



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

ÉDER VALDIR DE OLIVEIRA

HIDROGENÓLISE DO GLICEROL PROMOVIDA POR HIDROTALCITAS  
SUBSTITUÍDAS

CAMPINAS

2019

ÉDER VALDIR DE OLIVEIRA

HIDROGENÓLISE DO GLICEROL PROMOVIDA POR HIDROTALCITAS  
SUBSTITUÍDAS

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de  
Campinas como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.*

*Orientadora:* Prof<sup>ª</sup>. Dra. Elizabete Jordão

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO ÉDER VALDIR DE  
OLIVEIRA, E ORIENTADO PELA PROF<sup>ª</sup>. DRA.  
ELIZABETE JORDÃO.

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

OL4h Oliveira, Éder Valdir de, 1989-  
Hidrogenólise do glicerol promovida por hidrotalcitas substituídas / Éder Valdir de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Elizabete Jordão.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenólise. 2. Glicerol. 3. Hidrotalcita. 4. Cinética química. 5. Constantes de equilíbrio. I. Jordão, Elizabete, 1956-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Glycerol hydrogenolysis promoted by substituted hydrotalcites

**Palavras-chave em inglês:**

Hydrogenolysis

Glycerol

Hydrotalcite

Chemical kinetics

Equilibrium constants

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutor em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Elizabete Jordão [Orientador]

Gustavo Paim Valença

Márcio Henrique dos Santos Andrade

Cristiane Barbieri Rodella

Eduardo de Britto Perez

**Data de defesa:** 22-01-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9624-6002>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3781046962253923>

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por Éder Valdir de Oliveira aprovada em 22 de janeiro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Elizabete Jordão - Presidente e Orientadora

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

FEQ / UNICAMP

Dr. Márcio Henrique dos Santos Andrade

BRASKEM

Dra. Cristiane Barbieri Rodella

Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

Dr. Eduardo de Britto Perez

3M do Brasil Ltda

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este trabalho à minha família

**Ave Maria cheia de graça, o Senhor é convosco, bendita sois vós entre as mulheres e  
bendito é o fruto do vosso ventre Jesus**

**Santa Maria, Mãe de Deus, rogai por nós pecadores, agora e na hora de nossa morte,**

**AMÉM**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Maria Santíssima por tudo que fizeram, sem o amor, carinho e paciência deles comigo nada seria possível.

Os meus pais, Waldir e Lúcia, são um presente que Deus colocou na minha vida, tão preciosos que não há palavras para expressar, ao meu querido irmão e sua esposa, Waldir Filho e Taís. Ao Plínio e a Rose que são uma família para mim que sempre me dão muito carinho, toda a minha gratidão. Como não agradecer aos meus amigos, que sempre me ouviram, apoiaram, aconselharam e me ajudaram nessa árdua caminhada: Mara Santos, Aulíso Paiva, Guilherme, Ana Letícia, Tiago Daniel, Hugo Valença, Raphael, Jorge Rodrigues, Kathlen, Vinícius Bissoli, Marcel, Tio Reginaldo e Tia Marinês, Diego Florisbelo, Amauris. Tenho um amigo em especial, que me mostrou uma luz quando estava perdido, Henrique Brasil, muito obrigado, obrigado mesmo.

Agradeço a minha orientadora, Elizabete Jordão, que sempre foi paciente e gentil comigo em todas as dificuldades que enfrentei desde que entrei na pós-graduação. Obrigado Professora, a senhora foi incrível e aprendi muito com a tranquilidade e as inúmeras correções da minha tese, o meu muito obrigado, sempre rezarei pela senhora. Aos professores, Flávio Vasconcelos que foi o primeiro professor a me ajudar na primeira vez que vim aqui na Faculdade de Engenharia Química, ao professor Elias Basile que me ajudou a tomar decisões difíceis e ao professor José Vicente, que me apoiou com todo o carisma no momento mais difícil que passei aqui em Campinas.

Cada um de vocês são muito especiais para mim e sempre serão porque as pessoas que cativamos são para sempre.

À FEQ/Unicamp, por todo o suporte dado à realização do trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil – (CAPES) – Código de Financiamento 001 (1 ano de financiamento), e também pelo do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – (CNPq – 140721/2016-9) (3 anos de financiamento).

## RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e eficientes para a hidrogenólise do glicerol é um grande desafio. Cu-Zn/hidrotalcita é conhecido pela literatura, entre as hidrotalcitas, como a mais eficiente a 1,2-propanodiol, portanto, nesse trabalho foram testados seis diferentes metais introduzidos durante o método síntese do catalisador: Ag, Co, Fe, Li, Mn e Rh. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por BET, DRX, MEV, TDP-CO<sub>2</sub>, TDP-NH<sub>3</sub>, TGA, XPS, XRF. Todos os metais introduzidos formaram a fase hidrotalcita, exceto Cu-Zn-Ag, que formou duas fases distintas: hidrotalcita e carbonato de prata. Foram encontrados na superfície de todos os catalisadores os seguintes elementos: Cu na forma Cu<sub>2</sub>O e Cu<sup>0</sup>, Zn na forma ZnO, Mg como MgO e alguns metais característicos de cada catalisador: CoO e Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO. Os metais Ag, Li e Rh não foram identificados na superfície dos catalisadores. Acredita-se que possivelmente eles tenham se difundido para regiões internas dos catalisadores, ou devido à baixa concentração de Li e Rh, estes não tenham sido passíveis de identificação. Uma previsão termodinâmica da reação foi realizada e constatou-se que há o favorecimento da Energia de Gibbs para a formação de 1,2-propanodiol. As reações foram conduzidas em um reator Parr, 700 rpm, com 2,5 g de catalisador e 100 g de solução aquosa com 70 % de glicerol. Diferentes condições de pressão e temperatura foram testadas também: 20, 30 e 40 kgf/cm<sup>2</sup> e 200, 215 e 230 °C a partir de um planejamento experimental 3<sup>2</sup>. A pressão foi o fator significativo para a formação de 1,2-propanodiol. Todos os catalisadores mostraram desempenho superior ao catalisador Cu-Zn em alguma condição à 1,2-propanodiol. Dentre as condições mais extremas utilizadas, o catalisador Cu-Zn-Co foi mais efetivo e para condições mais amenas utilizadas Cu-Zn-Rh foi mais efetivo. Uma análise cinética também foi elaborada para poder prever a concentração de alguns compostos no meio reacional. Métodos mecanísticos foram adotados e três diferentes modelos desenvolvidos. Eles preveem com ótima acurácia o comportamento reacional, independentemente da condição de temperatura e pressão. As constantes de velocidade foram obtidas, a partir dos modelos, para as duas etapas reacionais e a Constante de Equilíbrio e a Energia de Ativação foram obtidas concomitantemente. O Modelo III é destacado pela sua precisão na projeção do composto de interesse deste trabalho: 1,2-propanodiol.

**Palavras chave:** Hidrogenólise, Glicerol, Hidrotalcita, Cinética química, Constantes de equilíbrio



## ABSTRACT

The development of more selective and efficient catalyst for glycerol hydrogenolysis is a great challenge. Cu-Zn/hydrotalcite is known by literature, between others, as the most efficient for 1,2-propanediol, however, in this work were available six different metals which insert during catalyst synthesis method: Ag, Co, Fe, Li, Mn and Rh. The catalysts synthesized were characterized by BET, DRX, MEV, TPD-CO<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub>, TGA, XPS and XRF. All inserted metals formed the hydrotalcite phase, except Cu-Zn-Ag, that showed two phases: hydrotalcite and silver carbonate. It was identified on surface of catalyst the elements: Cu in phase Cu<sub>2</sub>O and Cu<sup>0</sup>, Zn in phase ZnO, Mg as MgO and some characteristic metals linked on its catalyst: CoO and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO. The Ag, Li and Rh metals weren't identified on its respective catalyst surface. It probably they have been widespread for catalyst inner, or because of lower concentration of Li and Rh, they have not been identified. The reaction thermodynamics forecast showed there is a positive tendency to 1,2-propanediol by Gibbs Energy estimation. The reactions were performed in Parr reactor, 700 rpm, with 2.5 g of catalyst and 100 g of glycerol solution with 70 %. Different pressure and temperature conditions were available: 20, 30 and 40 kgf/cm<sup>2</sup> and 200, 215 and 230 °C utilized a 3<sup>2</sup> experimental planning. The significant factor was the pressure for 1,2-propanediol formation. All catalysts showed better performance than Cu-Zn catalyst in some condition that lead to 1,2-propanediol. Between the bigger conditions utilized the catalyst Cu-Zn-Co was the most effective and for mild conditions used Cu-Zn-Rh was the most effective. A kinetic study was also developed to predict the compounds concentration in reaction medium. A mechanistic method was adopted and three models developed. They predict with good accuracy the compounds during the reaction, independent of temperature and pressure conditions. The velocities constants were obtained from the models for two reactions steps and the Equilibrium Constants and the Activation Energy were obtained concomitantly. The Model III is highlighted by its precision in projecting the compound of interest of this work: 1,2-propanediol.

**Palavras chave:** Hydrogenolysis, Glycerol, Hydrotalcite, Chemical kinetics, Equilibrium constants

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Evolução da Produção de Glicerina.....	18
<b>Figura 1.2:</b> Principais Setores Industriais de emprego da Glicerina. ....	19
<b>Figura 1.3:</b> Hidrogenólise do Glicerol para 1,2-Propanodiol.....	19
<b>Figura 2.1:</b> Possíveis Derivados do Glicerol.....	22
<b>Figura 2.2:</b> Rota para Formação do Etilenoglicol. ....	23
<b>Figura 2.3:</b> Rota Resumida da Hidrogenólise do Glicerol. ....	24
<b>Figura 2.4:</b> Hidrogenólise do Glicerol: via 1,2-Propanodiol e 1,3-Propanodiol.....	25
<b>Figura 2.5:</b> Duas Rotas para Hidrogenólise do Glicerol a 1,2-Propanodiol.....	26
<b>Figura 2.6:</b> Produtos Sequenciais da Hidrogenólise do 1,2-Propanodiol.....	30
<b>Figura 2.7:</b> Efeito do Aumento da concentração de Glicerol para a) Rh/SiO <sub>2</sub> e b) Ru/C.....	32
<b>Figura 2.8:</b> Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol para Rh-ReO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 2.9:</b> Efeito da Adição de NaOH e CaO no meio reacional. ....	35
<b>Figura 2.10:</b> Variação de Temperatura, Pressão e Concentração para Cu/Hidrotalcita. ....	38
<b>Figura 2.11:</b> Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) I.....	41
<b>Figura 2.12:</b> Estrutura Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) II.....	41
<b>Figura 2.13:</b> Formação da Estrutura Hidrotalcita.....	42
<b>Figura 2.14:</b> Politipos para os Hidróxidos Duplos Lamelares. ....	43
<b>Figura 2.15:</b> Intensidade Relativa obtida pela Análise de DRX das Hidrotalcitas. ....	45
<b>Figura 2.16:</b> Difratoograma [Zn-Cr-Cl], a) pH = 10; b) pH = 4,5. ....	46
<b>Figura 2.17:</b> Variação das Propriedades Físicas com a Temperatura. ....	47
<b>Figura 2.18:</b> Reconstrução por Efeito Memória.....	48
<b>Figura 2.19:</b> Análise de TPR de Diferentes HDLs.....	52
<b>Figura 2.20:</b> Análise de TPR Cu <sub>x</sub> Ti <sub>1</sub> . ....	52
<b>Figura 3.1:</b> Classificação das Isotermas de Fisissorção e Loops de Histeresis.....	65
<b>Figura 3.2:</b> Fenômeno Inerente a Análise de XPS. ....	69
<b>Figura 3.3:</b> Livre Caminho Médio Inelásticos dos Fotoelétrons. ....	70
<b>Figura 3.4:</b> Unidade Reacional (LDPC).....	70
<b>Figura 3.5:</b> Cromatograma com a separação dos principais compostos. ....	73
<b>Figura 4.1:</b> Hidrogenólise do Glicerol a 1,3-Propanodiol.....	75
<b>Figura 4.2:</b> Hidrogenólise do Glicerol a 1,2-Propanodiol.....	75
<b>Figura 4.3:</b> Comparação entre $\Delta Gr$ para Produtos Intermediários.....	78
<b>Figura 4.4:</b> Reação de Desidratação x Hidrogenação - 1,2-Propanodiol. ....	80

