

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE CATALISADORES, A BASE DE ÓXIDOS DE ZINCO  
E CÁLCIO, PARA A REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE ACETONA A  
PARTIR DE MISTURAS ETANOL - ÁGUA**

**ADRIANNA DA GAMA FERNANDES VIEIRA**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA**

**ABRIL/1996**

ESTUDO DE CATALISADORES, A BASE DE ÓXIDOS DE ZINCO E  
CÁLCIO, PARA A REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE ACETONA A  
PARTIR DE MISTURAS ETANOL - ÁGUA.

ADRIANNA DA GAMA FERNANDES VIEIRA

Dissertação apresentada ao Curso de  
Engenharia Química na Universidade  
Federal da Paraíba, em cumprimento às  
exigências para obtenção do Grau de  
Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORES: MICHEL FRANÇOIS FOSSY

CAETANO MORAES

CAMPINA GRANDE  
ABRIL/1996



V658e Vieira, Adrianna da Gama Fernandes.  
Estudo de catalisadores, a base de oxidos de zinco e calcio, para a reacao de obtencao de acetona a partir de misturas etanol - agua / Adrianna da Gama Fernandes Vieira.  
- Campina Grande, 1996.  
98 f. : il. color.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -  
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e  
Tecnologia.

1. Catalisadores de Decomposicao. 2. Operacoes e  
Processos. 3. Dissertacao. I. Fossy, Michel Francois. II.  
Moraes, Caetano. III. Universidade Federal da Paraiba -  
Campina Grande (PB).

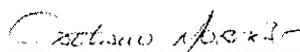
CDU 66.092.097.3(043)

ESTUDO DE CATALISADORES, A BASE DE ÓXIDOS DE ZINCO E  
CÁLCIO, PARA A REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE ACETONA A PARTIR  
DE MISTURAS ETANOL - ÁGUA.

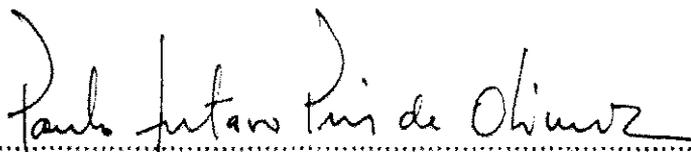
DISSERTAÇÃO APROVADA EM : 11 de Abril de 1996



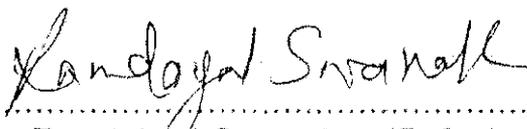
.....  
Michel François Fossy (D.Sc.)  
Orientador



.....  
Caetano Moraes (Ph.D.)  
Orientador



.....  
Paulo Gustavo Pries de Oliveira (D.Sc.)  
Examinador



.....  
Randaiwal Swanakar (D.Sc.)  
Examinador

Campina Grande, Abril de 1996

## **DEDICATÓRIA**

---

---

A Deus

A meus Pais, Irmãos e Sobrinhos

À memória de Vovó Maria e Vovó Mariana

À memória do meu Amigo Laurino

Vasconcellos.

## **AGRADECIMENTOS**

---

Ao Professor Caetano Moraes, pela orientação, paciência, amizade e apoio.

A meus Pais que, com a sua cooperação e desprendimento, tornaram possível a realização deste trabalho.

À Lucianna, pela ajuda em todos os momentos.

Aos Professores Michel François Fossy e José Duarte Rocha, pela amizade e indicação para este trabalho.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia, pela oportunidade de realização deste trabalho, através do Laboratório de Catálise, principalmente ao apoio técnico dado por Paulo Roberto da Silva Medeiros, do LACAT; a Maria da Conceição Greca pelas análises de difração de raios-X e a Eliane Bigio pelas análises químicas.

À Digna, pela amizade, acolhimento e carinho com que me recebeu.

A Paulinho pelos bons momentos.

Às minhas amigas do INT: Sandra Damasceno, Sônia Elisa, Sandra Bizi e Rosalina, pelo carinho e amizade durante este período.

Aos meus amigos: Carrer, Norma, Ana Maria, Valéria, Assis, Ramiro e Sueli.

À minha amiga de turma Divanira Ferreira Maia, pelos momentos difíceis passados juntos e pela alegria tantas vezes compartilhada.

A Nagel, Jôsy e todos os amigos e colegas que diretamente ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

# SUMÁRIO

---

LISTA DE TABELAS	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE SIGLAS	
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
Introdução.....	4
2.1- Dados Termodinâmicos relativos à Reação de Obtenção de Acetona a partir de Etanol - Água.....	5
2.1.1 - Entalpia Padrão de Reação à Temperatura de Referência, $\Delta H^{\circ}_R(25^{\circ}\text{C})$ .....	5
2.1.2 - Entalpia Padrão de Reação, $\Delta H^{\circ}_R(T)$ .....	6
2.1.3 - Constante de Equilíbrio, K.....	7
2.1.4 - Energia Livre de Gibbs Padrão de Reação, $\Delta G^{\circ}_R(T)$ .....	8
2.2 - Reações Catalíticas de Desidratação e Desidrogenação de Etanol.....	9
2.3 - Reações de Oxidação Catalítica do Etanol.....	13
2.4 - Catalisadores a base de Óxidos Metálicos.....	17
2.5 - Acidez de Catalisadores Mássicos.....	19
2.5.1 - Ponto Isoelétrico (PIE).....	20
2.6 - Sistemas Catalíticos para Obtenção de Acetona a partir de Etanol.....	23
CAPÍTULO 3	
MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
Introdução.....	30
3.1 - Síntese dos Catalisadores.....	30
3.1.1 - Obtenção dos Precursores Catalíticos.....	30
3.1.1.1 - Obtenção de hidróxido de zinco puro.....	30

3.1.1.2 - Obtenção de Óxido de Cálcio Puro .....	31
3.1.1.3 - Obtenção da mistura de Hidróxidos de zinco e cálcio a partir dos nitratos dos respectivos cátions .....	31
3.1.1.4 - Obtenção da mistura de Hidróxidos de zinco e cálcio a partir dos Cloretos dos respectivos cátions.....	32
3.1.1.5 - Obtenção da mistura de Hidróxidos de zinco e cálcio a partir do nitrato de Zinco e Cloreto de Cálcio .....	32
3.1.2 - Etapa de Calcinação dos Precursores .....	34
3.2 - Técnicas físico - químicas .....	35
3.2.1 - Absorção Atômica .....	35
3.2.2 - Determinação do Ponto Isoelétrico .....	36
3.2.3 - Raios - X .....	36
3.2.4 - Determinação da Área Específica .....	37
3.2.5 - ATG / ATD .....	38
3.3 - Técnicas de Avaliação dos Catalisadores Sintetizados.....	40
3.3.1 - Atividade Catalítica .....	40
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
Introdução.....	45
4.1 - Codificação dos Sólidos Preparados .....	45
4.2 - Análise Química .....	47
4.3 - Ponto Isoelétrico .....	47
4.4 - ATD / ATG .....	49
4.5 - Difração de Raios - X .....	52
4.5.1- Catalisadores Oriundos de Compostos a base de um Único Cátion .....	52
4.5.2 -Catalisadores Preparados a partir dos Cloretos dos Cátions de Zinco e Cálcio .....	55
4.5.3- Catalisadores Preparados a partir dos Nitratos dos Cátions de Zinco e Cálcio .....	56
4.6 - Área Específica .....	57

4.7 - Atividade Catalítica.....	57
4.7.1- Catalisadores Oriundos de Compostos a base de Um Único Cátion .....	58
4.7.2- Catalisadores Preparados a partir de Soluções de Cloretos de Zinco e Cálcio .....	61
4.7.3- Catalisadores Preparados a partir de Soluções de Nitratos de Zinco e Cálcio .....	65
4.7.4- Catalisadores Preparados a partir de soluções de Nitrato de Zinco e Cloreto de Cálcio .....	68
4.7.5- Efeito da Variação da Razão Molar Etanol/Água nos Resultados de Atividade Catalítica.....	71
4.7.6- Efeito da Variação da Temperatura de Reação nos Resultados de Atividade Catalítica .....	72
4.8 - Análise dos Resultados.....	74
4.8.1 - Análise Química .....	74
4.8.2 - Ponto Isoelétrico .....	74
4.8.3 - ATD/ATG .....	75
4.8.4 - Difração de Raios-X.....	75
4.8.5 - Área Específica .....	76
4.8.6 - Atividade Catalítica .....	76
 CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	79
5.1 - Conclusões .....	79

5.2 - Sugestões .....	81
-----------------------	----

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## ANEXO 1

## **LISTA DE TABELAS**

---

TABELA 2.1-Dados de  $K(T)$  e  $\Delta G^{\circ}_R(T)$  em função da temperatura, para a reação de obtenção de acetona a partir de etanol

TABELA 4.1- Catalisadores oriundos de compostos a base de um único cátion.

TABELA 4.2-Catalisadores preparados a partir de compostos a base de cloretos.

TABELA 4.3-Catalisadores preparados a partir de compostos a base de nitratos.

TABELA 4.4-Catalisadores preparados a partir de nitrato de zinco e cloreto de cálcio como precursores.

TABELA 4.5-Resultados das análises químicas dos catalisadores C1-Zn, C3-ZnCa e C1-ZnCa(Cl<sup>-</sup>).

TABELA 4.6-Valores de PIE's para as diferentes amostras dos catalisadores sintetizados.

TABELA 4.7-Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I / I_0$  (%) para o óxido de zinco puro (tabelado) e para os catalisadores C $\phi$ -Zn e C1-Zn.

TABELA 4.8-Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I / I_0$  (%) para o óxido de cálcio puro (tabelado) e para o catalisador C2-Ca.

TABELA 4.9-Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I / I_0$  (%) para o óxido de zinco puro (tabelado), óxido de cálcio puro (tabelado) e para o catalisador C3-ZnCa.

TABELA 4.10 -Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I / I_0$  (%), para os catalisadores C2-ZnCa(Cl<sup>-</sup>), C3-ZnCa(Cl<sup>-</sup>) e C4-ZnCa(Cl<sup>-</sup>).

TABELA 4.11-Valores de  $d(\text{\AA})$  versus  $I / I_0$  (%) para os catalisadores C2- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2$ , C3- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2$  e C4- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2$ .

TABELA 4.12-Valores de área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para diferentes amostras dos catalisadores sintetizados.

TABELA 4.13-Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores oriundos de compostos a base de um único cátion.

TABELA 4.14-Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores preparados a partir de precursores a base de cloreto de zinco e cálcio.

TABELA 4.15-Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores preparados a partir de precursores a base de nitratos de zinco e cálcio.

TABELA 4.16-Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores preparados a partir de precursores a base de nitrato de zinco e cloreto de cálcio.

TABELA 4.17-Conversão total, seletividade em acetona e rendimento em acetona, versus razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator, para a reação do etanol com água em presença do catalisador C1- $\text{ZnCa}(\text{Cl})_2$ .

TABELA 4.18-Conversão total(%), seletividade em acetona(%) e rendimento em acetona(%), versus temperatura de reação ( $^{\circ}\text{C}$ ), para a reação do etanol em água em presença do catalisador C1- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2(\text{Cl})_2$ .

## **LISTA DE FIGURAS**

---

FIGURA 2.1- Estrutura cristalográfica do ZnO

FIGURA 2.2- Estrutura cristalográfica do NaCl

FIGURA 2.3- Representação esquemática do PIE de uma partícula sólida.

FIGURA 2.4- Esquema de mecanismo proposto por Murthy, R.S., et al.,<sup>(60)</sup> para obtenção de acetona a partir do etanol.

FIGURA 2.5- Esquema de mecanismo proposto por Tanabe, K., et al.,<sup>(68)</sup> para obtenção de acetona a partir de etanol.

FIGURA 3.1- Difração de Raios-X por um cristal.

FIGURA 3.2- Esquema do teste catalítico.

FIGURA 3.3 - Micro - reator de vidro.

FIGURA 3.4- Cromatograma típico de uma corrida no teste catalítico.

FIGURA 4.1- Deteminação do PIE da amostra C $\phi$  - Zn.

FIGURA 4.2- Deteminação do PIE da amostra C1 - Zn.

FIGURA 4.3- Deteminação do PIE da amostra C2 - Ca.

FIGURA 4.4- Deteminação do PIE da amostra C3 - ZnCa.

FIGURA 4.5- Deteminação do PIE da amostra C1 - ZnCa(Cl).

FIGURA 4.6- Deteminação do PIE da amostra C2 - ZnCa(Cl).

FIGURA 4.7- Deteminação do PIE da amostra C4 - ZnCa(Cl).

FIGURA 4.8-Determinação do PIE da amostra C2 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)$ .

FIGURA 4.9-ATD/ATG do precursor da amostra C1- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)$ .

FIGURA 4.10-ATD/ATG do precursor da amostra C2- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)$ .

FIGURA 4.11-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C $\phi$  - Zn .

FIGURA 4.12-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C1 - Zn .

FIGURA 4.13-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C2 - Ca .

FIGURA 4.14-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C3 -  $\text{ZnCa}$  .

FIGURA 4.15-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C1 -  $\text{ZnCa}(\text{Cl})$  .

FIGURA 4.16-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C2 -  $\text{ZnCa}(\text{Cl})$  .

FIGURA 4.17-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C3 -  $\text{ZnCa}(\text{Cl})$  .

FIGURA 4.18-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C4 -  $\text{ZnCa}(\text{Cl})$  .

FIGURA 4.19-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C1 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)$  .

FIGURA 4.20-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C2 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)$  .

FIGURA 4.21-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C3 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2$  .

FIGURA 4.22-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C4 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2$  .

FIGURA 4.23-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C1 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2(\text{Cl})$  .

FIGURA 4.24-Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C2 -  $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2(\text{Cl})$  .

FIGURA 4.25-Conversão total, seletividade (em acetona) e rendimento (em acetona), versus razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator, para a reação do etanol com água em presença do catalisador C1- $\text{ZnCa}(\text{Cl})$ .

FIGURA 4.26-Conversão total(%), seletividade em acetona(%) e rendimento em acetona(%), versus temperatura de reação ( $^{\circ}\text{C}$ ), para a reação do etanol em água em presença do catalisador C1- $\text{ZnCa}(\text{NO}_3)_2(\text{Cl})$ .

## RESUMO

---

A reação de transformação de soluções aquosas de etanol, para a produção de acetona, ocorrendo em presença de catalisadores mássicos constituídos de óxido de zinco puro, óxido de cálcio puro e misturas estequiométricas dos mesmos, foi estudada com o objetivo de se otimizar as condições de preparação destes catalisadores, bem como, as condições operacionais do processo e de se propor um possível mecanismo para a mesma.

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por análise química(AQ), difração de raios - X (DRX), área específica( $S_{BET}$ ), análise termogravimétrica/análise termodiferencial(ATD/ATG) e medidas do ponto isoelétrico(PIE).

A atividade catalítica destes catalisadores foi avaliada para a reação de etanol hidratado em um teste catalítico constituído de um microreator de vidro, de leito fixo, no qual os reagentes eram admitidos no mesmo na forma de vapor, a uma pressão próxima da pressão de vapor de equilíbrio da mistura reacional à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos indicam que os catalisadores preparados com precursores a base de sais de cloro são mais ativos e seletivos, para a formação de acetona, do que aqueles oriundos de nitratos dos cátions considerados, e que existe uma forte correlação entre a natureza dos sítios(ácido/base), encontrados nestes compostos sintetizados e a orientação da reação para a maximização da produção de acetona.

Sugere-se finalmente, ser a reação de formação de acetaldeído uma das etapas intermediárias do mecanismo global da reação.

## **ABSTRACT**

---

The reaction of transformation of aqueous solution of ethanol for production of acetone in the presence of massic catalysts composed of pure zinc oxide, pure calcium oxide and stoichiometric mixtures of them was studied to optimize the conditions of preparation of these catalysts and the operational characteristics of this process, and also to propose a possible mechanism for this reaction.

The synthesized catalysts were characterized by Chemical Analysis (CA), X-ray diffraction (XRD), Specific Area (SA), Thermogravimetric and thermodifferential Analysis (ATG/ATD) and isoelectric point measurement (IEP).

The catalytic activity of these catalysts was evaluated for the reaction of hydrated ethanol with a catalytic test composed of a fixed bed glass microreactor, into which the reagents were admitted vapours at a pressure close to the equilibrium vapour pressure of the reactional mixture at ambient pressure.

The results of this work show that catalysts based on chlorine salts are more active and selective, for the formation of acetone, than those based on nitrates, and that there is a strong correlation between the types of sites (acidic/basic) found in these synthesized compounds and the orientation of the reaction for the maximization of the production of acetone.

Finally, the reaction of formation of acetaldehyde is proposed as one of the possible intermediate steps of the global reaction process.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

A acetona (propanona), é um produto intermediário importante na indústria química, principalmente como solvente para acetato de celulose e nitrocelulose e como matéria-prima para as sínteses químicas de produtos como o metil- metacrilato, bisfenol A, metil isobutil cetona, etc.

Até a 1ª guerra mundial, a acetona era fabricada pela destilação do acetato de cálcio, o qual era obtido pela destilação da madeira<sup>(1)</sup>. Quando a 1ª guerra mundial começou, foi necessário que a acetona fosse fabricada em larga escala para uso em explosivos, assim, novos métodos de fabricação foram explorados e o acetato de cálcio passou a ser obtido a partir do ácido acético, produto de fermentação do álcool etílico ou sintetizado via acetileno<sup>(2)</sup>. De qualquer modo, este método não poderia competir com o processo de fermentação desenvolvido por Weizmann, C. ; Hamlyn, A.<sup>(3)</sup>, onde a conversão dos carboidratos era direcionada para a formação de acetona e álcoois butila e etila por uso de um bacilo especial. Esta rota durou até as décadas de 50 e 60.

Atualmente a acetona é produzida comercialmente, pelos seguintes processos:<sup>(4)</sup>

- Oxidação do propeno;
- Desidrogenação do 2-propanol;
- Oxidação do cumeno,

sendo que este último é o mais importante, porém, o mesmo tem como objetivo principal a produção de fenol e a acetona aparece como subproduto de reação. Para cada 100 toneladas de fenol obtidas, são recuperadas 58kg de acetona.

Este processo, como um todo, vem sendo muito questionado nos dias de hoje, pois o mesmo provoca muita agressão ao meio ambiente e as indústrias químicas estão interessadas no desenvolvimento de rotas alternativas, através do estudo de novos processos, na tentativa de se ajustarem aos níveis máximos, permitidos pela legislação, de emissões poluentes tanto em rios como na atmosfera.

Com o crescimento do programa alcoolquímico, foi despertada a atenção de vários pesquisadores para que a transformação desta matéria prima, objetivando a produção de intermediários químicos ( por exemplo: acetaldeído, ácido acético, acetato de etila e outros), fosse feita via processos catalíticos.

Houve interesse, então, que estudos fossem realizados na tentativa de se obter acetona, por rota direta, a partir do etanol hidratado.

O presente trabalho visa o estudo do sistema reacional envolvendo etanol hidratado e catalisadores mássicos constituídos de óxido de zinco puro, óxido de cálcio puro e mistura estequiométrica destes óxidos, objetivando a formação de acetona como produto principal da reação.

O trabalho é composto de cinco capítulos.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre dados termodinâmicos relativos à reação estudada, reações catalíticas de desidratação e desidrogenação do etanol, reações de oxidação catalítica do etanol, características físico-químicas de catalisadores a base de óxido de zinco e cálcio, avaliação da acidez destes óxidos e trabalhos recentes que descrevem sistemas catalíticos heterogêneos para obtenção de acetona, por rota direta, a partir de etanol.

No terceiro capítulo são apresentadas as metodologias experimentais empregadas não só na preparação dos catalisadores e suas caracterizações

físico-químicas, como também a utilizada nas avaliações dos mesmos frente a reação.

Os resultados obtidos encontram-se no quarto capítulo juntamente com as discussões pertinentes sobre os mesmos. Estão discutidos os dados obtidos nas caracterizações físico-químicas feitas para os catalisadores e procura-se correlacioná-los com os dados obtidos nos ensaios de avaliação dos mesmos. O desenvolvimento de um mecanismo fenomenológico está apresentado, juntamente com o embasamento encontrado em fatos apontados pela literatura.

Finalmente, no quinto capítulo, são apresentadas as conclusões do presente estudo e recomendações para estudos futuros.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### **Introdução:**

A reação, em fase gasosa, para obtenção de acetona a partir do etanol, pode ser representada por:



Juntamente com o interesse fundamental de se obter um composto contendo 3 átomos de carbono partindo-se de um com 2 átomos de carbono, a reação oferece outros interesses práticos, a saber : a matéria-prima pode ser obtida a partir de biomassa, permitindo uma desvinculação das incertezas do mercado petroquímico; ter como subproduto hidrogênio, que é sempre um composto de grande interesse industrial e a acetona estar sempre no mercado internacional com um preço maior que o do etanol.

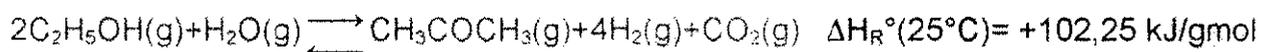
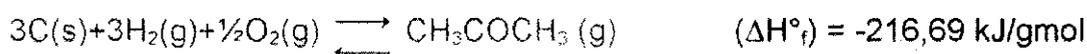
O ponto negativo que poderia ser atribuído ao sistema em questão, seria o da obtenção de dióxido de carbono como um outro subproduto de reação, composto este com alto grau de participação no fenômeno do efeito estufa, porém, reações entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  são possíveis, em particular aquela orientada para a formação de metanol.

## 2.1- Dados Termodinâmicos relativos à Reação de Obtenção de Acetona a partir de Etanol.

Alguns cálculos termodinâmicos relevantes, relativos à reação (I), são apresentados a seguir. Estes cálculos foram desenvolvidos a partir de dados termodinâmicos e de propriedades físicas de reagentes e produtos tabelados por Himmelblau, D. M.,<sup>(5)</sup> e Perry, C<sup>(6)</sup>.

### 2.1.1 - Entalpia Padrão(\*) de Reação à Temperatura de Referência, $\Delta H_R^\circ$ (25°C):

A entalpia padrão de reação, à temperatura de referência de 25°C, é calculada a seguir, partindo-se das entalpias de formação padrão a 25°C,  $\Delta H_f^\circ$ , dos componentes envolvidos



(\*) O estado padrão corresponde ao estado gasoso ideal dos componentes puros à pressão de 1 atm e é denotado pelo subscrito (o) , nas funções de estado.

### 2.1.2 - Entalpia Padrão de Reação, $\Delta H^\circ_R(T)$ .

A expressão de entalpia padrão de reação em função da temperatura,  $\Delta H^\circ_R(T)$ , pode ser obtida tendo-se em conta que a entalpia é uma função de estado, pelo que:

<b>reagentes</b> (1 atm, T)	$\Delta H_R^\circ(T)$	<b>produtos</b> (1 atm, T)
$\Delta H^\circ$ reagentes		$\Delta H^\circ$ produtos
<b>reagentes</b> (1 atm, 25°C)	$\Delta H^\circ_R(25^\circ\text{C})$	<b>produtos</b> (1 atm, 25°C)

logo:

$$\Delta H^\circ_R(T) = \Delta H^\circ_{\text{reagentes}} + \Delta H^\circ_R(25^\circ\text{C}) + \Delta H^\circ_{\text{produtos}} \quad (2.1)$$

sendo que:

$$\Delta H^\circ_{\text{reagentes}} = \sum_{i \text{ reagentes}} n_i \int_T^{298 \text{ K}} C_{pi}^\circ dT \quad (2.2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{produtos}} = \sum_{i \text{ produtos}} n_i \int_{298 \text{ K}}^T C_{pi}^\circ dT \quad (2.3)$$

onde  $n_i$  é o número de moles do componente  $i$  envolvidos na reação, e  $C_{pi}^\circ$  o calor específico padrão a pressão constante do componente  $i$ .

A seguir são apresentados os valores de  $C_p^\circ$ , em  $J/(gmol)(K)$ , para os componentes de interesse:

$$C_p^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 61,34 + (15,72 \times 10^{-2})T - (8,749 \times 10^{-5})T^2 + (19,83 \times 10^{-9})T^3 \quad (2.4)$$

$$C_p^\circ (\text{H}_2\text{O}) = 33,46 + (0,6880 \times 10^{-2})T + (0,7604 \times 10^{-5})T^2 - (3,593 \times 10^{-9})T^3 \quad (2.5)$$

$$C_p^\circ (\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 71,96 + (20,10 \times 10^{-2})T - (12,78 \times 10^{-5})T^2 + (34,76 \times 10^{-9})T^3 \quad (2.6)$$

$$C_p^\circ (\text{H}_2) = 28,84 + (0,00765 \times 10^{-2})T + (0,3288 \times 10^{-5})T^2 - (0,8698 \times 10^{-9})T^3 \quad (2.7)$$

$$C_p^\circ (\text{CO}_2) = 36,11 + (4,233 \times 10^{-2})T - (2,887 \times 10^{-5})T^2 + (7,464 \times 10^{-9})T^3 \quad (2.8)$$

onde T é a temperatura tomada em Kelvin, segundo Himmelblau, D.M.<sup>(5)</sup>

### 2.1.3- Constante de Equilíbrio, K.

A constante de equilíbrio da reação, K, está relacionada com a entalpia padrão de reação,  $\Delta H_R^\circ$ , pela equação:

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ (T)}{RT^2} \quad (2.9)$$

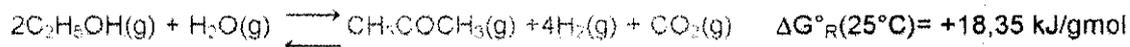
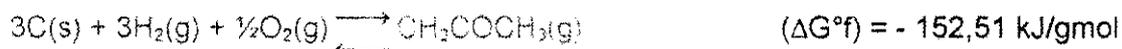
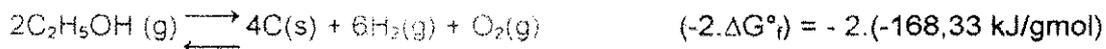
logo:

$$\ln K (T) = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_R^\circ (T)}{T^2} dT + C \quad (2.10)$$

Onde a constante de integração C, pode ser determinada através da condição de contorno fornecida pela equação:

$$R \ln K (25^\circ\text{C}) = \left[ \frac{-\Delta G_R^\circ (25^\circ)}{T} \right]_{T=298\text{K}} \quad (2.11)$$

Os valores numéricos da energia livre de Gibbs padrão de reação,  $\Delta G^{\circ}_R(25^{\circ}\text{C})$ , são calculados pelas energias livre de Gibbs padrão de formação,  $\Delta G^{\circ}_f$ , à mesma temperatura, dos componentes envolvidos na reação, de maneira análoga ao cálculo da entalpia padrão de reação,  $\Delta H^{\circ}_R(25^{\circ}\text{C})$ .



