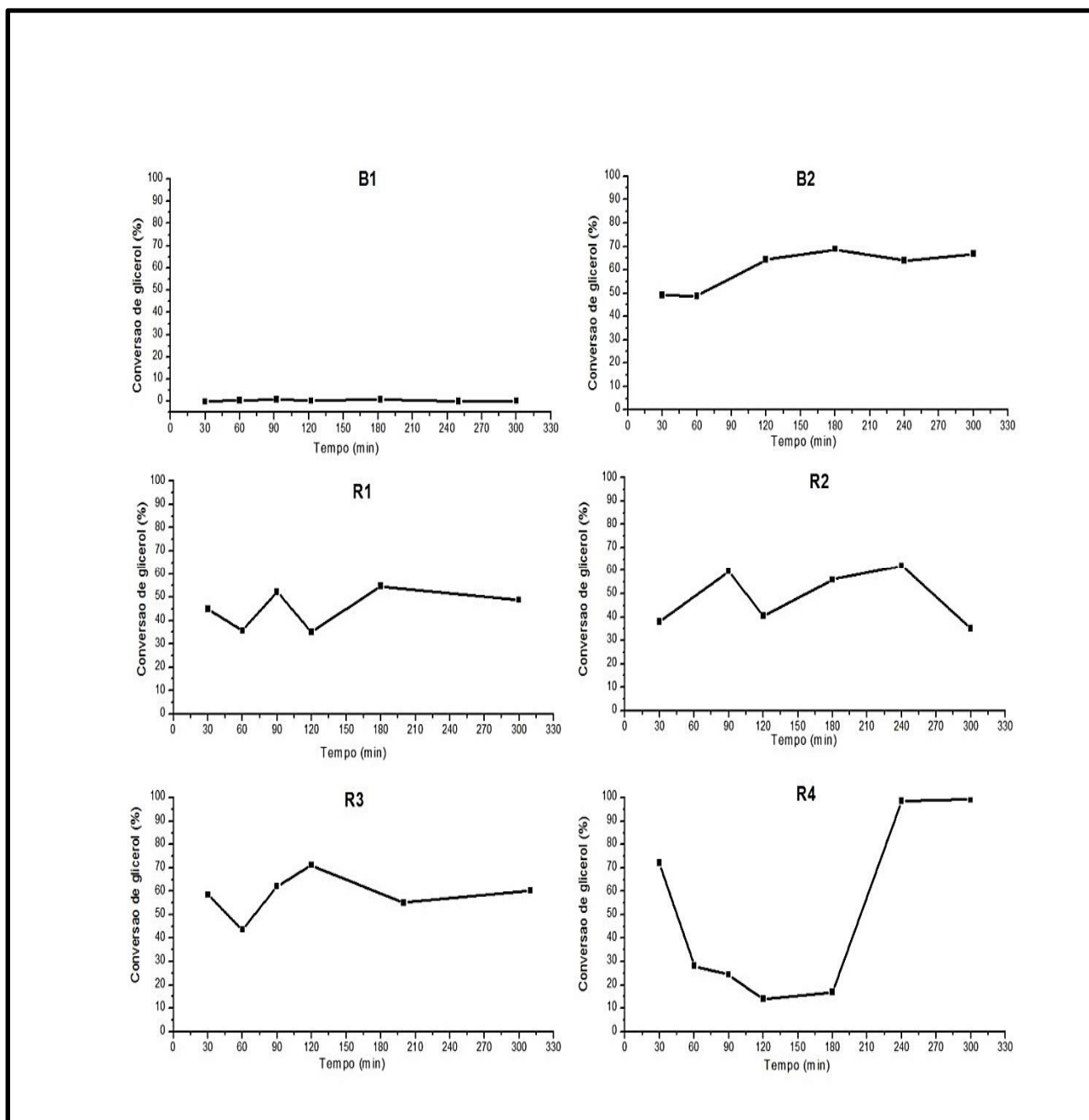
(*) Devido a presença de abundante vapor d'água.

Fonte: o autor.

Admite-se que o meio reacional no qual o gás N_2 esteja presente com vapor d'água seja oxidante, pois já havia sido verificado que o catalisador $Cu_{2,5}OHT$ com os sítios de Cu previamente reduzidos (Cu^0) pela ativação com H_2 a $250^\circ C$ por 30 minutos (fluxo de H_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sofria oxidação nestas condições reacionais ($250^\circ C$, fluxo de N_2 e vapor d'água). Assim, admite-se que nas condições oxidantes os sítios de Cu tendem a permanecer como Cu^{2+} , exceto se o gás H_2 estiver presente no meio reacional, tendo este gás função dupla, participando de eventuais reações de hidrogenólise e garantindo a permanência dos sítios Cu^0 no meio reacional. Pelas taxas de conversão pode-se verificar o efeito da presença dos sítios básicos de OHT e $Cu_{2,5}OHT$ e desidrogenantes de Cu na formação dos produtos. Nota-se da discussão seguinte que os produtos da reação são marcados pela competição entre os sítios básicos e/ou desidrogenantes, a depender, logicamente, do meio reacional.

A Figura 15 mostra as taxas de conversão do glicerol (em solução aquosa 10% m/m) verificadas para os seis ensaios realizados em fase gasosa.

Figura 15- Taxas de conversão do glicerol nas reações promovidas em fase gasosa.



Fonte: o autor.