<b>Figura 4.5:</b> Reação de Desidratação x Hidrogenação - 1,3-Propanodiol. ....	80
<b>Figura 4.6:</b> Formação do Etileno Glicol. ....	81
<b>Figura 4.7:</b> Rota alternativa via Gliceraldeído. ....	81
<b>Figura 4.8:</b> Comparação entre $\Delta Gr$ dos Intermediários da Reação Paralela. ....	82
<b>Figura 5.1:</b> Difratoogramas das Hidrotalcitas (A) e sua forma Reduzida (B). ....	84
<b>Figura 5.2:</b> Difratoogramas de hidrotalcitas preparadas em diferentes valores de pH. ....	85
<b>Figura 5.3:</b> Isotermas de Adsorção e Dessorção – Histerese. ....	88
<b>Figura 5.4:</b> TG-DTG das Hidrotalcitas Sintetizadas. ....	89
<b>Figura 5.5:</b> Evolução da Hidratação Global. ....	89
<b>Figura 5.6:</b> Análise de Distribuição de Tamanho do Catalisador Cuv. ....	95
<b>Figura 5.7:</b> Avaliação do Regime – Cinético x Difusivo. Condições reacionais: 70 % m/m solução aquosa de glicerol (100 g), 200 °C, 700 rpm e 20 kgf/cm <sup>2</sup> .....	96
<b>Figura 6.1:</b> Difratoogramas das hidrotalcitas (A); e sua forma reduzida (B). ....	101
<b>Figura 6.2:</b> Difratoogramas de Ag-Hidrotalcitas com diferentes condições de síntese. ....	102
<b>Figura 6.3:</b> Isotermas de Adsorção e Dessorção – Histerese. ....	105
<b>Figura 6.4:</b> TG-DTG das hidrotalcitas sintetizadas. ....	107
<b>Figura 6.5:</b> Espectro de XPS da hidrotalcita Cu-Zn-Ag e padrões de referência. ....	111
<b>Figura 6.6:</b> Hidrotalcitas Sintéticas. ....	111
<b>Figura 6.7:</b> Espectros de XPS dos catalisadores: Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Mn e padrões de referência. ....	113
<b>Figura 6.8:</b> Óxido Misto Cu-Zn-Mn. ....	113
<b>Figura 6.9:</b> Análise sobre a Conversão – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno. ....	121
<b>Figura 6.10:</b> Análise sobre o Rendimento – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno. ..	123
<b>Figura 6.11:</b> Análise sobre a Seletividade – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno. ..	125
<b>Figura 6.12:</b> Análise sobre a Taxa de Giro para 1,2-Propanodiol – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno. ....	128
<b>Figura 7.1:</b> Método Integral para as pseudo-ordens 1 e 2. ....	135
<b>Figura 7.2:</b> Método Diferencial de Análise dos Dados .....	139
<b>Figura 7.3:</b> Proposta de Reações Sequenciais – Modelo I .....	140
<b>Figura 7.4:</b> Equações obtidas a partir da Abordagem de Reações Sequenciais Não Reversíveis .....	140
<b>Figura 7.5:</b> Comparação de Dados Experimentais e Modelo Cinético I. ....	144
<b>Figura 7.6:</b> Proposta de Reações Sequenciais Reversíveis – Modelo II .....	145

<b>Figura 7.7:</b> Equações obtidas a partir da Abordagem de Equações Sequenciais Reversíveis .....	145
<b>Figura 7.8:</b> Comparação de Dados Experimentais e o Modelo Cinético II .....	147
<b>Figura 7.9:</b> Comparação entre os Dados Experimentais e o Modelo Cinético III .....	150

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Informações Físico-Químicas sobre o Glicerol.....	21
<b>Tabela 2.2:</b> Hidrogenólise do Glicerol para Propanodióis em um Reator Batelada.....	24
<b>Tabela 2.3:</b> Resultados Apresentados por Dasari <i>et al.</i> (2005). .....	27
<b>Tabela 2.4:</b> Resultados da Utilização de Metais Preciosos .....	29
<b>Tabela 2.5:</b> Resultados da Utilização de alguns Catalisadores Bimetálicos. ....	29
<b>Tabela 2.6:</b> Efeito do Aumento de Temperatura na Reação para 1,2-Propanodiol.....	30
<b>Tabela 2.7:</b> Efeito do Aumento de Pressão de H <sub>2</sub> na Reação para 1,2-Propanodiol .....	31
<b>Tabela 2.8:</b> Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol (Ru/C + Amberlist 15) .....	32
<b>Tabela 2.9:</b> Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol (Cromato de Cobre).....	33
<b>Tabela 2.10:</b> Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol (Cu <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Mg <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) .....	34
<b>Tabela 2.11:</b> Efeito da Adição de NaOH e CaO ao Meio Reacional .....	34
<b>Tabela 2.12:</b> Hidrogenólise do Glicerol em Fase Gasosa.....	36
<b>Tabela 2.13:</b> Efeito da Adição de NaOH e CaO ao Meio Reacional .....	36
<b>Tabela 2.14:</b> Hidrogenólise com Diferentes Concentrações de Cu/Hidrotalcita.....	37
<b>Tabela 2.15:</b> Hidrogenólise utilizando Cu-Ca/Hidrotalcita.....	39
<b>Tabela 2.16:</b> Estudo da Introdução de Zn na Estrutura da Hidrotalcita .....	39
<b>Tabela 2.17:</b> Resultados obtidos para algumas para Hidrotalcitas Bimetálicas .....	40
<b>Tabela 2.18:</b> Teor dos Metais Adicionados.....	40
<b>Tabela 2.19:</b> Possíveis Substituintes para os Íons Mg <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> .....	43
<b>Tabela 2.20:</b> Valores de “x” testados por Diferentes Pesquisadores.....	44
<b>Tabela 2.21:</b> Hidrotalcitas sintetizadas com Diferentes Ânions.....	46
<b>Tabela 2.22:</b> Resultados dos ensaios de Trifirò, Vaccari e Piero (1988) .....	49
<b>Tabela 2.23:</b> Relação de Mistura de Diferentes Metais para Formação da Hidrotalcita.....	50
<b>Tabela 3.1:</b> Massa dos sais utilizados para preparar os catalisadores – Etapa I.....	56
<b>Tabela 3.2:</b> Massa dos sais utilizados para preparar os catalisadores – Etapa II.....	58
<b>Tabela 3.3:</b> Nomenclatura dos Catalisadores – Etapa I.....	59
<b>Tabela 3.4:</b> Nomenclatura dos Catalisadores – Etapa II.....	60
<b>Tabela 3.5:</b> Técnicas de Caracterização dos Catalisadores .....	60
<b>Tabela 3.6:</b> Planejamento Experimental.....	72
<b>Tabela 3.7:</b> Condições da Corrida Cromatográfica .....	73
<b>Tabela 3.8:</b> Equações utilizadas para calcular parâmetros reacionais.....	74
<b>Tabela 4.1:</b> Dados Termodinâmicos.....	77

<b>Tabela 4.2:</b> Métodos utilizados para determinação das Propriedades Termodinâmicas .....	77
<b>Tabela 4.3:</b> Valores estimados.....	78
<b>Tabela 4.4:</b> Dados Termodinâmicos estimados a 473,15 K .....	79
<b>Tabela 4.5:</b> Valores estimados para Reações Paralelas .....	82
<b>Tabela 4.6:</b> Demais valores Termodinâmicos Utilizados .....	82
<b>Tabela 5.1:</b> Parâmetros de rede para hidrotalcitas e suas formas reduzidas .....	86
<b>Tabela 5.2:</b> Estrutura Morfológica dos Catalisadores Reduzidos .....	87
<b>Tabela 5.3:</b> Resultados de Área Superficial ( $m^2/g$ ) obtidos por Valência <i>et al</i> (2015).....	87
<b>Tabela 5.4:</b> Perda de Massa das Hidrotalcitas Sintetizadas .....	90
<b>Tabela 5.5:</b> Composição das Hidrotalcitas (% massa) .....	91
<b>Tabela 5.6:</b> Possível Fórmula Química das Hidrotalcitas – Números Estequiométricos.....	92
<b>Tabela 5.7:</b> Quantidade de sítios Ácidos e Básicos dos Catalisadores .....	93
<b>Tabela 5.8:</b> Taxa de Giro do Glicerol e 1,2-Propanodiol .....	98
<b>Tabela 5.9:</b> Conversão, Rendimento e Seletividade para a Hidrogenólise do Glicerol .....	99
<b>Tabela 6.1:</b> Parâmetros de rede para as hidrotalcitas precursoras e sua forma reduzida.....	104
<b>Tabela 6.2:</b> Estrutura Morfológica dos Catalisadores Reduzidos .....	105
<b>Tabela 6.3:</b> Perda de Massa das Hidrotalcitas Sintetizadas .....	107
<b>Tabela 6.4:</b> Perda de Massa da Hidrotalcita Cu-Zn10 .....	108
<b>Tabela 6.5:</b> Composição das Hidrotalcitas (% massa) .....	109
<b>Tabela 6.6:</b> Estimativa da Fórmula Química das Hidrotalcitas.....	110
<b>Tabela 6.7:</b> Razão dos Elementos Presentes na Hidrotalcita - XPS.....	114
<b>Tabela 6.8:</b> Quantidade de sítios Ácidos e Básicos dos Catalisadores.....	115
<b>Tabela 6.9:</b> Sítios Ácidos/Básicos do Catalisador Cu-Zn .....	116
<b>Tabela 6.10:</b> Conversão, Rendimento, Seletividade, Taxa de Reação e Taxa de Giro para 1,2-propanodiol.....	116
<b>Tabela 6.11:</b> Análise do Catalisador com Melhor Desempenho – parte I .....	129
<b>Tabela 6.12:</b> Análise do Catalisador com Melhor Desempenho – parte II .....	130
<b>Tabela 6.13:</b> Determinação do Catalisador mais apropriado para se obter altos Rendimento e Seletividade a 1,2-Propanodiol .....	131
<b>Tabela 7.1:</b> Valores da Ordem de Reação ( $\alpha$ ) e da Constante de Velocidade ( $k$ ) – Análise Integral .....	135
<b>Tabela 7.2:</b> Valores da Ordem de Reação ( $\alpha$ ) e da Constante de Velocidade ( $k_A$ ) – Análise Diferencial .....	139

<b>Tabela 7.3:</b> Valores das Constantes obtidas e o Desvio do Modelo .....	141
<b>Tabela 7.4:</b> Ajuste do Modelo em relação à Condição Reacional .....	152
<b>Tabela 7.5:</b> Constante de Equilíbrio obtida por Dados Experimentais .....	153
<b>Tabela 7.6:</b> Constante de Equilíbrio obtida a partir da Análise Termodinâmica .....	153
<b>Tabela 7.7:</b> Energia de Ativação – Dados Modelo I .....	155
<b>Tabela 7.8:</b> Energia de Ativação – Dados Modelo II .....	155
<b>Tabela 7.9:</b> Energia de Ativação – Dados Modelo III .....	156
<b>Tabela 7.10:</b> Dados Termodinâmicos Estimados da Reação .....	156

## SUMÁRIO

<b>Capítulo I: Introdução .....</b>	<b>18</b>
1.1 Objetivo geral .....	20
1.2 Objetivos específicos .....	20
<b>Capítulo II: Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>21</b>
2.1 Glicerina .....	21
2.2 Hidrogenólise do Glicerol .....	23
2.2.1 Hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol .....	25
2.2.2 Hidrogenólise do Glicerol para 1,2-Propanodiol utilizando Hidrotalcitas .....	36
2.3 Hidrotalcita .....	40
2.3.1 A Estrutura da Hidrotalcita .....	40
2.3.2 Composição Química da Hidrotalcita .....	43
2.3.3 Métodos de Síntese .....	48
2.3.4 Hidrotalcita com Cu e outros metais (Ag, Fe, Mn, Rh, Ru, Ti, Zn) como substituinte .....	49
<b>Capítulo III: Técnicas Experimentais .....</b>	<b>55</b>
3.1 – Preparação dos Catalisadores .....	55
3.1.1 Catalisadores – Etapa I .....	56
3.1.2 Catalisadores – Etapa II .....	58
3.1.3 Nomenclatura dos Catalisadores .....	59
3.2 – Caracterização dos Catalisadores .....	60
3.2.1 Analisador de Tamanho de Partículas a Laser – MASTERSIZER-S .....	61
3.2.2 Difração de Raios X - DRX .....	61
3.2.3 Fississorção - Adsorção e Dessorção de $N_2$ .....	62
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X – MEV-EDS .....	65
3.2.5 Picnometria de Gás He .....	66
3.2.6 Análise Termogravimétrica - TGA .....	67
3.2.7 Dessorção Térmica Programada – TPD ( $NH_3$ e $CO_2$ ) .....	67
3.2.8 Espectroscopia de Fótons Excitados por Raios X - XPS .....	68
3.2.9 Fluorescência de Raios X – XRF .....	70
3.3 – Testes Catalíticos .....	70
3.4 – Análise dos Produtos da Reação .....	72
<b>Capítulo IV: Análise Termodinâmica da Reação .....</b>	<b>75</b>
<b>Capítulo V: Resultados Experimentais I .....</b>	<b>83</b>
5.1 Caracterização dos Catalisadores .....	83