#### 2.1.4 - Energia Livre de Gibbs Padrão de Reação, $\Delta G^{\circ}_R(T)$ .

O valor da energia livre de Gibbs padrão de reação em função da temperatura,  $\Delta G^{\circ}_R(T)$ , é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta G^{\circ}_R(T) = -RT \ln K(T) \quad (2.12)$$

Na tabela 2.1, são mostrados os valores de  $K(T)$  e  $\Delta G^{\circ}_R(T)$ , calculados através da metodologia desenvolvida acima (ver programa computacional apresentado no anexo 1), para diferentes valores de temperatura de reação.

Observa-se que a energia livre de Gibbs padrão de reação,  $\Delta G^{\circ}_R(T)$ , passa a ter um valor negativo a partir de temperaturas de reação maiores que 375K, sendo que, a formação de acetona não apresenta restrições de natureza termodinâmica para temperaturas acima deste valor.

Observa-se ainda que os altos valores encontrados para a constante de equilíbrio, sugerem um alto grau de irreversibilidade para a reação em questão.

Temperatura (K)	K(T) ( $10^{-4}$ )	$\Delta G^{\circ}_R(T)$ (KJ/gmol)
673	53,3377	-73,785
723	180,0696	-86,580
773	527,3115	-99,473

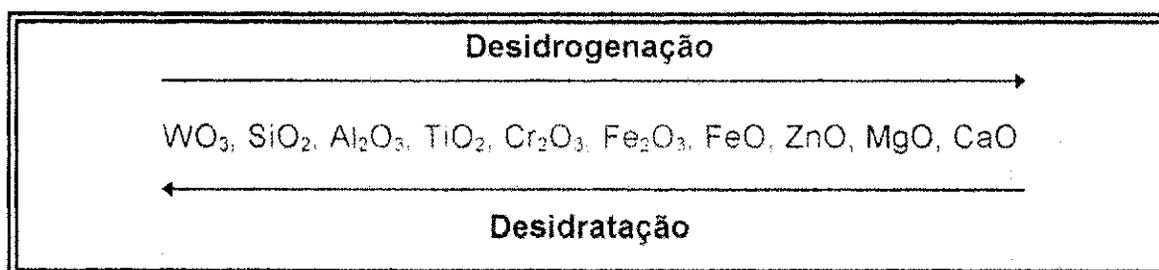
Tabela 2.1 - Dados de K(T) e  $\Delta G^{\circ}_R(T)$  em função de temperatura, para a reação de obtenção de acetona a partir de etanol.

## 2.2 - Reações Catalíticas de Desidratação e Desidrogenação do Etanol.

A decomposição de álcoois normais sobre óxidos metálicos, ocorre principalmente através de mecanismos de desidratação e desidrogenação.

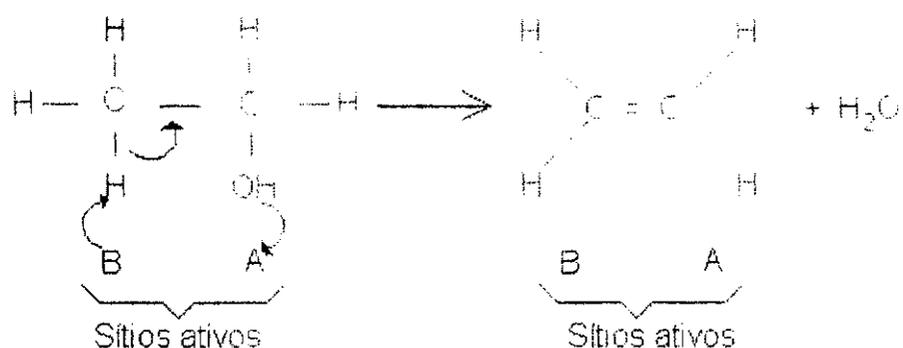
Batta, J. et al. <sup>(7)</sup>, ao estudarem a decomposição de álcoois sobre estes óxidos metálicos, observaram que as reações de desidratação aumentavam com o caráter covalente das ligações metal-oxigênio dos catalisadores, ao passo que reações de desidrogenação eram evidenciadas pelo aumento do caráter iônico dos mesmos.

A seguinte seqüência, para as atividades de óxidos metálicos frente as reações de desidratação e desidrogenação de álcoois, foi sugerida por estes pesquisadores:



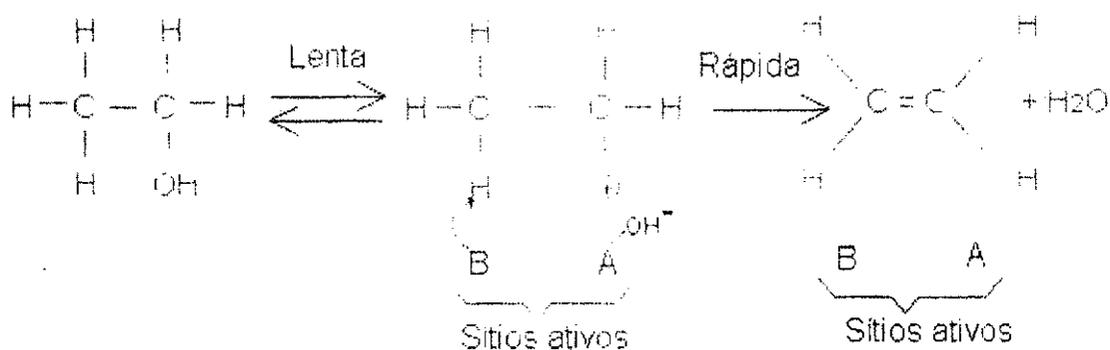
Jewur, S. S.<sup>(6)</sup>, estudando a reação catalítica de obtenção de etileno e água a partir de etanol, verificou, através de dados de literatura que a mesma se processava através de um mecanismo de eliminação típico. Verificou também que dependendo da natureza do intermediário de reação formado e do tempo relativo de quebra das ligações químicas da molécula, poderiam existir três mecanismos para a reação de eliminação, a saber:

a) Mecanismo de eliminação bimolecular (E<sub>2</sub>):



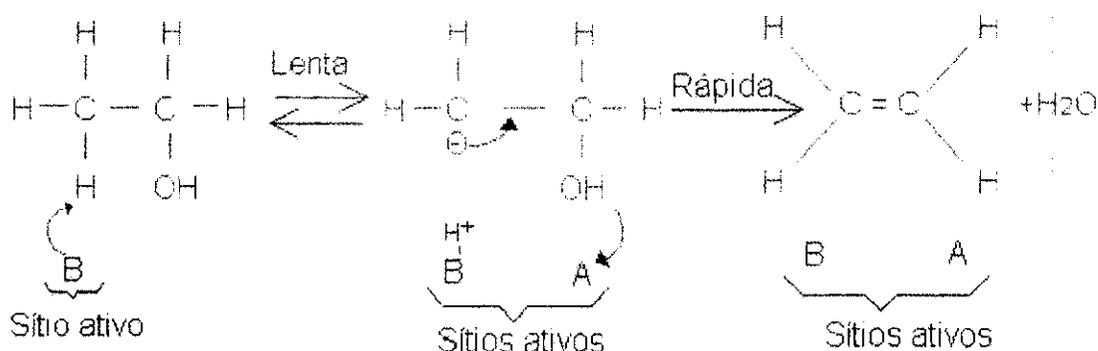
A velocidade da reação de eliminação depende da densidade de sítios básicos (B) e da concentração do substrato. Os sítios ácidos (A) realmente participam na remoção do grupo hidroxila da molécula do álcool. As quebras das ligações C-H e C-OH são quase simultâneas. Este mecanismo é também conhecido como E<sub>2</sub>.

b) Mecanismo de eliminação unimolecular (E<sub>1</sub>):



A etapa determinante da reação é a formação do íon carbônio, que se supõe causada pela participação de centros ácidos do catalisador. A remoção do próton do íon carbônio é um processo rápido, acompanhado pela formação de etileno. Este mecanismo particular é também conhecido como mecanismo íon carbônio.

c) Mecanismo de eliminação unimolecular da base conjugada (E<sub>1</sub>bc)



Neste caso, o próton é removido primeiro para formar o carbânion intermediário e o grupo OH é perdido na etapa rápida subsequente.

Segundo o pesquisador, cada um dos mecanismos de eliminação apresentados acima não são distintos, no sentido de que a desidratação de um álcool sobre um catalisador particular, em certas condições catalíticas, pode ser causada pela participação de todos os três tipos de mecanismos, cada um contribuindo em diferente grau.

Franckaerts, J., e Froment, G. F.,<sup>(9)</sup> estudaram a cinética da desidrogenação de etanol em catalisadores de  $\text{CuO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  suportados em asbestos. Encontraram que a etapa determinante é a reação superficial em sítios duplos, sem dissociação.

Urquieta-Gonzales, E. A., e Della Nina, G.,<sup>(10)</sup> como também Peloso, A., et al.,<sup>(11)</sup> estudaram o cromito de cobre como catalisador e chegaram a conclusão semelhante.

Este tipo de cinética também foi verificado por Valle, M.L.M., e Caldeira, A.C.C.,<sup>(12)</sup> no estudo do catalisador de cobre promovido com cromo, cério, zinco, níquel, cobalto e outros metais alcalinos.

Happel, J., et al.,<sup>(13)</sup> estudaram a desidrogenação em presença de  $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$  para determinação das constantes de equilíbrio termodinâmico do sistema etanol, acetaldeído e hidrogênio. Encontraram valores de constantes de equilíbrio levemente discordantes daqueles previstos por dados termodinâmicos. Sugeriram ainda a mudança dos valores de entropia padrão para o etanol e acetaldeído.

Takezawa, N., et al.,<sup>(14)</sup> estudaram o mecanismo de desidrogenação de etanol sobre  $\text{MgO}$ . Verificaram que etanol adsorve na superfície do catalisador na forma de etóxido e acetato. O etóxido é um dos intermediários da desidrogenação.

McArthur, D. P. et al.<sup>(15)</sup> estudaram a desidrogenação de etanol sobre  $\text{ZnO}$ . Postularam a existência de duas formas quimissorvidas de etanol, que dependem da temperatura. Um tipo de adsorção chamada fraca se dá entre o hidrogênio da hidroxila do etanol e um íon  $\text{O}^{2-}$  da rede. Outro tipo de adsorção se dá pela formação do etóxido sobre o íon  $\text{Zn}^{+2}$ .

Fanny S. L., e Schmal, M.,<sup>(16)</sup> estudaram a mesma reação sobre catalisadores de  $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO.ZnO}$  e  $\text{Cu/kieselguhr}$ . Mostraram que este último é o que apresenta maior atividade.

Carvalho, M. C. N. A., et al.,<sup>(17)</sup> estudaram catalisadores de nióbio e cobre suportado em nióbio para produção de acetaldeído e compararam com cobre puro e suportado em alumina. O catalisador de cobre sobre nióbio permite a obtenção de rendimentos elevados, e conduz a obtenção de compostos de condensação oxigenados. Também postularam que existe uma correlação entre a facilidade de redução de óxido de cobre e a atividade catalítica. Com relação ao catalisador somente a base de óxido de nióbio, os

pesquisadores observaram que o aumento da temperatura de reação interferia significativamente nas seletividades dos produtos da mesma e justificaram o fato, considerando que centros ativos ácidos na superfície catalítica foram eliminados.

Ciola, R.,<sup>(18)</sup> estudou a reação sobre  $\text{Cu.Co.Cr}_2\text{O}_3$  suportados em celite e aluminas ácidas e básicas. Mostrou que acetaldeído é um intermediário na obtenção de acetato de etila. Bueno, J.M.C.,<sup>(19)</sup> no estudo da formação de butadieno a partir de etanol, também admite essa possibilidade. Entretanto, Wang, L., et al.,<sup>(20)</sup> têm uma posição discordante e propõem a rota Tishchenko para a formação de acetato de etila.

### **2.3 - Reações de Oxidação Catalítica do Etanol.**

A oxidação catalítica do etanol, tem sido estudada desde o século XIX, com os trabalhos, hoje clássicos, de Davy, H.<sup>(21)</sup> As primeiras revisões sobre o assunto oxidação de álcoois, foram feitas por Sabatier- Reid<sup>(22)</sup> e Patterson, J. A., e Day, A. R.<sup>(23)</sup>

Keyes, D. B., e Faith, W. L.,<sup>(24)</sup> compararam diferentes formas de catalisadores de prata, cobre e níquel para oxidação de metanol e etanol. Verificaram que as formas de catalisador que apresentavam maior coeficiente de transmissão de calor tinham maior seletividade em acetaldeído. Notadamente prata e cobre foram os melhores catalisadores.

Moura, J. C.,<sup>(25)</sup> Maciel Filho, R.,<sup>(26)</sup> e Volf, C. F. B.,<sup>(27,28)</sup> em suas revisões bibliográficas destacaram que catalisadores a base de cobre e de prata e de suas misturas, são os que se destacaram para o uso industrial na obtenção de acetaldeído a partir de etanol.

Na década de 80, patentes apontam o surgimento de catalisadores a base de metais nobre (Ru, Rh, Pd, Ir, Os) aditivados com estanho (Wymore, C.

E.<sup>(29)</sup>), para desidrogenação oxidativa de etanol objetivando a formação de acetaldeído.

Outros catalisadores de Mo, Ni e Mn, suportados em alumina, foram patenteados por Windawi, H. ,<sup>(30)</sup> e Windawi, H. , e Oakdale, W.R.<sup>(31)</sup>. No espectro brasileiro foram registradas patentes de D'Avila, S. G., et al,<sup>(32)</sup> sobre o processo de produção de acetaldeído usando catalisador a base de óxidos de ferro e molibdênio, e a de Appel, L.G., et al.,<sup>(33)</sup> relacionada a preparação de catalisadores a base de molibdatos de Fe, Co e Mn.

Evmenenko, N. P. , e Gorokhovatskii, Y. B. ,<sup>(34)</sup> estudaram a cinética de oxidação de etanol sobre o catalisador ferro-molibdênio em reator sem gradiente. Eles provaram que essa reação era análoga a oxidação de metanol a formaldeído, que é usualmente realizada por esse catalisador. A reatividade de etanol foi mostrada ser maior que a de metanol. Isto se deve provavelmente a maior facilidade de subtração do próton do alcóxido adsorvido. O efeito da água foi investigado e foi mostrado ser esta, inibidora da atividade catalítica.

Shihari, V., e Viswanath, D. S. ,<sup>(35)</sup> investigaram a oxidação de etanol, em um reator isotérmico, sobre molibdato de ferro. O catalisador se mostrou altamente seletivo na obtenção de acetaldeído.

Oliveira, P.G.P. , et al.,<sup>(36)</sup> estudaram a oxidação de etanol sobre molibdatos de ferro, cobalto, manganês, vanádio, cobre e magnésio em condições similares às industriais. Desses o  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ,  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{MnMoO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5.\text{MoO}_3$  foram os que apresentaram os melhores rendimentos, e se mostraram promissores para a síntese de acetaldeído. O molibdato de ferro mostrou ser o mais ativo. Os demais se mostraram mais seletivos.

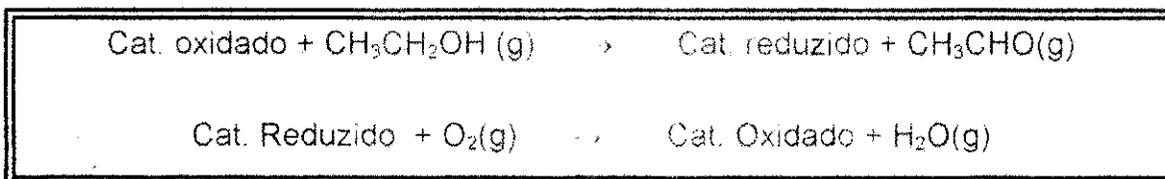
Pereira, S. E. C. , e Coifman, P. K.<sup>(37)</sup> estudaram a preparação do catalisador de molibdato de ferro, com o intuito de otimizá-lo. Foram testados o uso de promotores e a temperatura de calcinação entre outros parâmetros. Foi verificado que a adição de promotores (Co, Mn, Cr), não ocasionava mudanças

significativas nas seletividades dos catalisadores. Entretanto, essas adições aumentavam os valores de áreas específicas dos mesmos, gerando maiores atividades.

Verificaram ainda que, existia uma relação linear entre a atividade e a área específica. Esta, também era influenciada pela temperatura de calcinação do catalisador.

A maior parte dos mecanismos propostos, para a reação em questão, mostram que a mesma ocorre com mais de uma etapa controladora. O mecanismo proposto inicialmente por Mars e Van Krevelen - MVK (Shihari, V., e Viswanath, D. S.,<sup>(35)</sup> Oliveira, P. G. P., et al.<sup>(36)</sup>), é o mais representativo.

De acordo com esse mecanismo a reação ocorre simultaneamente pela redução da superfície catalítica e a reoxidação dessa por oxigênio da fase gasosa. É representado pelas equações abaixo:



Valle, M. L. M., e Caldeira, A. C. C.,<sup>(12)</sup> enumeram uma vasta gama de subprodutos que podem ser obtidos a partir de reações secundárias de um sistema reacional de obtenção de acetaldeído. Dentre eles encontram-se acetato de etila, ácido acético, acetona e butanol. Outros ainda são obtidos de reações consecutivas de acetaldeído, de ácido acético e de acetato de etila e incluem crotonaldeído, butiraldeído, acetal, acetato de butila, eteno, etano, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

Suarez, L. M. C.,<sup>(38)</sup> em um estudo discorrendo sobre o projeto de catalisadores para obtenção de ácido acético a partir de etanol, enumerou uma extensa séries de reações possíveis que descrevem a desidrogenação oxidativa de etanol.

McCabe, R. W. , e Mitchell, P. J. <sup>(39,40)</sup> estudaram a oxidação de etanol e acetaldeído sobre catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles mostraram que a distribuição de produtos depende da natureza ácida e/ou básica do catalisador. Nos catalisadores de natureza ácida se formavam preferencialmente o éter etílico e etileno e nos catalisadores básicos eram formados acetaldeído e óxidos de carbono. Nos catalisadores mistos (óxidos anfóteros ou bifuncionais), aparecem todos estes produtos.

Ciola, R., e Moura, G. T., <sup>(41)</sup> no estudo da obtenção de acetato de etila a partir de etanol, mostraram que os catalisadores mais básicos favorecem a produção de acetaldeído e também de acetato de etila. Os catalisadores mais ácidos favorecem a formação de produtos de condensação aldólica ( crotonaldeído, butiraldeído, butanol, etc.). Segundo eles ,também a área superficial parece ter algum efeito sobre a distribuição dos produtos.

Além da natureza ácida-básica intrínseca do catalisador, pode ocorrer uma indução de acidez ou basicidade decorrente do tipo de pré-tratamento, ou meio reacional. Isto foi mostrado por Nagai, M., e Gonzalez, R. D. <sup>(42)</sup> Estes autores verificaram que a ativação do catalisador Pt/SiO<sub>2</sub> com oxigênio faz com que o produto da oxidação do etanol seja o ácido acético. Se a ativação fosse feita com hidrogênio, o produto dessa oxidação era o dióxido de carbono.

Eon, J. G., e Salgado, M. S. M. , <sup>(43)</sup> verificaram que a presença de água na reação tem um papel importante na geração de sítios de Brønsted necessários para a formação de ácido acético sobre fosfomolibdatos. Awasakar, P. A., et al., <sup>(44)</sup> também mostraram o papel importante da água na formação do ácido acético sobre SnO<sub>2</sub>.MoO<sub>3</sub> e atribuíram esse efeito à formação de MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.

## **2.4 - Catalisadores a base de Óxidos Metálicos.**

Óxidos metálicos podem ser classificados como semicondutores e isolantes. O espaço entre a banda de condução e a banda de valência é maior nos isolantes que nos semicondutores. Estes, por sua vez podem ser agrupados em semicondutores intrínsecos e extrínsecos. Em semicondutores intrínsecos, a condução de elétrons ocorre da banda de valência cheia para a banda de valência vazia. Os óxidos metálicos estequiométricos são semicondutores intrínsecos.

Em contraste, óxidos metálicos não estequiométricos, desempenham o papel de semicondutores extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos contendo impurezas podem também ser considerados semicondutores extrínsecos. Em óxidos metálicos classificados como semi condutores extrínsecos, os condutores de corrente podem ser elétrons ou cargas positivas.

Óxidos metálicos que contém metal em excesso são conhecidos como semicondutores do tipo-n, onde os elétrons são condutores de corrente. Similarmente, os óxidos metálicos com excesso de oxigênio em relação ao conteúdo estequiométrico requeridos são chamados semicondutores do tipo-p, onde as cargas positivas são os condutores de corrente.

Garner, W.E., et. al.,<sup>(45)</sup> descobriram que a desidrogenação de álcoois sobre óxidos semicondutores é uma reação receptora. Assim, supõe-se que os óxidos metálicos do tipo-n promovam a reação de desidrogenação catalítica.

Frolov, V.M., et. al.,<sup>(46)</sup> demonstraram que a desidrogenação do etanol sobre semicondutor de germânio contendo impurezas é uma reação de doação de elétrons. A energia de ativação para a desidrogenação do etanol decresce com o aumento da condutividade do tipo-p. Outrossim, ZnO é semicondutor do tipo-n e NiO do tipo-p, e sabe-se que ambos catalisam a desidrogenação do etanol seletivamente. Entretanto, não está bastante esclarecida a influência do tipo de condutores de corrente sobre a reação de desidrogenação de álcoois.

Segundo Deer, W.A.<sup>(47)</sup>, o óxido de zinco pertence ao grupo dos óxidos simples, relativamente raros na natureza.

Cristaliza-se no sistema hexagonal, conforme mostrado na figura 2.1. A estrutura cristalina contém os átomos de zinco na posição hexagonal e todos os átomos de oxigênio ficam dentro do grupo tetraédrico, formado por 4 átomos de zinco, e estes tetraedros se direcionam na mesma posição ao longo do eixo hexagonal, dando ao cristal simetria polar.

Já o óxido de cálcio, faz parte dos óxidos de metais bivalentes que possuem a mesma estrutura cristalina do NaCl, mostrada na figura 2.2.

Cristaliza-se no sistema cúbico, hexaoctaédrico, onde esta estrutura cristalina se distingue por um empacotamento cúbico de alta densidade, formado por ânions oxigênio  $O^{2-}$  aproximando-se todos para os interstícios que há, formados pelos cátions  $Ca^{2+}$ .

O número de coordenação para ambos os íons é 6, cada íon negativo de oxigênio está rodeado de 6 íons positivos de cálcio e vice-versa.

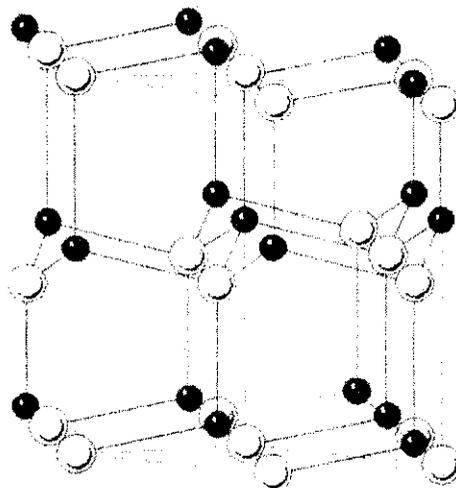


Figura 2.1 - Estrutura cristalográfica do ZnO.

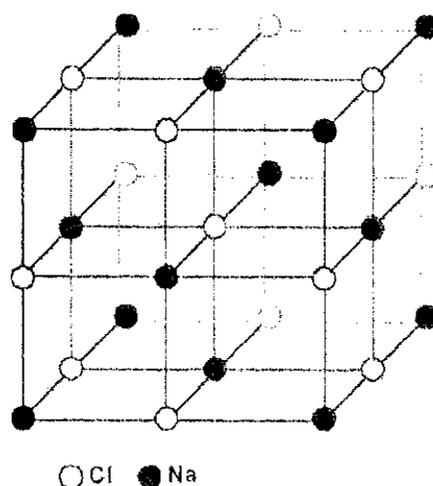


Figura 2.2 - Estrutura cristalográfica do NaCl

## 2.5 - Acidez de Catalisadores Mássicos.

A acidez de sólidos empregados como catalisadores ou como suportes catalíticos tem sido objeto de numerosos estudos por várias décadas, devido ser esta propriedade de importância significativa para o entendimento da atividade catalítica.

Tanabe, K.,<sup>(48)</sup> define a força ácida de um sólido como sendo a capacidade que tem a superfície do mesmo de converter uma base neutra adsorvida em um ácido conjugado.

Se essa reação ocorrer por meio de transferência de próton proveniente da superfície do sólido, a força ácida é expressa através da função de acidez de Hammett,  $H_0$ , que é obtida pela medição da quantidade de uma base que reage com o sólido ácido<sup>(48)</sup>, conforme mostrado abaixo:

$$H_0 = -\log a_{H^+} + f_B / f_{BH^+} \quad (2.13)$$

ou

$$H_0 = pK_a + \log (B) / (BH^+) \quad (2.14)$$

onde  $a_{H^+}$  é a atividade do próton,  $(B)$  e  $(B_H^+)$  são, respectivamente, as concentrações da base neutra e do ácido conjugado e  $f_B$  e  $f_{B_H^+}$  os coeficientes de atividade correspondentes.

Vários modelos têm sido propostos para prever a formação de sítios ácidos em óxidos mistos. O mais usual deles, que avalia a acidez gerada pela mistura de dois óxidos, é descrito por Tanabe, K., et al.,<sup>(49)</sup> que pode ser aplicado para óxidos mistos onde, uma pequena quantidade de um segundo óxido é incorporada ao primeiro por substituição de cátions. Este modelo assume que a geração de novos sítios ácidos é causada por um excesso de cargas (positivas ou negativas), na estrutura do óxido binário. Assume também que o número de coordenação de um cátion no componente óxido é mantido no óxido binário e que o número de coordenação do íon oxigênio no óxido binário é o mesmo que no componente óxido de maior concentração.

A avaliação experimental de sítios ácidos de óxidos binários pode ser feita através da determinação dos pontos isoelétricos (PIE's) dos mesmos.

### **2.5.1 - Ponto Isoelétrico (PIE).**

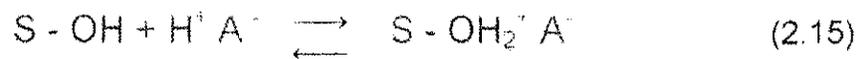
Uma partícula de um óxido mineral em suspensão numa solução aquosa, tende a polarizar-se e a ser carregada eletricamente.

A maioria dos óxidos apresenta caráter anfótero, desta forma, a natureza e a importância do grau de polarização é função do pH da solução em torno da partícula.

Ao estudar os fenômenos que ocorrem em uma partícula polarizada, Brunelle, J. P.,<sup>(50)</sup> exemplificou como estas partículas se tornam eletricamente carregadas, tanto em meio ácido como básico, e propôs uma definição para o ponto isoelétrico.