A taxa de conversão praticamente nula para B1 (“branco 1”) indica relativa inércia reacional na presença de gás H_2 , indicando que os sítios básicos, isoladamente, não promovem reações quantitativamente significativas na presença de H_2 e vapor d’água. Isso pode ser justificado admitindo-se que os sítios básicos não interagem significativamente com o H_2 , de modo que este não fica disponível para reações. A característica redutora do meio

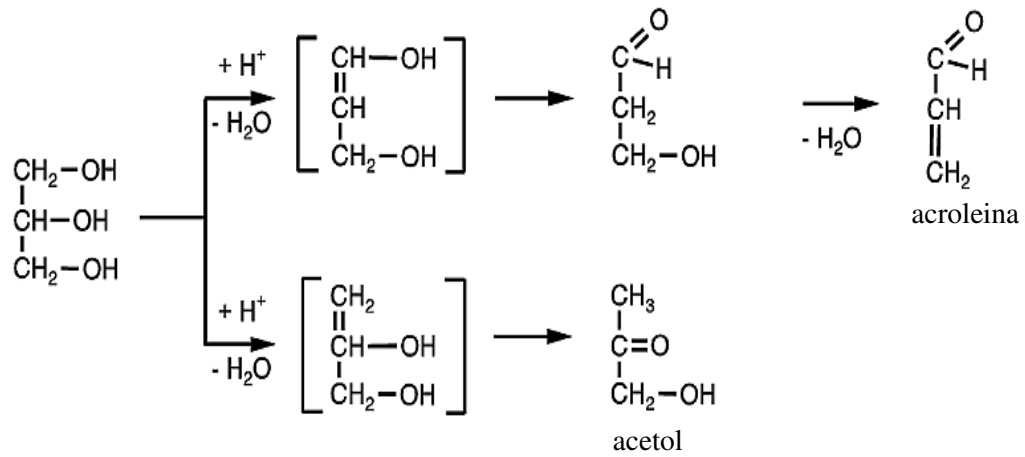
não favoreceu a ocorrência de reações, diferentemente de B2 (“branco 2”), no qual as taxas de conversão foram significativamente superiores à de B1, reforçando a hipótese levantada de que, neste caso, é o meio reacional quem determina a atividade do catalisador. O meio oxidante presente em B2, mesmo na ausência de sítios de Cu parece ser a causa das reações com taxas de conversão que podem chegar até a 70%. Este tipo de estudo em catálise é raro na literatura e até o momento não foi encontrado estudos que buscassem elucidar simultaneamente a presença dos sítios básicos, o vapor d’água e os efeitos destes na conversão e seletividade dos produtos deste estudo.

A hipótese de que os produtos devem-se a degradação térmica do glicerol é descartada pelo fato de não ocorrer em B1 nem em outro ensaio em “branco” realizado nas mesmas condições das reações citadas (como num caso omitido conduzido na mesma linha reacional nas mesmas condições reacionais na ausência de espécies catalíticas) no qual se verificou claramente que a conversão de glicerol era desprezível.

Identificou-se os produtos mais significantes no condensado pós-reação (isto é, aqueles com intensidade relativa superior a 1,0 % nos cromatogramas) como sendo o etanol, a acroleína (propenal ou aldeído acrílico) e o acetol (hidroxiacetona), com predomínio destes dois últimos compostos. Estes compostos mostram-se dependentes de uma competição por sítios ativos que decorrem das características básicas. No entanto, a formação de acroleína e acetol na presença de sítios ácidos é descrita na literatura e possui propostas de etapas mecanísticas bem estabelecidas, como sugerem Ginjupalli *et al.*³⁴ e Suprun *et al.*³⁵. Geralmente, se atribui a formação da acroleína à presença de sítios ácidos de Lewis e a formação de acetol à presença de sítios ácidos de Brønsted, como ilustrado na Figura 16.

No caso deste trabalho, tais sítios não estão presentes, sendo necessário recorrer a outras explicações para a formação destas espécies.

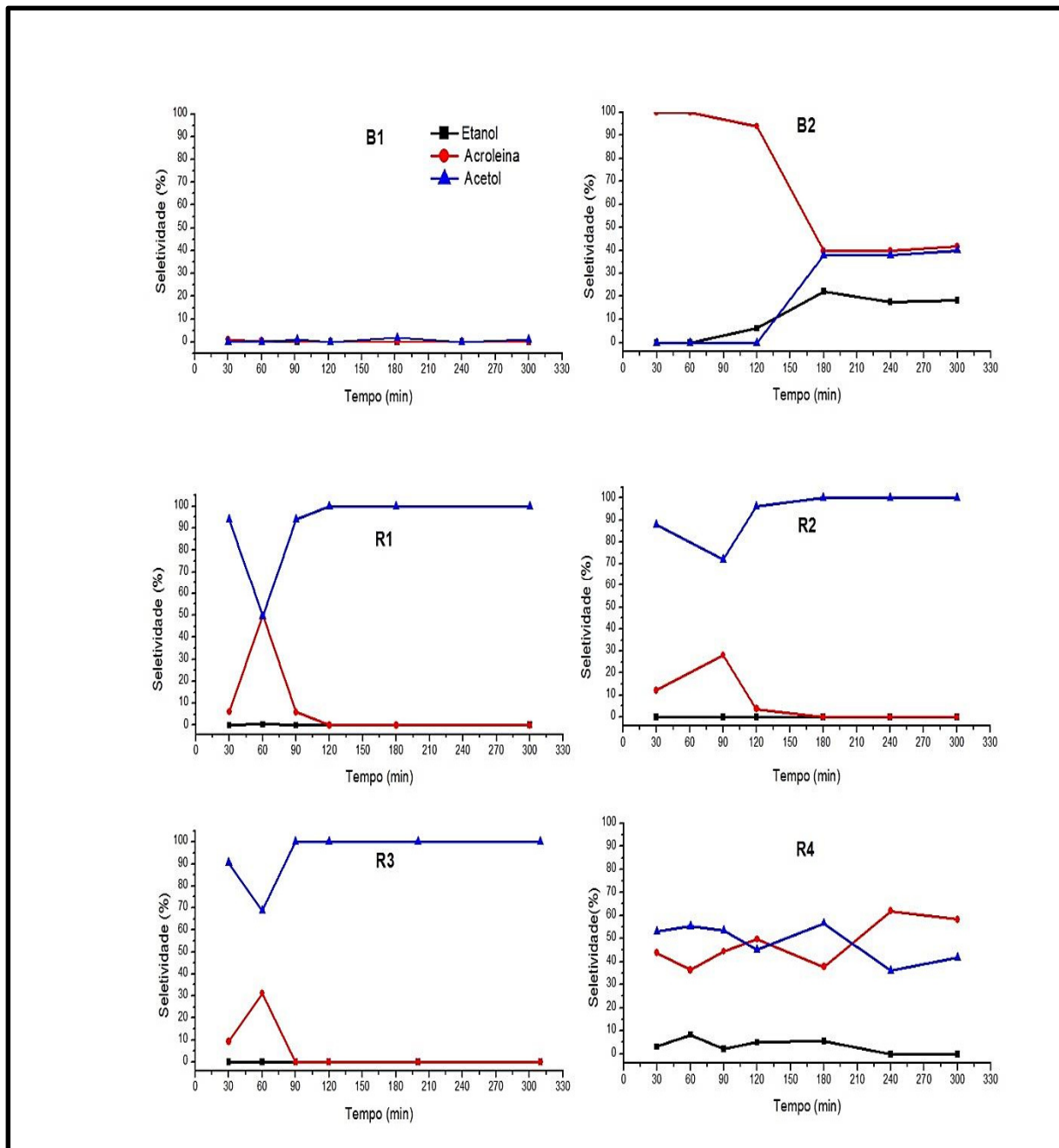
Figura 16- Etapas da proposta mecanística para formação de acroleína e acetol por desidratação do glicerol em sítios ácidos.