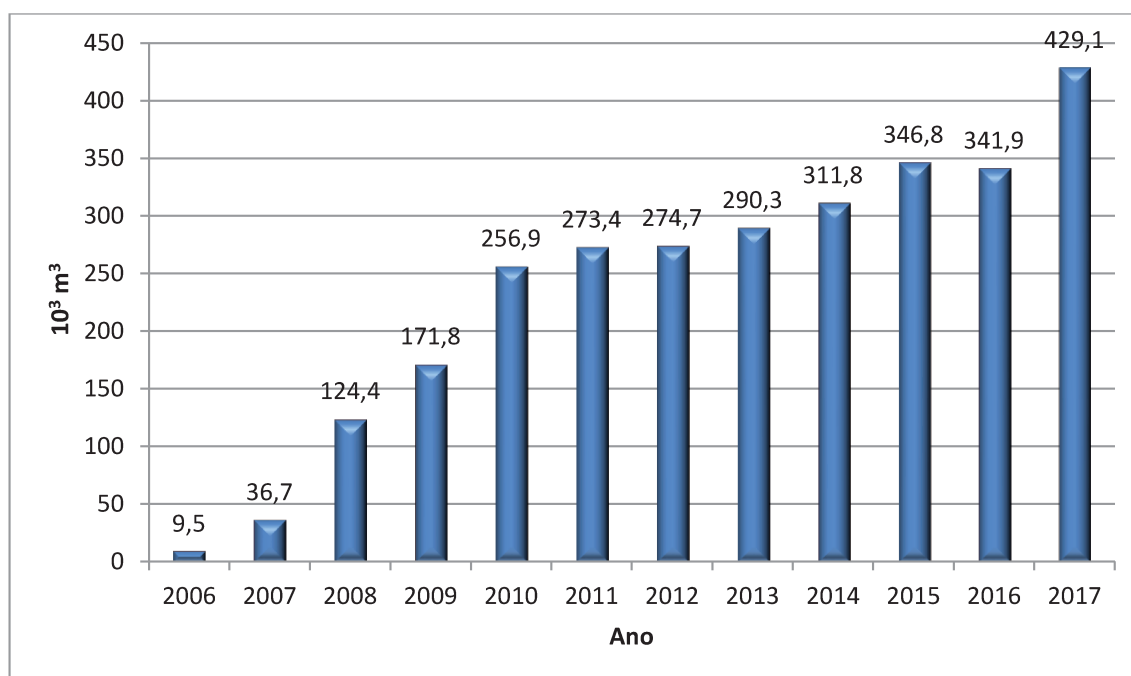
5.1.1 Difração de Raios X (DRX) .....	83
5.1.2 Análise Textural .....	86
5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG) .....	88
5.1.5 Análise de Fluorescência de Raios X (XRF).....	91
5.1.6 Dessorção Térmica Programada (TPD).....	93
5.1.7 Picnometria de Gás He .....	94
5.1.8 Análise de Distribuição de Tamanho da Partícula – Mastersizer-S .....	94
5.2 Testes Reacionais .....	95
<b>Capítulo VI: Resultados Experimentais II.....</b>	<b>100</b>
6.1 Caracterização dos Catalisadores .....	100
6.1.1 Difração de Raios X (DRX) .....	100
6.1.2 Análise Textural .....	105
6.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) .....	106
6.1.4 Análise de Fluorescência de Raios X (XRF).....	109
6.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	110
6.1.6 Dessorção Térmica Programada (TPD).....	114
6.2 Testes Reacionais .....	116
6.2.1 Testes Reacionais – Etapa III .....	116
6.2.2 Testes Reacionais – Etapa IV .....	119
<b>Capítulo VII: Análise Cinética da Reação .....</b>	<b>132</b>
7.1 Taxa Empírica da Reação .....	132
7.2 Modelos Mecanísticos .....	139
7.2.1 Modelo I – Reações Sequenciais Não Reversíveis.....	139
7.2.2 Modelo II – Reações Sequenciais Reversíveis .....	144
7.2.3 Modelo III – Reações Sequenciais Reversíveis.....	148
7.3 Constante de Equilíbrio .....	152
7.4 Energia de Ativação.....	154
<b>Capítulo VIII: Conclusão.....</b>	<b>158</b>
<b>Referências .....</b>	<b>161</b>
<b>Apêndice I.....</b>	<b>183</b>
<b>Apêndice II.....</b>	<b>186</b>
<b>Apêndice III .....</b>	<b>219</b>

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

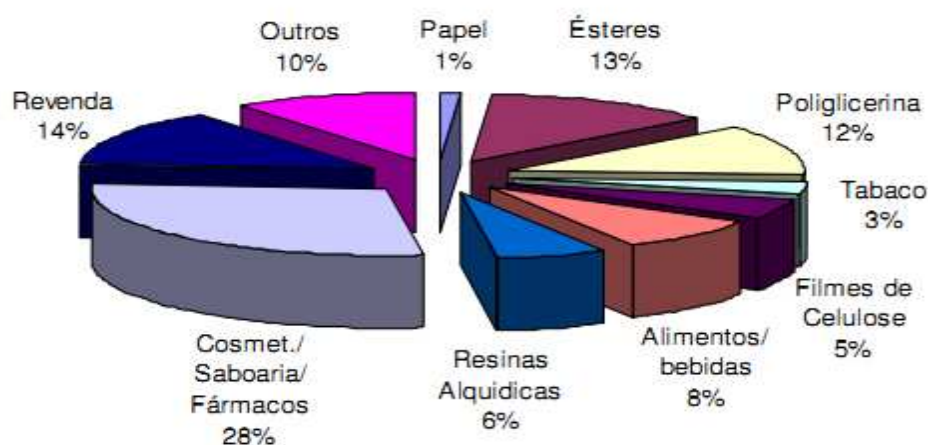
O aumento da produção de biodiesel é necessário para suprir a demanda obrigatória, cuja mistura biodiesel/diesel possui 10 % até março de 2019 obrigatoriamente, segundo Lei nº 13.263/2016. Contudo, o crescente aumento da produção de biodiesel vem acompanhado do aumento do seu principal subproduto, estimado em 10 % da sua produção, a glicerina, conforme verifica-se na Figura 1.1. A produção de glicerina em 2006 foi de  $9,46 \cdot 10^3 m^3$ , enquanto a produção em 2018 foi de  $440,6 \cdot 10^3 m^3$ , isto significa um aumento de mais de 46 vezes ao longo de 12 anos.

A glicerina pode ser usada em muitos setores da indústria. A Figura 1.2 mostra as aplicações mais usuais da glicerina no setor industrial. Uma possível alternativa é a aplicação da glicerina em substituição ao óleo diesel na queima em uma caldeira, aproveitando seu poder calorífico. Encarnação (2008) alerta para a formação de um subproduto altamente tóxico, a acroleína, mas que pode ter aplicações importantes na indústria como precursor do ácido acrílico e do aminoácido metionina (MOTA, 2009).



**Figura 1.1:** Evolução da Produção de Glicerina.

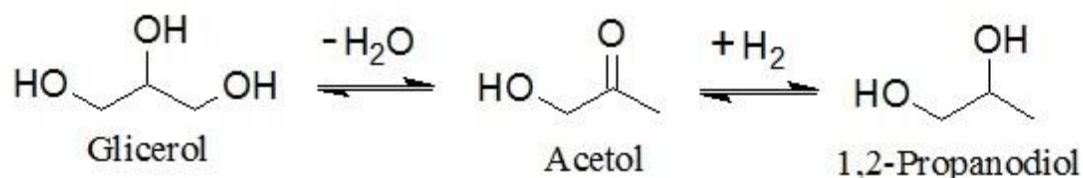
Fonte: Adaptado de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019).



**Figura 1.2:** Principais Setores Industriais de emprego da Glicerina.

Fonte: Adaptado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

Além destas, os pesquisadores têm procurado novas alternativas viáveis para o consumo de glicerol. Uma alternativa interessante, a qual pretende-se avaliar neste projeto, é a hidrogenólise do glicerol. A reação do glicerol direcionada para 1,2-propanodiol, o produto de interesse deste estudo, acontece segundo a seguinte reação:



**Figura 1.3:** Hidrogenólise do Glicerol para 1,2-Propanodiol.

Um catalisador eficaz e seletivo para esta reação é a hidrotalcita substituída com Cu (Maris e Davis (2007), Yuan *et al.* (2011), Xia *et al.* (2012), Zhao, Li, Xu (2012)). Kolena *et al.* (2017) avaliaram a utilização de diferentes metais em substituição ao íon Mg: Cu-Co, Cu-Fe, Cu-Ni e Cu-Zn, e constataram que Cu-Zn foi a combinação mais eficiente para se obter alta conversão de glicerol e alta seletividade para 1,2-propanodiol. Com base nos trabalhos citados, propusemos investigar o efeito da adição de diferentes metais: Ag, Co ou Zn, Li, Fe, Mn e Rh em substituição ao íon  $\text{Mg}^{2+}$  e ao íon  $\text{Al}^{3+}$ .

Os metais Ag e Rh tendem a quebrar as ligações C-O, o que é desejável para a formação de 1,2-propanodiol, segundo os trabalhos de Oliveira (2015) e Zhou *et al.* (2012).

Contudo, optamos por avaliar metais mais baratos como Co e Fe que também mostraram ser seletivos para a formação de 1,2-propanodiol (KOLENA, 2017). O metal Li mostrou ser eficiente para reações de transesterificação, Lima-corrêa, Castro e Assaf (2018), que quebram e condensam ligações C-O, e o metal Mn pode vir a ser um promotor resistente à desativação, já que é comumente utilizado em reações de oxidação.

## 1.1 Objetivo geral

Avaliar cinética e morfologicamente o efeito da adição de diferentes metais: Ag, Co ou Zn, Li, Fe, Mn, Rh, na hidrotalcita substituída com Cu-X (X = Co ou Zn), utilizando a hidrogenólise do glicerol como parâmetro de avaliação da atividade catalítica.

## 1.2 Objetivos específicos

Realizar um estudo Termodinâmico das principais rotas reacionais para hidrogenólise.

Preparar os catalisadores, por coprecipitação, Cu/hidrotalcita, Cu-Co/hidrotalcita e Cu-Zn/hidrotalcita por diferentes métodos: pH variável e pH constante;

Determinar a massa ótima de catalisador para evitar a efeitos de transferência de massa, interna e externa;

Estudar o efeito da taxa de giro, conversão, rendimento e seletividade diante da hidrogenólise do glicerol para estes catalisadores;

Escolher o catalisador ótimo para a terceira etapa do projeto;

Preparar os catalisadores Cu-(Co ou Zn)/hidrotalcita contendo Ag, Co ou Zn, Li, Fe e Mn substituindo 5 % mol de Mg;

Preparar os catalisadores Cu-(Co ou Zn)/hidrotalcita contendo Rh, substituindo 5 % mol de Al;

Caracterizar os catalisadores preparados por métodos físico-químicos;

Estudar o efeito da taxa de giro, conversão, rendimento e seletividade diante da hidrogenólise do glicerol para os catalisadores da segunda parte do projeto;

Estudar os efeitos da temperatura e pressão a partir de um planejamento experimental  $3^2$  para averiguar o comportamento dos diferentes catalisadores mediante diferentes condições;

Realizar um estudo cinético que englobe a previsão do comportamento reacional (ajuste de modelos), avaliação da energia de equilíbrio e energia de ativação.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Glicerina

Glicerina é um dos principais subprodutos da produção do biodiesel. É importante destacar a diferença entre glicerina e glicerol. O termo glicerol ou 1,2,3-propanotriol se aplica apenas ao composto puro (100 %) e o termo glicerina ao produto purificado com pelo menos 95% de glicerol.

O glicerol possui as seguintes propriedades físicas:

**Tabela 2.1:** Informações Físico-Químicas sobre o Glicerol.

Composto	1,2,3-propanotriol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )
Massa Molar (g/mol)	92,094
Massa Específica (g/mL, 20 °C)	1,261
Temperatura Fusão (°C)	18,1
Temperatura Ebulição <sup>1</sup> (°C)	290
Solubilidade (100 partes)	Água, álcool etílico

Fonte: Pubchem (2016).

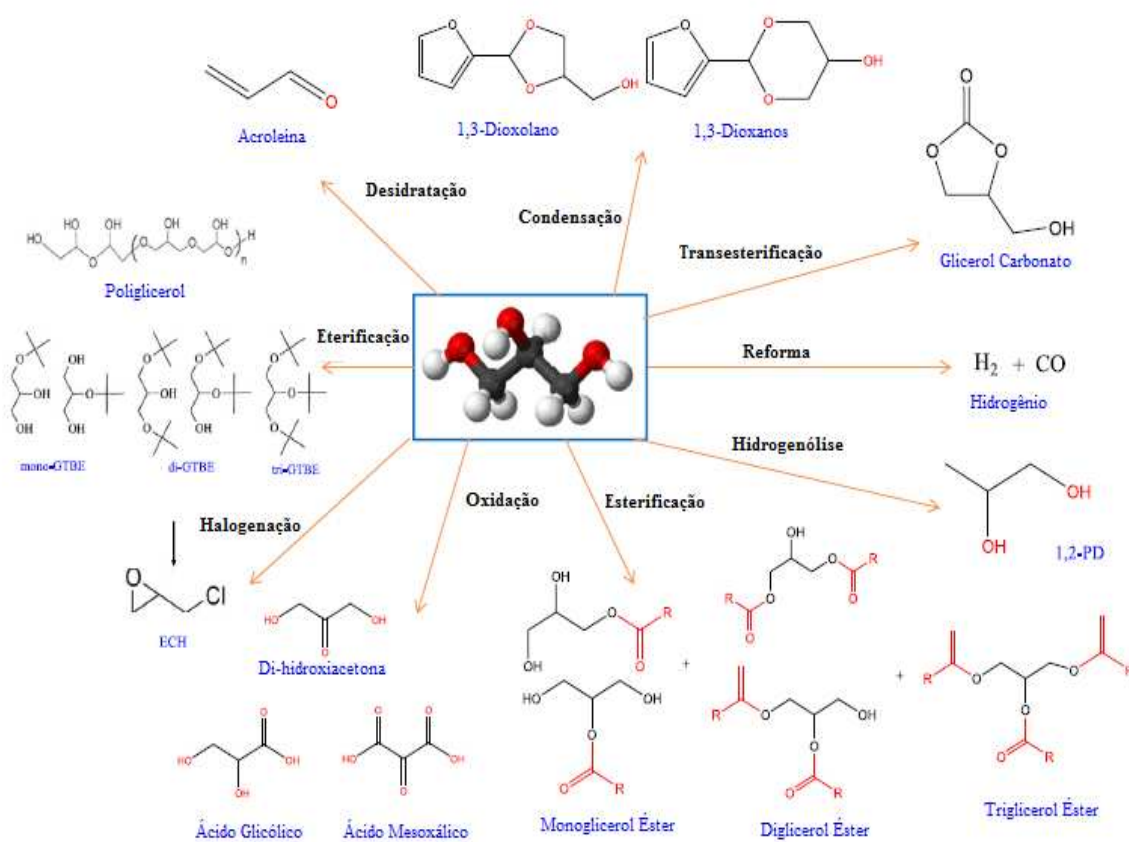
<sup>1</sup>Se decompõe em acroleína – 260 °C.