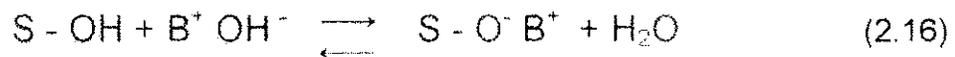
Em um meio ácido, a partícula é positivamente carregada. O princípio da eletroneutralidade implica na presença de uma camada de íons com cargas opostas, próximas a esta partícula, onde estas cargas se compensam.

Esquemáticamente, a equação de polarização da superfície pode ser escrita como:



onde  $S - OH$  representa um sítio de adsorção superficial e  $H^+ A^-$  um ácido mineral.

Em um meio básico, o reverso se aplica. A partícula é negativamente carregada e é circundada por cátions. Neste caso, a equação de polarização da superfície é escrita como:



onde  $B^+ OH^-$  representa uma base.

O autor concluiu que, entre estes dois casos extremos, existe um valor de pH da solução no qual a carga total da partícula é zero. Este valor, que é um valor característico de cada óxido, corresponde ao ponto de carga zero (PZC), também chamado de ponto isoelétrico(PIE).

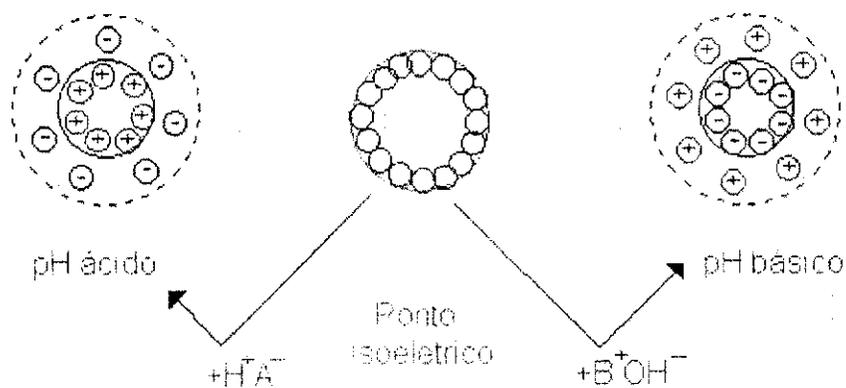


Figura 2.3 - Representação esquemática do PIE de uma partícula sólida.

A literatura cita vários métodos para a determinação do PIE de diferentes sólidos.

Parks, G. A. <sup>(51,52)</sup> foi quem iniciou os estudos de determinação dos PIE's de óxidos sólidos através da técnica de eletroforese. O autor tentou correlacionar os valores obtidos para os PIE's dos sólidos testados com os seus respectivos números de coordenação, estados de hidratação e graus de pureza.

Kung, H. H. <sup>(53)</sup> determinou, através da técnica de eletroforese, o PIE de um sólido, correlacionando o potencial zeta do mesmo e o pH da solução que o continha. Uma vez que o potencial zeta é a diferença de potencial entre a carga da partícula sólida e a solução eletrolítica, o seu valor é zero quando a carga distribuída na superfície da partícula também é zero. Portanto, o valor de pH para o qual o potencial zeta é zero é o valor do PIE, desde que seja assumido que as espécies adsorvidas sejam somente prótons e/ou íons hidroxila.

Noh, J. S., e Schwarz, J. A. <sup>(54)</sup> introduziram um método denominado "titulação de massa", para estimar o valor do PIE de um sólido pela medição de um pH limitante quando do aumento das frações mássicas do mesmo em solução aquosa. Os pesquisadores partiram da hipótese que o sólido seco representa um composto não contaminado quando colocado em solução aquosa. Sob esta condição, eles observaram que o pH da suspensão formada era função da quantidade de sólido em um dado volume de água e que o mesmo, freqüentemente, atingia um valor estacionário, após a adição de um excesso de sólido.

## **2.6 - Sistemas Catalíticos para Obtenção de Acetona a partir de Etanol.**

É registrado na literatura que os primeiros estudos envolvendo a reação catalítica de obtenção de acetona, em uma única etapa, a partir de etanol, foram desenvolvidos por Kagan, M. Ya., e Klimenkov, V. C., <sup>(55)</sup> em 1932. Estes pesquisadores testaram não só diferentes catalisadores como também, procuraram avaliar algumas variáveis operacionais do sistema e tentaram propor um mecanismo global para a reação. Foram testados catalisadores a base de ligas Fe-Mg e Fe-Ca, com proporções de Mg e Ca variando entre zero e 15% em massa, e catalisadores a base de óxidos mistos de Zn e Mg, com 10% (em massa) de MgO. A razão molar etanol/água na alimentação do reator variava entre 1/3 a 1/4,5 e a faixa de temperatura de reação estudada foi de 430 a 530°C. Os catalisadores a base de Fe-Ca, para temperaturas de reação mais baixas, foram os que apresentaram os melhores rendimentos em acetona (80% de rendimento em acetona para uma temperatura de reação de 470°C). Os pesquisadores concluíram que uma molécula de etanol teria que ser primeiro desidrogenada a acetaldeído e este reagindo novamente com outra molécula de etanol formaria finalmente acetona e CO<sub>2</sub>. Não existem evidências experimentais, no artigo, que confirmem o mecanismo proposto.

Em 1935, Kagan, M. Ya., et al., <sup>(56)</sup> agora trabalhando com catalisadores a base de Cu, Cu + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e ZnO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, passaram vapores (secos e/ou úmidos) de etanol e ácido acético sobre os mesmos, em temperaturas na faixa de 290° a 450 °C. Observaram que na ausência de água, para qualquer sistema catalítico testado, etanol era parcialmente desidrogenado a ácido acético. Observaram ainda, que tanto ácido acético como o próprio etanol, quando em presença de água, formavam como produto de reação acetato de etila e este, por decomposição parcial (para temperaturas de reação acima de 400°C), gerava acetona, eteno e CO<sub>2</sub>.

Goswami, M. N. , e Koley, K. P.,<sup>(57)</sup> prepararam, por vários métodos, catalisadores a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (razão molar 1:1), e os utilizaram na reação de obtenção de acetona a partir de etanol e água, para temperaturas de reação entre 450 e 550°C. Os pesquisadores obtiveram uma produção máxima de acetona de 20,68g, a partir de 46,00g de etanol, após um período de 5,5 horas, para a reação ocorrendo a 500°C. O catalisador que gerou esta máxima produção de acetona foi o preparado pela adição de um excesso de NaOH à uma solução contendo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ . O precipitado aí formado, era lavado para a completa eliminação de impurezas, com uma solução de NaOH, e depois de seco, o mesmo sofria tratamento térmico, em um banho de areia a 200°C, por 2 horas. Foi também identificado que os catalisadores testados sofriam desativação, durante a reação, atribuída à deposição de carbono sobre os mesmos. O aumento da temperatura de reação, induzia à decomposição do carbono depositado, porém com a diminuição do rendimento em acetona.

Dolgov, B. N.,<sup>(58)</sup> utilizando catalisadores a base de cobre ativado, para a transformação catalítica de etanol, concluiu que os mesmos são mais efetivos do que aqueles a base de óxidos metálicos. Observou ainda que a cetonização de etanol, sobre estes catalisadores de cobre, ocorria a uma temperatura de reação na faixa de 275 a 350°C e que a produção de acetato de etila era observada para temperaturas de reação entre 220 e 250°C. Por fim, foi observado que quando o etanol era colocado em presença de porcentagem de água acima de 20%(v/v), e a uma temperatura de 325°C, os principais produtos de reação eram acetona e 2-pentanona.

Geiseler, G., e Danneberg, R.,<sup>(59)</sup> propuseram um mecanismo de reação para a transformação de etanol à acetona, ocorrendo na faixa de temperatura de 270 a 460°C e em presença de  $\text{Zn} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  como catalisador. O mecanismo formulado sugere que a formação da espécie adsorvida na superfície catalítica, é a etapa controladora da reação.

Murthy, R. S., et al.,<sup>(60)</sup> em 1988, estudaram a conversão de etanol em acetona sobre catalisadores de óxido de ferro promovidos com CaO, ZnO e MnO. Dos vários catalisadores investigados, aquele que se mostrou mais estável e com melhores resultados de seletividade e rendimento em acetona foi o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido com ZnO (razão molar 1:1). Para este catalisador o máximo rendimento em acetona (52%), para uma seletividade de 90%, foi observado a uma temperatura de reação de 450°C. A partir de evidências experimentais os pesquisadores formularam um mecanismo reacional, cuja etapa determinante seria a formação de acetaldeído via desidrogenação do etanol. Este acetaldeído formado inicialmente, poderia seguir dois caminhos (A e B mostrados na figura 2.4), para originar a acetona como principal produto de reação.

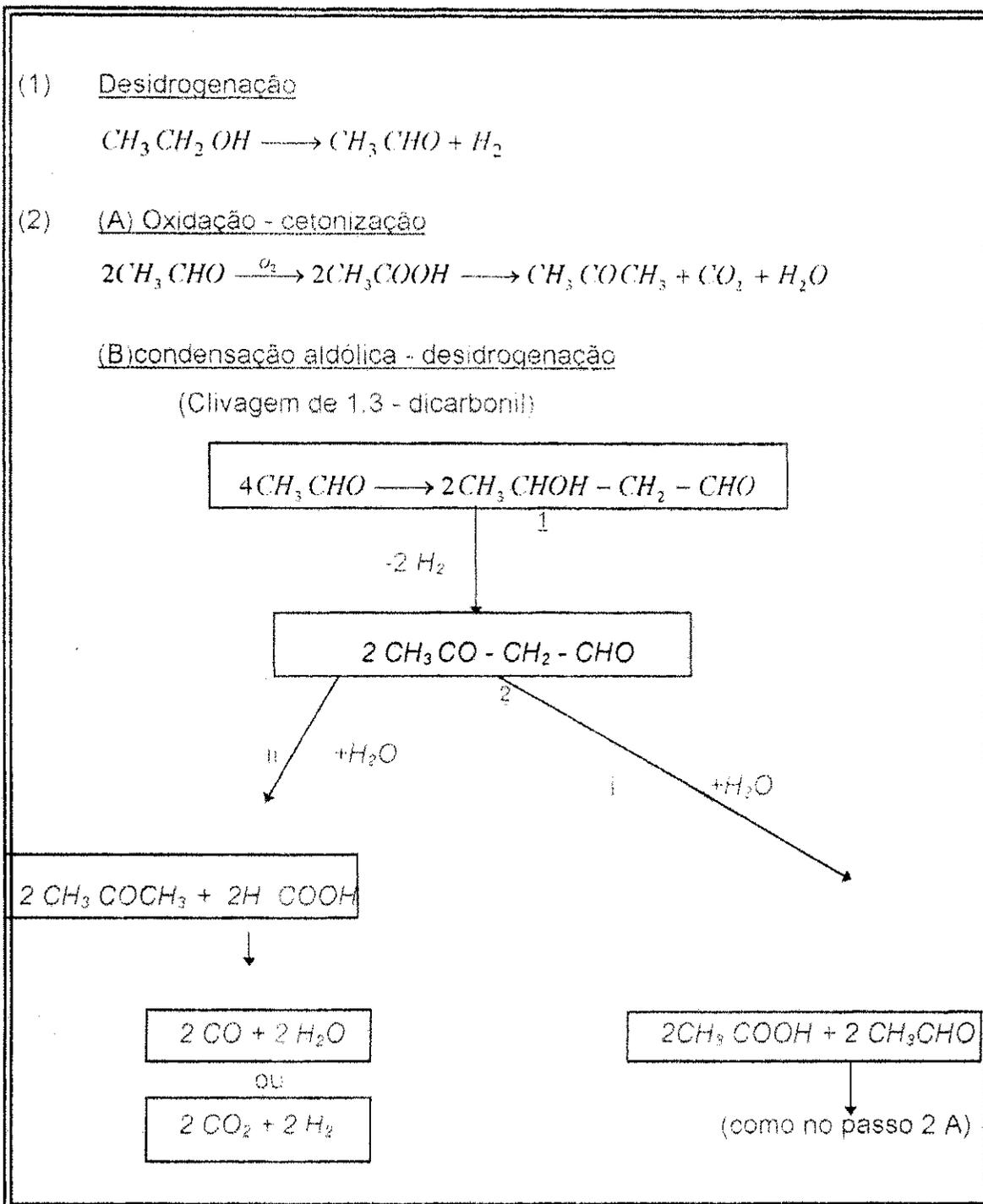


Figura 2.4 - Esquema de mecanismo proposto por Murthy, R. S., et al.,<sup>(60)</sup> para obtenção de acetona a partir do etanol.

Hino, M. , e Arata, K.,<sup>(61)</sup> também estudaram a conversão de etanol em acetona utilizando catalisadores a base de óxido de ferro tratados com ácido telúrico e seguidos de calcinação em ar a 600°C por 3 horas. Estes

catalisadores mostraram ser mais ativos, para a reação, do que o óxido de ferro puro, com resultados de seletividade em acetona acima de 75%, para conversões totais na ordem de 95%.

Iglesias, G. et al.,<sup>(62)</sup> utilizaram as modificações  $\alpha$  e  $\gamma$  dos óxidos de ferro, como também a magnetita, como catalisadores para obtenção de acetona a partir de etanol. As conversões em acetona obtidas foram avaliadas à luz das relações entre as fases cristalinas, textura e atividade química dos compostos sintetizados e aquele que obteve maior estabilidade para produção de acetona foi a magnetita.

O estudo da desativação destes catalisadores a base de óxido de ferro, para a reação em questão, foi feito por Silva, K. M., e Salim, V. M. M.<sup>(63)</sup> Neste estudo os pesquisadores verificaram que a redução dos óxidos de ferro, no meio reacional,  $Fe_3O_4$  foi a principal causa para a desativação dos mesmos. Foi verificado também que a promoção dos óxidos com cromo, resultava em um catalisador com melhor atividade e estabilidade.

Bussi, J. et. al.,<sup>(64)</sup> estudaram a transformação de soluções aquosas de álcool etílico empregando dolomita impregnada com sais de ferro, zinco e níquel como catalisador. As variações de atividade e seletividade que os pesquisadores obtiveram durante as experiências, foram relacionadas com as variações das propriedades superficiais dos catalisadores sintetizados. O catalisador impregnado com zinco foi o que apresentou o melhor comportamento pela constância de sua atividade catalítica e pela elevada seletividade frente à formação de acetona. A formação de compostos entre o metal impregnado e o suporte, afetou significativamente o comportamento dos distintos catalisadores.

Tanabe, K., et. al.,<sup>(65)</sup> avaliaram a performance de catalisadores a base de ZnO/CaO (diferentes razões molares), para a conversão de etanol em acetona, obtendo para o catalisador com razão molar ZnO : CaO igual a 9:1, conversões totais na faixa de 100% com rendimentos em acetona de até 91%.

Os catalisadores foram preparados pela adição de hidróxido de cálcio em óxido de zinco, nesta ordem, para controlar a atividade de desidratação exibida pela natureza ácida do óxido de zinco. Parâmetros relativos ao sistema reacional, tais como: relação água/etanol na alimentação do sistema, tempo de residência da mistura, temperatura de reação e parâmetros relativos à preparação dos catalisadores tais como: temperatura de calcinação, razão molar Zn/Ca e adição de Na<sub>2</sub>O, foram avaliados. Os autores, a partir dos resultados experimentais obtidos, propuseram a seqüência de etapas elementares, mostrada na figura 2.5, como mecanismo de reação.

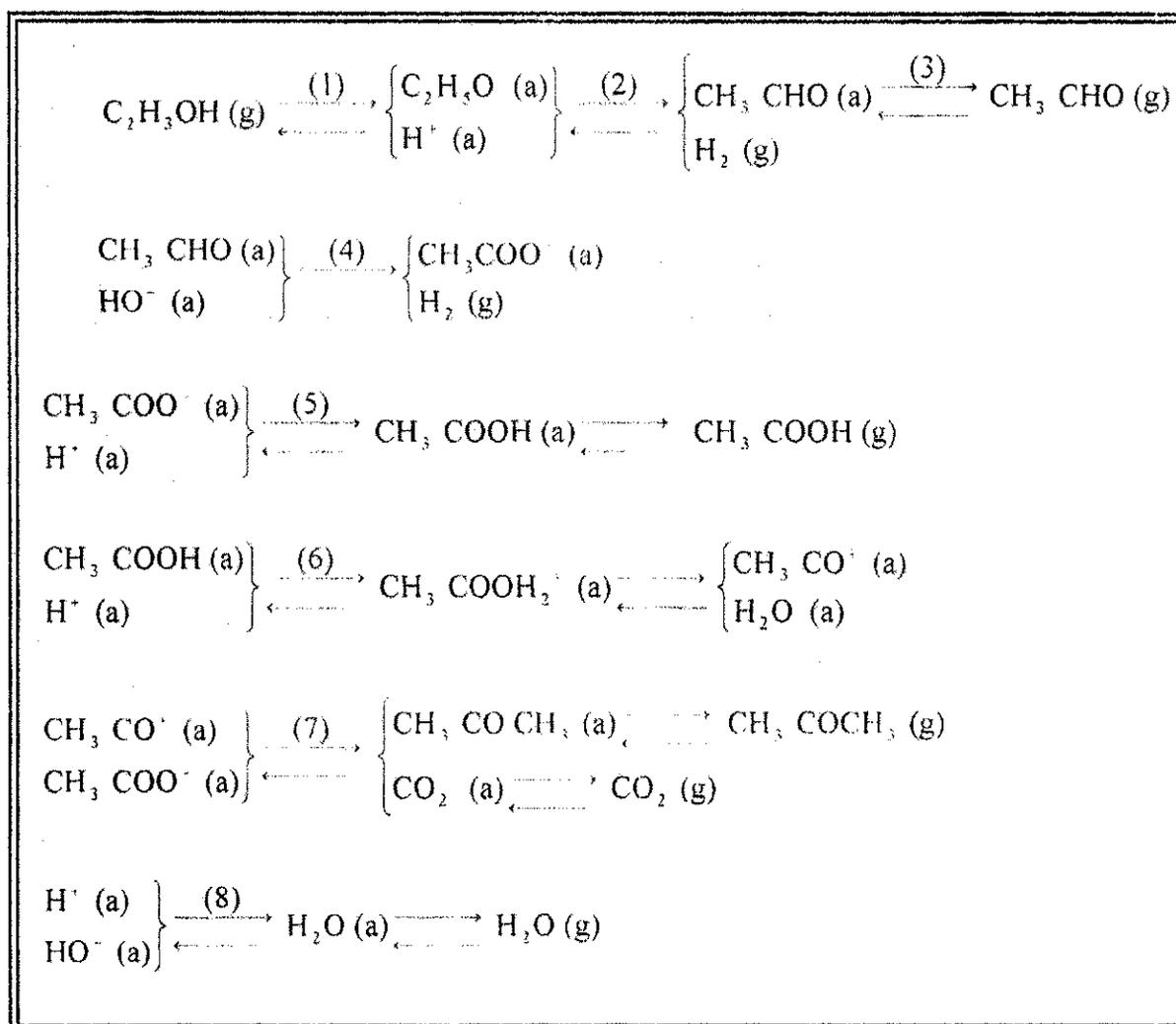


Figura 2.5 - Esquema de mecanismo proposta por Tanabe, K., et. al.,<sup>(65)</sup> para obtenção de acetona a partir de etanol.

Foi também observado por eles que a etapa (4), do mecanismo proposto, é a limitante do processo já que, o acetaldeído foi o produto principal da reação para pequenos tempos de residência e que o ácido acético não é produzido a partir de acetaldeído e água.

Moraes, C., et. al.,<sup>(66)</sup> também estudaram vários catalisadores a base de ZnO, CaO e suas misturas, na reação de conversão do etanol em acetona, em presença de vapor d'água e observaram que o catalisador, dos sintetizados, que maximizava o rendimento em acetona, era aquele que apresentava um menor valor de área específica ( $\cong 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$  de catalisador) e um maior teor de cálcio distribuído em sua superfície ( $\cong 10\% \text{ p/p}$ ). Foi observado também um aumento na formação de acetaldeído com o aumento do tempo de contato dos reagentes com o leito catalítico, tendo sido sugerido ser a formação deste composto uma etapa intermediária importante para o mecanismo global de reação.

Em 1994, Nakajima, T., et., al.,<sup>(67)</sup> avaliaram as atividades e seletividades de catalisadores óxidos para a conversão de etanol em presença de vapor d'água e observaram que o etanol é convertido preferencialmente à acetona do que à etileno e acetaldeído. Foram avaliados vinte e quatro catalisadores óxidos e foi constatado que a seletividade em acetona é alta para um catalisador que contenha ambas as superfícies, tanto ácida como básica, sugerindo que a formação deste produto se passa através de uma reação catalítica, ácido-base, bifuncional.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

#### ***Introdução.***

Este capítulo é composto por três seções que descrevem os métodos experimentais empregados no trabalho. A primeira seção trata da metodologia utilizada nas preparações dos precursores catalíticos, assim como a da utilizada nas etapas de calcinação para obtenção dos catalisadores finais. A segunda descreve as técnicas de caracterização físico-químicas dos materiais sintetizados, abordando também os princípios fundamentais relativos a cada técnica utilizada. Os catalisadores sintetizados foram passíveis das seguintes técnicas de caracterização: análise química, difração de raios-X, área específica, medida do ponto isoelétrico e análise termo-gravimétrica/análise termo-diferencial.

A última seção descreve detalhadamente o equipamento utilizado para avaliação dos catalisadores sintetizados, frente a reação de obtenção de acetona a partir da mistura etanol-água.

#### ***3.1 - Síntese dos Catalisadores.***

##### ***3.1.1 - Obtenção dos Precursores Catalíticos.***

###### ***3.1.1.1 - Obtenção do Hidróxido de Zinco Puro.***

O hidróxido de zinco foi obtido a partir da reação do cloreto de zinco P.A. (reagente Merck), com uma solução de hidróxido de amônia a 98% (reagente Merck).

A reação se processou pela adição lenta de 21,8 ml da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (98%) a 100 ml da solução de  $\text{ZnCl}_2$ .

Durante a formação do precipitado, sob agitação constante, o pH da mistura reacional foi monitorado, sendo registrado o valor de 7,8 para o pH de precipitação.

Após ter sido adicionado um excesso de aproximadamente 4,0 ml da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para garantir a completa precipitação do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; este foi separado por filtração, feita sob vácuo primário, e lavado com água deionizada (1100ml).

O precipitado obtido foi seco em estufa a  $120^\circ\text{C}$ , por 1 hora. A massa final foi de 7 gramas, sendo que o rendimento reacional ficou na faixa de 70%.

#### **3.1.1.2 - Obtenção do Óxido de Cálcio Puro.**

O óxido de cálcio puro foi obtido pela calcinação de 10 gramas de carbonato de cálcio (reagente Merck), em uma mufla com atmosfera oxidante(ar), a uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$  por quatro horas.

#### **3.1.1.3 - Obtenção da Mistura de Hidróxidos de Zinco e Cálcio a partir dos Cloretos dos respectivos Cátions.**

A coprecipitação dos hidróxidos de zinco e cálcio foi obtida por dois métodos , descritos a seguir:

1º) A partir da reação entre uma solução de cloreto de zinco P.A. (reagente Merck) e cloreto de cálcio P.A.(reagente Merck) e uma solução de hidróxido de amônia a 98%(reagente Merck), obedecendo-se uma razão molar estequiométrica Zn/Ca de 9 : 1.

2º) A partir da reação entre uma solução de cloreto de zinco PA (reagente Merck) e cloreto de cálcio P.A.(reagente Merck) e uma

solução de hidróxido de sódio a 5% (p/p) (reagente Merck), obedecendo-se uma razão molar estequiométrica Zn/Ca de 9:1.

Pelo primeiro método, 100ml de uma solução contendo 15,8g de  $ZnCl_2$  e 1,75g de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (razão molar Zn/Ca de 9:1), reagiram com 21,8 ml da solução a 98% de  $NH_4OH$ . Durante a formação do precipitado, sob agitação constante, o pH da mistura reacional foi monitorado, sendo registrado o valor de 9,5 para o pH de precipitação. A fim de garantir uma completa precipitação, foi adicionado um excesso de aproximadamente 4ml da solução da  $NH_4OH$ .

Pelo segundo método, 100ml de uma solução contendo 15,8g de  $ZnCl_2$  e 1,75g de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (razão molar de Zn/Ca de 9:1), reagiram com 220 ml de NaOH 5%(p/p). Durante a formação do precipitado, sob agitação constante, o pH da mistura reacional foi monitorado, sendo registrado o valor de 9,5 para o pH de precipitação. Foi adicionado um excesso de aproximadamente 15ml da solução de NaOH, para o favorecimento da precipitação completa dos hidróxidos de ambos os cátions.

O tipo de operação utilizada para o isolamento dos precipitados formados, em ambos os métodos, foi a filtração a vácuo, seguida pela lavagem dos mesmos com água deionizada (1100ml) e secagem em estufa a 120°C pelo período de uma hora. A massa final, de precipitado, obtida para cada precipitação era de 8 gramas, tendo sido registrados rendimentos operacionais na faixa de 80%.

#### **3.1.1.4 - Obtenção da Mistura de Hidróxidos de Zinco e Cálcio a partir dos Nitratos dos respectivos Cátions.**

Foram utilizados o nitrato de zinco P.A. (reagente Merck) e o nitrato de cálcio P.A.(reagente Merck), como sais precursores para a coprecipitação de hidróxido de zinco e hidróxido de cálcio, por dois diferentes métodos descritos a seguir:

1ª) Pela adição do hidróxido de amônia (solução a 98%), a uma solução contendo nitrato de zinco e nitrato de cálcio, obedecendo-se uma razão molar estequiométrica Zn/Ca de 9:1.

2ª) A partir da reação entre uma solução contendo nitrato de zinco e nitrato de cálcio e uma solução de hidróxido de sódio a 5%(p/p), obedecendo-se uma razão molar estequiométrica Zn/Ca de 9:1.

Pelo primeiro método, 100ml de uma solução contendo 33,3g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 3,7g de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  reagiram com 25ml da solução a 98% de  $NH_4OH$ . Durante a formação do precipitado, sob agitação constante, o pH da mistura reacional foi monitorado, sendo registrado o valor de 9,5 para o pH de precipitação. Foi adicionado um excesso de aproximadamente 4ml da solução de  $NH_4OH$ , para o favorecimento da precipitação completa dos hidróxidos de ambos os cátions.

Pelo segundo método, 100ml de uma solução contendo 33,3g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 3,7g de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , reagiram com 220ml da solução a 5%(p/p) de hidróxido de sódio. Durante a formação do precipitado, sob agitação constante, o pH da mistura reacional foi monitorado, sendo registrado o valor de 9,5 para o pH de precipitação. Foi adicionado um excesso de aproximadamente 15ml da solução de hidróxido de sódio, para o favorecimento da precipitação completa de  $Zn(OH)_2$  e  $Ca(OH)_2$ .