Fonte: adaptado de SUPRUN *et al.* (2009)³⁵.

A seletividade aos três produtos majoritários das reações está indicada na figura 17 a seguir.

Figura 17- Seletividade aos produtos etanol, acroleína e acetol.



Fonte: o autor.

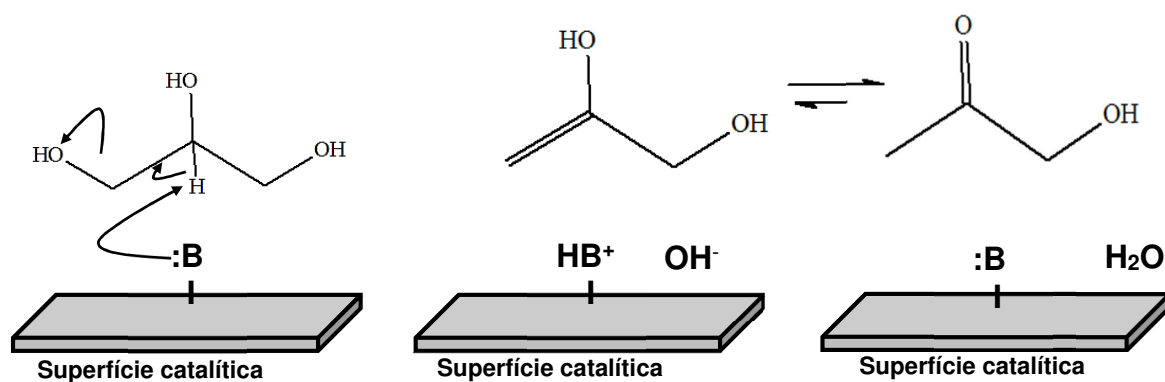
A presença de sítios básicos no material deveria favorecer a formação de 1,2-propanodiol, a exemplo de Yuan *et al.*⁴. A presença de gás H₂ (em R1 e R3) no meio reacional favoreceu a formação da acroleína, enquanto a presença de gás N₂ parece favorecer a formação de acetol. Assim, a seletividade a acroleína de R1 é muito similar a de R3, assim como de R2. Todavia, em R2 o processo se deu em meio oxidante e exibe seletividades muito

similares a das reações conduzidas em meio redutor. Isto implica que a combinação de sítios básicos e Cu^{2+} é que, de fato, favorece a formação do acetol. O efeito da ativação prévia em H_2 (que origina sítios metálicos Cu^0) parece pouco influenciar nos produtos finais da reação, sugerindo que mesmo após o catalisador $\text{Cu}_{2,5}\text{OHT}$ ter os sítios Cu^{2+} reduzidos, o predomínio nas reações estudadas se deve ao sítio Cu^{2+} . Esta hipótese explica o fato de que em B2 a seletividade a acroleína ter sido o único caso que supera a de acetol, especialmente, no início da reação. Devido à ausência de sítios Cu^{2+} a reação é governada pelo caráter básico do catalisador e oxidante do meio reacional. Nota-se que pelo menos o meio oxidante deve estar presente para que a seletividade à acroleína seja considerável, sobretudo se os sítios básicos estiverem disponíveis para a reação sem competição com sítios Cu^{2+} .

A formação do acetol em sítios desidrogenantes de Cu^{2+} e Cu^0 em fase gás foi objeto de estudo de Braga (2012)³⁶, cuja conclusão é que a atividade e seletividade ao acetol tendem a aumentar com o acréscimo do teor de cobre e da área superficial dos catalisadores empregados. Isso é compreensível, já que o acetol é produto de hidrogenólise, todavia, em catálise ácida.

A literatura explora pouco as reações de transformação do glicerol com catalisadores de caráter básico, o que torna difícil e relativamente escasso as referências em reações similares. Uma proposta de etapas mecanísticas para a formação do acetol em meio básico pode ser feita considerando-se o esquema da Figura 18 a seguir.

Figura 18- Proposta para a formação do acetol via catálise básica.



Fonte: O autor.

A proposta apresentada requer ponderações. Primeiramente, por se assemelhar muito a uma proposta de catálise homogênea, segundo, por não levar em conta os sítios desidrogenantes de Cu. Sua finalidade, porém, é esclarecer que é perfeitamente possível o acetol ser formado via catálise heterogênea básica. No entanto, mostra coerência pelo fato de envolver os dois tipos de sítios básicos dominantes no material de estudo, isto é, os sítios básicos de Lewis (:B) e de Brønsted (OH⁻) associados diretamente à dinâmica do vapor d'água no meio reacional. Deve-se considerar também que na formação do acetol ocorre uma reação de hidrogenólise manifestada pela ruptura da ligação C-OH e adição de um H ao átomo de C.

Verifica-se também que a formação dos produtos requer reações de eliminação. A temperatura de reação de 250°C é suficiente para garantir que a desidratação ocorra já que, como visto, esta temperatura, é suficiente para eliminar água de cristalização da hidrotalcita, ainda que parcialmente. Deste modo, pode-se afirmar que o efeito memória exerce papel determinante nas propriedades do material em questão, pois influencia diretamente sua basicidade. Assim, são necessários estudos para elucidação de como esta influência se dá precisamente. As propriedades do sólido em questão fazem com que a proposta exposta seja plausível, mas estudos mais aprofundados são requeridos para se ter uma proposta mais coerente ainda e aceitável. Tais estudos devem evidenciar, principalmente, qual o sítio básico diretamente envolvido na reação e em que ponto, exatamente, os sítios de Cu se tornam determinantes na hidrogenólise. Todavia, o que se observou é que a presença do vapor d'água é determinante da estrutura do catalisador e do meio reacional, determinando diretamente os produtos e a seletividade destes.