Muitos pesquisadores têm focado seus esforços em utilizar a glicerina como matéria-prima para diferentes compostos que possuam aplicações sustentáveis. Entre eles estão:

- i. Acetais, que possuem grande potencial como aditivos aos combustíveis, solventes e surfactantes (NANDA *et al.*, 2015);
- ii. Éteres de glicerina, aplicados como aditivos para combustíveis e solventes (KARINEN; KRAUSE, 2006);
- iii. Ésteres de glicerina, utilizados como surfactantes (CHO *et al.*, 2006);
- iv. Desidratação da glicerina, formando acetol e acetaldeído, matérias-primas para outros processos, a metionina e o uso de acetol como flavorizante (CHAI *et al.*, 2007);

- v. Hidrogenólise da glicerina, cujos produtos 1,2 e 1,3-propanodiol são usados como agentes coagulantes, produção de polímeros e fibras sintéticas de poliéster, e também é possível a formação de propeno, insumo na produção de plásticos (DASARI *et al.*, 2005);
- vi. Oxidação da glicerina, cujos diversos produtos podem ser usados na fabricação de bronzadores, polímeros (VILLA *et al.*, 2015);
- vii. Reforma aquosa, a vapor e eletroquímica, cujo objetivo é transformar o glicerol em gás de síntese (MARSHALL; HAVERKAMP, 2008);
- viii. Tratamento com HCl, que pode produzir epícloridrina, intermediário na produção de resinas e polímeros (Solvay North America, 2008);
- ix. Carboxilação da glicerina, usado como solvente industrial e monômero na preparação de policarbonatos, poliuretanas e poliamidas (FUJITA; YAMANISHI; ARAI, 2013).

Estas reações e outras rotas possíveis estão também apresentadas na Figura 2.3.

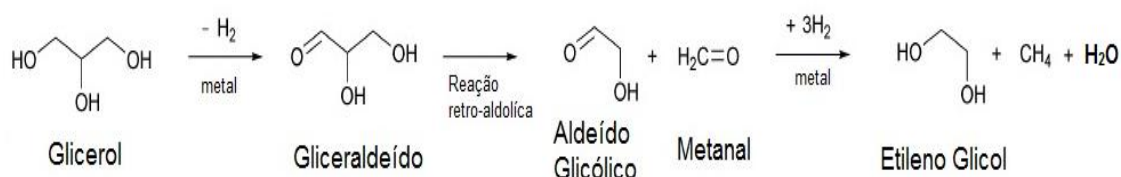


**Figura 2.1:** Possíveis Derivados do Glicerol.

Fonte: Adaptado de Kong, Aroua, Daud (2016).

## 2.2 Hidrogenólise do Glicerol

A hidrogenólise do glicerol é uma rota de síntese promissora para propanodióis: 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol. Contudo, há outros compostos de alto valor agregado que podem ser produzidos, como 1-propanol e etilenoglicol. O etilenoglicol pode ser usado como refrigerante ou anticongelante em automóveis, matéria prima para fibras de poliéster e polietileno de tereftalato (PET). O método mais comum de produção de etilenoglicol é a reação entre óxido de etileno e água (ARIAS; AWANG, 2010). Como ilustrado na Figura 2.2, a formação do etileno glicol, primeiramente, é decorrente da desidrogenação do glicerol, a qual não é termodinamicamente favorável em um reator pressurizado com hidrogênio, mas é consequência do catalisador utilizado (sítios básicos), que favorecem a quebra das ligações O-H.



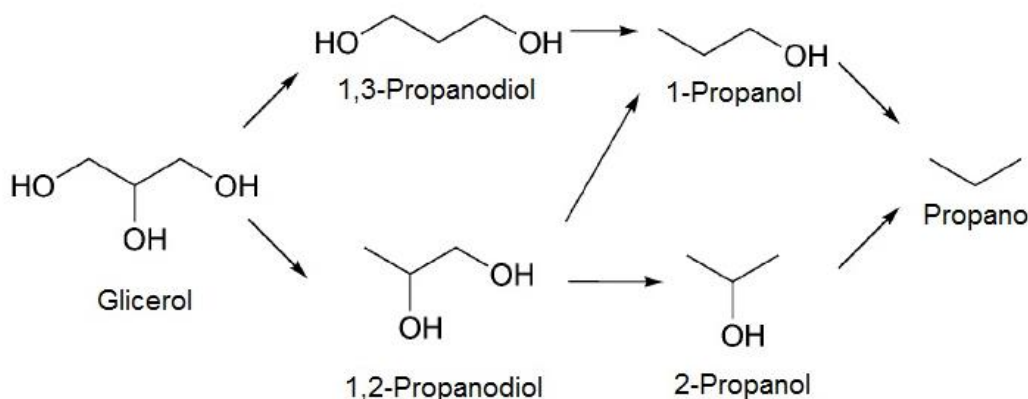
**Figura 2.2:** Rota para Formação do Etilenoglicol.

Fonte: Adaptado de Nakagawa e Tomishige (2011).

Dentre os álcoois produzidos, 1-propanol é formado com preferência a partir do glicerol, que compete com 2-propanol via rota do 1,2-propanodiol, Figura 2.3, a partir de altas pressões de hidrogênio, altas temperaturas e com alto tempo de permanência, conforme resultados demonstrados na Tabela 2.2. (AMADA *et al.*, 2010; VAN RYNEVELD *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2014). Já dentre os produtos de hidrogenólise do glicerol, 1,3-propanodiol é o mais valioso comercialmente, sendo usado como matéria prima de resinas, refrigerantes industriais, argamassa seca, tintas à base de água, ácido tereftálico e polipropileno de tereftalato (TEN DAM; HANEFELD, 2011). Ele é produzido por hidroformilação do óxido de etileno, seguido por hidrogenação (SAXENA *et al.*, 2009); hidratação da acroleína, seguida por hidrogenação ou fermentação de glicerol e/ou glucose (KRAUS, 2008). Os métodos provenientes de matérias-primas do petróleo apresentam baixa seletividade, enquanto os métodos fermentativos demonstram pequeno rendimento (SUN *et al.*, 2016).

**Tabela 2.2:** Hidrogenólise do Glicerol para Propanodióis em um Reator Batelada.

Catalisador	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade 1-propanol (%)	Seletividade 2-propanol (%)	Referência
Rh-ReO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	120	82,6	24	100	76	15	(AMADA <i>et al.</i> , 2010)
Ru-ReO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	120	82,6	19	100	71	5	(TAMURA <i>et al.</i> , 2014)
Cromato de Cobre	210	40,8	10	49,2	34,9	0,7	(XIAO <i>et al.</i> , 2012)
Pd/C	230	82,6	24	20,3	72,6	0	(VAN RYNEVELD <i>et al.</i> , 2011)
Ir/ZrO <sub>2</sub>	250	52,0	4	100	94	-	(YU <i>et al.</i> , 2014)

**Figura 2.3:** Rota Resumida da Hidrogenólise do Glicerol.

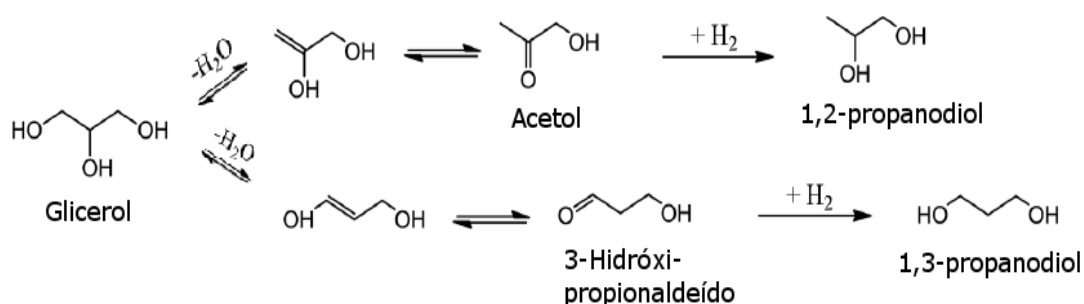
Fonte: Adaptado de Nakagawa e Tomishige (2011).

O composto 1,2-propanodiol é um produto de alto valor agregado, matéria-prima na síntese de polímeros, produtos farmacêuticos, adjuvantes agrícolas<sup>1</sup>, plásticos, agente anticongelante, fluido hidráulico, solvente, cosmético e também na indústria alimentícia (MARIS; DAVIS, 2007; MIYAZAWA *et al.*, 2006; MIYAZAWA *et al.*, 2007). Atualmente ele é produzido pela hidratação do óxido de propileno, que é produzido pela oxidação seletiva do propileno (BESON; GALLEZOT; PINEL, 2013), proveniente dos recursos fósseis.

<sup>1</sup> Adjuvantes agrícolas são compostos sem propriedade fitossanitária, que ao serem acrescidos nas misturas com defensivos agrícolas, aumentam a eficácia, facilitam a aplicação e diminuem os riscos, alterando propriedades físicas da mistura. (BRASQUÍMICA, 2018)



A literatura considera que a reação do glicerol a propanodióis, em fase líquida, ocorra em duas etapas: primeiro a desidratação, e depois, desidrogenação, em que, os sítios ácidos são os responsáveis pela desidratação, glicerol para acetol, e os metais de transição responsáveis pela hidrogenação, conforme Figura 2.4. A reação de desidratação possui dois diferentes caminhos, o glicerol pode desidratar para acetol ou para 3-hidroxi-propionaldeído e em seguida é hidrogenado para 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol. Conforme o catalisador utilizado, 1,2-propanodiol é o produto majoritário. Muitos metais de transição são estudados, dentre eles pode-se destacar: Pt, Pd, Ru, Ir, W, Cu e Ni.



**Figura 2.4:** Hidrogenólise do Glicerol a 1,2-Propanodiol e 1,3-Propanodiol.

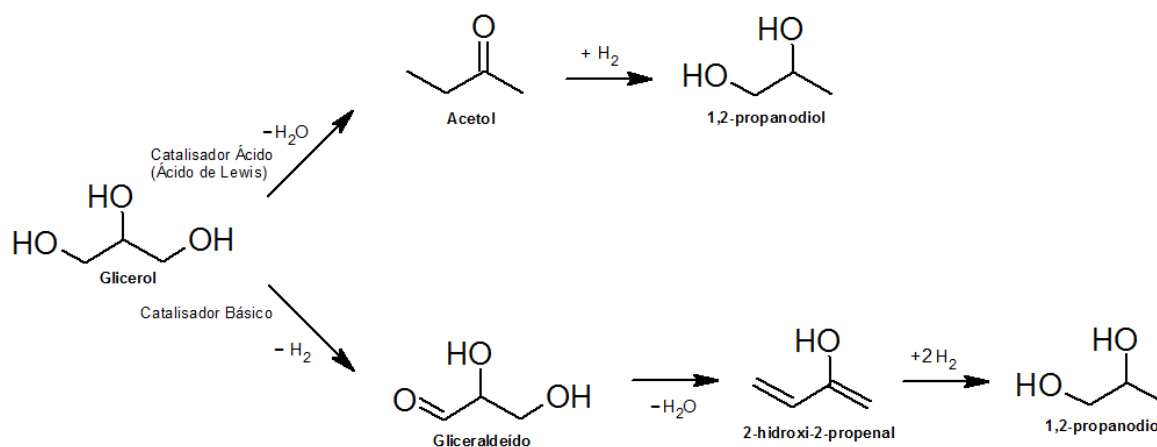
Fonte: Adaptado de Wang, Zhou, Guo (2015).

### 2.2.1 Hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol

Diversos pesquisadores, Montassier *et al.* (1991); Feng *et al.* (2007); Nakagawa e Tomishige (2011); Ten Dam e Hanefeld (2011), explicam que 1,2-propanodiol pode ser obtido por duas rotas distintas: a partir de sítios ácidos que desidratam o glicerol para acetol e posterior hidrogenação para 1,2-propanodiol ou uma segunda rota em que ocorre a desidrogenação do glicerol a gliceraldeído sobre sítios básicos, seguida, por meio de sítios tanto ácidos quanto básicos, da desidratação para 2-hidroxiacroleína e por fim, a hidrogenação para 1,2-propanodiol por um sítio metálico, conforme Figura 2.5. No entanto, sítios metálicos também são bastante eficazes para a desidratação do glicerol, conforme os seguintes resultados:

- Sato *et al.* (2008) avaliaram Cu suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$  em reatores tubulares e obtiveram 82,9 % de seletividade para acetol com conversão completa, enquanto a alumina forneceu 26,5 % de seletividade para acetol com 11,5 % de conversão a 250 °C.

- b) Schimdt *et al.* (2010) utilizaram Raney/Cu sob fluxo contínuo em fase líquida, com uma solução aquosa 80 % glicerol em um reator tubular e obtiveram 100 % de conversão e rendimento de 94 % para 1,2-propanodiol. O sistema permaneceu 5 dias em fluxo, o que mostra estabilidade e alto tempo de vida útil do catalisador.
- c) Sato *et al.* (2012) estudaram a desidratação do glicerol a 240 °C sob fluxo de H<sub>2</sub> com Ag/SiO<sub>2</sub> e encontrou 46 % de conversão e 91 % de seletividade para acetol.