Para ambos os métodos de obtenção dos hidróxidos, o isolamento dos precipitados formados, ocorreu através de duas formas operacionais:

1ª) Pela operação de filtração a vácuo do precipitado, procedida da lavagem do mesmo com água deionizada(1100ml). O material recolhido foi seco em estufa, não-aerada, durante 1 hora a uma temperatura de  $120^\circ C$ . A massa final obtida foi de aproximadamente 8 gramas, com um rendimento reacional da ordem de 80%.

2<sup>o</sup>) Pela operação de evaporação, em em rotavapor a vácuo, durante 6 horas, seguida de secagem em estufa, não-aerada, durante 2 horas a uma temperatura de 120°C.

### **3.1.1.5 - Obtenção da Mistura de Hidróxidos de Zinco e Cálcio a partir da mistura de Nitrato de Zinco e Cloreto de Cálcio.**

A coprecipitação dos hidróxidos de zinco e cálcio foi obtida a partir da reação entre uma solução de nitrato de zinco P.A. (reagente Merck) e cloreto de cálcio P.A.(reagente Merck) e uma solução de hidróxido de amônia a 98%(reagente Merck), obedecendo-se uma razão molar estequiométrica Zn/Ca de 9 : 1.

100ml de uma solução contendo 32,30g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 3,8g de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (razão molar Zn/Ca de 9:1), reagiram com aproximadamente 21,8 ml da solução a 98% de  $NH_4OH$ . Durante a formação do precipitado, sob agitação constante, o pH da mistura reacional foi monitorado, sendo registrado o valor em torno de 9,5 para o pH de precipitação.

O tipo de operação utilizada para o isolamento do precipitado formado, foi a filtração a vácuo, seguida pela lavagem com água deionizada (1100ml) e secagem em estufa a 120°C pelo período de uma hora. A massa final, de precipitado, era de aproximadamente 7 gramas, tendo sido registrado rendimento operacional na faixa de 70%.

### **3.1.2 - Etapa de calcinação dos precursores**

1<sup>o</sup>) Obtenção do ZnO puro - Foi obtido pela calcinação do hidróxido de zinco a uma temperatura de 400°C, numa mufla, a atmosfera oxidante (ar), por 4 horas.

2<sup>o</sup>) Obtenção do CaO puro - Foi obtido pela calcinação do CaCO<sub>3</sub> a 900<sup>o</sup>C por 4 horas, numa mufla, a atmosfera oxidante (ar).

3<sup>o</sup>) Obtenção das misturas de ZnO/CaO - Foram obtidas pela calcinação da mistura dos hidróxidos de zinco e cálcio à temperatura de 400<sup>o</sup>C por 4 horas em uma mufla operando a atmosfera normal.

## **3.2 - Técnicas físico-químicas de caracterização dos catalisadores sintetizados.**

### **3.2.1 - Absorção atômica**

A espectroscopia de absorção atômica pode ser definida como um método para a determinação da concentração de elementos metálicos em solução.

A técnica consiste numa fonte de emissão, comumente uma lâmpada catódica ôca, produzindo um espectro de um certo elemento que se deseja analisar. Quando o comprimento de onda específico desta radiação passa através de um vapor contendo átomos do elemento, algumas destas radiações são absorvidas.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a caracterização quanto à composição química, especificamente o teor de Zn, Ca e Cl dos compostos sintetizados.

Esta dosagem foi feita, usando-se um espectrofotômetro de absorção atômica modelo AA 175 da Varian, com lâmpada de Cátodo ôco como fonte de emissão, chama oxidante a base de acetileno e comprimentos de onda característicos, correspondentes aos elementos Zn, Ca e Cl respectivamente.

### **3.2.2 - Determinação do Ponto Isoelétrico.**

A determinação dos pontos isoelétricos (PIE's) dos óxidos, foi feita pelo método de titulação de massa, a partir do acompanhamento da variável pH, para diferentes frações de óxidos, em um volume de água previamente conhecido.

Usou-se para determinação dos pontos isoelétricos dos catalisadores, um potenciômetro modelo Procion digital, e as amostras foram adicionadas a 50 ml de água destilada em pequenas porções. A leitura contínua do pH, era feita após a homogeneização do sistema (água + amostra) em cada etapa de adição de amostra.

### **3.2.3 - Difração de Raios - X.**

A difração de raios-X aplica-se tanto à análise qualitativa como quantitativa, possibilitando a identificação da composição química, determinação do estado de agregação numa mistura, avaliação da proporção relativa das substâncias que compõe a mistura e possibilita ainda, se fazer uma estimativa do tamanho dos cristalitos que a compõe.

Nesta técnica aplicada em materiais cristalinos, uma radiação monocromática é dirigida a uma amostra deste material, onde são observadas reflexões ou difrações dos raios sob vários ângulos (figura 3.1), e a relação entre o comprimento de onda do feixe do raio,  $\lambda$ , o ângulo de difração,  $2\theta$ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do cristal,  $d$ , é dada pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Onde  $n$  representa a ordem de difração.

Esta equação permite calcular as distâncias interplanares do material que está sendo estudado, sabendo-se que estes espaçamentos dependem unicamente da dimensão da célula unitária do cristal, embora as intensidades

dos raios difratados são uma função da localização dos átomos na célula unitária.

A análise de raios-X foi feita em um difratômetro Philips 1410/00, usando-se uma radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , de comprimento de onda  $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ ; fendas de  $0,2^\circ$ ,  $1,0^\circ$  e  $10^\circ$ ; detetor de cintilação 960Kv; sensibilidade  $2 \times 10^3$  e velocidade do goniômetro  $2^\circ/\text{min}$ .

As amostras foram preparadas pela técnica de esfregação em lâmina de vidro, sendo analisadas no intervalo  $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ .

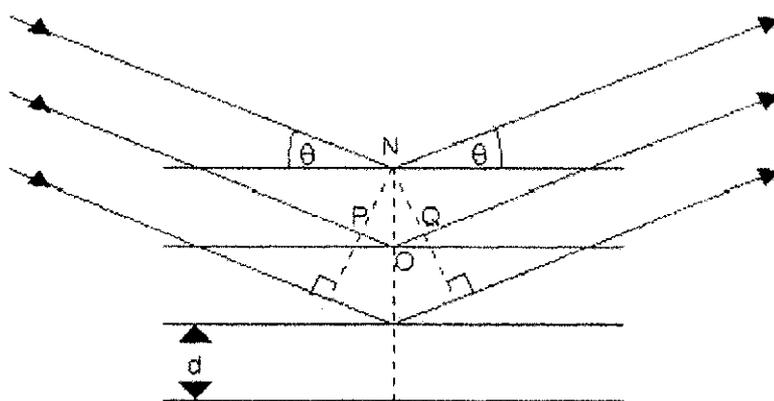


Figura 3.1 - Difração de raios X por um cristal.

### 3.2.4 - Determinação da Área Específica.

A determinação da área específica, ou seja, da área da superfície total do sólido por unidade de massa, foi feita pelo método no qual se analisa a medida de adsorção de gases sobre o material a ser testado.

Este método consiste na determinação da quantidade de adsorvato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida, utilizando-se a isoterma B.E.T., desenvolvida

por Brunauer, Emmet e Teller, onde a partir da equação desta isoterma, o número de moléculas necessário para formar uma monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada por cada molécula é conhecida (ou estimada), pode-se então calcular a área específica do material.

Neste trabalho, foi utilizado o método dinâmico de determinação de área específica, através do ajuste da equação de B.E.T. aos pontos da isoterma de adsorção do sólido, determinada à temperatura de nitrogênio líquido, no intervalo de pressões relativas à pressão de saturação. Esta análise foi feita em um equipamento CG 2000, onde os catalisadores formados a partir do óxido de zinco, óxido de cálcio e a mistura dos dois óxidos Zn/Ca, sofreram pré-tratamento com nitrogênio à temperatura de 450°C por 2 horas e a adsorção foi feita com nitrogênio líquido à 77K.

### **3.2.5 - ATD / ATG.**

Estas técnicas constituem o grupo de técnicas de termoanálise, onde algum parâmetro físico de um sistema, é determinado em função da temperatura.

Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar algum tipo de modificação na mesma em função da temperatura ou do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico, o qual é amplificado eletronicamente e aplicado ao dispositivo de leitura-registrador.

Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas de análise:

- 1) análise termo-gravimétrica;
- 2) análise termo-diferencial.

A técnica da análise termogravimétrica tem como objetivo o estudo da variação da massa de uma substância em função da temperatura que varia de uma forma programada, em geral, linearmente com o tempo.

A curva resultante da variação de massa com a temperatura (termograma), fornece informações relativas à estabilidade térmica, composição e ação da decomposição, tanto da amostra inicial como de compostos intermediários, que por ventura se formem, no decorrer do experimento.

A análise térmica diferencial, pode ser usada para detectar variações físicas, químicas e físico-químicas, que são acompanhadas de um ganho ou perda de calor em um material, quando ocorre um aumento ou diminuição da temperatura, ou quando o sistema é mantido isotérmicamente.

A técnica consiste no aquecimento, a uma temperatura constante, da amostra teste e de um material de referência, colocados simetricamente em um forno. A diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é detectada por um termopar diferencial e registrada em função da temperatura ou tempo. Se o aquecimento conduzir a uma reação química ou transição de fase, serão observados fenômenos exotérmicos, endotérmicos ou de calor latente, em uma certa faixa de temperatura. No caso de transições reversíveis ou dissociações, as reações são endotérmicas e a temperatura da amostra ficará abaixo da temperatura do material de referência. Se as transições forem irreversíveis, ou oxidações, as reações são exotérmicas direcionando a amostra para uma temperatura mais alta, em relação a temperatura do material de referência.

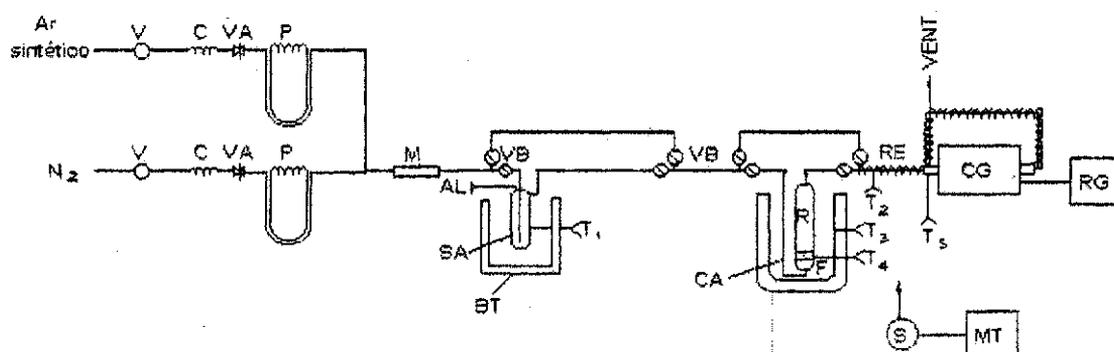
O equipamento utilizado para que fossem feitas as medidas de ATD/ATG foi um SETARAM TG DTA92, acoplado a um espectrógrafo de massas. Este equipamento foi utilizado no Laboratório de Catálise do Institut de Recherches sur la Catalyse(IRC), em Lyon na França.

### 3.3 - Técnicas de Avaliação dos Catalisadores Sintetizados.

#### 3.3.1 - Atividade Catalítica.

O teste catalítico (TC) é um sistema de grande importância em um laboratório de catálise e conseqüentemente no desenvolvimento e aprimoramento de processos catalíticos. Ele fornece dados para a avaliação de catalisadores sintetizados em laboratório ou comerciais, para obtenção da cinética química de uma reação, para a verificação da influência das variáveis operacionais no rendimento de uma reação química, etc.

Neste trabalho, o sistema catalítico consistiu de um microreator em vidro, operando continuamente, cuja admissão dos reagentes era medida e controlada constantemente e cujos produtos da reação, eram analisados imediatamente após a saída do reator. A figura 3.2 fornece uma visão abrangente do sistema.



V	Válvula reguladora de gás	R	Reator
C	Capilares	CA	Catalisador
VA	Válvula de agulha	F	Forno
M	Medidor de vazão	T	Termopares
M	Misturadores de gases	RE	Resistência de aquecimento
VB	Válvula de bloqueio	S	Chave seletora de termopares
AL	Alimentação de etanol	MT	Medidor de temperatura
SA	Saturador	CG	Cromatografia gasosa
CO	Condensador	RG	Registrador
BT	Banho termostático		

Figura 3.2 - Esquema do teste catalítico.

Este sistema foi projetado para trabalhar com reações em fase vapor, sendo assim, se fazia necessário vaporizar os reagentes em fase líquida, e admiti-los no reator em vazões controladas para que as concentrações das mesmas não sofressem oscilações oriundas de instabilidades operacionais.

Nitrogênio era admitido no sistema através de um reservatório de alta pressão, sendo seu fluxo controlado por uma válvula reguladora de pressão e por um tubo capilar em forma de U, que continha diftalato de butila como líquido manométrico. A utilização do tubo capilar permitia o emprego de pressões próximas à atmosférica, sem que houvesse oscilação da vazão total na corrente de alimentação do sistema.

Este gás, após ter sua vazão controlada e medida, era borbulhado em um recipiente (saturador), contendo a mistura etanol/água (razão molar conhecida), na forma de reagente líquido, a uma temperatura de 40°C ( $T_1$ ).

Para este sistema, a concentração dos vapores na mistura gasosa é função somente da temperatura do saturador.

Como pode ser visto na fig.3.2, o sistema inclui também um "by-pass", possibilitando assim a exclusão de vapores do mesmo, quando necessário.

A figura 3.3 mostra o microreator de vidro, peça fundamental do sistema em questão. A mistura etanol/água era admitida no reator através de uma seção de pré-aquecimento, em forma de espiral, e percolava o leito catalítico, no sentido ascendente, onde então saía pela parte posterior do mesmo. A medida de temperatura era feita através de um termopar situado próximo ao leito catalítico.

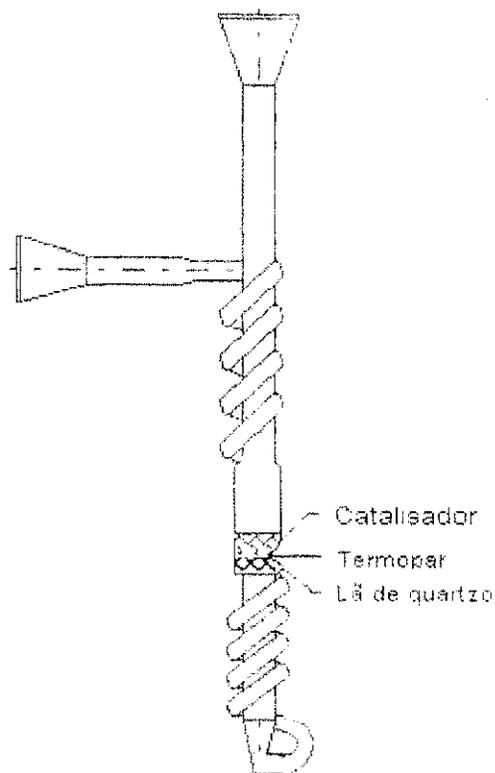


Figura 3.3 - Micro reator de vidro.

O reator devidamente empacotado, massa catalítica de 500 mg, suportada em Carvão de Silício, perfazendo um volume de leito catalítico de 1ml, tinha seu aquecimento monitorado por controlador Therma, modelo Thermicon - TH 9020, auxiliado por termopares do tipo K.

O forno utilizado era composto de um tubo de aço carbono todo coberto por espiras de resistência elétrica revestidas por isolante. O controle de temperatura era realizado através de um controlador de temperatura, um de potência e um termopar localizado na parede do tubo, na metade da sua altura.

A amostra a ser analisada era introduzida no cromatógrafo através de uma válvula automática de 6 vias imersa em um forno de ventilação forçada, mantido a 116°C e acionada automaticamente por um integrador CG 300 conectado à válvula por uma interface RS 232.

A coluna cromatográfica que apresentou uma melhor eficiência de separação dos produtos de reação foi uma do tipo Porapak Q de aço inox com 1/8" de diâmetro interno e 3 metros de comprimento, operando a 145°C.

Um cromatograma típico de uma corrida no teste catalítico, assim como a identificação dos produtos gerados na reação e suas quantidades é apresentado na figura 3.4. Cabe registrar que todos os produtos que foram passíveis de identificação cromatográfica, foram devidamente calibrados utilizando-se como metodologia de calibração a técnica de "calibração por padrão externo".

Informações Complementares:

Volume do saturador → 20 ml de Et(OH)<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O (1:9)

Temperatura à saída do saturador → 35°C

Temperatura na entrada do reator → 40°C

Temperatura na saída do reator → 101°C

Temperatura na entrada da válvula → 109°C

Temperatura da válvula → 116°C

Gás de arraste → Nitrogênio

Vazão do gás de arraste da coluna → 30 ml/min

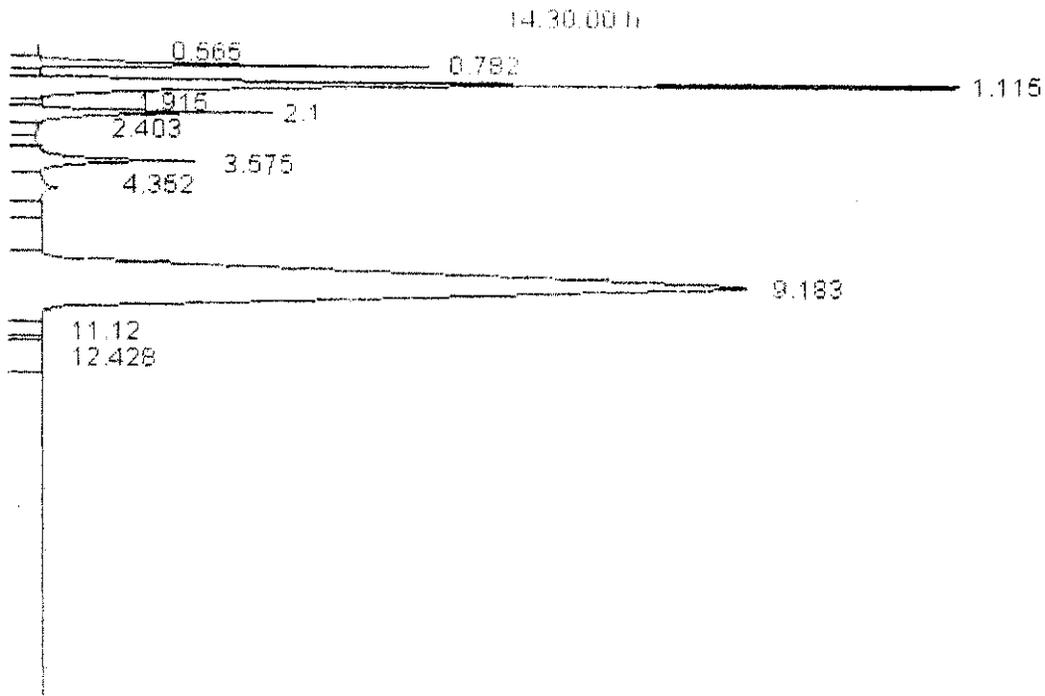
Vazão de hidrogênio → 30 ml/min

Vazão do ar → 240 ml/min

Temperatura do vaporizador → 164°C

Temperatura da coluna → 145°C

Temperatura do bloco de ionização → 182°C



CHROMATOPAC C-R3A FILE 0  
 SAMPLE N° 0 METHOD 24  
 REPORT N° 7922 SAMPLE WT 100

PKNO	TIME	ÁREA	MK	IDNO	CONC	NAME..
1	0.782	26837	V	1	8.08	ETENO
2	1.115	89485	SV			
3	2.1	43121	V	2	0.3505	METOH
4	3.575	41162		3	8.2643	ACOH
5	4.352	6973	V			
6	9.183	631897	S	5	0.2418	ACETONA
TOTAL		839475			0.9366	

PRESSÃO (CM)	TEMP. REAÇÃO	ALCOOL INICIAL
5.4	450	5.48
CONC. AC. ACETICO	CONVERSÃO	ERRO
0	100	0
SEL. ACÉTICO	SEL. ACETALDEIDO	SEL. ACETATO
0	4.8	0
SEL. ETENO	SEL. CO <sub>2</sub>	
1.5	0	

STOP  
 RUN  
 NUMERO DE INJEÇÕES ? 4  
 INJEÇÃO INFINITA (S/N) ? N  
 TEMPO DE RELATÓRIO (SEG) ? 900  
 ALCOOL INICIAL ? 5.48  
 PRES. (CM) ? 5.4  
 TEMP. REAÇÃO ? 450  
 P CO2 ? 0  
 TEMPO DE INJEÇÃO (SEG) ? 30

Figura 3.4 - Cromatograma típico de uma corrida no teste catalítico.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Introdução.

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos relativos às caracterizações, tanto físico-químicas quanto catalíticas, dos sólidos preparados pelos diferentes métodos descritos no capítulo 3. É feita também uma discussão detalhada destes resultados, procurando-se integrá-los, para que sejam tiradas algumas conclusões gerais a nível do processo estudado.

### 4.1 - Codificação dos Sólidos Preparados.

Os catalisadores foram codificados de acordo com o modo de preparação, uso de precursores e temperatura/ tempo de calcinação.

As codificações adotadas, para todas as amostras de catalisadores finais sintetizados, são mostradas nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3, e 4.4.

A tabela 4.1 é relativa aos catalisadores oriundos de compostos a base de um único cátion (zinco ou cálcio). Nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, são mostradas as codificações dos catalisadores preparados a partir de soluções mistas contendo cloretos, nitratos e nitratos/cloretos de zinco e cálcio, respectivamente.

Tabela 4.1 - Catalisadores oriundos de compostos a base de um único cátion.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO	Temp./Tempo de calcinação	Razão Molar (Zn/Ca)
C $\phi$ - Zn	ZnO comercial	—	—
C1-Zn	ZnO obtido a partir de ZnCl <sub>2</sub> , ppt. com NH <sub>4</sub> OH	400° C / 4 horas	—
C2-Ca	CaO obtido a partir de CaCO <sub>3</sub>	900° C / 4 horas	—
C3-ZnCa	Mistura física dos catalisadores C1-Zn + C2-Ca	—	9 : 1

Tabela 4.2- Catalisadores preparados a partir de compostos a base de cloretos.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO	Temp./Tempo de calcinação	Razão Molar Teórica (Zn/Ca)
C1- ZnCa(Cl)	ZnO/CaO obtido a partir de ZnCl <sub>2</sub> + C2-Ca, ppt. com NH <sub>4</sub> OH	400°C/ 4 horas	9:1
C2- ZnCa(Cl)	ZnO/CaO obtido a partir de ZnCl <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> , ppt. com NH <sub>4</sub> OH	400°C/ 4 horas	9:1
C3 -ZnCa(Cl)	ZnO/CaO obtido a partir de ZnCl <sub>2</sub> + C2-Ca, ppt. com NaOH 5%	400°C/ 4 horas	9:1
C4 - ZnCa(Cl)	ZnO/CaO obtido a partir de ZnCl <sub>2</sub> + C2-Ca, ppt. com NaOH 5%	500°C/ 4 horas	9:1

Tabela 4.3- Catalisadores preparados a partir de compostos a base de nitratos.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO	Temp./Tempo de calcinação	Razão Molar Teórica (Zn/Ca)
C1- ZnCa( NO <sub>3</sub> )	ZnO/CaO obtido a partir de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ppt. com NH <sub>4</sub> OH	400°C/ 4 horas	9:1
C2- ZnCa( NO <sub>3</sub> )	ZnO/CaO obtido a partir de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ppt. com NH <sub>4</sub> OH (evaporação)	400°C/ 4 horas	9:1
C3- ZnCa( NO <sub>3</sub> )	ZnO/CaO obtido a partir de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ppt. com NaOH	400°C/ 4 horas	9:1
C4- ZnCa( NO <sub>3</sub> )	ZnO/CaO obtido a partir de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ppt. com NaOH	500°C/ 4 horas	9:1

Tabela 4.4- Catalisadores preparados a partir nitrato de zinco e cloreto de cálcio como precursores.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO	Temp./Tempo de calcinação	Razão Molar Teórica (Zn/Ca)
C1- ZnCa (NO <sub>3</sub> ) (Cl <sup>-</sup> )	ZnO/CaO obtido a partir de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> , ppt. com NH <sub>4</sub> OH	400°C/ 4 horas	9:1
C2- ZnCa (NO <sub>3</sub> ) (Cl <sup>-</sup> )	ZnO/CaO obtido a partir de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> , ppt. com NH <sub>4</sub> OH (evaporado)	400°C/ 4 horas	9:1

## 4.2 - Análise Química.

Os catalisadores identificados como: C1-Zn; C3 - ZnCa e C1- ZnCa (Cl), foram analisados, por absorção atômica, relativamente aos seus teores de zinco, cálcio e cloreto. Na tabela 4.5 são mostrados os resultados das respectivas análises.