Em meio ácido a reação de desidratação que forma o acetol tende a avançar por uma etapa de hidrogenação³⁷ da ligação dupla C = O, originando o 1,2-propanodiol³⁸, razão pela qual o acetol, em catálise ácida, é geralmente tratado como um intermediário reacional³⁴ e o 1,2-propoanodiol como um dos produtos majoritários. Esse comportamento não é exclusivo da catálise ácida, sendo também verificado na catálise básica quando se permitia maior tempo de contato entre os reagentes e o catalisador, como se vê na seção 4.2.2, onde se identificou diversos produtos de hidrogenólise e apenas traços de acetol.

Quanto ao etanol, sua quantidade sempre pequena sugere uma seletividade reduzida. Isto é justificado pela dificuldade em se obter tal produto reacional, tendo em vista que para a formação deste produto uma ligação C – C no glicerol precisa ser quebrada, o que requer energia considerável, justificando, assim, que o etanol seja o produto em menor quantidade entre os produtos majoritários identificados.

Deste modo, a conversão e a seletividade são dependentes das condições reacionais. Em termos de conversão, a melhor conversão foi obtida nas condições descrita por R4 após 240 minutos, no qual se tem valores de conversão maiores que 99 %, no entanto, a seletividade catalítica é bastante comprometida nestas condições, sendo a ordem decrescente da seletividade dos produtos: acroleína > acetol > etanol.

A julgar pelos perfis de seletividade e conversão, especialmente, de R4, um baixo valor de conversão parece se associar diretamente a uma baixa seletividade. A catálise só é seletiva (relativamente) em altas taxas de conversão. Apesar da versatilidade da molécula de glicerol, em fase gás a formação dos produtos majoritárias é limitada a um número restrito de compostos. Em baixas conversões estes compostos se diferenciam pouco em termos de quantidade, fazendo com que a seletividade também seja pequena. Ao encontrar condições favoráveis à reação, geralmente, a catálise promovida por estes catalisadores converte o glicerol com elevadas taxas e também de modo mais seletivo.

Entre as condições testadas, o predomínio do acetol como o produto com maior seletividade sugere que os sítios básicos são mais determinantes dos produtos do que os sítios desidrogenantes de Cu. No entanto, esta condição básica torna-se mais seletiva e converte em maiores taxas quando combinada com condições oxidantes. Embora os sítios de Cu não sejam os determinantes das maiores conversões, estes sítios estão envolvidos na diferenciação do acetol como produto majoritário, caso contrário, a conversão a acroleína torna-se favorável, a exemplo do que ocorreu com a condição B2, no qual a acroleína foi o produto majoritário.

4.2.2 Aspectos catalíticos da reação em fase líquida

As reações conduzidas em fase líquida exibiram dificuldades adicionais que não permitiram suas quantificações nem determinações de taxas de conversão e seletividade. Deste modo, os dados indicados nesta seção são apenas qualitativos.

Além da temperatura reacional mais branda (200°C), as reações em fase líquida diferenciaram-se das conduzidas na fase gás por envolverem uma quantidade relativa muito menor de vapor d'água, além do prolongado tempo de contato reacional. Como consequência direta deste último fator, obteve-se um número bem maior de produtos reacionais.

Inicialmente, pode-se notar uma clara diferença no número de compostos significativos (isto é, aqueles com área relativa (a.r.) do pico no cromatograma maior ou igual a 1,0 %) formados a depender das variáveis reacionais envolvidas. Estes dados estão alocados na tabela 5 a seguir.

Tabela 5- Compostos significativos obtido nas reações em fase líquida.

Reação	Catalisador	Ativação	Reação	Nº de compostos significativos / (a. r. ≥ 1,0 %)*
R1	<i>Cu_{2,5}OHT</i>	Seca	Seca	10
R2		Úmida	Seca	4
R3		Seca	Úmida	6
R4		Úmida	Úmida	10

(*) Obtidos por cromatografia gasosa com detector de massas (CG-MS).

Fonte: o autor.

O número de compostos significativos tende a ser maior quando se empregam condições totalmente secas ou totalmente úmidas. Aqui, as condições totalmente secas envolvem o mínimo possível de umidade e diferenciam-se muito de qualquer condição empregada em fase gasosa, não permitindo comparações. Um menor número de compostos significativos indica maior seletividade, uma vez que os mesmos compostos quando surgem em maior quantidade tendem a um menor número relativo. A ausência de informações relativas à conversão e seletividade dificulta muito a interpretação destes resultados. É imprescindível que estudos no sentido da quantificação destes parâmetros sejam feitos.

O fato de condições totalmente seca e totalmente úmida conduzirem ao mesmo número de produtos significativos não foi totalmente esclarecido e ainda requer explicações definitivas. Com umidade maior, o meio reacional tende a ser mais oxidante, favorecendo a formação do acetol (comparativamente as reações conduzidas em fase gasosa), fazendo com que a diferença recaia em termos qualitativos, uma vez que o número de compostos verificados em R1 é o mesmo do obtido em R4.

A maior diferença entre os compostos obtidos em fase gasosa e fase líquida é, sem dúvida, fruto do maior tempo de contato entre o catalisador e os reagentes na fase líquida. Como se vê pelos cromatogramas das reações indicados a seguir, o número de compostos identificados quantitativamente** significativos é bem maior que o verificado em fase gasosa.

O entendimento dos fatores que interferem no tamanho da cadeia carbônica dos produtos é muito importante, pois tem relação direta, entre outros, com o tipo de ligação química que preferencialmente é rompida. Em todas as reações se observou apenas espécies com cadeia carbônica contendo de três carbonos (C3) a seis carbonos (C6). Quimicamente, as espécies C3 só podem ser obtidas se não houver rupturas das ligações C - C, ou, havendo estas, pela condensação de fragmentos C2 (isto é, com dois átomos de carbono) e C1 (com um átomo de carbono), o que é quimicamente menos provável dada a elevada energia da ligação C - C. O rompimento da ligação C-C, não era, a princípio, esperado, mas devido a natureza de alguns produtos formados, ela tem de ser admitida na maioria dos casos. Assim, qualquer espécie com um número de carbonos maior do que 3 só pode ser obtida via formação de ligações C-C ou C-O-C por meio de reações secundárias envolvendo diretamente o glicerol e/ou seus fragmentos.