**Figura 2.5:** Duas Rotas para Hidrogenólise do Glicerol a 1,2-Propanodiol.

Fonte: Adaptado de Sun *et al.* (2016); Tem Dam e Hanefeld (2011); Yuan *et al.* (2011).

É de conhecimento da literatura que, dentre os metais ativos utilizados, Cu é potencialmente um eficiente catalisador por favorecer a quebra das ligações C-O (o que é requerido para se produzir 1,2-propanodiol) e não a quebra das ligações C-C (o que produziria alcanos) (RUNEBERG; BAIKER; KIJNSKI, 1985 e MONTASSIER; GIRAUD; BARBIER, 1988).

Dasari *et al.* (2005) estudou a hidrogenólise do glicerol com diferentes metais: Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, em um reator autoclave a 14 kgf/cm<sup>2</sup> e 200 °C com uma solução aquosa de 80 % de glicerol por 24 h. Os catalisadores contendo Cu, Cu/Raney e Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, destacaram-se dentre os demais com alta conversão, seletividade e rendimento, conforme dados na Tabela 2.3. Além do Cu se destacar entre os demais metais para hidrogenólise do glicerol, diferentes suportes, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também podem influenciar positivamente a conversão e a seletividade para 1,2-propanodiol. Nos parágrafos seguintes são citados alguns resultados com a utilização de diferentes suportes.

**Tabela 2.3:** Resultados Apresentados por Dasari *et al.* (2005).

<b>Catalisador</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Rendimento* (%)</b>	<b>Seletividade* (%)</b>
5 % Ru/C	43,7	17,5	40,0
5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1	13,8	59,7
5 % Pd/C	5	3,6	72,0
5 % Pt/C	34,6	28,6	82,7
10 % Pd/C	8,9	4,3	48,3
20 % Pd/C	11,2	6,4	57,1
Ni/Raney	49,5	26,1	52,7
Cu/Raney	48,9	33,8	69,1
Cu	53,0	21,1	39,8
Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,8	46,6	85,0
Ni/C	39,8	27,3	68,6
Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,1	29,1	64,5

\*Rendimento e Seletividade para 1,2-propanodiol

Fonte: Adaptado de (DASARI *et al.*, 2005).

Vasiliadou *et al.* (2014) pesquisaram o comportamento de Cu/SiO<sub>2</sub> com diferentes métodos de preparo, em um reator autoclavado, 240 °C, 81,6 kgf/cm<sup>2</sup>, 40 % solução aquosa de glicerol, e tempo de permanência de 5 h. Todos os catalisadores apresentaram seletividade superior a 90 %, contudo somente os catalisadores com alto teor de cobre, 18 %, e calcinados com fluxo contínuo apresentaram valores de conversão em torno de 50 %.

Hirunsit, Luadthong, Foungnawakij (2015) trabalharam com Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado com 35 % de teor metálico por impregnação, CuO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A reação foi conduzida a 220 °C e 51 kgf/cm<sup>2</sup> por 6 h. A conversão com a utilização de CuO foi de apenas 15 % com seletividade de 4,8 %; a utilização de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também não se mostrou significativa com 7 % de conversão e 0,1 % de seletividade. Todavia o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi efetivo, com conversão de 61 % e seletividade de 56,9 %. O suporte provavelmente facilita que o Cu seja mais ativo na interação com o glicerol e as espécies intermediárias, por causa da hidroxilação parcial do suporte, fazendo com que os sítios do Al se tornem tão ativos quanto os de Cu.

Outra possível explicação é que haja uma interação entre as espécies adsorvidas, efeito spillover<sup>2</sup>.

Yuan *et al.* (2010) avaliaram a conversão de glicerol utilizando diferentes teores de Cu suportado em MgO, a 180 °C, 30,6 kgf/cm<sup>2</sup> em um reator autoclavado, com uma solução aquosa contendo 75 % de glicerol. Após 20 h de tempo de permanência, a conversão para Cu-15/MgO foi de 72 % com seletividade de 97,6 % para 1,2-propanodiol. A alta conversão é explicada, comparada aos demais catalisadores, não apenas pelo aumento de sítios disponíveis para adsorção/reação, mas devido ao tamanho dos cristalitos de Cu no suporte, sendo que, os catalisadores com cristais menores mostraram maior atividade para hidrogenólise do glicerol. Uma possível explicação, é que cristais menores apresentam uma melhor dispersão no material, o que tornaria os sítios mais disponíveis para a reação.

Balaraju *et al.* 2008 avaliaram a utilização de Cu/ZnO sintetizado pelo método de coprecipitação em diferentes razões molares. O catalisador ótimo foi de razão molar 1:1, cuja conversão foi de 37 % e a seletividade de 92 % para 1,2-propanodiol. A reação foi conduzida em um reator autoclavado a 200 °C, 20 bar e solução aquosa de 20 % de glicerol com tempo de residência de 16 h,

A Tabela 2.4 mostra alguns trabalhos de hidrogenólise obtidos com a utilização de metais preciosos: Ag, Ir, Pt, Rh e Ru. Os metais Ru e Ag apresentaram os maiores resultados de conversão e seletividade para 1,2-propanodiol. Todavia, a conversão e a seletividade podem ser melhoradas com a utilização de um segundo metal, como Shimao *et al.* (2009) que adicionaram Re como promotor. E obtiveram resultado semelhante que Furikada *et al.* (2007) para Rh/SiO<sub>2</sub>, mas com a adição de Re, a conversão aumentou para 79 %, e seletividade para 1,2-propanodiol de 41,5 % e 1,3-propanodiol de 14,0 %. Devido à baixa habilidade de Cu quebrar as ligações C-C, torna-se interessante investigar a adição de outros metais ao Cu. A Tabela 2.5 apresenta mais resultados da utilização de um segundo metal. Os trabalhos aparentemente mais promissores são o de SALAZAR *et al.* (2014) e XIA *et al.* (2011) que obtiveram maiores resultados em condições mais brandas de operação.

SALAZAR *et al.* (2014) testaram uma série de TiO<sub>2</sub> interagido com diferentes proporções de Cu e Ru. A proporção ótima foi de 2,5 Cu/2,5 Ru, (% mássica). Para 2,5 Ru/TiO<sub>2</sub> a conversão foi de 31 % e a seletividade foi de 57 % para 1,2-propanodiol, enquanto que para 2,5 Cu/TiO<sub>2</sub> a conversão foi de 13 % e a seletividade foi de 97 %. Ao combinarem os dois metais, a conversão aumentou para 39 % e a seletividade para 90 %. Segundo os

---

<sup>2</sup> Spillover é um fenômeno de transporte, em que ocorre a migração de uma espécie adsorvida de uma superfície para outra superfície

autores, as partículas de cobre exercem a função de diluir o conjunto de grandes partículas de Ru que conduzem à formação de etileno glicol, de modo que, esse efeito aumenta a seletividade de 1,2-propanodiol como o obtido pelo experimento.

**Tabela 2.4:** Resultados da Utilização de Metais Preciosos.

<b>Catalisador</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Pressão (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Seletividade* (%)</b>	<b>Referência</b>
Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	46,9	24	19,8	31,9	(GANDARIAS <i>et al.</i> , 2010)
Rh/SiO <sub>2</sub>	120	82,6	10	7,2	38,1	(FURIKADA <i>et al.</i> , 2007)
Ru/CeO <sub>2</sub>	180	52,0	10	85,2	62,7	(FENG <i>et al.</i> , 2014)
Ir/C	180	52,0	12	22,0	10,0	(AUNEAU <i>et al.</i> , 2010)
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	15,3	10	46,0	96,0	(ZHOU <i>et al.</i> , 2012)

\* Seletividade a 1,2-propanodiol

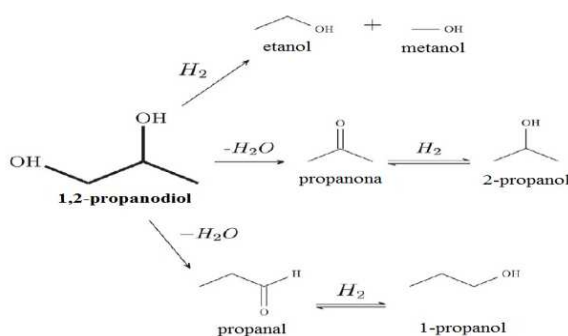
**Tabela 2.5:** Resultados da Utilização de alguns Catalisadores Bimetálicos.

<b>Catalisador</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Pressão (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Seletividade* (%)</b>	<b>Referência</b>
Pd-Re/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	82,6	18	52,9	89,3	(LI <i>et al.</i> , 2007)
Cu-Ru/TiO <sub>2</sub>	200	25,5	12	39	90,0	(SALAZAR <i>et al.</i> , 2014)
Cu-Ru/bentonita	230	103,0	18	100	86,4	(JIANG <i>et al.</i> , 2009)
Cu-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	15,3	10	27	96	(ZHOU <i>et al.</i> , 2010)
Cu-Pd/MgAlO	180	20,4	10	76,9	97,2	(XIA <i>et al.</i> , 2011)

\* Seletividade a 1,2-propanodiol

Diferentes quantidades de Pd foram adicionadas na síntese de uma hidrotalcita Cu/MgAlO,  $Pd_xCu_{0,4}Mg_{5,6-x}Al_2(OH)_{16}CO_3$ , por XIA *et al.* (2011). E encontraram que  $Pd_{0,04}Cu_{0,4}Mg_{5,56}Al_2O_{8,56}$  apresentou os maiores resultados com 76,9 % de conversão e 97,2 % de selevidade para 1,2-propanodiol.

Além da procura de interação entre diferentes metais, outros meios de se obter uma maior conversão e seletividade têm sido investigados: efeito da temperatura, pressão e distintos solventes. Dasari *et al.* (2005) estudaram o efeito do aumento de temperatura e pressão utilizando o catalisador  $Cu_2Cr_2O_5$ , solução aquosa de 80 % glicerol por 24 h. Com o aumento de temperatura (Tabela 2.6). A conversão aumenta significativamente, no entanto a seletividade para 1,2-propanodiol é bastante reduzida, o que mostra que o rendimento a 1,2-propanodiol passa por um máximo com o aumento de temperatura e depois é degradado para compostos de menor massa molecular, Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Produtos Sequenciais da Hidrogenólise do 1,2-Propanodiol.

Fonte: Adaptado de Rajkhowa, Marin, Thybault (2017).

**Tabela 2.6:** Efeito do Aumento de Temperatura na Reação para 1,2-Propanodiol.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Rendimento* (%)	Seletividade* (%)
150	7,2	2,3	31,9
180	28,0	9,8	35,1
200	54,8	46,6	85,0
230	72,0	35,1	48,7
260	87,0	7,7	8,8

\* Rendimento e Seletividade a 1,2-propanodiol; Pressão de 14,3 kgf/cm<sup>2</sup>.

Fonte: Adaptado de Dasari *et al.* (2005).

De acordo com Dasari *et al.* (2005), o aumento de temperatura conduz a uma excessiva hidrogenólise, convertendo os propanodióis em CO<sub>2</sub>, álcoois menores (metanol, etanol) e também alcanos leves (metano, etano e propano). O aumento de pressão de H<sub>2</sub>, diferentemente da temperatura, favorece a formação de 1,2-propanodiol, conforme dados apresentados na Tabela 2.7. Todos os ensaios foram realizados à temperatura de 200 °C.

**Tabela 2.7:** Efeito do Aumento de Pressão de H<sub>2</sub> na Reação para 1,2-Propanodiol.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Conversão (%)	Rendimento* (%)	Seletividade* (%)
3,0	25,0	9,1	36,4
7,1	37,0	15,7	42,4
10,2	44,0	22,3	50,7
14,3	54,8	46,6	85,0
21,4	65,3	58,5	89,6

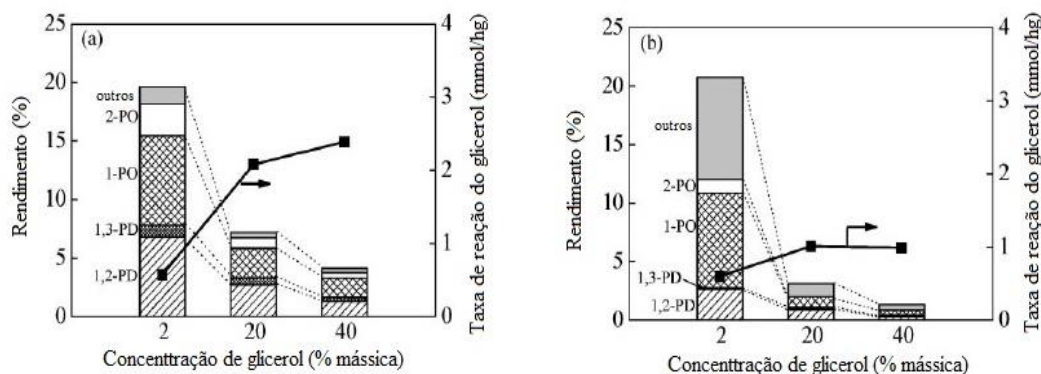
\* Rendimento e Seletividade a 1,2-propandiol

Fonte: Adaptado de Dasari *et al.* (2005).