Tabela 4.5 - Resultados das análises químicas dos catalisadores C1-Zn; C3-ZnCa e C1-ZnCa(Cl)

Catalisadores	Teor de zinco (mol %)	Teor de cálcio (mol %)	Teor de cloretos (mol %)
C1-Zn	73,9%	-	6,61%
C3-ZnCa	58,4%	6,46%	-
C1-ZnCa(Cl).	59,8%	5,93%	0,62%

## 4.3 - Ponto Isoelétrico (PIE).

As Figuras de 4.1 a 4.8, mostram as diferentes relações existentes entre o pH de uma solução com a variação da massa do sólido contido na mesma, objetivando as identificações dos pontos isoelétricos amostras analisadas. Os valores relativos aos pontos isoelétricos das oito amostras analisadas, são registrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores dos PIE's para as diferentes amostras dos catalisadores sintetizados

Catalisadores	PIE	Catalisadores	PIE
C $\Phi$ - Zn	7,40	C1 - Zn Ca (Cl-)	7,41
C1 - Zn	7,19	C2 - Zn Ca (Cl-)	7,34
C2 - Ca	13,40	C4 - Zn Ca (Cl-)	7,26
C3 - Zn Ca	11,60	C2 - Zn Ca (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	6,69

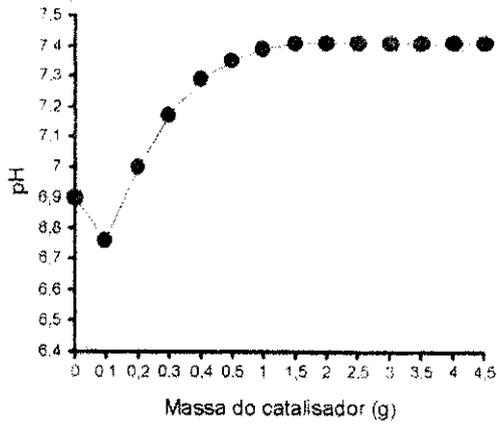


FIG. 4.1 - Determinação da PIE da amostra  $C_0$  - Zn

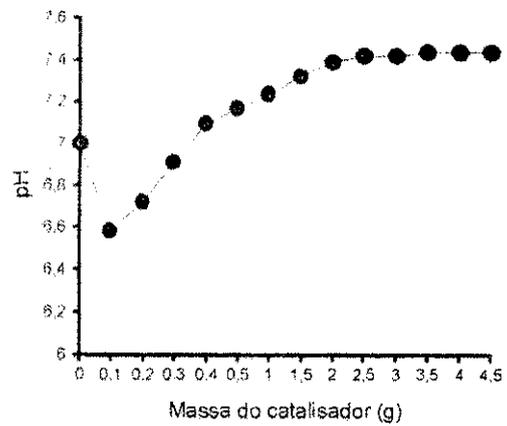


FIG. 4.2 - Determinação da PIE da amostra  $C_1$  - Zn

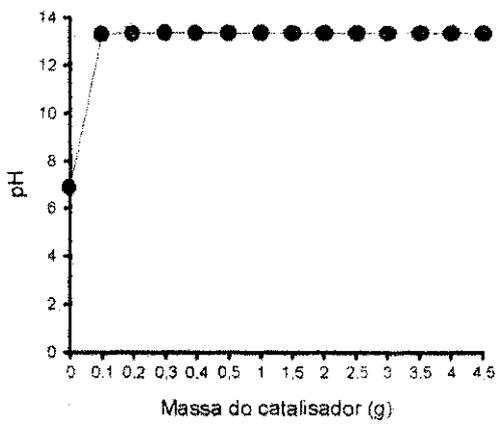


FIG. 4.3 - Determinação da PIE da amostra  $C_2$  - Ca

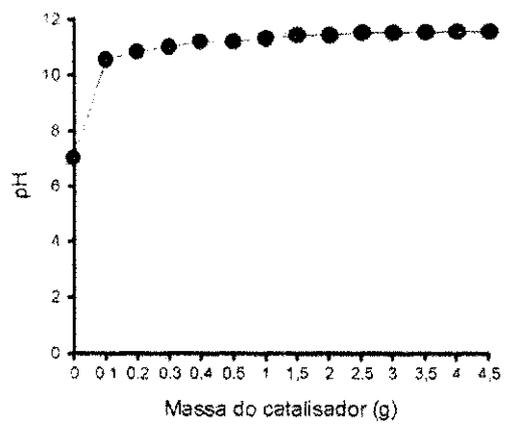


FIG. 4.4 - Determinação da PIE da amostra  $C_3$  - Zn Ca

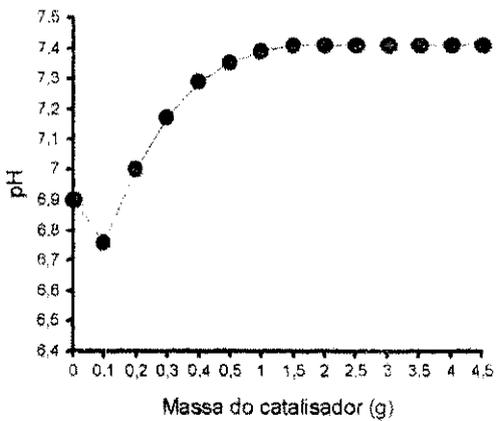


FIG. 4.5 - Determinação da PIE da amostra  $C_1$  - Zn Ca ( $Cl^-$ )

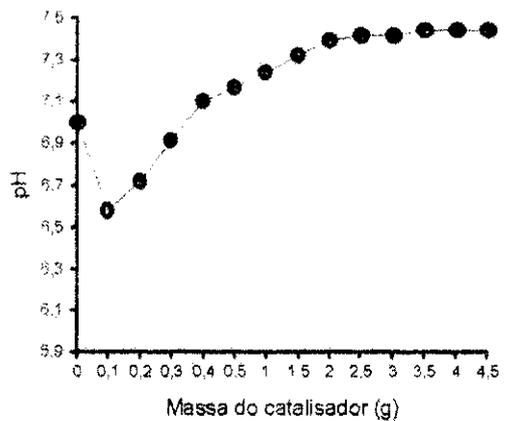


FIG. 4.6 - Determinação da PIE da amostra  $C_2$  - Zn Ca ( $Cl^-$ )

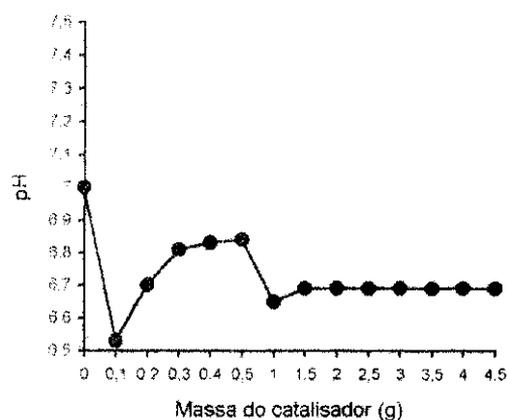
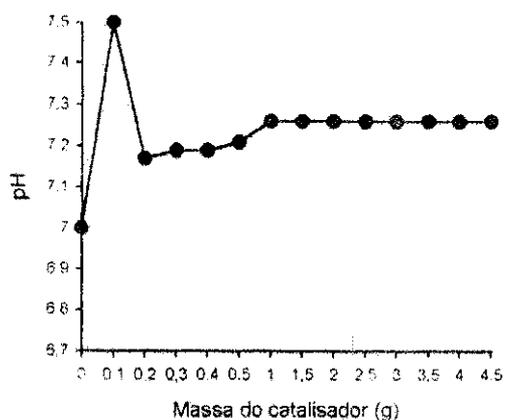


FIG. 4.7 - Determinação da PIE da amostra C<sub>4</sub>-ZnCa(Cl)      FIG. 4.8 - Determinação da PIE da amostra C<sub>2</sub>-ZnCa(NO<sub>3</sub>)

#### 4.4 - ATD / ATG.

As figuras 4.9 e 4.10, mostram as curvas de decomposição dos precursores relativos às amostras C1-ZnCa(NO<sub>3</sub>) e C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>), não calcinados, quando submetidos à análise termodiferencial (ATD) e à análise termogravimétrica (ATG). As decomposições se deram a uma velocidade de 5°C/min em presença de fluxo de ar, até 500°C, e visaram simular os processos ligados à transformação dos precursores óxidos.

FIGURA 4.9 - ATD/ATG DO PRECURSOR DA AMOSTRA C<sub>1</sub>-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Figura 4.9 - ATD/ATG do precursor da amostra C<sub>1</sub> - Zn Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

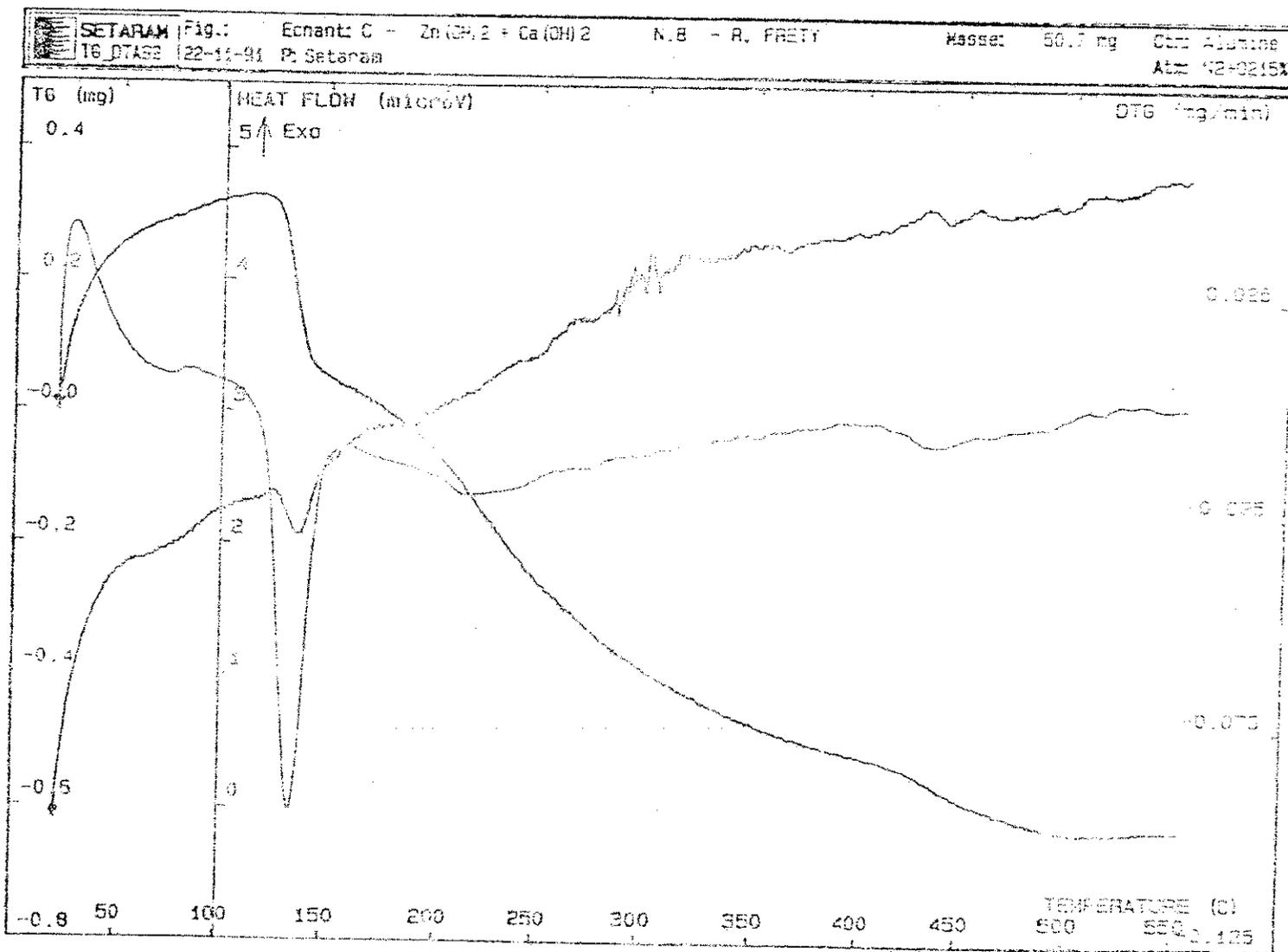


FIGURA 4.10 - ATD/ATG DO PRECURSOR DA AMOSTRA  $C_2-ZNCA(NO_3)_2$

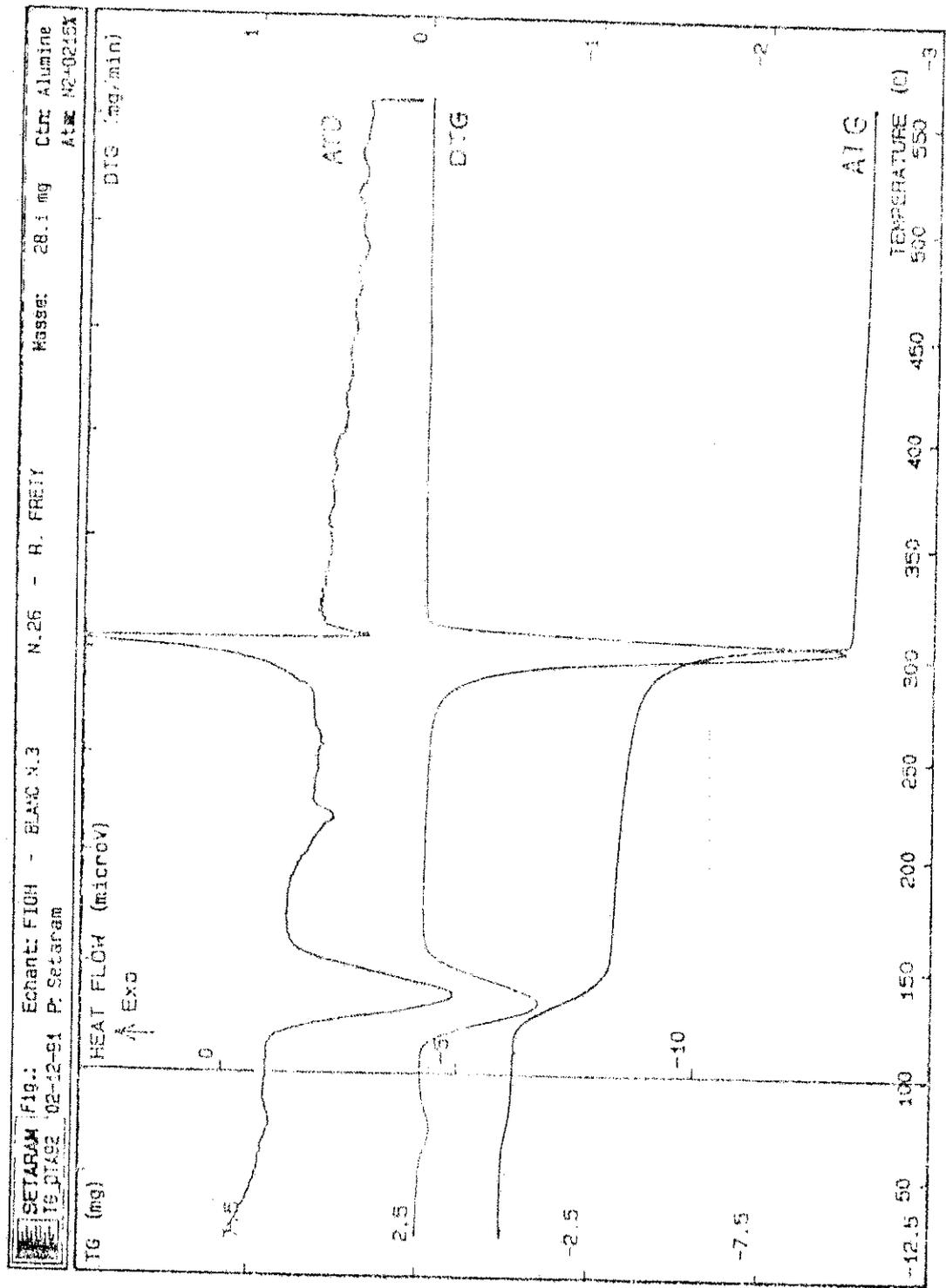


Figura 4.10 - ATD/ATG do precursor da amostra  $C_2 - Z_N C_A (NO_3)_2$

## 4.5- Difração de Raios- X.

### 4.5.1- Catalisadores Oriundos de Compostos a base de um único Cátion.

As tabelas 4.7 e 4.8, mostram os valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I / I_0(\%)$ , para os catalisadores preparados a partir de compostos a base de um único cátion (zinco e cálcio, respectivamente), e mostram também as comparações destes valores com valores padrões, encontrados na literatura <sup>(68)</sup>, para o óxido de zinco puro e para o óxido de cálcio puro.

Tabela 4.7 - Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I / I_0(\%)$  para o óxido de zinco puro (tabelado) e para os catalisadores  $C\phi$ -Zn e C1-Zn.

ZnO puro (tabelado)		Catalisador ( $C\phi$ -Zn)		Catalisador (C1-Zn)	
$d(\text{Å})$	$I / I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I / I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I / I_0(\%)$
2,816	71	2,81	60	2,78	63
2,602	56	2,60	44	2,59	56
2,476	100	2,48	100	2,44	100
1,911	29			1,90	20
1,626	40			1,61	37
1,477	35			1,47	33
1,407	6			1,40	5
1,379	28			1,37	25
1,359	14			1,35	12

Tabela 4.8 - Valores de  $d(\text{\AA})$  versus  $I/I_0(\%)$  para o óxido de cálcio puro (tabelado) e para o catalisador C2-Ca.

CaO puro (tabelado)		Catalisador (C2-Ca)	
$d(\text{\AA})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0(\%)$
2,778	34	2,76	12
2,405	100	2,41	100
1,701	45	1,78	17
1,451	10	1,48	10
1,390	5		
1,203	4		
1,705	9		
0,9819	9		
0,8504	4		

A tabela 4.9 mostra os valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I/I_0(\%)$ , para o catalisador C3-ZnCa, preparado pela mistura física dos catalisadores C1-Zn e C2-Ca, e mostra também as comparações destes valores com valores padrões, encontrados na literatura<sup>(68)</sup>, para o óxido de zinco puro e para o óxido de cálcio puro.

Tabela 4.9 - Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I/I_0(\%)$  para o óxido de zinco puro (tabelado), óxido de cálcio puro (tabelado) e para o catalisador C3-ZnCa.

ZnO puro (tabelado)		CaO puro (tabelado)		Catalisador (C3-ZnCa)	
$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$
2,816	71	2,778	34	2,77	61
2,602	56	2,405	100	2,57	52
2,476	100	1,701	45	2,44	100
1,911	29	1,451	10	1,85	22
1,626	40	1,390	5	1,60	27
1,477	35	1,203	4	1,46	20
1,407	6	1,0755	9	1,39	5
1,379	28	0,9819	9	1,36	21
1,359	14	0,9258	3	1,34	10
		0,8504	4		

#### 4.5.2- Catalisadores Preparados a partir dos Cloretos dos Cátions de Zinco e Cálcio.

A tabela 4.10, mostra os valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I/I_0(\%)$  para os catalisadores C2-ZnCa(Cl), C3-ZnCa(Cl) e C4-ZnCa(Cl), que foram preparados a partir de soluções precursoras de cloreto de zinco e cloreto de cálcio, mantendo-se uma razão molar Zn/Ca nos sólidos finais sintetizados de 9:1.

Tabela 4.10 - Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I/I_0(\%)$  para os catalisadores C2 - Zn Ca (Cl), C3 - Zn Ca (Cl) e C4 - Zn Ca (Cl).

Cat. C2-ZnCa(Cl).		Cat. C3-ZnCa(Cl).		Cat. C4-ZnCa(Cl).	
$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$
3,88	8,89	5,35	2,76	2,81	72,8
2,79	62,2	4,0	100	2,60	59,60
2,71	10,66	3,57	63,59	2,48	100
2,59	55,5	3,16	9,21	1,91	39,07
2,45	100	2,81	7,37	1,63	49
2,22	8	2,72	79,26	1,48	50,33
1,95	9,3	2,66	5,53	1,41	10,59
1,89	22,2	2,60	5,52	1,38	38,4
1,82	8,44	2,48	5,99	1,36	21,9
1,80	7,55	2,37	6,45		
1,61	32,88				
1,52	7,55				
1,46	29,77				
1,40	3,55				
1,37	21,33				
1,35	15,11				

### 4.5.3 - Catalisadores Preparados a partir dos Nitratos dos Cátions de Zinco e Cálcio.

Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I/I_0(\%)$  para os catalisadores C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C3-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e C4-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que foram preparados a partir de soluções precursoras de nitrato de zinco e nitrato de cálcio, mantendo-se uma razão molar Zn/Ca nos sólidos finais sintetizados de 9:1, são mostrados na tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores de  $d(\text{Å})$  versus  $I/I_0(\%)$  para os catalisadores C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C3-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e C4-ZnCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Cat. C2-ZnCa(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Cat. C3-ZnCa(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Cat. C4-ZnCa(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{Å})$	$I/I_0(\%)$
3,86	15,8	2,81	69,56	3,04	26,36
3,67	15,83	2,60	58,2	2,82	74,54
3,51	19,58	2,48	100	2,60	59,09
2,76	60,8	1,01	36,52	2,48	100
2,54	51,6	1,63	42,6	2,28	6,36
2,43	100	1,48	37,39	2,09	5,0
1,99	7,5	1,41	8,69	1,91	32,73
1,88	22,5	1,38	36,65	1,88	5,45
1,72	9,16	1,36	17,39	1,63	43,63
1,67	4,16			1,48	32,72
1,60	36,63			1,40	7,27
1,53	7,5			1,38	30,91
1,48	9,16			1,36	15,45
1,46	30,8				
1,40	8,33				
1,366	33,34				
1,34	9,16				

## 4.6- Área Específica.

A tabela 4.12, mostra os valores encontrados para área superficial de alguns catalisadores sintetizados.

Tabela 4.12 - Valores de área superficial ( $m^2/g$ ) para diferentes amostras dos catalisadores sintetizados.

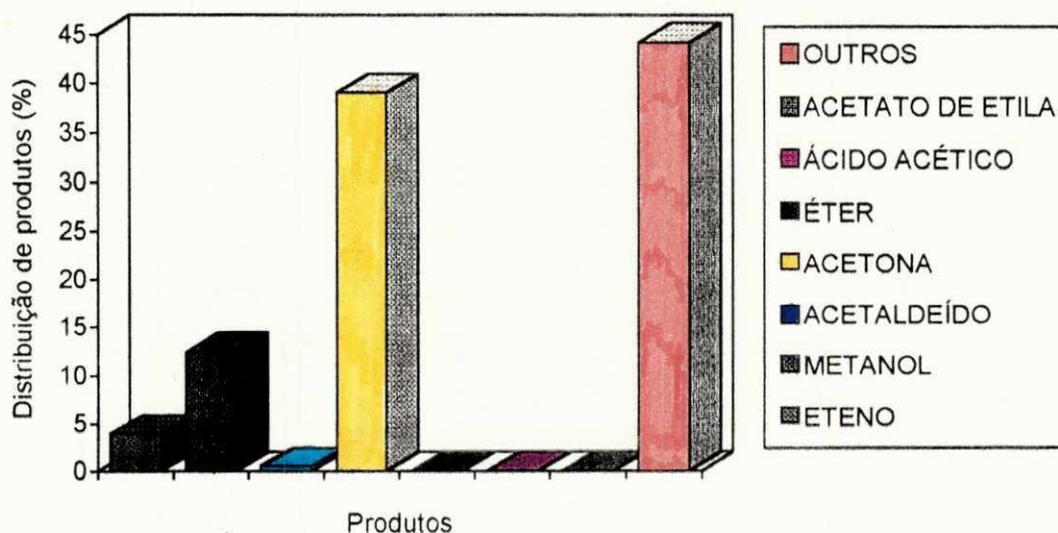
CATALISADORES	ÁREA SUPERFICIAL ( $m^2/g$ )
C $\phi$ -Zn	4,2
C1-Ca	3,9
C3-ZnCa(Cl <sup>-</sup> )	5,4
C4-ZnCa(Cl <sup>-</sup> )	5,7
C3-ZnCa(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	4,9
C4-ZnCa(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	4,7

## 4.7- Atividade Catalítica.

Os resultados de atividade catalítica dos catalisadores sintetizados, frente à reação de obtenção de acetona a partir de etanol hidratado, serão apresentados em seis seções distintas, relacionadas com as formas de obtenção dos mesmos (seções 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3 e 4.7.4), com diferentes temperaturas de reação (seção 4.7.5) e com diferentes razões molares etanol/água na alimentação do sistema reacional (seção 4.7.6).

#### 4.7.1- Catalisadores Oriundos de Compostos a base de um único Cátion.

A tabela 4.13, mostra os resultados relativos às atividades catalíticas, para a reação de obtenção de acetona a partir de etanol, dos catalisadores que foram sintetizados tendo-se como precursores compostos a base de um único cátion (zinco ou cálcio). Esta Tabela, subsidia a leitura das figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, onde os resultados são apresentados na forma gráfica, objetivando-se uma melhor comparação e visualização dos mesmos.



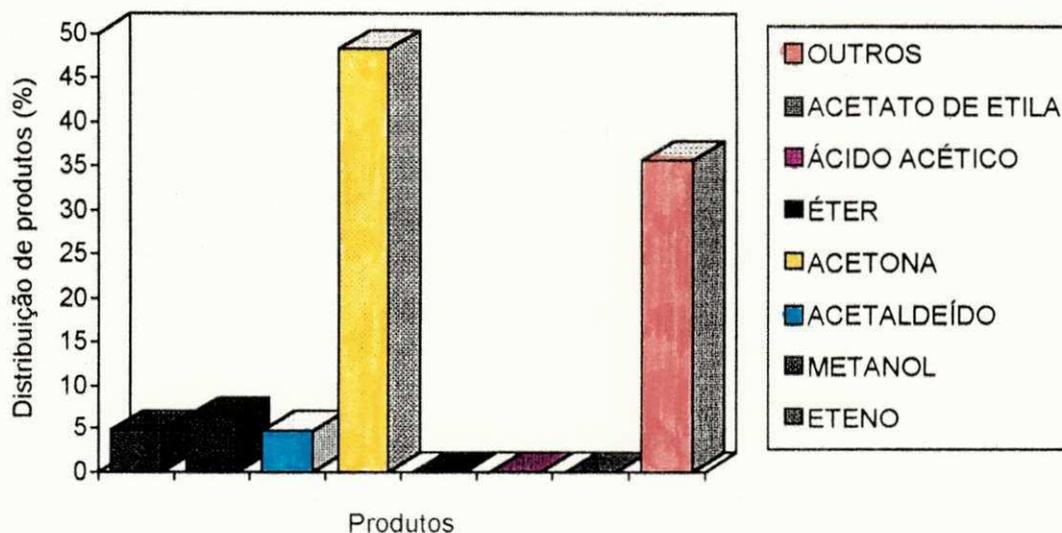
- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1 : 9

Figura 4.11 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C $\phi$  - Zn.

TABELA 4.13 - Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores oriundos de compostos a base de um único cátion.