A Tabela 6 dá a distribuição dos compostos cujas estruturas foram propostas por CG-MS. Como se pode observar, o tamanho da cadeia carbônica predominante depende das condições reacionais, mas em todas as espécies C4 parecem não ser favorecidas. A suposição para isto está no fato de ser requerido um fragmento C1 ou dois fragmentos C2. Dados os reduzidos tamanhos e, conseqüentemente, menores pontos de ebulição, a tendência é que estas espécies não permaneçam na fase líquida o suficiente para permitirem reações em escala detectável. Assim, compostos C1 e C2, se presentes, devem permanecer em maior quantidade e diversidade na fase gasosa da reação, justificando a raridade dos compostos C4 na fase

(**) O autor lembra que as reações em fase líquida não possuem dados quantitativos. A afirmação se refere a uma aproximação feita com base nas áreas relativas dos cromatogramas dos produtos.

líquida ao término da reação. A relação deste fato com a presença de água na ativação ou no meio reacional ainda precisa ser elucidado.

Tabela 6- Distribuição dos compostos formados em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

	Ativação	Reação	Tamanho da cadeia carbônica			
			C3	C4	C5	C6
R1	Seca	Seca	C ₃ H ₆ O ₂ C ₃ H ₈ O ₂	C ₄ H ₈ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂ C ₅ H ₁₀ O ₄ C ₅ H ₁₂ O ₂	C ₆ H ₁₂ O ₂ C ₆ H ₁₂ O ₃ (2)* C ₆ H ₁₂ O ₄
R2	Úmida	Seca	C ₃ H ₆ O ₂	-	C ₅ H ₁₀ O ₄	C ₆ H ₁₂ O ₃ C ₆ H ₁₂ O ₄
R3	Seca	Úmida	C ₃ H ₈ O ₂	-	C ₅ H ₁₀ O ₂ C ₅ H ₁₀ O ₄	C ₆ H ₁₂ O ₂ (2)* C ₆ H ₁₂ O ₃
R4	Úmida	Úmida	C ₃ H ₄ O ₅ C ₃ H ₈ O ₂	C ₄ H ₈ O ₃ C ₄ H ₁₀ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂ (2)* C ₅ H ₁₀ O ₄ C ₅ H ₁₂ O ₂	C ₆ H ₁₂ O ₂ C ₆ H ₁₂ O ₃

(*) o número entre parêntesis indica o número de isômeros daquela estrutura.

Fonte: o autor.

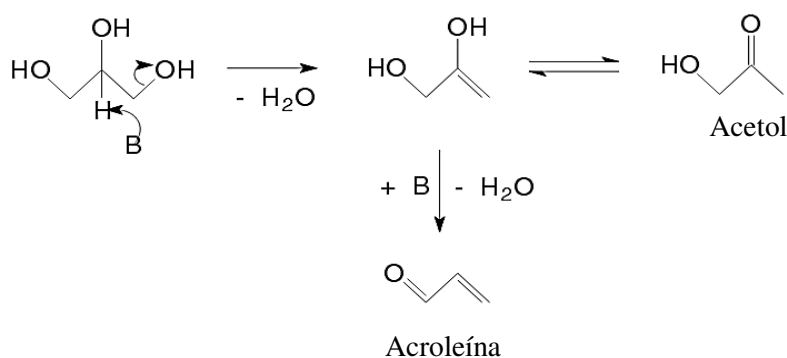
Pelo que se vê, todas as condições reacionais impostas favoreceram, em termos qualitativos, as reações de condensação, denotada aqui, como toda reação que forneça produtos com cadeia carbônica superior a três carbonos.

Outro ponto a se destacar é o fato da reação totalmente a seco ser a única a formar quantidade significativa de acetol. Como o acetol é um derivado C3 pela hidrogenólise de uma ligação C-O do glicerol, sua formação está diretamente associada aos sítios contendo Cu e sua elevada capacidade desidrogenante. Tendo em vista que a formação do acetol a partir do glicerol envolve uma etapa de desidratação é natural se pensar que a ausência de água favoreça a formação de acetol.

Embora os sítios ácidos sejam os mais explorados em catálise para a formação de produtos de desidratação do glicerol, Mészáros *et al.*³⁹ obteve conversões do glicerol em fase líquida da ordem de 30%, obtendo como produtos majoritários acetaldeído (etanal) e acetol (ambos com seletividade também de 30%) em reações promovidas pela degradação térmica a 240°C sem uso de catalisadores com condições reacionais que se aproximam de R1 (isto é,

reação totalmente a seco). Ao empregar óxidos derivados da hidrotalcita (de acordo com a notação adotada aqui, OHT, com $x = 2$, comparando apenas o material calcinado a 500°C) e óxidos derivados da hidrotalcita contendo Ni^{2+} (pela notação, $\text{Ni}_{6,7}\text{OHT}$, comparando apenas o material calcinado a 500°C) a conversão foi elevada para mais de 50%, sendo a seletividade de aproximadamente 81% para acetol. Assim como evidenciado pelo autor citado, no presente trabalho, deve-se considerar que os produtos obtidos são resultado da combinação das propriedades dos sítios catalíticos presentes no catalisador, sendo a presença de sítios básicos e sítios desidrogenantes determinantes dos produtos formados. A figura 19 ilustra uma proposta para a formação do acetol em sítios catalíticos de natureza básica.

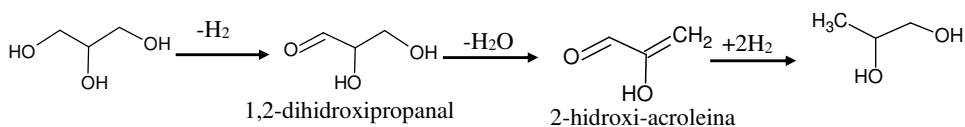
Figura 19- Etapas para formação do acetol por meio da catálise básica.