A quantidade inicial de água presente também afeta a reação, visto que a água é um competidor de sítios na superfície do catalisador. Não é recomendável utilizar soluções de glicerol com concentração superior a 80 % porque foi observada uma diminuição na seletividade devido à degradação dos produtos reacionais por polimerização (DASARI *et al.*, 2005). Todavia, é importante ressaltar que cada catalisador possui suas propriedades distintas e a influência da quantidade de água exerce diferentes comportamentos no sistema reacional. Por exemplo, há catalisadores hidrofóbicos (expulsariam as moléculas de água de seus sítios) e hidrofílicos (teriam seus sítios bloqueados pelas moléculas de água) que desempenhariam distintas funções, mesmo na presença do metal ativo.

Furikado *et al.* (2007) utilizaram Rh/SiO<sub>2</sub> e Ru/C e ao analisar o efeito da concentração de glicerol na solução, ficou evidente que o aumento do teor de glicerol diminuiu consideravelmente a conversão, Figura 2.7. Isso pode indicar que as expressões da taxa de reação devem ser do tipo de Langmuir-Hinshelwood, pelo fato da conversão diminuir com o aumento da concentração de glicerol. Os produtos 1,2-propanodiol e 1-propanol foram majoritários quando da utilização de Rh/SiO<sub>2</sub>, e Ru/C, sendo favorecida a formação de 1-propanol. Torna-se interessante a utilização de SiO<sub>2</sub> e C como suportes porque estes materiais

por apresentarem características hidrofóbicas expulsam a água presente no meio, o que torna a água uma não competidora de sítios ativos juntamente com o glicerol.



**Figura 2.7:** Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol para a) Rh/SiO<sub>2</sub> e b) Ru/C.

Fonte: Adaptado de Furikado *et al.* (2011).

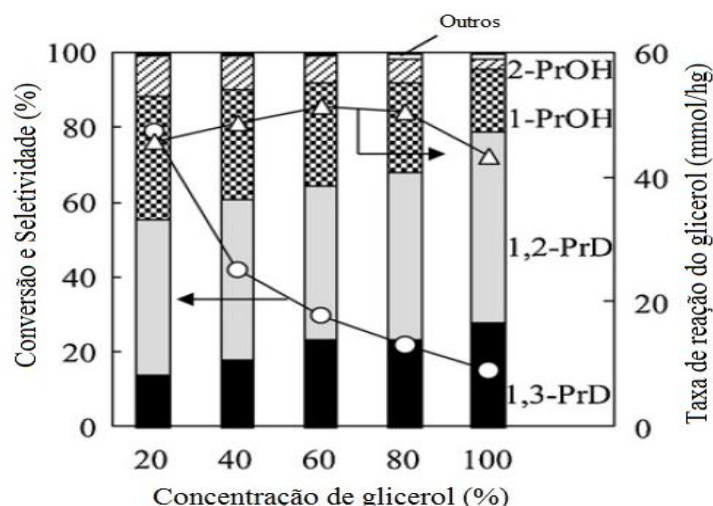
Van Rineveld *et al.* (2011) estudaram Ru/C e Amberlyst 15 a 130 °C, 81,6 kgf/cm<sup>2</sup> com tempo de permanência de 12 h e foi observado que o aumento do teor de água proporciona pontos de máximo na conversão e aumentam a seletividade para 1,2-propanodiol. Estes resultados são coerentes pelo fato do suporte utilizado, C, ser hidrofóbico, o que diminui a competição pelos sítios ativos do catalisador, Tabela 2.8. Já Shinmi *et al.* (2010) utilizaram Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> a 120 °C, 81,6 kgf/cm<sup>2</sup> com tempo de permanência de 5 h e constataram que à medida que se aumenta a concentração de glicerol, a conversão é reduzida, mas a seletividade a propanodióis aumenta e para propanóis diminui, Figura 2.8.

**Tabela 2.8:** Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol (Ru/C + Amberlist 15).

Teor de água (%)	Conversão (%)	Seletividade a 1,2-Propanodiol (%)	Seletividade a 1-Propanol (%)	Seletividade a Etanol (%)
80	49,2	74,0	10,1	4,3
40	40,3	75,2	11,3	2,9
20	54,5	63,1	15,3	7,3
10	30,5	49,1	21,8	7,9
0	48,7	1,0	6,2	0,2

Fonte: Adaptado de Van Rineveld *et al.* (2011).





**Figura 2.8:** Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol para Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Shinmi *et al.* (2010).

Dasari *et al.* (2005) avaliaram o efeito da concentração de glicerol utilizando Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e seus resultados mostram o contrário de Furikado *et al.* (2007), conforme dados da Tabela 2.9. Xia *et al.* (2012) estudaram Cu<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Mg<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a 180°C, 20,4 kgf/cm<sup>2</sup> com tempo de permanência de 10 h e encontraram que à medida que se reduz o teor inicial de água, a conversão aumenta, mas a seletividade permanece praticamente constante, conforme resultados apresentados na Tabela 2.10.

**Tabela 2.9:** Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol (Cromato de Cobre).

Teor de água (%)	Conversão (%)	Rendimento a 1,2-Propanodiol (%)	Seletividade a 1,2-Propanodiol (%)
80	33,5	21,7	64,8
40	48,0	28,5	59,4
20	54,8	46,6	85,0
10	58,8	47,2	80,3
0	69,1	49,7	71,9

Fonte: Adaptado de Dasari *et al.* (2005).

Uma alternativa interessante é a adição de um composto com características básicas no meio reacional. Maris e Davis (2007) trabalharam com 5 % Ru/C e 3 % Pt/C em um reator semi-batelada, com uma solução aquosa de 1 % de glicerol a 200 °C e 40 bar com

tempo de permanência de 5 h e dois diferentes compostos com características básicas: NaOH e CaO. A conversão aumentou significativamente com a adição destes compostos na concentração final de 0,8 M, conforme Figura 2.9, mas ocorreu uma alta seletividade para a formação de ácido láctico. Estes dados foram apresentados na Tabela 2.11.

**Tabela 2.10:** Efeito do Aumento da Concentração de Glicerol ( $Cu_{0,4}Zn_{0,6}Mg_5Al_2O_6$ ).

Teor de água (%)	Conversão (%)	Seletividade a 1,2-Propanodiol (%)
50	11,5	99,4
40	24,6	99,5
25	39,7	99,6
15	29,4	98,6

Fonte: Adaptado de Xia *et al.* (2012).

**Tabela 2.11:** Efeito da Adição de NaOH e CaO ao Meio Reacional.

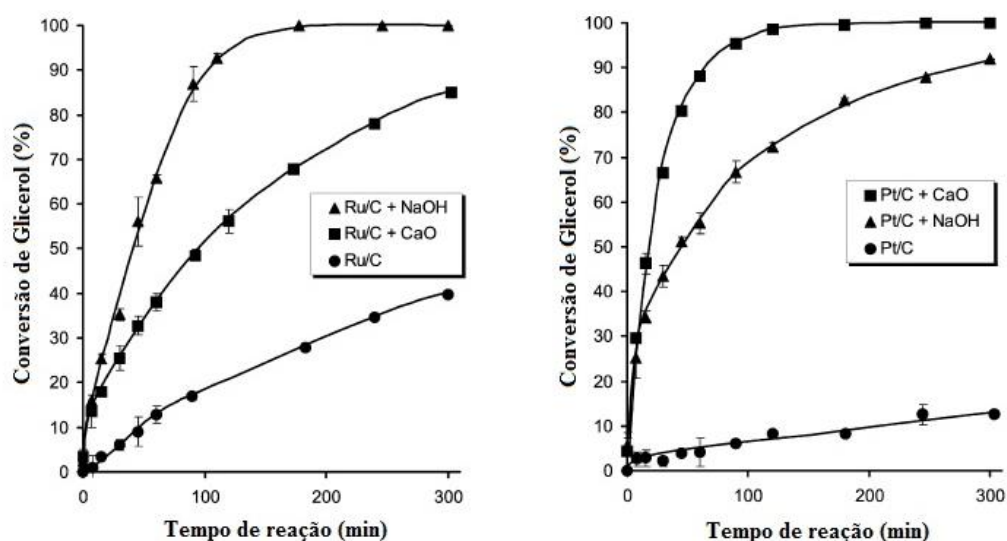
Catalisador	Composto adicionado	Conversão (%)	Seletividade 1,2-Propanodiol (%)	Seletividade Ácido Láctico (%)
Ru/C	-	40	26	0
Ru/C	NaOH	100	19	34
Ru/C	CaO	85	36	48
Pt/C	-	13	79	0
Pt/C	NaOH	92	46	48
Pt/C	CaO	100	36	58

Fonte: Adaptado de Maris e Davis (2007).

Aureau *et al.* (2011) realizaram testes com Rh/C e Ir/C com 1 M de NaOH como solvente e encontraram resultados semelhantes ao de Maris e Davis (2007), alta conversão, baixa seletividade para 1,2-propanodiol, mas alta seletividade para ácido láctico.

Reações em fase vapor, comparadas com reações em fase líquida, apresentam tanto altas conversões quanto altas seletividades. A Tabela 2.12 apresenta alguns trabalhos publicados. As reações de hidrogenólise do glicerol em fase vapor possuem um grande desafio: a etapa de desidratação necessita de alta temperatura para ocorrer e a etapa de hidrogenação necessita de baixa temperatura. Akiyama *et al.* (2009), Sato *et al.* (2009)

utilizaram um reator com gradiente de temperatura. A Tabela 2.13 mostra os resultados reportados por seu grupo de pesquisa. Interessantemente, todos os resultados mostram uma conversão de 100 %, e à medida que se reduz a temperatura, melhora-se a seletividade para 1,2-propanodiol e diminui a atividade da reação paralela que leva à formação de etileno glicol. Os dados apresentados na Tabela 2.13 foram obtidos à temperatura de 200 °C, pressão de 1 kgf/cm<sup>2</sup>, e com fluxo 1,8 cm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> de uma solução aquosa de 30 % glicerol e fluxo de 360 cm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>.



**Figura 2.9:** Efeito da Adição de NaOH e CaO no Meio Reacional.

Fonte: Adaptado de Maris e Davis (2007).

Tanielyan *et al.* (2013) utilizaram Cu/Raney e não fizeram o uso de gradiente de temperatura para a hidrogenólise do glicerol e obtiveram 100% de conversão, com altíssima seletividade para 1,2-propanodiol, 95 %. Eles trabalharam com uma solução aquosa de 80 % de glicerol, 14,3 kgf/cm<sup>2</sup> H<sub>2</sub> e diferentes temperaturas, sendo que, para todas acima de 205 °C, a conversão foi de 100 %.

**Tabela 2.12:** Hidrogenólise do Glicerol em Fase Gasosa.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade 1,2-Propanodiol (%)	Referências
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	200-130	100	96,1	(AKIYAMA <i>et al.</i> , 2009)
Ag-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	170-105	100	98,3	(SUN, YAMADA, SATO, 2014)
Cu/Raney <sup>b</sup>	205	100	95	(TANIELYAN <i>et al.</i> , 2013)
Cu <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a</sup>	200	100	55,5	(CHIU <i>et al.</i> , 2008)
Cu-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	200	100	98,0	(ZHU <i>et al.</i> , 2013)
Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	250	85,5	83,7	(LI <i>et al.</i> , 2013)

<sup>a</sup> Reações a 1 kgf/cm<sup>2</sup>; <sup>b</sup> Reações a 14,3 kgf/cm<sup>2</sup>; <sup>c</sup> Reações a 52 kgf/cm<sup>2</sup>.

**Tabela 2.13:** Efeito da Adição de NaOH e CaO ao Meio Reacional.

Temperatura (°C)		Conversão	Seletividade 1,2-Propanodiol (%)	Seletividade Etileno Glicol (%)
Início	Fim			
230	190	100	67,8	5,4
210	170	100	84,0	5,5
200	160	100	92,6	2,6
190	150	100	93,9	2,5
180	145	100	94,9	1,6
170	135	100	90,5	0

Fonte: Adaptado de Akiyama *et al.* (2009).

### 2.2.2 Hidrogenólise do Glicerol para 1,2-Propanodiol utilizando Hidrotalcitas

Yuan *et al.* (2011) avaliaram a utilização de Cu/hidrotalcitas com diferentes proporções:

- $Cu_{0,4}Mg_{5,6}Al_2O_9$ ;

- b.  $Cu_{0,8}Mg_{5,2}Al_2O_9$ ;  
 c.  $Cu_{1,5}Mg_{4,5}Al_2O_9$ ;

Após a calcinação, apenas a hidrotalcita com 25 % Cu apresentou degeneração para CuO e Cu(OH)<sub>2</sub>, onde os átomos de Cu apresentaram menor dispersão na hidrotalcita por análise de TEM<sup>3</sup>. A referida hidrotalcita também foi a que apresentou menor área superficial e os maiores tamanhos de cristais de Cu. As reações foram conduzidas com uma solução aquosa de 75 % de glicerol, 30,6 kgf/cm<sup>2</sup>, 180 °C por 20 h em um reator autoclavado. A Tabela 2.14 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 2.14:** Hidrogenólise com Diferentes Concentrações de Cu/Hidrotalcita.