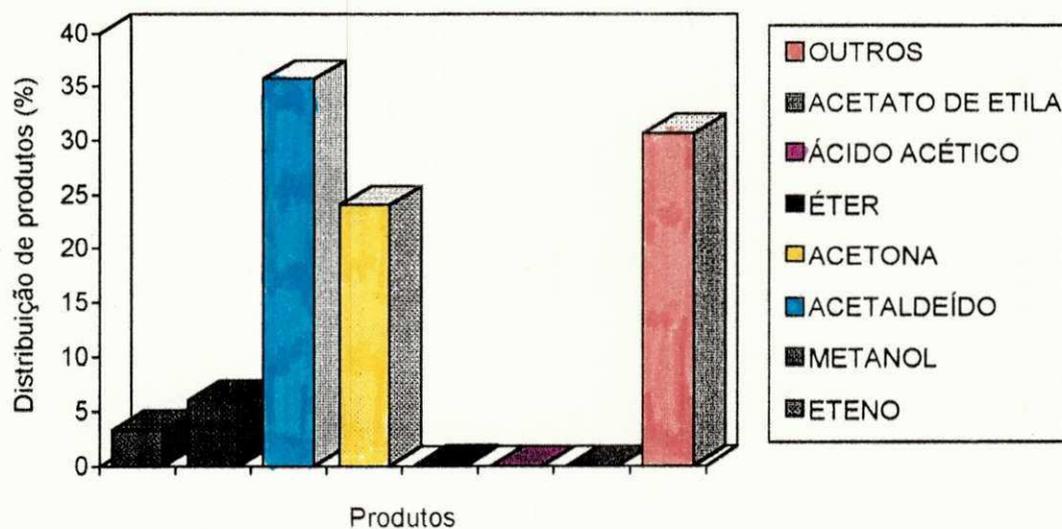
Catalisadores	Conversão total de etanol (% X)	Seletividade ( % S )							
		Eteno	Metanol	Acetaldeído	Acetona	Éter	Ácido acético	Acetato de etila	Outros
C <sub>0</sub> - Zn	100	3,96	12,46	3,48	35,97	0	0	0	44,13
C <sub>1</sub> - Zn	99,78	6,90	9,40	5,77	36,19	0,11	0	0	41,92
C <sub>2</sub> - Ca	99,81	3,36	6,06	35,77	24,03	0,17	0	0	30,61
C <sub>3</sub> - Zn Ca	96,97	3,76	2,92	33,31	32,69	0,115	0	0	27,20

- Temperatura de reação = 450 °C
- Razão molar etanol / água na corrente de alimentação do reator = 1 : 9
- Tempo de contato = 2 segundos



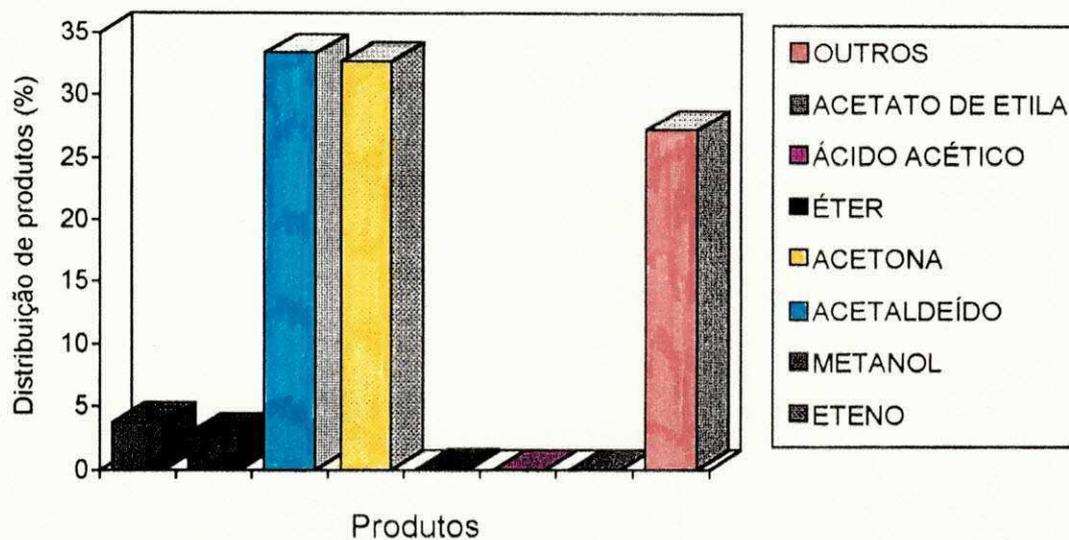
- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.12 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>1</sub> - Zn.



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.13 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>2</sub> - Ca.



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.14 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>3</sub> - Zn Ca.

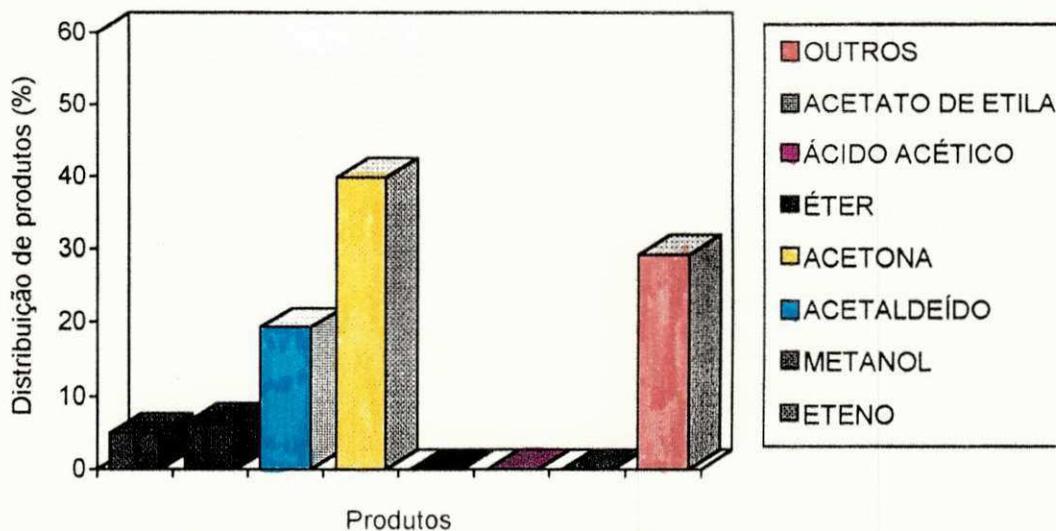
#### 4.7.2 - Catalisadores preparados a partir de soluções de Cloretos de Zinco e Cálcio.

Resultados de atividades catalíticas dos sólidos preparados a partir de soluções mistas de cloretos de zinco e cálcio, são encontrados na tabela 4.14. As seletividades relativas a cada produto de reação, para cada catalisador testado, são mostradas nas figuras de 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18.

TABELA 4.14 - Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores preparados a partir de precursores a base de cloreto de zinco e cálcio.

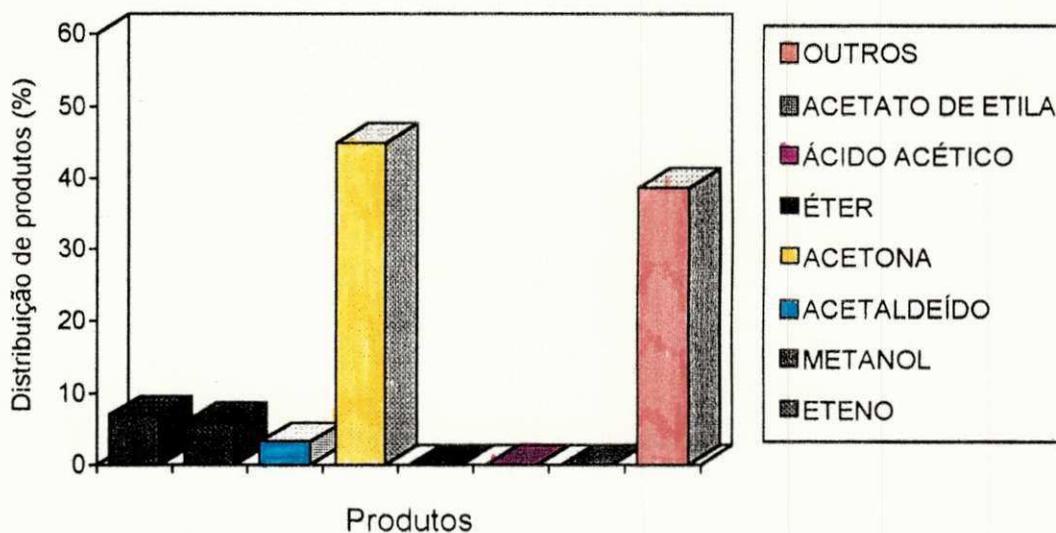
Catalisadores	Conversão total de etanol (% X)	Seletividade ( % S )							
		Eteno	Metanol	Acetaldeído	Acetona	Éter	Ácido acético	Acetato de etila	Outros
C <sub>1</sub> -ZnCa(Cl)	98,61	5,02	6,31	19,33	39,90	0,113	0	0	29,327
C <sub>2</sub> -ZnCa(Cl)	99,76	6,94	5,96	3,28	45,0	0,1	0	0	38,72
C <sub>3</sub> -ZnCa(Cl)	99,57	4,72	3,81	5,88	50,02	0	0	0	35,57
C <sub>4</sub> -ZnCa(Cl)	100	0,68	5,20	1,54	52,46	0	0	0	40,12

- Temperatura de reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator = 1 : 9
- Tempo de contato = 2 segundos



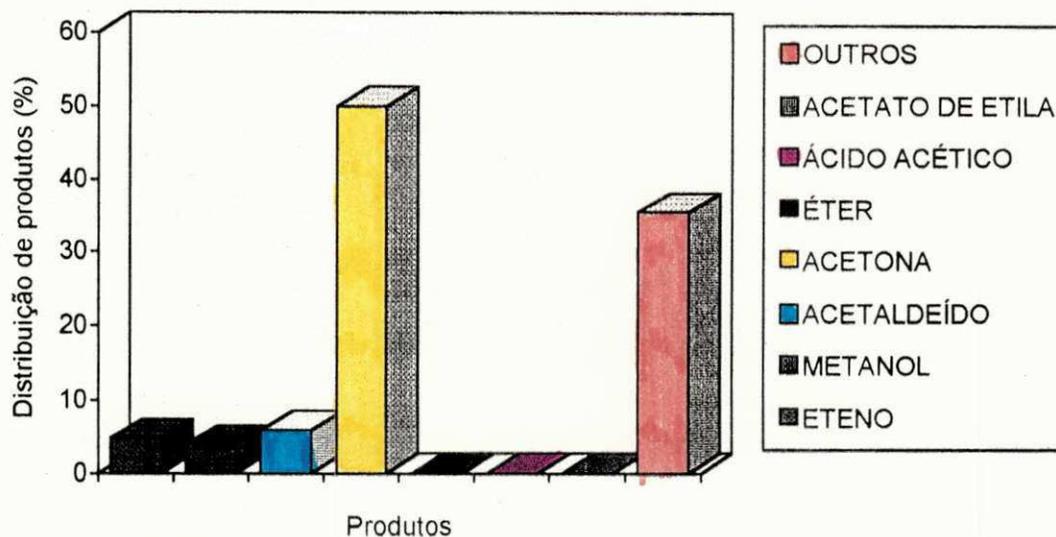
- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1 : 9

Figura 4.15 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>1</sub> - Zn Ca(Cl<sup>+</sup>)



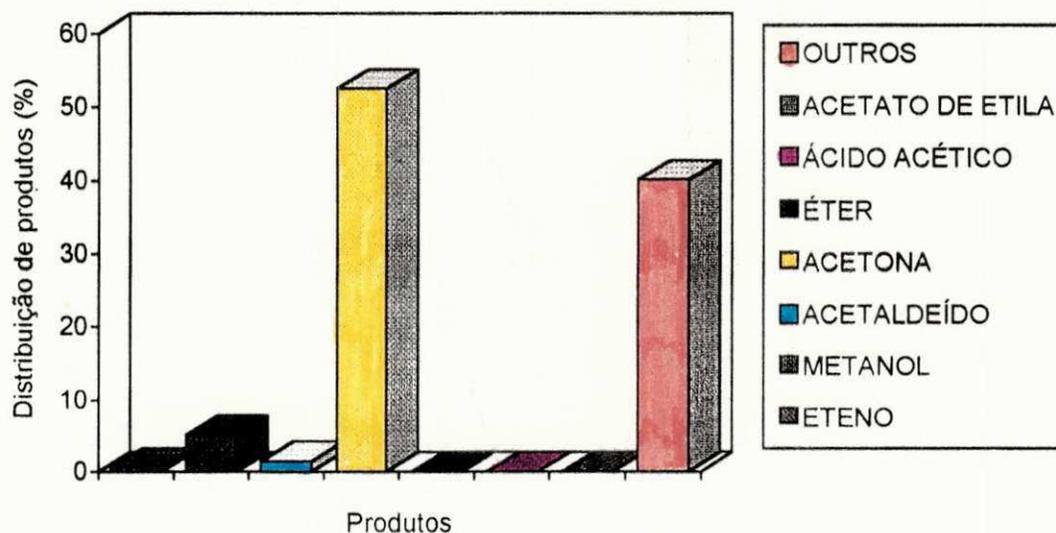
- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.16 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>2</sub> - Zn Ca(Cl<sup>+</sup>)



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.17 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>3</sub> - Zn Ca(Cl<sup>-</sup>)

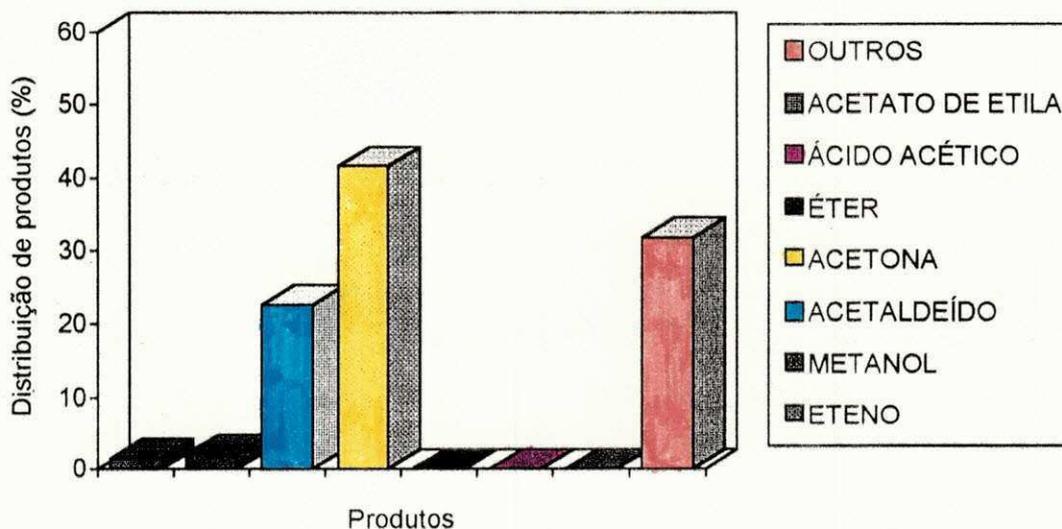


- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.18 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>4</sub> - Zn Ca(Cl<sup>-</sup>)

### 4.7.3-Catalisadores Preparados a partir de Soluções de Nitratos de Zinco e Cálcio.

A tabela 4.15 e as figuras de 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, transcrevem os resultados obtidos relativos às avaliações catalíticas de sólidos obtidos a partir de precursores a base de nitratos de zinco e cálcio.



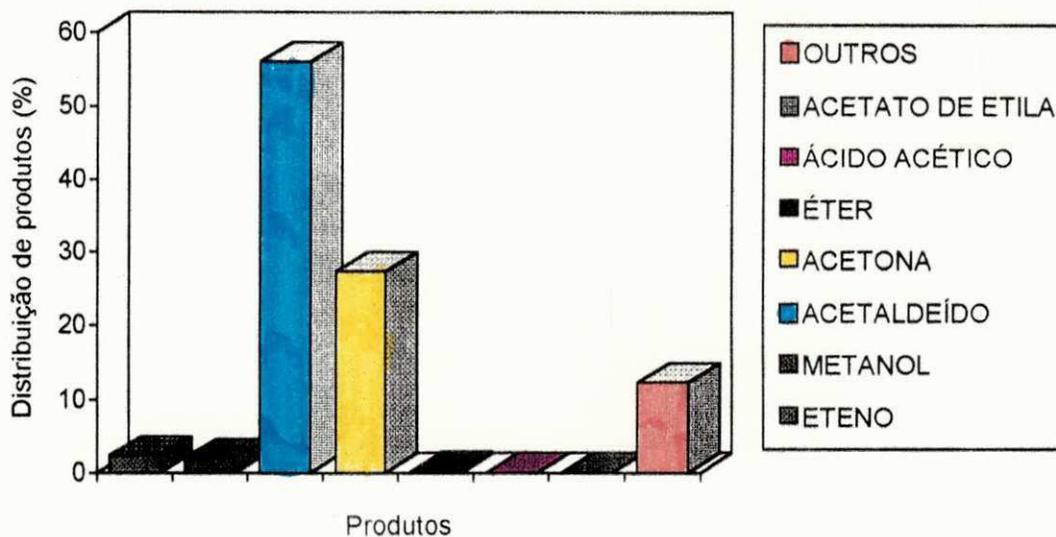
- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.19 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>1</sub> - Zn Ca(NO<sub>3</sub>)

TABELA 4.15 - Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores preparados a partir de precursores a base de nitratos de zinco e cálcio.

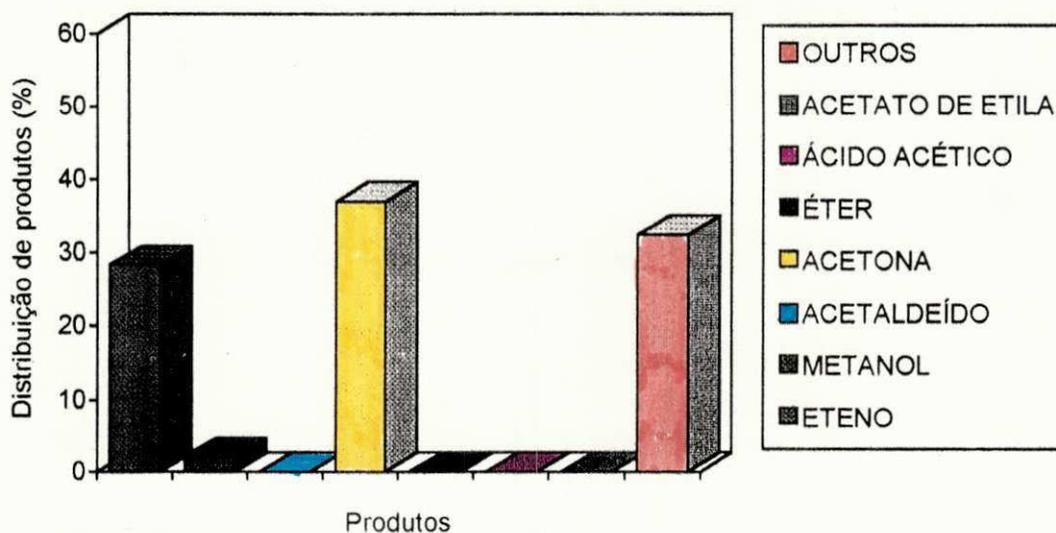
Catalisadores	Conversão total de etanol (% X)	Seletividade ( % S )							
		Eteno	Metanol	Acetaldeído	Acetona	Éter	Ácido acético	Acetato de etila	Outros
C <sub>1</sub> -ZnCa(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81,47	1,49	2,02	22,71	41,66	0,158	0	0	31,96
C <sub>2</sub> - ZnCa (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,74	2,3	1,97	56,0	27,43	0,25	0	0	12,27
C <sub>3</sub> - ZnCa (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,26	28,35	2,17	0	36,94	0,127	0	0	32,41
C <sub>4</sub> - ZnCa (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,98	3,187	3,48	0	47,65	0,08	0	0	45,60

- Temperatura de reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator = 1 : 9
- Tempo de contato = 2 segundos



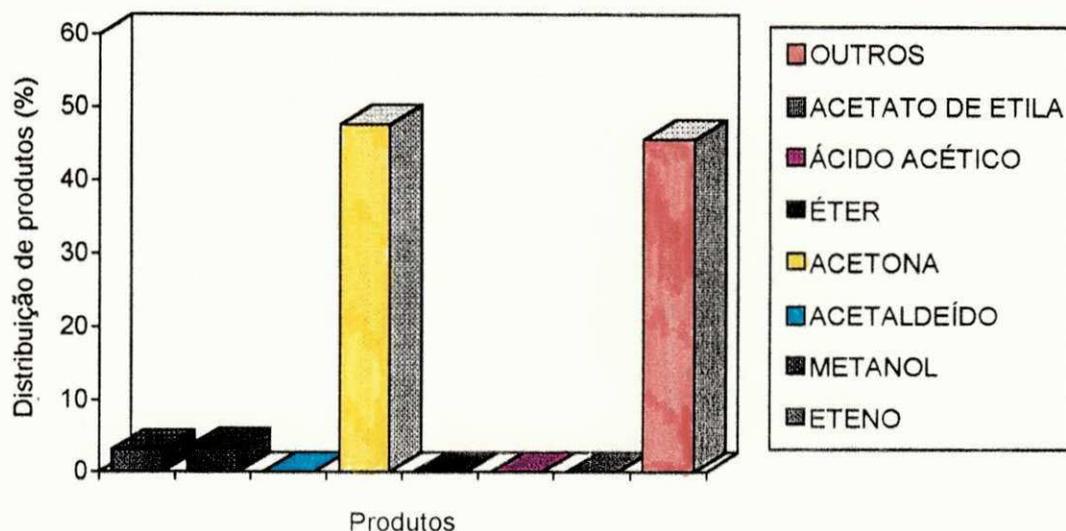
- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.20 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>2</sub> - Zn Ca(NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.21 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>3</sub> - Zn Ca(NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.22 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador  $C_4 - Zn\ Ca.(NO_3)_2$

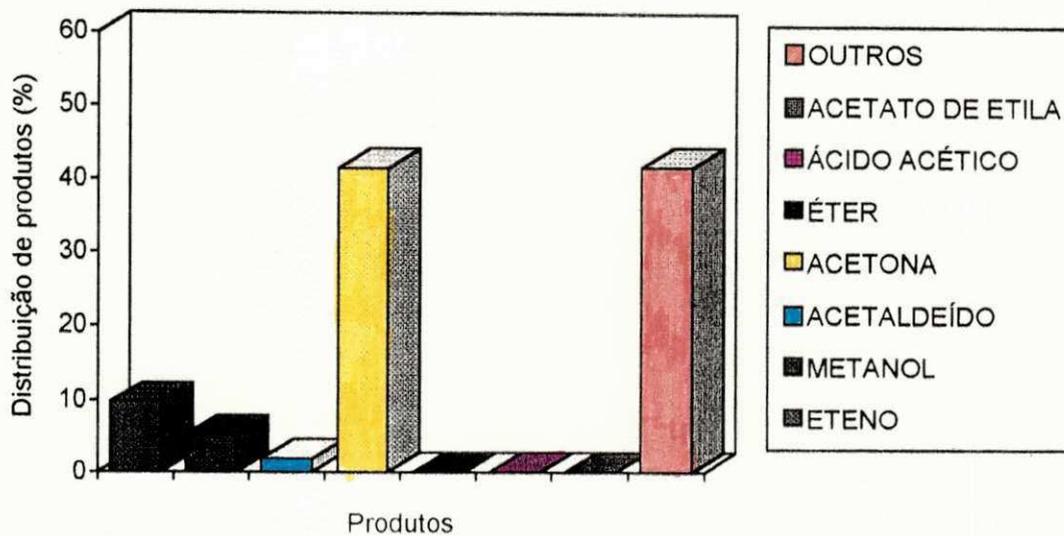
#### 4.7.4-Catalisadores preparados a partir de soluções de Nitrato de Zinco e Cloreto de Cálcio.

Resultados dos testes catalíticos para catalisadores preparados a partir de soluções de nitrato de zinco e cloreto de cálcio são mostrados na tabela 4.16. As figuras 4.23 e 4.24, procuram traduzir as seletividades dos diferentes produtos de reação formados, relativos aos dados em questão.

TABELA 4.16 - Resultados do teste catalítico relativos à reação de obtenção da acetona a partir do etanol, para os catalisadores preparados a partir de precursores a base de nitrato de zinco e cloreto de cálcio.

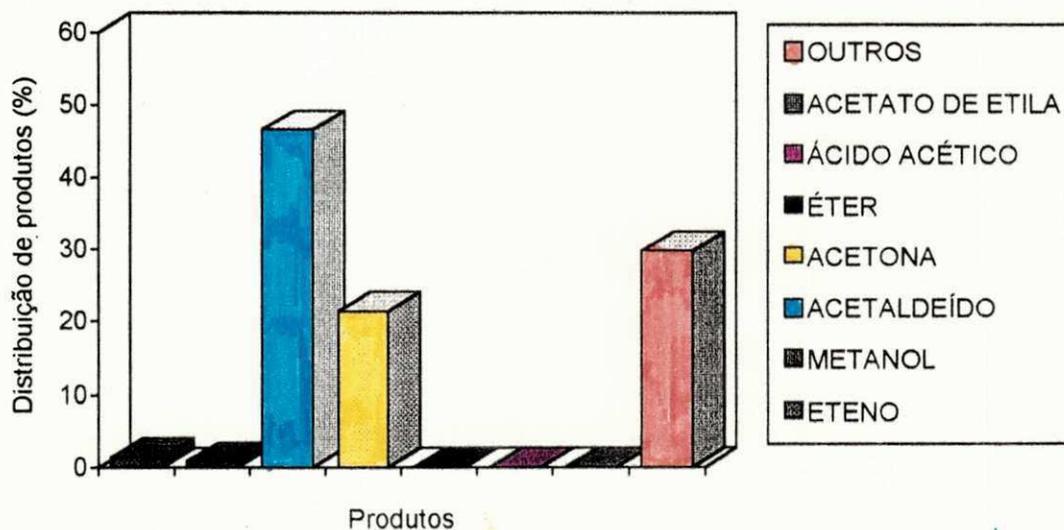
Catalisadores	Conversão total de etanol (%X)	Seletividade ( % S )							
		Eteno	Metanol	Acetaldeído	Acetona	Éter	Ácido acético	Acetato de etila	Outros
C <sub>1</sub> - ZnCa(NO <sub>3</sub> ) (Cl)	99,80	9,67	5,19	1,85	41,49	0,07	0	0	41,73
C <sub>2</sub> - ZnCa(NO <sub>3</sub> ) (Cl)	79,27	1,37	0,82	46,56	21,41	0	0	0	29,84

- Temperatura de reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator = 1 : 9
- Tempo de contato = 2 segundos



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.23 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>1</sub> - Zn Ca(NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>)



- T reação = 450 °C
- Razão molar etanol/água na alimentação do reator = 1:9

Figura 4.24 - Distribuição de produtos para a reação de etanol com água em presença do catalisador C<sub>2</sub> - Zn Ca (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>)

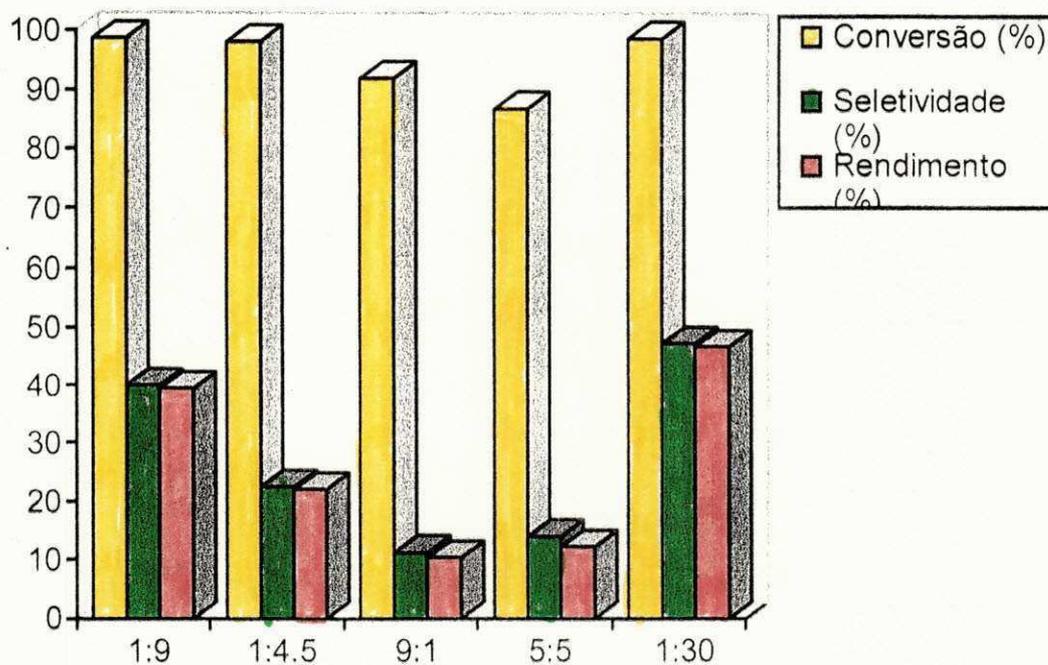
#### 4.7.5- Efeito da Variação da Razão Molar Etanol/Água nos Resultados de Atividade Catalítica.