Fonte: adaptado de Mészáros *et al*(2013).³⁹

Na presença de sítios básicos de Brönsted (como deve ocorrer nos casos em que há água na reação suficiente para reidratar o catalisador originando OH⁻), pode-se supor que a etapa predominante seja a desidrogenação do glicerol formando 1,2-dihidroxipropanal (gliceraldeído) como intermediário. Isto explica porque não se observa quantidades significativas de acetol nas reações em que a água esteja presente (seja na ativação ou como um dos reagentes), mas em todas elas foi observado 1,2-propanodiol.

Figura 20- Formação do 1,2-propanodiol por desidratação do glicerol considerando-se a ação de sítios básicos.



Fonte: Adaptado de ZOU *et al*⁴⁰ e YUAN *et al*⁴.

Deste modo, assim como já se havia mencionado para as reações em fase gasosa, parece razoável sugerir que a água interfere diretamente no mecanismo da reação. Entre os efeitos do vapor d'água nas reações está tornar o meio mais oxidante e dificultar as reações de hidrogenólise. Este último efeito é pouco pronunciado nas reações em fase líquida devido ao elevado tempo de contato, que favorece tal reação, pelo menos em termos qualitativos.

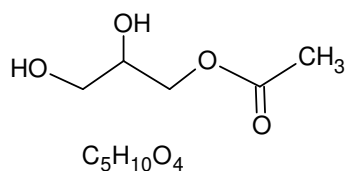
Pode-se dizer que a formação do acetol (reação R1) ou outros intermediários (demais reações) dominam a formação dos produtos C3. Como já mencionado, não se pode verificar a ocorrência de nenhum produto C1 ou C2 no meio líquido. Enquanto que na catálise básica em fase gasosa o acetol pode se configurar como um produto majoritário, em fase líquida, este é um intermediário reacional encontrado em quantidades reduzidas em meio líquido.

Devido a extensa quantidade de produtos reacionais, a discussão irá limitar-se aos casos mais importantes e característicos. No caso da fase líquida, são os produtos de condensação. A predominância do tipo de produtos de condensação é dependente das condições reacionais. O exposto sugere que a reação R1 é, em hipótese, significativamente distinta das demais reações, mesmo assim, não se pode admitir que em tal experimento tenha sido conduzido, de fato, a seco, uma vez que quantidades pequenas de água estão presentes devido as etapas de desidratação. Supõe-se que esta quantidade de água produzida é suficiente para reidratar o material a ponto de modificá-lo estruturalmente, uma vez que já foi confirmado que o material possui pronunciado efeito memória sofrendo reidratação. Deste modo, mesmo em condições de mínima quantidade relativa de água, deve-se admitir que o catalisador possua algum grau de hidratação. Logicamente, nas reações conduzidas em fase gasosa (nos quais o teor de água é significativamente maior) as propriedades do catalisador

derivam, em parte, de sua afinidade por água. A reidratação dos óxidos derivados da hidrotalcita tem sido descrita como benéfica em catálise por restaurar os sítios básicos de Brønsted perdidos no tratamento térmico para obtenção do óxido e frequentemente promovida intencionalmente para acentuar a força básica dos óxidos derivados de hidrotalcita^{9,22}.

Os produtos formados em R2 e R3 são os mesmos, diferindo apenas em quantidade relativa. O que realmente diferencia a reação R2 da R3 é a presença de isômeros C5 e C6 derivados do ácido acético, ausentes em R2 mesmo em pequenas quantidades (a. r. < 1,0 %). Considerando este fato, supõe-se que isto esteja relacionado à maior basicidade do catalisador, o que é confirmado pela presença das mesmas substâncias em R4, cuja ativação também é úmida. Ésteres são formados em todas as reações. Em todas as reações observou-se o éster derivado diretamente do glicerol e do ácido acético (acetina). Este é obtido pela reação entre o glicerol e o ácido acético. A possível formação de ácido acético a partir da oxidação do glicerol é uma informação que precisa ainda ser melhor averiguada.

Figura 21- Acetina, o éster derivado diretamente do glicerol e presente em todas as reações.

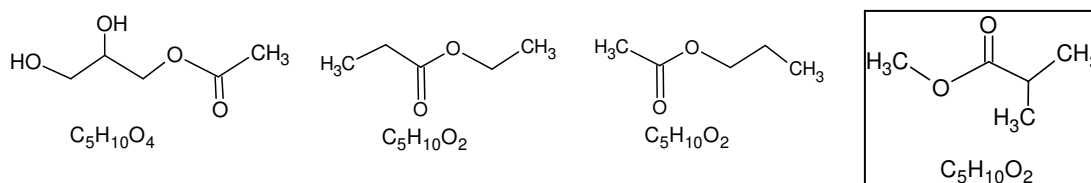


Fonte: O autor.

4.2.2.1 Produtos C5

Todos os compostos C5 (e alguns C6) são ésteres, sendo a maioria, derivados do ácido acético. Os únicos ésteres não acéticos são o propanoato de acetila e o 2-metilpropanoato de metila, presente apenas em R4. A predominância de ésteres C5 pode ser explicada pela suposta presença de ácido acético, ao considerar-se a reação de esterificação de derivados C3 do glicerol (ou o próprio glicerol, no caso da monoacetina) e o referido ácido carboxílico.

Figura 22- Todos os ésteres C5 formados. Destaque para o 2-metilpropanoato de metila, presente apenas em R4.

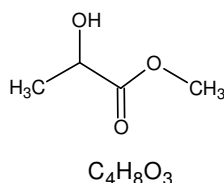


Fonte: O autor.

Quanto aos produtos de condensação, a grande maioria possuem fragmentos obtidos pela quebra C-O e fragmentos obtidos pela quebra C-C, independente das condições reacionais impostas neste estudo. Isso mostra que os catalisadores são pouco seletivos nas reações em fase líquida, diferentemente do que ocorrem em fase gasosa.

Em R4, obteve-se também o único éster α -hidroxilado, o 1-hidroxipropanoato de metila, que também foi o único éster C4 detectado.

Figura 23- Estrutura do 1-hidroxipropanoato, o único éster C4 formado.