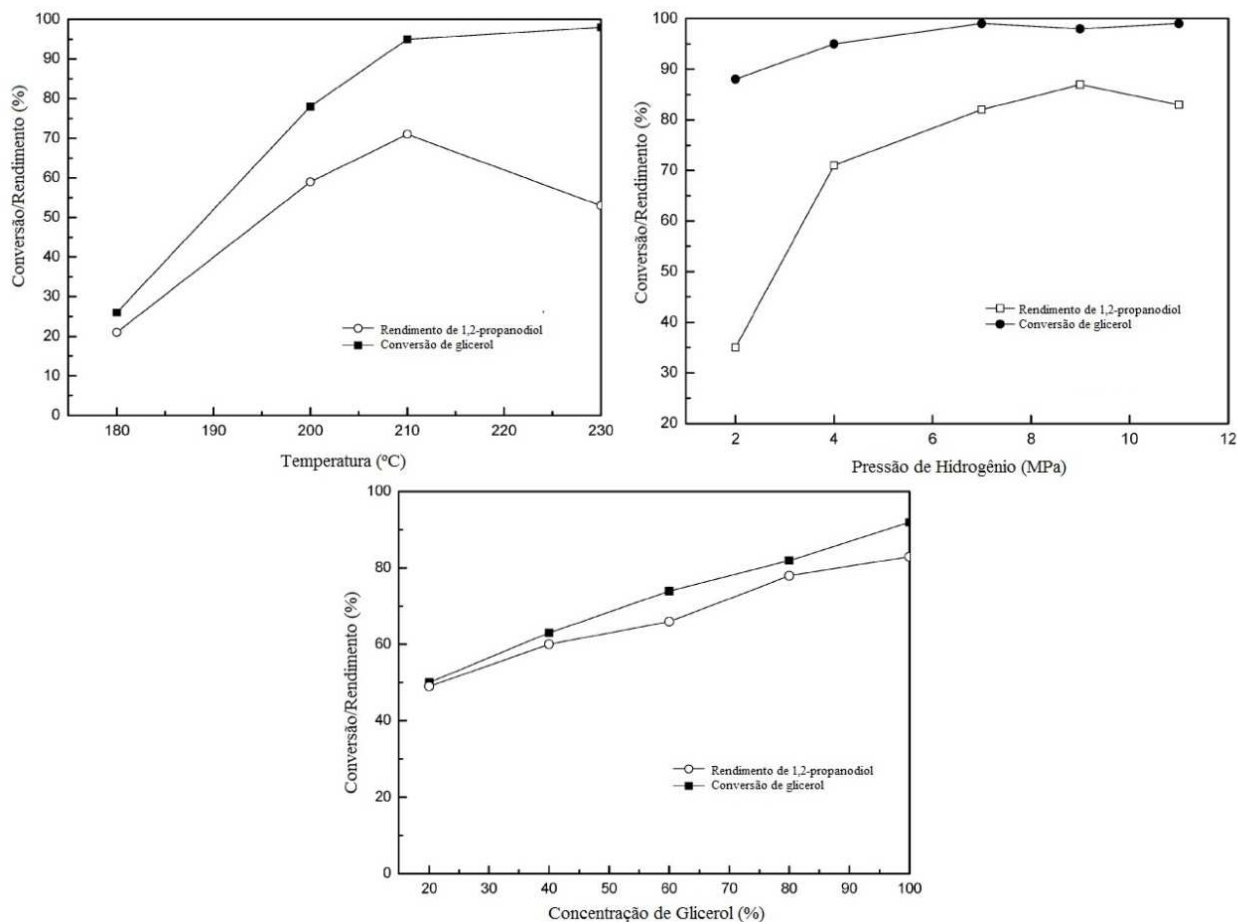
Catalisador	Composto adicionado	Conversão (%)	Seletividade a 1,2-Propanodiol (%)
$Cu_{0,4}Mg_{5,6}Al_2O_9$	-	80,0	98,2
$Cu_{0,4}Mg_{5,6}Al_2O_9$	0,5 g NaOH	85,0	96,2
$Cu_{0,4}Mg_{5,6}Al_2O_9$	1,0 g NaOH	91,2	95,5
$Cu_{0,8}Mg_{5,2}Al_2O_9$	-	51,8	97,2
$Cu_{1,5}Mg_{4,5}Al_2O_9$	-	29,6	98,6

Fonte: Adaptado de Yuan *et al.* (2011).

Zhao, Li e Xu (2012) estudaram a variação de pressão, temperatura e concentração da solução aquosa utilizando Cu-hidrotalcita em um reator autoclavado (Figura 2.10). A conversão e o rendimento atingem um máximo na temperatura de 210 °C. A variação de pressão alcança um máximo de conversão, > 98 %, a 71,4 kgf/cm<sup>2</sup>, com rendimento superior a 82 %. A conversão e o rendimento aumentam constantemente com a redução de água na concentração da solução nas condições de 91,8 kgf/cm<sup>2</sup> e 210 °C.

Muitos pesquisadores têm focado em desenvolver hidrotalcitas com um segundo metal, além de Cu, substituindo o Mg para cátions bivalentes ou substituindo o Al com cátions trivalentes com o intuito de melhorar a conversão do glicerol e a seletividade para 1,2-propanodiol.

<sup>3</sup> TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão



**Figura 2.10:** Variação de Temperatura, Pressão e Concentração para Cu/Hidrotalcita.

Fonte: Adaptado de Zhao, Li, Xu (2012).

Geng *et al.* (2015) utilizaram uma série de Cu-Ca/hidrotalcita. Eles observaram que a incorporação de Ca na estrutura melhora a conversão de glicerol e promove a geração de 1,3-propanodiol, o composto de maior valor agregado dentre os produtos de hidrogenólise. Foi utilizado em seus experimentos um reator autoclavado e a reação foi conduzida a 200 °C, 35,8 kgf/cm<sup>2</sup> com 8 h de tempo de permanência e solução aquosa de 40 % de glicerol. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.15.

O trabalho de Geng *et al.* (2015) mostrou baixa seletividade para 1,2-propanodiol, ao contrário dos trabalhos de Meher *et al.* (2009), Xia *et al.* (2012) e Kolena *et al.* (2017). Xia *et al.* (2012) trabalharam com diferentes razões de Zn/Mg para estudar o efeito do Zn e encontraram conversão superior para um máximo de 10 % de substituição no Mg e para todos os resultados, a seletividade foi superior a 98 % para 1,2-propanodiol, portanto o Zn, diferente do Ca, favorece a formação de 1,2-propanodiol. Os resultados de Xia *et al.* (2012) estão

apresentados na Tabela 2.16. Eles utilizaram um reator autoclavado a 180 °C, 20,4 kgf/cm<sup>2</sup> e 10 h de tempo de permanência.

**Tabela 2.15:** Hidrogenólise utilizando Cu-Ca/Hidrotalcita.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
		1,2-Propanodiol	1,3 - Propanodiol	Etileno Glicol
Cu:Al (1:5)	30,4	62,6	-	6,9
Cu:Ca:Al (1:1:5)	62,5	53,2	2,5	4,6
Cu:Ca:Al (1:2:5)	68,3	47,8	6,4	6,8
Cu:Ca:Al (1:3:5)	73,2	42,6	9,1	5,9
Cu:Ca:Al (1:4:5)	74,8	45,7	5,6	7,4

Fonte: Adaptado de Geng *et al.* (2015).

**Tabela 2.16:** Estudo da Introdução de Zn na Estrutura da Hidrotalcita.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
		1,2-Propanodiol	Outros
$Cu_{0,4}Mg_{5,6}Al_2O_{8,6}$	56,7	97,1	2,9
$Cu_{0,4}Zn_{0,3}Mg_{5,6}Al_2O_{8,6}$	60,3	99,4	0,6
$Cu_{0,4}Zn_{0,6}Mg_{5,0}Al_2O_{8,6}$	78,2	99,3	0,7
$Cu_{0,4}Zn_{1,9}Mg_{3,7}Al_2O_{8,6}$	64,3	99,2	0,8
$Cu_{0,4}Zn_{2,8}Mg_{2,8}Al_2O_{8,6}$	29,6	98,1	1,9
$Cu_{0,4}Zn_{3,7}Mg_{1,9}Al_2O_{8,6}$	18,9	99,4	0,6
$Cu_{0,4}Zn_{5,6}Al_2O_{8,6}$	14,1	98,9	1,1

Fonte: Adaptado de Xia *et al.* (2012).

Kolena *et al.* (2017) estudaram o efeito da introdução de diferentes metais: Ni, Fe, Co e Zn no catalisador Cu-hidrotalcita por coprecipitação. O catalisador contendo Zn, apresentou, entre todos os metais estudados, o melhor desempenho, Tabela 2.17. Os testes foram realizados em um reator autoclavado, 71,4 kgf/cm<sup>2</sup> e 230 °C. Os teores dos metais presentes foram determinados por ICP-OES, Tabela 2.18.

**Tabela 2.17:** Resultados obtidos para algumas Hidrotalcitas Bimetálicas.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade 1,2-propanodiol (%)
Cu-Zn/Hidrotalcita	96,1	81,4
Cu-Co/Hidrotalcita	66,3	66,9
Cu-Ni/Hidrotalcita	31,2	77,7
Cu-Fe/Hidrotalcita	66,5	75,3

Fonte: Adaptado de Kolena *et al.* (2017).

**Tabela 2.18:** Teor dos Metais Adicionados

Catalisador	Teor de Metais (% mássica)				
	Cu	Zn	Co	Ni	Fe
Cu-Zn/Hidrotalcita	34,80	16,80	-	-	-
Cu-Co/Hidrotalcita	33,80	-	15,20	-	-
Cu-Ni/Hidrotalcita	32,70	-	-	14,70	-
Cu-Fe/Hidrotalcita	44,20	-	-	-	19,00

Fonte: Adaptado de Kolena *et al.* (2017).

## 2.3 Hidrotalcita

### 2.3.1 A Estrutura da Hidrotalcita

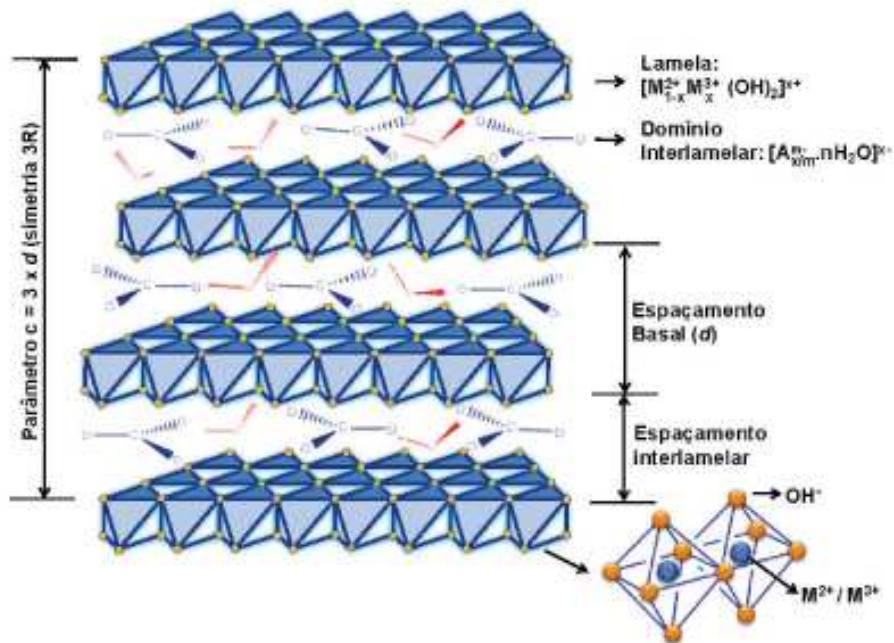
Hidrotalcita é uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI; VALIM, 1998). A estrutura da hidrotalcita está representada nas Figuras 2.11, 2.12 e 2.13.

A estrutura cristalina é semelhante à do mineral Brucita, na qual cada íon de  $Mg^{2+}$  está no centro de um octaedro rodeado por 6 íons hidroxilas que, compartilham arestas com outros octaedros formando uma camada infinita. Os octaedros são interligados por ligações de hidrogênio (OH--HO) (KOVANDA; GRYGAR; DORNIČÁK, 2003).

As lamelas das brucitas são neutras, equilibradas com a carga do íon magnésio. A substituição dos cátions de magnésio por cátions trivalentes de alumínio, hidrotalcita, gera uma carga residual positiva, com a mesma estrutura da brucita. As lamelas são estabilizadas com ânions interlamelares. O ânion mais comum é o carbonato, contudo pode haver mais de

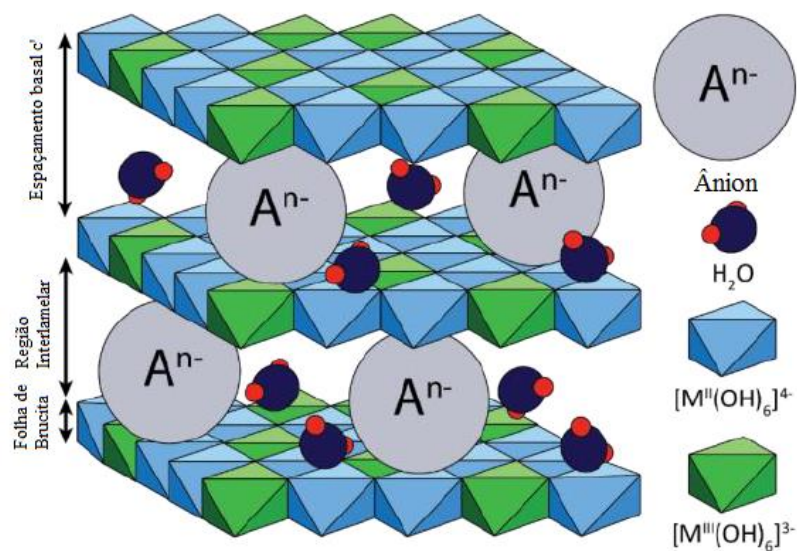


dois ânions presentes, mas esses se apresentarão como uma única fase nos difratogramas, sendo impossível identificar diferentes ânions que estejam presentes pela técnica de raios X.