A tabela 4.17 e a figura 4.25, mostram como a variação da relação moles de etanol/moles de água, influencia os valores de conversão total, seletividade (em acetona), e rendimento (em acetona), para a reação de obtenção de acetona a partir de etanol hidratado, quando da utilização da amostra C1-ZnCa(Cl<sup>-</sup>) como catalisador.

Tabela 4.17 - Conversão total, seletividade (em acetona) e rendimento (em acetona), versus razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator, para a reação do etanol com água em presença do catalisador C1-ZnCa(Cl<sup>-</sup>).

Razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator	1:9	1:4,5	9:1	5:5	1:30
Conversão(%)	98,60	98,07	91,95	86,84	98,73
Seletividade(%)	39,89	22,50	11,15	13,99	47,21
Rendimento(%)	39,34	22,07	10,25	12,15	46,62

T.Reação = 450°C e Tempo de contato = 2 segundos



- T reação = 450 °C
- Tempo de contato = 2 segundos

Figura 4.25 - Conversão total, seletividade (em acetona) e rendimento (em acetona), versus razão molar etanol/água na corrente de alimentação do reator, para a reação do etanol com água em presença do catalisador  $C_1$ -Zn Ca (Cl<sup>-</sup>)

#### 4.7.6 - Efeito da Variação da Temperatura de Reação nos Resultados de Atividade Catalítica.

Resultados de conversão, seletividade em acetona e rendimento em acetona são mostrados na tabela 4.17 e na figura 4.26, em função da temperatura de reação, quando da utilização da amostra  $C_1$ -ZnCa(NO<sub>3</sub>)(Cl<sup>-</sup>) como catalisador.

Tabela 4.17 - Conversão total (%), seletividade em acetona (%) e rendimento em acetona (%), versus temperatura de reação (°C), para a reação do etanol em água em presença do catalisador  $C_1 Zn Ca (NO_3^-) (Cl^-)$ .

Temperatura de Reação(°C)	350°C	400°C	450°C
Conversão (%)	93,45	99,72	99,79
Seletividade(%)	28,69	40,42	41,48
Rendimento(%)	26,21	40,34	41,40

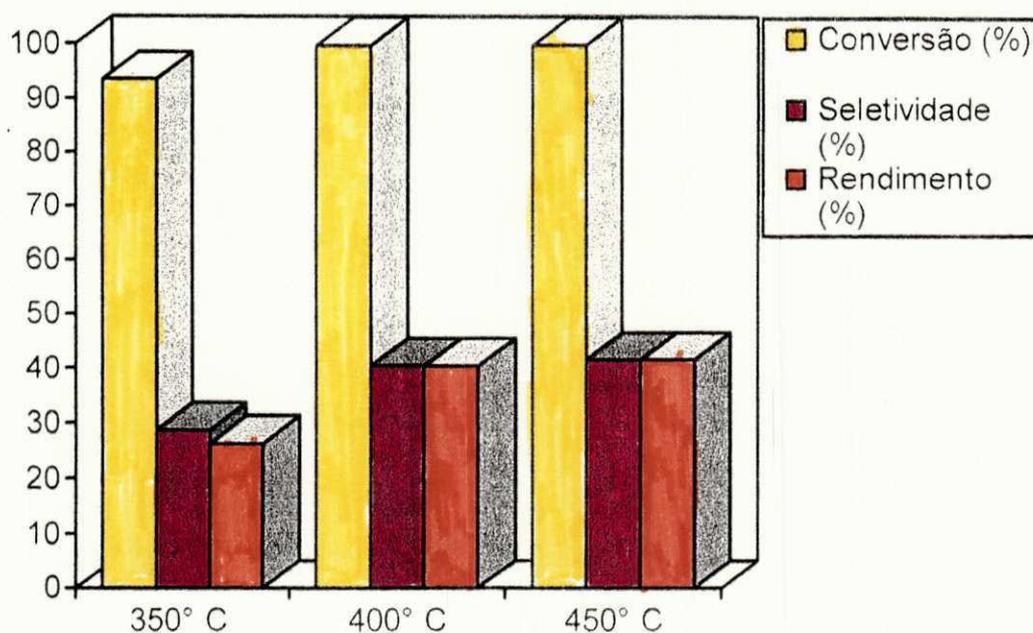


Figura 4.26 - Conversão total (%), seletividade em acetona (%) e rendimento em acetona (%), versus temperatura de reação (°C), para a reação do etanol em água em presença do catalisador  $C_1 Zn Ca (NO_3^-) (Cl^-)$ .

## 4.8 - Análise dos Resultados.

### 4.8.1- Análise química.

Os resultados de análise química demonstram que a técnica de preparação empregada foi eficiente para a obtenção das razões molares teóricas das amostras sintetizadas (razão molar Zn/Ca de 9:1). Houve também um controle eficiente no processo de lavagem realizados através de ensaios de identificação de cloretos, já que o teor de cloretos encontrado para o catalisador codificado por C1-ZnCa(Cl), sintetizado a partir de precursores a base de cloreto de zinco e cálcio, é baixo, embora não se tenha conseguido o atingimento de níveis de ppm deste ânion no mesmo.

### 4.8.2 - Ponto Isoelétrico(PIE).

Os resultados das medidas dos pontos isoelétricos indicam que, para as amostras preparadas a partir de precursores a base de cloretos, os valores estão próximos do valor do PIE do óxido de zinco puro. Observa-se que para as amostras C2-ZnCa(Cl) e C4-ZnCa(Cl), estes valores são ligeiramente inferiores que o do ZnO puro (7,34 e 7,26 respectivamente), enquanto que para a amostra C1-ZnCa(Cl), o valor é praticamente igual ao do ZnO puro.

Estes resultados, quando correlacionados com os resultados de atividade catalítica, para os catalisadores em questão, mostram que a presença de óxido de cálcio favorece a seletividade em acetona, abaixando ligeiramente o PIE do óxido de zinco puro. Mostram também que quando o óxido de cálcio está presente, como no caso da amostra C1-ZnCa(Cl), a reação se torna mais seletiva para a formação de acetaldeído, apesar dos valores de PIE's, tanto para esta amostra como para o óxido de zinco puro, serem praticamente equivalentes. A medida que os valores dos PIE's decrescem, foi observado um decréscimo da seletividade em acetaldeído e um aumento da seletividade em acetona.

Para a amostra C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>), apesar de ter sido observada uma grande seletividade em relação à formação de acetaldeído, a mesma apresentou uma pequena seletividade para a formação de acetona, tendo sido registrado, também, um baixo valor para o seu PIE (6,69).

#### 4.8.3 - ATD/ATG.

O precursor do catalisador C1-ZnCa(NO<sub>3</sub>) (Figura 4.9), que foi decomposto em fluxo de ar, mostrou uma desidratação nítida a 135 - 140°C, ligada a um consumo de energia (pico endotérmico).

Duas variações de perda de peso, mal definidas, foram também observadas à 225 e 440°C. Enquanto o pico a 225°C está associado a perda de água e traços de NO<sub>x</sub>, o pico a 440°C está ligado ao aparecimento de CO<sub>2</sub> em fase gasosa.

Para o precursor do catalisador C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>) (Figura 4.10), o ATG mostra três fenômenos à 70, 140 e 302°C (o mais intenso). Os dois primeiros estão ligados a fenômenos endotérmicos e aparecimento de água em fase gasosa. O terceiro está associado a um fenômeno exotérmico dissimétrico (pequena fração endotérmica). No<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e água aparecem em fase gasosa.

Esta situação implica em um alto teor de (NO<sub>3</sub>) residual no precursor do catalisador em questão. Esta presença de (NO<sub>3</sub>) residual, parece confirmada pela existência de um pico de fusão (endoterma sem variação de massa) entre 170 e 220°C, que poderia ser associado à fusão de composto do tipo NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

#### 4.8.4 - Difração de Raios-X.

Os resultados relativos às interpretações dos difratogramas de raios-X para todas as amostras submetidas a esta técnica de caracterização indicam que, de uma maneira geral, os sólidos sintetizados aparecem como simples

misturas mecânicas entre os óxidos de zinco e cálcio, sem claras definições dos parâmetros cristalográficos relativos mais especificamente ao óxido de cálcio. Indicam também que o óxido de zinco sofreu pequenas modificações estruturais devido à adição de óxido de cálcio porém, não foi possível uma identificação quantitativa destas modificações, sendo somente observadas ligeiras distorções nos difratogramas obtidos.

#### **4.8.5 - Área Específica.**

Os resultados de área específica demonstram que os valores encontrados para todas as amostras, não estão distantes daqueles encontrados para os óxidos puros (ZnO e CaO), indicando que, a síntese por coprecipitação dos hidróxidos de ambos os cátions, independente dos sais precursores, não é uma etapa que venha a afetar a área específica dos sólidos finais obtidos.

#### **4.8.6 - Atividade Catalítica.**

Os resultados de atividade catalítica demonstram que todas as amostras de catalisadores testadas são seletivas para a formação de acetona. Demonstram também que os níveis de atividade alcançados são elevados, com exceção das amostras C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>-) e C2-ZnCa(NO<sub>3</sub>-)(Cl-), que registraram valores de conversão total de etanol na faixa de 60 a 80%, respectivamente.

Os catalisadores oriundos de precursores a base de nitratos mostraram um menor rendimento em acetona do que aqueles oriundos de precursores a base de cloretos, apesar dos valores de seletividade em acetona serem, em alguns casos, comparáveis.

Foi observado também, que os catalisadores preparados a partir de precursores oriundos de precipitações tendo como agente precipitante o hidróxido de amônia, são menos seletivos, para a formação de acetona do que

aqueles tendo como agente precipitante o hidróxido de sódio. Cabe registrar que as amostras C4-ZnCa(Cl) e C4-ZnCa(NO<sub>3</sub>), sintetizadas por precipitação dos cloretos e nitratos de zinco e cálcio com hidróxido de amônia, e calcinadas a 500°C, foram as que apresentaram os melhores valores relativos à conversão total e rendimento em acetona, no entanto, optou-se por trabalhar com temperaturas de calcinação menores(450°C), para que os resultados obtidos neste trabalho pudessem ser comparados com os apresentados na literatura.

Os testes de atividade catalítica realizados com os óxidos de zinco e cálcio puros(amostras C $\phi$ -Zn e C2-Ca, respectivamente), indicam que os mesmos são altamente ativos frente a reação estudada (conversões na faixa de 100%), porém apresentam seletividades para a formação de acetona menores do que aquelas apresentadas quando são preparados na proporção estequiométrica de 9:1 (razão molar Zn/Ca).

Para todos os catalisadores testados existe sempre uma seletividade direcionada para a formação de acetaldeído, no entanto, analisando-se estes resultados para os catalisadores a base dos óxidos puros (amostras C $\phi$ -Zn , C1-Zn e C2-Ca), observa-se que o óxido de zinco é pouco seletivo para a formação deste composto enquanto que, de forma inversa, o óxido de cálcio é altamente seletivo para a formação do mesmo.

Os testes realizados para se verificar qual a influência da razão molar etanol/água, na corrente de alimentação do reator, frente à distribuição dos produtos de reação, indicaram que este parâmetro não atua diretamente na conversão total do etanol, porém, o mesmo atua significativamente no rendimento em acetona. Quanto menor esta razão molar, maiores valores de rendimento em acetona foram registrados. Sugere-se que quanto maior a quantidade de vapor d'água no meio reacional, maior a quantidade deste composto adsorvida sobre os oxigênios da rede do sólido e, conseqüentemente, maior a quantidade de grupos hidroxila gerados, segundo

a reação:  $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}_{(s)} \rightarrow 2\text{OH}_{(a)}$ . Estes grupos hidroxilas desempenham um papel importante em uma etapa elementar do mecanismo reacional proposto, que será discutido no capítulo 5 deste trabalho.

Outro parâmetro, relativo ao sistema reacional, que foi avaliado, foi a temperatura na qual a reação ocorre. Para variações de temperatura de reação de até 100°C, na faixa de 350°C a 450°C, observou-se uma alta conversão em etanol, com seletividades crescentes para a formação de acetona. Observou-se também que para temperaturas acima de 500°C, a reação passa a ser orientada supostamente para a formação de produtos de oxidação total.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

#### 5.1 - Conclusões.

Com base nos resultados apresentados e discutidos pode-se tirar como conclusão geral do trabalho que os catalisadores mássicos, compostos de óxido de zinco e óxido de cálcio, são seletivos para a formação de acetona durante a reação do etanol com vapor d'água.

A partir desta conclusão geral, algumas outras conclusões específicas, vinculadas com os parâmetros globais do sistema reacional, podem ser enunciadas.

Talvez a mais importante esteja relacionada com o caráter ácido da superfície catalítica. Através das medidas dos pontos isoelétricos, das amostras sintetizadas, foi verificada uma correlação entre esta variável e a seletividade em relação à formação de acetona. É necessário que se tenha uma superfície fracamente básica (PIE entre 7,3 e 7,4), para que o aumento da seletividade em relação à formação de acetona seja favorecido. Este caráter fracamente básico foi conseguido através da coprecipitação dos óxido de zinco e cálcio sendo que o óxido de cálcio veio contribuir para o decréscimo da basicidade das amostras sintetizadas.

Resultados de área específica ( $S_{BET}$ ) e difração de raios-X (DRX), não contribuíram para que fosse proposta alguma correlação entre textura dos sólidos sintetizados e atividade catalítica. A técnica de caracterização dos

precursores, por análise termodiferencial/análise termogravimétrica (ATD/ATG), mostrou a necessidade de se otimizar as condições de decomposição dos mesmos, quando se trabalha com sais a base de nitratos.

Os resultados de atividade catalítica, para todas as amostras sintetizadas, quando analisadas frente aos dados de seletividade para a formação de acetaldeído, indicam que o mecanismo proposto por Tanabe, K., et. al.,<sup>(65)</sup> é o que mais se ajusta ao sistema reacional em questão, já que, a acetona é formada a partir da espécie adsorvida  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  e esta espécie só pode estar presente, quando, em uma etapa anterior, o acetaldeído adsorvido interage com espécies  $\text{HO}^-$ , também presentes na superfície catalítica. Esta etapa, seria o passo determinante da velocidade global da reação onde um acetato superficial é formado através do ataque nucleofílico do grupo hidroxila superficial ao acetaldeído adsorvido. Uma vez que a basicidade aumenta a força nucleofílica das hidroxilas superficiais e a acidez estabiliza os estados de transição com carga negativa, a formação de acetona é favorecida em presença de misturas de óxido que possuem características ácidas e básicas e também quando a razão molar etanol/água, na corrente de alimentação do sistema, diminui. Observa-se que, em nenhum momento, foi detectada a presença de ácido acético, como um dos produtos da reação, o que vem reforçar a hipótese de que no mecanismo reacional proposto, este composto é apenas um intermediário temporário adsorvido na superfície catalítica e que é consumido, de forma contínua e imediata, para gerar as espécies  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ .

Os resultados obtidos neste trabalho, relativos à seletividade em acetona, não são comparáveis aos obtidos no trabalho de Tanabe, K., et. al.,<sup>(65)</sup>, já que, em nenhum momento foram aqui registrados níveis de seletividade em acetona superiores a 53%, enquanto que no trabalho dos autores citados, estes níveis chegaram a um valor máximo de cerca de 90%. Atribui-se a esta discrepância de resultados, os valores diferentes de tempo de contato (tempo de residência) utilizados neste trabalho e no trabalho de Tanabe, K., et. al.,<sup>(65)</sup>. Por limitações operacionais, trabalhou-se com um tempo

de contato constante e igual a 2 segundos, enquanto que, no trabalho de Tanabe os valores máximos que foram utilizados para este parâmetro, ficaram em torno de 0,6 segundos. Conclui-se então que, o aumento do tempo de contato faz com que as reações secundárias tenham tempo de se processarem, acarretando uma diminuição do rendimento reacional em relação ao produto desejado.

## 5.2- Sugestões.

Algumas sugestões podem ser propostas visando trabalhos futuros:

- 1) Através de um controle mais preciso do método de preparação dos catalisadores, procurar a obtenção dos óxido binários de zinco e cálcio, estudando-se outras variáveis operacionais, tais como: tempo de envelhecimento dos precursores, temperatura de precipitação e natureza de sais envolvidos nas sínteses.
- 2) Aprimorar a caracterização das propriedades ácido-básicas da superfície catalítica, via o uso da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho associada a uma molécula sonda, visto a importância de tais propriedades na seletividade em relação à formação de acetona no sistema reacional.
- 3) Devido a formação de subprodutos não identificados, através do teste de atividade catalítica, sugere-se uma avaliação mais criteriosa dos produtos de reação, de modo a confirmar a produção de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, fornecendo subsídios ao mecanismo proposto.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

---

1. ARDAH, E. G. R. ; BARBOUR, A. D. ; McCLELLAN, G. E. ; McBRIDE, E.W. ;  
"Distillation of Acetate", **Ind. Eng. Chem.** 16 , 1133(1924)
2. WEISS, J. M. ; **Chem. eng. News** 36 , 70 (june 9, 1958).
3. WEIZMANN, C. ; HAMLYN, A.; "Acetone - Butyl Alcohol." **U.S. Pat.** 1, 329,  
214 (JAN. 27, 1920)
4. KIRK - OTHMER ; "Acetone" In: Encyclopedia of Chemical Technology , 3<sup>a</sup>  
ed., New York, J. Wiley, 1983, 1v.
5. HIMMELBLAU, D. M. ; " Process Analysis by Statistical Methods". J. Wiley &  
Sons Inc. , New York, 1970.
6. PERRY, R. H. ; CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química, 5<sup>a</sup> Ed.  
1986 - Ed. Guanabara Dois.
7. BATTÀ, J.; BORESOK, S. ; SOLYMOSI, F. ; SZABO, Z. G. ; "Dependence of  
the Properties of Spinels on the Conditions of their formation." **Proc. 3<sup>rd</sup>  
Int. Congress Catalysis**, Amsterdam 1964, 1965, p. 1340.
8. JEWUR, S. S. ; "Conversão Catalítica do Etanol." **Química Nova**, 7 : (2) ,  
67 - 79 , 1984.
9. FRANKAERTS, J. ; FROMENT, G. F. ; "Kinetic Study of the  
Dehydrogenation of Ethanol." **Chemical Eng. Science**, 19: 807-818,  
1964.

10. URQUIETA-GONZALEZ, E. A. ; DELLA NINA, G. ; "Desidrogenação Catalítica de Etanol." **Anais** - 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, p. 333-341, ABEQ, Rio de Janeiro, 1988.
11. PELOSO, A. ; MORESI, M. ; MUSTACHI, C. ; SORACCO, B. ; "Kinetics of the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde on Unsupported Catalysts." **The Canadian J. of Chem. Engineering**, 57: 159-164, 1979.
12. VALLE, M. L. M. ; CALDEIRA, A. C. C. ; "Obtenção de Acetaldeído a partir de Etanol. Seleção do catalisadores, Cinética e Condições Operacionais." **Anais** - 1º congresso Brasileiro de Alcoolquímica, p.319, São Paulo, 1981.
13. HAPPEL, J. ; CHAO, J.C. ; MEZAKI, R.; "Thermodynamic Equilibrium Constant of Ethyl Alcohol-Acetaldehyde- Hydrogen System." **J. of Chemical and Engineering Data**, 19 : (2), 110-112, 1974.
14. TAKEZAWA, N. ; HANAMAKI, C. ; KOBAYASHI, H.; "The Mechanism of Dehydrogenation of Ethanol on Magnesium Oxide." **J. Catal.** , 38 : 101 , 1975.
15. McARTHUR, D. P. ; BLISS, H. ; BUTT, J. B. ; " An Experimental Study of Eletronic Factors in the Dehydrogenation of Ethanol on Thin Film ZnO." **J. Catal.** , 28:183-199, 1973.
16. FAHMY, S. L. ; SCHMAL, M. ; " Catalisadores de Cobre para Síntese de Acetaldeído a partir de Etanol." **Anais** - 6º Simpósio Anual da ACIESP, p.233-46, ACIESP, São Paulo, 1982.
17. CARVALHO, M. C. N. A. ; SCHMAL, M. ; FRETU, R. ; SCHITINE, W. ; "Catalisadores de Nióbio para Desidrogenação de Etanol." **Anais** - 4º Seminário Brasileiro de Catálise, p. 557, IBP, Canela, 1987.

18. CIOLA, R. Tese de Doutorado. Fac. Filos. Ciências e Letras da USP, 1961, p.33.
19. BUENO, J. M. C. ; " Contribuição ao Estudo da Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Al-Zn para Transformação de Etanol em Butadieno." **Tese**. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1987.
20. WANG, L. ; EGUCHI, K. ; ARAI, H. ; SEIYAMA, T. ; " Studies of the Oxidative Esterification of Ethanol over Oxide Catalysts." **Applied Catalysis**, 33, 107, 1987.
21. DAVY, H. Transactions Roy, Soc. London 97, 45, 1817.
22. SABATIER- REID. ; "Catalysis in Organic Chemistry." p. 90-97, Van Nostrand Company, New York. 1922 (Apud Adkins & Peterson - 1931)
23. PATTERSON, J. A. ; DAY, A. R. ; "Catalytic Oxidation of Ethyl Alcohol. " **Industrial and Engineering Chemistry**, vol.26, nº12, p.1276 -79- December, 1934.
24. FAITH, W. L. ; KEYES, D. B. ; " Catalytic Partial Oxidation of Alcohols in the Vapor Phase - III." **Ind. And Eng. Chemistry**, 23:(11) p. 1250-1253, 1931.
25. MOURA, J. C. ; " Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado." **Tese**. Faculdade de Engenharia de Campinas da UNICAMP, Campinas, 1984.
26. MACIEL FILHO, R. ; " Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio." **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Campinas da UNICAMP, Campinas, 1985.
27. VOLF, C. F. B. ; " Influência da Diluição dos Reagentes com Água na Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Fe-Mo. "

**Dissertação de mestrado.** Faculdade de engenharia de Campinas da UNICAMP, Campinas, 1988.

28. VOLF, C. F. B. ; MOURA, J. C. ; "Estudo da Influência da Diluição dos Reagentes com Água na Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Fe-Mo." **Anais - 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 488-506, ABEQ, Rio de Janeiro, 1988.
29. WIMORE, C. E. ; " Oxidehydrogenation of Alcohols." UNITED STATES PATENT 4218401, Aug. 19, 1980.
30. WINDAWI, H. ; " Preparation of Aldehydes. " UNITED STATES PATENT 4421938, Dec. 20 , 1983.
31. WINDAWI, H. ; OAKDALE, W. R. ; "Preparation of Aldehydes." UNITED STATES PATENT 4471141, Sep. 11, 1984.
32. D'AVILA, S. G. ; MOURA, J. C. ; MENDES, M. J. ; "Equilíbrio Termodinâmico no Processo de Produção de Acetaldeído a partir de Etanol." In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 3, 1978. Anais. Rio de Janeiro. ABEQ.
33. APPEL, L. G. ; EON, J. G. ; MORAES, C. ; OLIVEIRA, P. G. P. ; LIBERGOTT, E. K. ; PEREIRA, S. E. C. ; " Processo de Obtenção de Acetaldeído por Oxidação Seletiva de Etanol, bem como Composições Catalíticas para o mesmo." BRASIL P.I. 85004666, 29, jul. 1986.
34. EVMENENKO, N. P. ; GOROKHOVATAKII, Y. B. ; "Kinetics of the Oxidation of Ethanol on an Iron-Molybdenum Catalyst." **Kinetics and Catalysis**, 11: 104-106, 1970.
35. SRIHARI, V. ; VISWANATH, D. S. ; " Oxidation of Ethanol over Ferric Molybdate Catalyst." **Journal Chem. Tech. Biotechnol.** , 32 : 868-876, 1982.

36. OLIVEIRA, P. G. P. ; EON, J.G. ; MORAES, C. ; APPEL, L. G. ;  
"Catalisadores Promissores para a Oxidação Seletiva do Etanol." **Inf. INT**, v.17, n34, Rio de Janeiro, 1985.
37. PEREIRA, S. E. C. ; COIFMAN, P. K.; "Estudo de Catalisadores a base de Molibdato de Ferro empregados na Oxidação de Etanol." **Anais - 4º Seminário Brasileiro de Catálise**, 226, IBP, Porto Alegre, 1987.
38. SUAREZ, L. M. C. ; " Diseno de Catalizadores para Obterer Ácido Acético a partir de Alcohol Etilico." In: SIMPOSIO NACIONAL DE CATALISIS, 2, 1987, Medellin. Memórias. Medellin Colciencias/Ceset, 1987, 35p.
39. McCABE, R. W. ; MITCHELL, P. J.; "Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde over Alumina- Supported Catalysts." **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** . 22: 212-217, 1983.
40. McCABE, R. W. ; MITCHELL, P. J. ; "Reactions of Ethanol and Acetaldehyde over Noble Metal and metal Oxide Catalysts." **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** , 23: 196-202, 1984.
41. CIOLA, R. ; MOURA, G. T. ; " Desidrogenação e Esterificação de Etanol." **Anais - 2º seminário Brasileiro de Catálise** 301, IBP, São Paulo, 1983.
42. NAGAI, M. ; GONZALEZ, R. D. ; " Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Sílica-Supported Platinum Catalyst: Preparative and Pretreatment Effects on Catalysts Selectivity." **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 24: 525, 1985.
43. EON, J.G. ; SALGADO, M. S. M. ; " Propriedades Catalíticas dos Fosfomolibadatos, Oxidação do Acetaldeído." **Anais - 4º Seminário Brasileiro de Catálise**, 237 - 243, Canela - RS, IBP, 1987.