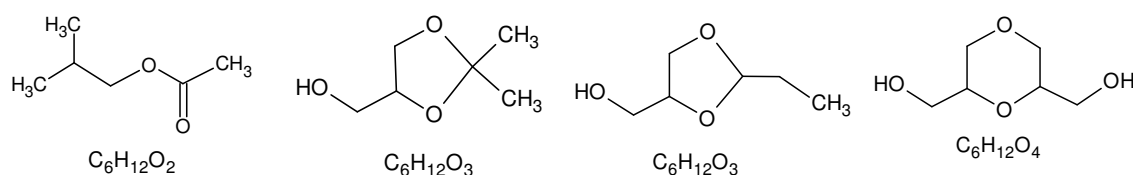
Fonte: O autor.

Quanto ao único éster derivado ácido propanoico, o propanoato de acetila, este também pertence ao rol dos produtos formados em R4. O ácido propanóico pode ser obtido do glicerol se este sofrer tanto hidrogenólise nas ligações C-O como formação de novas ligações C-O. Tal mecanismo carece de esclarecimentos. Uma vez formado no meio reacional, o ácido propanóico deve reagir facilmente com outros compostos formando ésteres derivados. No entanto, o único éster derivado deste ácido é o C5 mencionado anteriormente. A explicação para este fato pode ser muito útil para explicar as rotas mecanísticas que conduzem a ésteres, os produtos mais comuns das reações em fase líquida.

4.2.2.2 Produtos C6 e os compostos cíclicos

Diferentemente da classe C5, a classe C6 é funcionalmente mais diversificada. Três grupos funcionais compõem este conjunto de produtos: ésteres derivados do ácido acético, dioxolanos e dioxanos (Figura 24).

Figura 24- Compostos C6 formados.



Fonte: O autor.

Para os ésteres derivados do ácido acético, produtos C6 requerem cadeia carbônica com C4, o que só pode ser obtido pela formação de ligações C-C. Tais compostos ocorrem em R1 e R3. Isto é difícil de ser explicado com base apenas num catalisador que possui propriedades básicas e desidrogenantes.

Em todas as reações foi identificado o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol. Os dioxolanos são uma classe de acetais cíclicos com anéis de cinco membros obtido pela reação entre um poliálcool e um composto carbonílico⁴¹. A obtenção do referido dioxolano é aceitável a partir do glicerol (poliálcool) e acetona (composto carbonílico). Em R1 também foi detectado um isômero deste composto, o 2-etil-1,3-dioxolano-4-metanol. A formação requer um intermediário propanaldeído (ou similar hidroxilado seguido de hidrogenólise C-O). A formação deste segundo dioxolano na reação R1 condiz com o fato desta ser a reação cujas condições mais favorecem a desidratação. A única controvérsia para a formação destes compostos está na natureza ácida/básica do catalisador empregado. Em termos de catálise homogênea, geralmente se emprega meio ácido para promover a reação. Diante de um catalisador heterogêneo básico, a proposta fica mais complicada e carente de referências. O autor não propõe, por hora, nenhuma alternativa mecanística para o processo heterogêneo. A suposição é que a catálise se deva mais em função da natureza dos sítios desidrogenantes do

que em função do caráter ácido/básico. Isto explicaria o fato das dioxolanas estarem presentes mais intensamente na reação R1, onde se supõe menor basicidade devido ao baixo teor de vapor para reidratar o catalisador e formar sítios básicos de Brønsted. Neste caso, se notaria, portanto, um maior efeito dos sítios desidrogenantes e menos dos sítios básicos.

A formação desta espécie de compostos tem sido relatada com frequência para catalisadores contendo Cu^{40} e propriedades ácidas, condições propícias à desidratação em fase gasosa. Isto reforça a hipótese da maior influência dos sítios desidrogenantes do cobre, especialmente na reação R1.

O mesmo pode ser dito do composto obtido em R1 da classe dos dioxanos. A formação do referido composto (1,4-dioxano-3,5-dimetanol) está intimamente relacionada a desidratação do glicerol, o que explica sua presença em quantidades maiores em R1, já que nesta reação as condições impostas tendem a favorecer reações de desidratação. Este último composto já foi relatado em reações com catalisadores ácidos contendo cobre em reações conduzidas em fase gasosa⁴¹.

5 CONCLUSÃO

Os óxidos de hidrotalcita sintetizados mostraram-se efetivos na conversão do glicerol em fase gás. Os dados de DR-X confirmaram que a síntese foi bem sucedida, embora as informações texturais apontem para um material de considerável heterogeneidade. Os dados de DR-X e RTP indicam que o metal Cu foi inserido isomorficamente na estrutura da hidrotalcita e do respectivo óxido derivado. O caráter básico dos materiais em questão foi verificado por DTP-CO₂ e evidenciam propriedades essenciais dessa classe de materiais. O pronunciado efeito memória frente à reidratação foi evidenciado por DR-X e também por análise térmica e levando-nos a consideração que num meio reacional com presença de água as propriedades dos catalisadores certamente possuem interferências consideráveis deste efeito.

A catálise do glicerol em fase gasosa a 250°C e pressão atmosférica é marcada por uma competição e combinação entre os sítios básicos dos óxidos em questão e os sítios de Cu²⁺ ou Cu⁰. Desta forma, a explicação para os produtos obtidos requer uma interpretação mútua da capacidade desidrogenante e básica do catalisador. As taxas de conversão são variáveis, mas tendem a ser maiores quando da combinação de condições oxidantes e sítios de Cu²⁺ ou Cu⁰. A conversão cai drasticamente quando se combinam sítios básicos com gás H₂ evidenciando que o meio redutor com sítios básicos não são condições favoráveis para a transformação química do glicerol. Em termos de seletividade, verificou-se que os produtos majoritários da fase gasosa (etanol, acroleína e acetol) também são muito dependentes dessa inter-relação meio/sítio básico/sítio desidrogenante.