44. AWASAKAR, P. A. ; SONSALE, A. Y. ; CHATTRJEE, A. K. " Heterogeneous Catalytic Oxidation of Ethanol." **React. Kinet. Catal. Lett.** , 36:(2), 301-306, 1988.
45. GARNER, W. E. ; DOWDEN, D. A. and GARICA de 1ª BANDA, J.F.; "Chemistry of the Solid State." **An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.** 50B, 35(1954).
46. FROLOV, V. M.; ROGINSKII, S. Z. and KRYLOV, O. V. ; " Catalytic on semiconductors - Catalytic Properties of Metallic." **Nauk. Sssr.**, III, 626(1956).
47. DEER, W. A.; HOWIE, R. A. ; ZUSSMAN, J. "An Introduction to the Rock Forming Minerals". 1ª Edição- 1965 - Ed. Longmans. p. 403-433.
48. TANABE, K. ; "Solid Acids and Bases their Catalytic Properties.", Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York (1970) p.5.
49. TANABE, K. ; KIYOURA, T. ; KITAGAWA, J. ; SUMIYOSHI, T. ; SHIBATA, K. ; " Acidic Properties of Binary Metal Oxides." **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol. 46, 2985- 2988 (1973).
50. BRUNELLE, J. P. ; " Studies in surface science and catalysis: preparation of catalysis II." Amsterdam, Elsevier, 1979, p.211-232.
- 51-PARKS, G.A. ; " The isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex System." **Chem. reviews**, 65, (1965) 177-198.
- 52-PARKS, G. A. ; DE BRUYN, P. L. ; " The Zero Point of Charge of Oxides." **Journal phys. chem.** 66, 967(1962).
- 53-KUNG, H. H. ; "Transition metal oxides : Surfaces chemistry and catalysis, studies in surface science and catalysis." Elsevier, 1989, v45.

54. NOH, J. S. ; SCHWARZ, J. A.; " Characterization of the Surface Chemical Properties of Activad Carbons for Catalyst Preparation". **Journal of colloid and interface science**. vol 130, n°1, june 1989.
55. KAGAN, M. Ya. ; KLIMENKOV, V. C." Sucessives Reactions in the Surface of Catalyst - Preparation of Acetone from Ethyl Alcohol." **Journal Phys. Chem. (URSS)** 3, 244-54 (1932).
56. KAGAN, M. Ya. ; SOBOL'EV , J. A. and LYUBARS , G. D. ; " Consecutives Reactions in Heterogeneous Catalysis III - The Mechanism of Formation Acetone, Acetaldeide and Water. " **Kii Ber.** 68B, 1140 - 6 (1935).
57. GOSWAMI, M. N. and KOLEY, K. P. , " Production of Acetone from Ethanol". **Journal Indian. Chem. Soc. Ind.& News**, 16 , 109 - 13 (1953).
58. DOLGOV, B.N. ; BOLOTOV, B. A. and KOMISSAROVA, L. A. ; "Catalytic Reactions of Ethanol Transformation." **Zhur. Priklad. Khim.** 28, 71-80 (1955).
59. GEISELER, G. and DANNEBERG, R. ; " Ketonization Catalytic of Ethanol in the Presence of Water." **J. Prakt. Chem.** 26 (5-6), 296 -303 (1964)(GER.).
60. MURTHY, R. S. ; PATNAIK, P.; SIDHESWARAN, P., and JAYAMANI, M. ; "Conversion of Ethanol to Acetone over Promoted Iron Oxide Catalysis." **Journal of Catalysis** 109, 298-302 (1988).
61. HINO, M. AND ARATA, K. ; "Dehydrogenation of Propan-2-ol to Acetone catalysed by Zirconium Oxide treated with Selenate and Tellurate Ions". **Journal Chem. Soc. Chem. Commun.** ; p. 1037 - 8 , (1984).
62. IGLÉSIAS, G. ; SÁNCHEZ, R. ; DIAZ, C. ; SUZARTE, A. ; SALIM, V. ; SILVA , K. ; "Estudio de Conversión de Etanol en Dimetil Cetona Catalizada por Óxidos de Hierro."

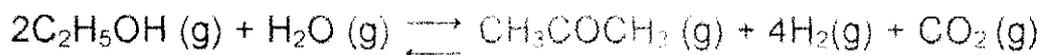
63. SILVA, K. ; SALIM, V. ; "Estudo da Desativação de Óxidos de Ferro na Conversão Catalítica do Etanol em Acetona." **Anais** - 8º Seminário O Brasileiro de Catálise - Friburgo - Rio de Janeiro - 1995.
64. BUSSI, J. ; PARODI, S. ; IRIGARAY, B. ; "Caracterización de Catalizadores de Hierro, Zinc Y Niquel Soportados sobre Dolomita en la transformation de Soluciones Acuosas de Alcohol Etilico ." **Anais** - 8ºSeminário Brasileiro de Catálise - Friburgo - Rio de Janeiro - 1995.
65. TANABE, K. ; NAKAJIMA, T. ; YAMAGUCHI, T. ; MATSUZAKI, I. ; MISHIMA , S. ; "Conversion of Ethanol to Acetone over Zinc Oxide - Calcium Oxide Catalyst - Optimization of Catalyst Preparation and Reaction Conditions Deduction of Reaction Mechanism. " **Applied Catalysis**. 52 (1989) 237-248.
66. MORAES, C. ; FRÉTY, R. ; MEDEIROS, P. R. S. ; SZKLO, A. ; "Avaliação de Catalisadores para obtenção de Acetona a partir do Etanol. " **Anais** - 7º Seminário Brasileiro de Catálise - Gramado - Brasil - 1993.
67. NAKAJIMA, T. ; NAMETA, H. ; MATSUZAKI, I. ; TANABE, K. ; " A Highly Active and Highly Selective Oxide Catalyst for the Conversion of Ethanol to Acetone in the Presence of Water Vapour. " **Journal Mater. Chem.** 4(6), 853- 858 (1994).

## ANEXO 1

---

**Programa Computacional para o Cálculo das Constantes de Equilíbrio e das Energias Livres de Gibbs em diferentes Temperaturas de Reação, para a Reação de Obtenção de Acetona a partir de Etanol Hidratado.**

**Reação:**



**Linguagem Computacional: BASIC**

10 REM CÁLCULO DE "K" E "ΔG" EM FUNÇÃO DE "T" PARA A REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE ACETONA A PARTIR DE ETANOL HIDRATADO.

20 INPUT "TC1-";TC1

30 INPUT "TC2-";TC2

40 R=8.314

50 G1=18350.00

60 HR=102250.00

70 E1=61.34

80 E2=15.72E-2

90 E3=-8.749E-5

100 E4=19.83E-9

110 W1=33.46

120 W2=0.688E-2

130 W3=0.7604E-5

140 W4=-3,593E-9

```

150 A1=71.96
160 A2=20.1E-2
170 A3=-12.78E-5
180 A4=34.76E-9
190 H1=28.84
200 H2=0.00765E-2
210 H3=0.3288E-5
220 H4=-0.8698E-9
230 C1=35.11
240 C2=4.233E-2
250 C3=-2.887E-5
260 C4=7.464E-9
270 T1=TC1
280 T2=TC2
290 K1=EXP(-G1/(R*TC1))
300 CE=2*((E1*T1+E2*T1^2/2+E3*T1^3/3+E4*T1^4/4)
      -(E1*T2+E2*T2^2/2+E3*T2^3/3+E4*T2^4/4))
310 CW=(W1*T1+W2*T1^2/2+W3*T1^3/3+W4*T1^4/4)
      -(W1*T2+W2*T2^2/2+W3*T2^3/3+W4*T2^4/4)
320 CA=(A1*T2+A2*T2^2/2+A3*T2^3/3+A4*T2^4/4)
      -(A1*T1+A2*T1^2/2+A3*T1^3/3+A4*T1^4/4)
330 CH=4*((H1*T2+H2*T2^2/2+H3*T2^3/3+H4*T2^4/4)
      -(H1*T1+H2*T1^2/2+H3*T1^3/3+H4*T1^4/4))
340 CC=(C1*T2+C2*T2^2/2+C3*T2^3/3+C4*T2^4/4)
      -(C1*T1+C2*T1^2/2+C3*T1^3/3+C4*T1^4/4)
350 HTR=CE+CW+HR+CA+CH+CC
360 K=(-HTR/(R*TC2))+33.86379891
370 K2=EXP(K)
380 GR=-(R+TC2*K)
390 PRINT"K1=";K1
400 PRINT"K2=";K2
410 PRINT"GR=";GR
420 PRINT"HRT=";HRT

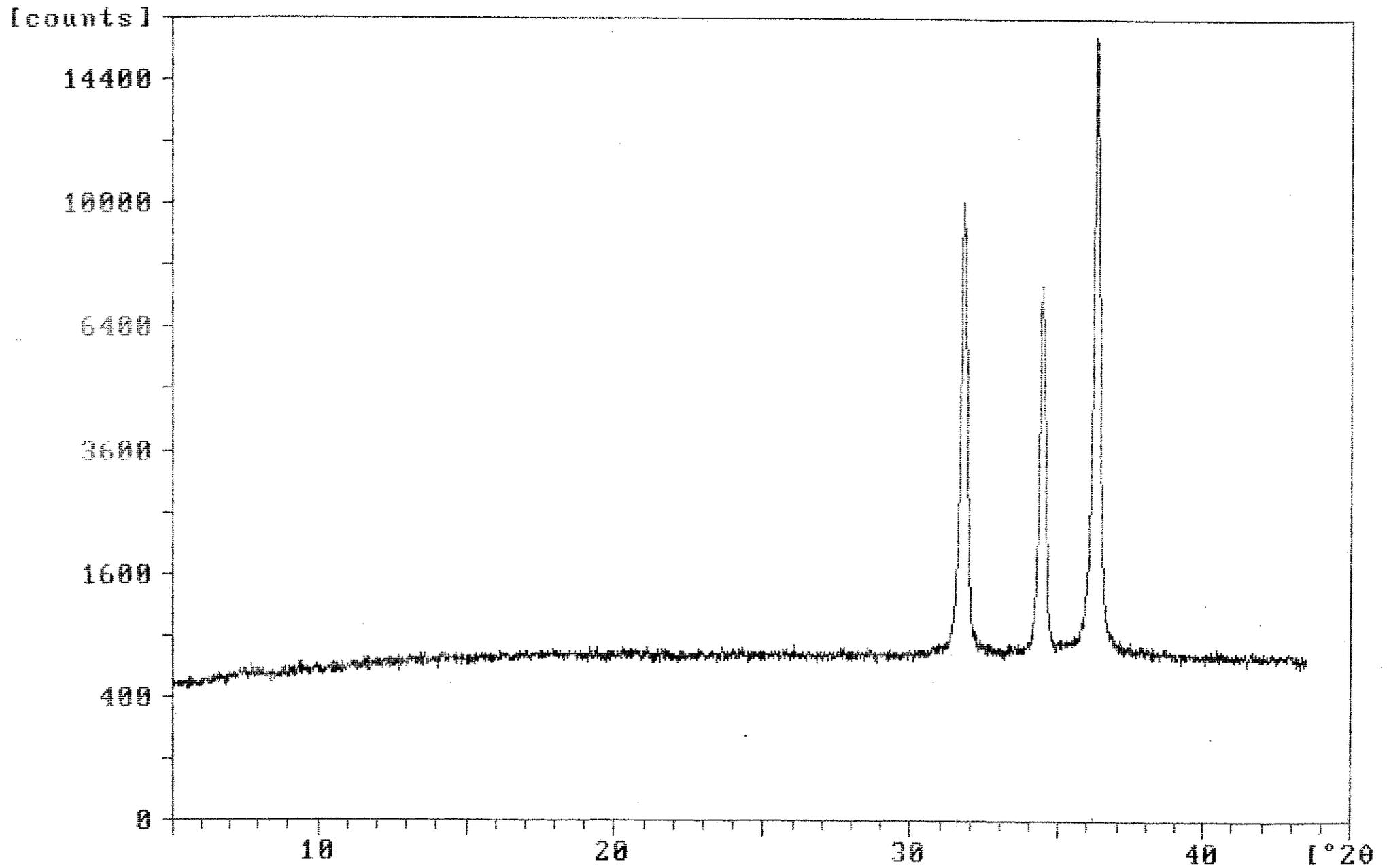
```

## ANEXO 2

---

Sample identification: ZnO

13-Dec-1995 16:43

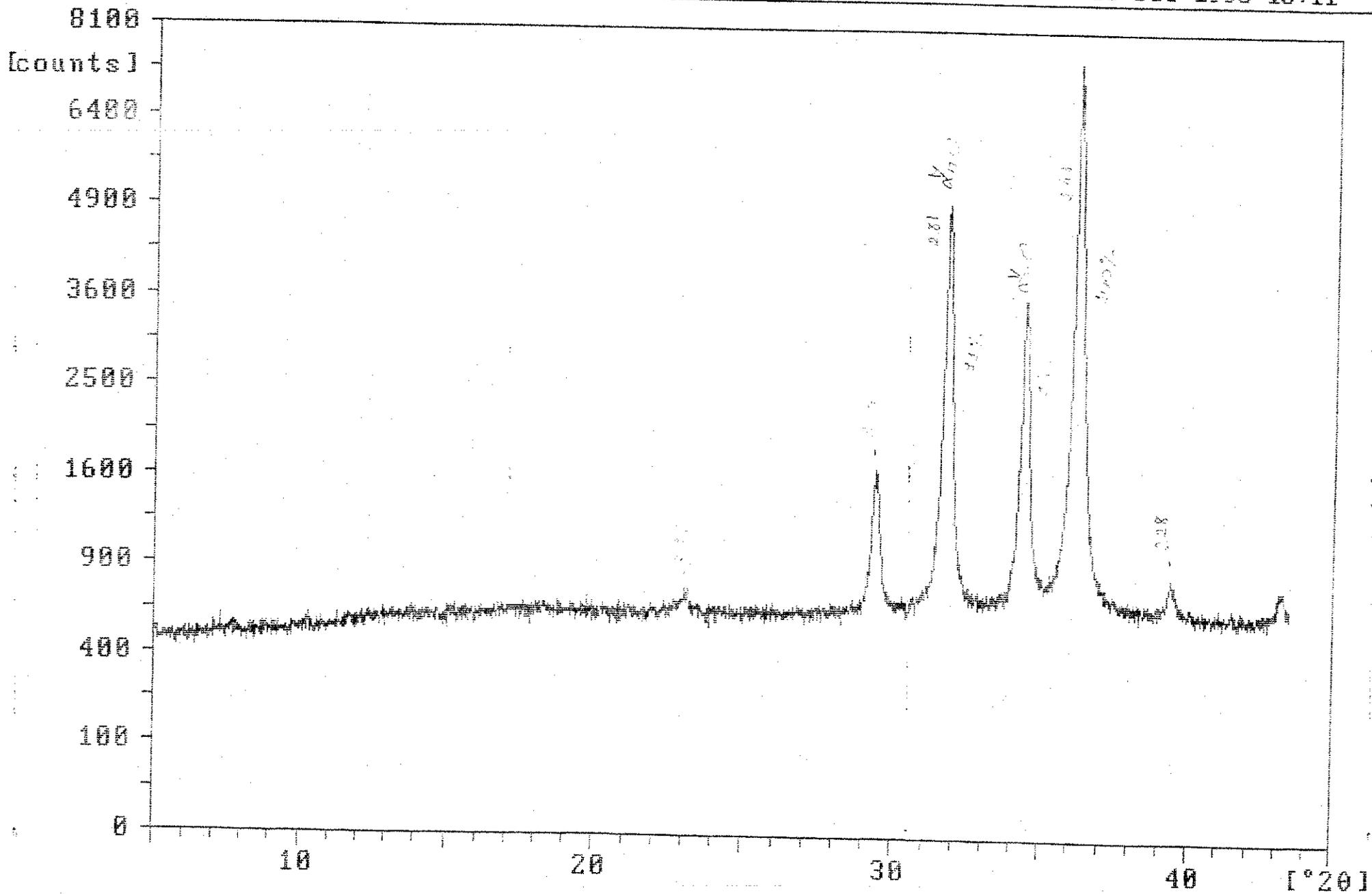


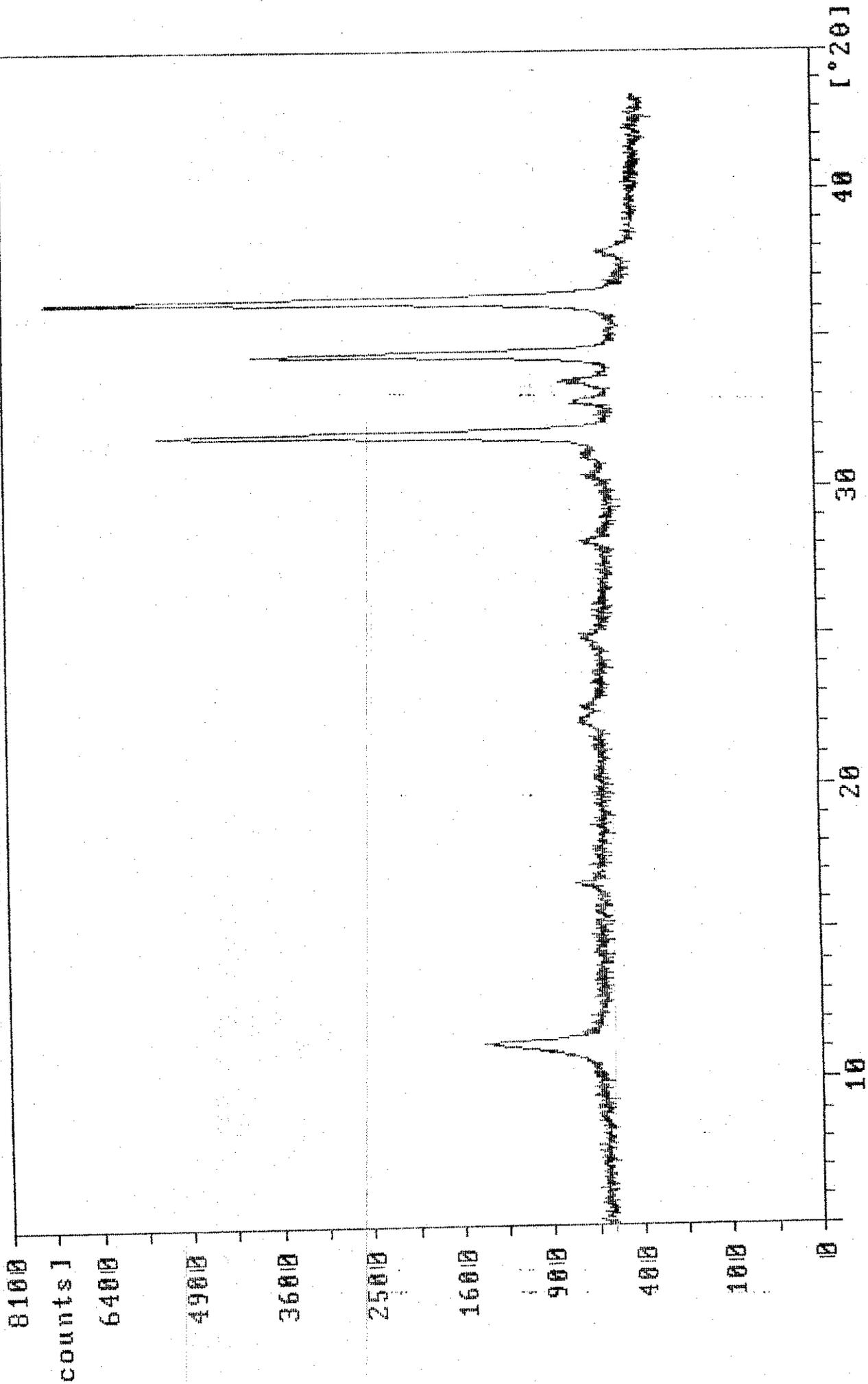
ZNO.RD

Sample identification:

$C_2 - ZnCo(d^-)$

13-Dec-1995 15:11





Amostrá - C<sub>3</sub>ZnCa (cl<sup>-</sup>)

Sample identification:

-  $C_3-ZnCa(NO_3^-)$

13-Dec-1995 14:39

[counts]

14400

10000

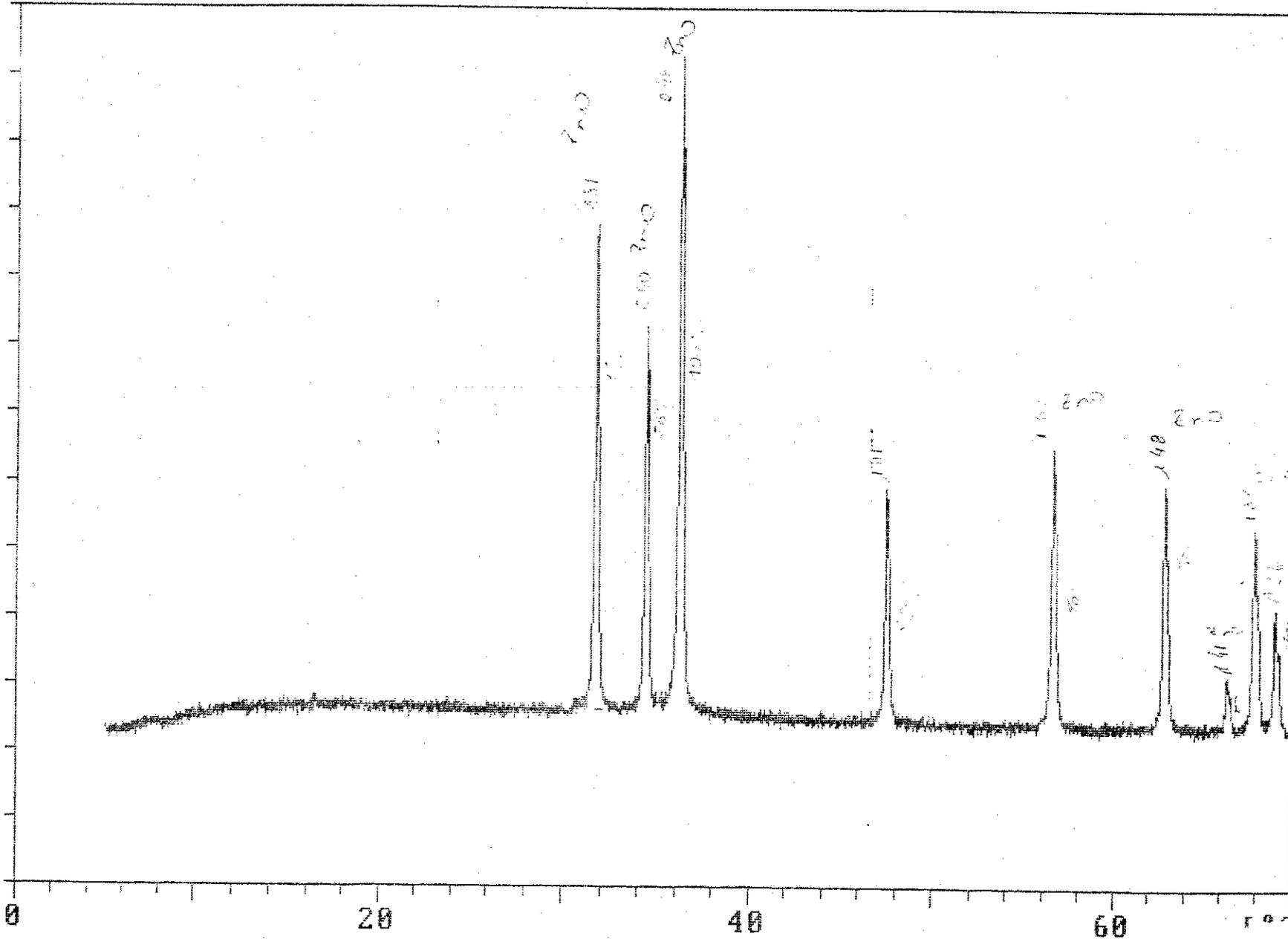
6400

3600

1600

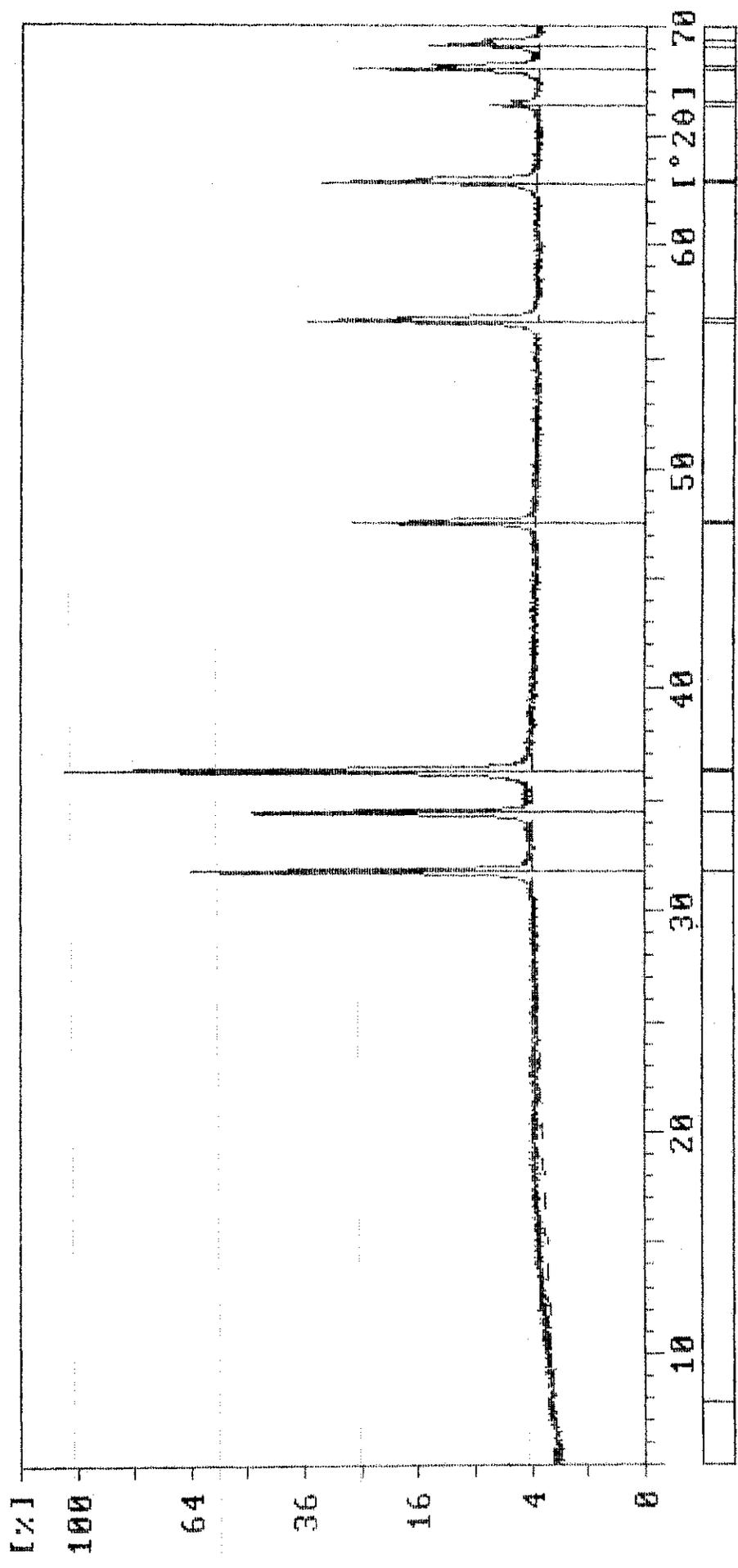
400

0



Sample ident.: C<sub>4</sub>-ZnCa(elt-)

5-Dec-1995 17:54



CAT7

36-1451 Zincite, syn

ZnO