Verificou-se que o acetol figura como o produto majoritário na maioria dos ensaios catalíticos, sobretudo quando combinadas condições oxidantes (com gás de reação N₂) e sítios Cu²⁺ ou Cu⁰. O segundo composto majoritário é a acroleína. Este último pode até figurar como majoritário se, ao contrario do que requer o acetol, as reações se processarem em condições redutoras (gás H₂) com sítios Cu⁰. A depender da condição reacional, pode-se obter conversões superiores a 50% ainda na primeira hora de reação, podendo chegar a ordem de 99%, a partir da quarta hora. Em termos de seletividade ao acetol, superou 90% na maioria dos ensaios a partir da segunda hora de reação. Para a acroleína, a reação mais favorável exibiu seletividade superior a 90% nas primeiras duas horas, estabilizando-se em

aproximadamente 40% após terceira hora. O etanol só possui seletividade considerável em uma das reações (a mesma que favorece a acroleína), onde chega a ordem de 20% na terceira ordem, nos demais casos, é sempre um componente que aparece em baixíssimas quantidades.

Para as reações em fase líquido, o acetol figura como um intermediário reacional, ao contrário das reações em fase gasosa. Somente em uma das reações (R1, a conduzida com a mínima quantidade de água) a formação e/ou permanência do acetol até o final do tempo reacional é favorável. Nos demais casos, predominam os produtos de hidrogenólise, especialmente, álcoois de menor cadeia e ésteres derivados no glicerol e ácido acético. Somente em uma das reações (R4) a presença de água parece interferir de modo mais efetivo, nos demais casos sua ação parece estar associada mais à mudanças estruturais/texturais no catalisador do que a reação em si. De modo geral, os produtos analisados na fase líquida possuem cadeia carbônica variando de 3 a 6 carbonos, com predomínio de ésteres. As espécies C3 e C4 são menos frequentes, ao contrário das espécies C5 e C6, presentes em todas as reações. Os ésteres se destacam como as espécies mais propícias a formação de isômeros. As espécies C6, ao contrário, são as funcionalmente mais versáteis. A elucidação do mecanismo de formação da maioria dos ésteres requer a confirmação da existência de ácido acético na fase gás, que não foi detectado neste estudo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 300-311, 1998.
2. MILLS, S. J. *et al.*; Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineral Magazine**, v.76, n. 5, 1289-1336, 2012.
3. CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionics clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, 173-301, 1991.
4. YUAN, Z. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid base catalysts. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 101, 431-440, 2011.
5. CONCEIÇÃO, L. DA. *et al.* Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1077-1081, 2007.
6. ALMMAN, R. The crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystallography**, v. 24, 972, 1968.
7. BROWN, G.; GASTUCHE, M. C.; Mixed magnesium-aluminium hydroxides. **Clay Minerals**, v. 7, 193-201, 1967.
8. LAL, M.; HOWE, A. T. **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, v. 15, 737-738, 1980.
9. ÁLVAREZ, M. G. *et al.*; Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol. **Applied Clay Science**, v. 58, 16-24, 2012.
10. LÓPEZ-SALINAS, E. *et al.* Structural characterization of synthetic hydrotalcite-like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot xH_2O$. **Langmuir**, v. 13, 4748-4753, 1997.
11. RAO, M. M. *et al.* Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 40, 347-359, 2005.
12. SHARMA S. K. *et al.* Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, 4856-4865, 2007.
13. LOPEZ, T. *et al.* Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites, structure and texture. **Langmuir**, v. 12, 189-192, 1996.
14. DI SERIO, M. *et al.* Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. **Catalysis Today** (2012), doi:10.1016/j.cattod.2012.01.013.
15. CHANTRASA, A. *et al.* **Chemical Engineering Journal**, v. 168, 333-340, 2011.
16. CAMPANATI M. *et al.* **Catalysis Communications**, v. 5, 145-150, 2004.
17. COSTANTINO U. *et al.* **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 195, 245-252, 2003.
18. VILLANUEVA, S. B. L. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, 2000.
19. GUIDA A. *et al.* **Applied Catalysis A: General**, v. 164, 251 - 264, 1997.
20. OTHMAN, M.R.; RASID, N. M.; FERNANDO, W. J. N.; Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 5, 1555-1560, 2006.
21. PALOMARES A.E. *et al.* **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, 257-266, 1999.
22. ÁLVAREZ, M. G. *et al.* Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 113-114, n. 22, 212-220, 2012.
23. YADAV, G. D.; CHANDAN, P. A. A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. **Catalysis Today**, v. 237, 47-53, 2014.

24. MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 639-648, 2009.
25. BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicações em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, 306-319, 2011.
26. SING, K. S. W. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, 2201-2218, 1982.
27. XU, C. *et al.* **Applied Catalysis Communications**, v. 12, 996, 2011.
28. IGLESIAS, A. H. *et al.* **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, 142, 2005.
29. PARKER, L. M.; MILESTONE, N. B.; NEWMAN, R. H. The use of hydrotalcites as an anion absorvent. **Engineering Chemical Research**, v. 34, n. 4, 1196-1202, 1995.
30. AAMIR, H. *et al.*; **Chemical Engineering Journal**, v. 236, n. 15, 91-99, 2014.
31. VÁGVÖLGYI, V. *et al.*; Mechanism for hydrotalcite decomposition: a controlled rate thermal analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n.2, 302- 308, 2008.
32. FROST, R. L. *et al.*; Thermal decomposition of hydrotalcite with chromate, molybdate or sulphate in the interlayer. **Thermochimica Acta**, v. 429, n. 2, 179-187, 2005.
33. YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures. **Engineering Chemical Research**, v. 40, 204-209, 2001.
34. GINJUPALLI, S. R. *et al.* Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over zirconia catalysts. **Applied Surface Science**, v. 309, 153-159, 2014.
35. SUPRUN, W. *et al.* Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 309, 71-78, 2009.
36. BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. 2012. 120f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
37. KINAGE, A. K. *et al.* Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**. v. 11, n. 7, 620-623, 2010.
38. MIYAZAWA, T. *et al.* Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C- an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal of Catalysis**. v. 240, n. 2, 213-221, 2006.
39. MÉSZÁNOS, S. *et al.* Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl- layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. **Applied Clay Science**, v. 80-81, 245-248, 2013.
40. ZHOU, Z. *et al.* Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-Zn-Al₂O₃ catalysts. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 18, 384-390, 2010.
41. CLAYDEN, J. *et al.* **Organic Chemistry**. Oxford University Press Inc.: New York, 2008.
42. MANE, R. B. *et al.* Role of promoters in copper chromite catalysts for hydrogenolysis of glycerol. **Catalysis Today**, v. 164, 447-450, 2011.