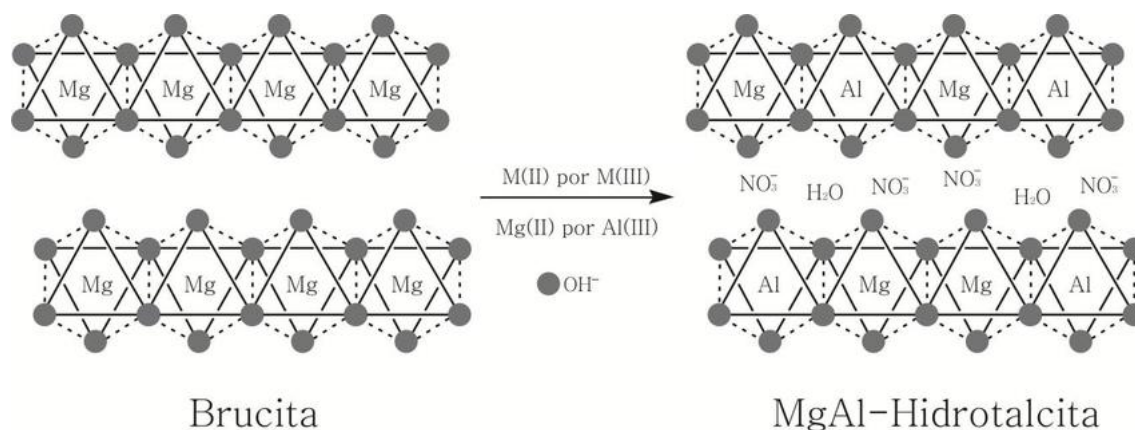
**Figura 2.11:** Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) I.

Fonte: Adaptado de Cunha *et al.* (2010).



**Figura 2.12:** Estrutura Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) II.

Fonte: Adaptado de Dębek *et al.* (2017).



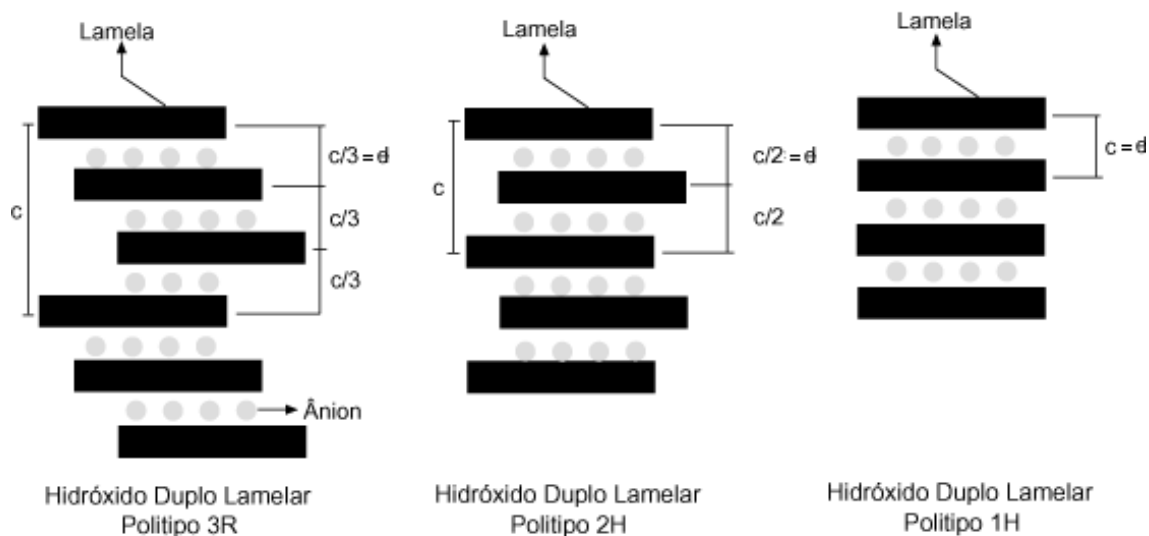
**Figura 2.13:** Formação da Estrutura Hidrotalcita.

Fonte: Adaptado de Baskaran, Christopher, Sakthivel (2015).

Os hidróxidos duplos lamelares são classificados em dois sistemas cristalinos distintos: romboédrico e hexagonal. Para o sistema romboédrico, como apresentado nas Figuras 2.11, 2.12 e 2.13, o parâmetro  $c$  é três vezes o espaçamento basal, o que o classifica como parte do grupo espacial  $R\bar{3}m$ ; para o sistema hexagonal, cujo grupo espacial é  $P6_3mmc$ , o parâmetro  $c$  é igual a duas vezes o espaçamento basal. Por analogia com  $CdI_2$  (iodeto de cádmio) estas duas estruturas se comportam com a notação 3R e 2H para o empilhamento da estrutura, Figura 2.14.

Malki e Roy (1993) sintetizaram dois hidróxidos duplos lamelares,  $Cu-Cr-SO_4$  e  $Zn-Al-SO_4$ , e avaliaram o comportamento cristalino e o empilhamento desses materiais diante da hidratação adsorvida por cada sólido. Eles detectaram a formação do empilhamento 1H para o composto  $Cu-Cr-SO_4$  para valores de umidade superior a 70 % e também após o tratamento a 120 °C, independente do teor de umidade. Para o composto  $Zn-Al-SO_4$  foi detectado somente o empilhamento do polítipo 3R de 10 a 90 % de umidade, mas para valores superiores foram identificados dois empilhamentos em conjunto, 1H e 2H.

O grau de hidratação nos hidróxidos duplos lamelares é um fator dominante no empilhamento da estrutura destes compostos, inclusive no espaçamento basal. O espaçamento basal do empilhamento 3R é a soma da espessura da camada mais o tamanho do ânion interlamelar, e para o empilhamento 1H ou 2H, o espaçamento basal é maior que esta soma, provavelmente devido à presença de moléculas de água entre o ânion e a lamela, como pode-se ver na Figura 2.14. Em síntese, para compostos com baixa hidratação, o polítipo 3R é dominante, e, para altos graus de hidratação o polítipo dominante é 1H ou 2H.



**Figura 2.14:** Politipos para os Hidróxidos Duplos Lamelares.

Fonte: Adaptado de Crepaldi, Valim (1998).

### 2.3.2 Composição Química da Hidrotalcita

A hidrotalcita é representada pela fórmula química  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (ALLMAN, JEPSEN, 1969 apud CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991, p. 7). É possível substituir os íons magnésio bivalentes por cátions bivalentes com raios iônicos semelhantes e, de maneira semelhante, para os íons alumínio com cátions trivalentes cujos raios iônicos sejam próximos. Esta possibilidade oferece a manipulação e criação de inúmeras estruturas com características únicas, para diversas aplicações. A Tabela 2.19 mostra os possíveis substituintes do íon magnésio e do íon alumínio.

**Tabela 2.19:** Possíveis Substituintes para os íons  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ .

$M^{2+}$	Mg	Be	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca	Li*
raio iônico (Å)	0,65	0,3	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,8	0,97	0,98	0,76

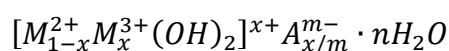
$M^{3+}$	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Sc	In	Ti**
raio iônico (Å)	0,5	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,74	0,81	0,76

Adaptado de Crepaldi, Valim (1998); Cavani, Trifirò, Vaccari (1991).

\*monovalente, \*\* tetravalente.

Há estudos recentes em que foram sintetizadas hidrotalcitas com substituintes diferentes dos convencionais, como Ru, Rh e Mo. Li *et al.* (2007) desenvolveram Ru-Mg-Al hidrotalcita com sucesso para adsorção e redução de espécies NO<sub>x</sub>. Benito *et al.* (2015) sintetizaram Rh-Mg-Al para oxidação parcial do metano. Zvoianu *et al.* (2005) prepararam Mo-Mg-Al em diferentes concentrações de Mo, através de troca iônica, para oxidação de ciclohexeno com peróxido de hidrogênio.

Com a possibilidade de sintetizar hidrotalcitas com diferentes metais, substituindo o íon magnésio, alumínio e mesmo o ânion presente, utiliza-se a seguinte fórmula geral:



Em que:

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

$M^{2+}$  - cátion metálico bivalente;

$M^{3+}$  - cátion metálico trivalente;

$A^{m-}$  - ânion intercalado com carga  $m^-$ .

Geralmente, o valor de x utilizado é 0,25, mas segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), o valor de x pode variar de 0,1 a 0,5. Segue uma tabela com as variações trabalhadas por alguns pesquisadores:

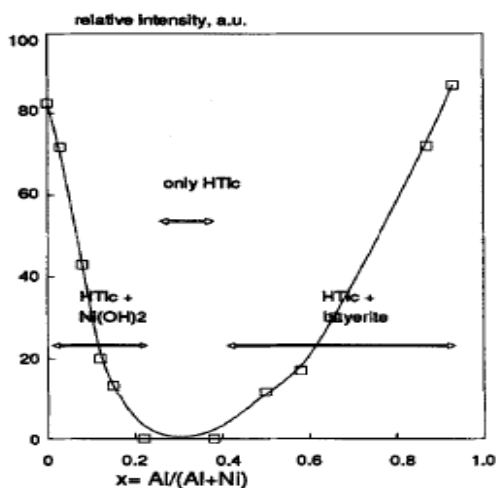
**Tabela 2.20:** Valores de “x” testados por Diferentes Pesquisadores.

x	Composto	Autor
0,1-0,35; 0,6	MgAlOH-HTlc	(GASTUCHE; BROWN; MORTLAND, 1967)
0,2-0,33	MgAlClO <sub>4</sub> -HTlc	(BRINDLEY; KIKKAWA, 1979)
0,2-0,33	MgAlCO <sub>3</sub> -HTlc	(MIYATA, 1980)
0,33-0,44	MgAlOH-HTlc	(PAUSCH <i>et al.</i> , 1986)
0,23-0,33	MgAlOH-HTlc	(MASCOLO; MARINO, 1980)

Para valores superiores ou inferiores de x, ocorre a formação de duas fases. Brindley e Kikkawa, 1979, mostram em seu trabalho, a formação de diferentes fases variando-se o valor de x, conforme Figura 2.15. As fases foram detectadas por análise de DRX.

Não há nenhuma restrição para espécies de ânions a serem utilizadas na formação da hidrotalcita. Contudo a espessura da camada interlamelar é determinada pelo tamanho, orientação e força das ligações entre os ânions e os grupos hidroxilas que formam as arestas do octaedro. A Tabela 2.21 traz alguns pesquisadores que sintetizaram hidrotalcitas com diferentes ânions.

Miyata (1983) estudou as isotermas de adsorção por troca iônica de vários ânions inorgânicos da hidrotalcita. Ele determinou que a hidrotalcita possui preferência para adsorção de íons:  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  para ânions monovalentes e  $CO_3^{2-} > NYS^{2-}$  (*Amarelo naftol S*)  $> SO_4^{2-}$  para ânions bivalentes.



**Figura 2.15:** Intensidade Relativa obtida pela Análise de DRX das Hidrotalcitas.

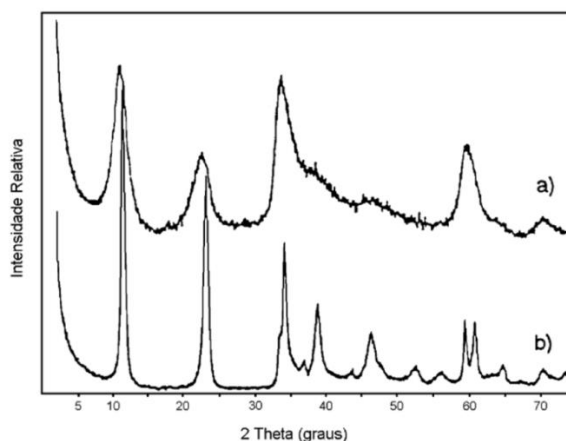
Fonte: Adaptado de Brindley, Kikkawa (1979).

O ânion exerce um papel muito importante para balancear a estrutura dos hidróxidos duplos lamelares. Eles podem definir o tamanho da região interlamelar, sítios ácidos e básicos, capacidade de adsorção, estabilidade térmica (devido à interação eletrostática entre o ânion e a lamela) e também a cristalinidade. Por exemplo, Roy *et al.* (1992) sintetizaram o hidróxido duplo lamelar Zn-Cr-Cl com diferentes valores de pH, 4,5 e 10, pelo método de coprecipitação a pH constante. Conforme difratograma da Figura 2.16, podemos deduzir que para o pH de 4,5, o composto apresentou picos mais finos, o que caracteriza um material mais cristalino, resultante de um espaçamento basal bem definido. Provavelmente a elevados valores de pH, o íon hidroxila formado é aderido ao espaço interlamelar, indicando que pode ter ocorrido a formação do empilhamento 1H ou 2H, que devido ao grau de hidratação, pode resultar em um espaçamento basal não tão bem definido.

Roy *et al.* (1992) explicam que provavelmente o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  deve ter sido formado e ter reagido com os íons de  $\text{Zn}^{2+}$ , possibilitando a formação do hidróxido duplo lamelar, contudo, a proporção  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  divergiu da relação inicial.

**Tabela 2.21:** Hidrotalcitas sintetizadas com Diferentes Ânions.

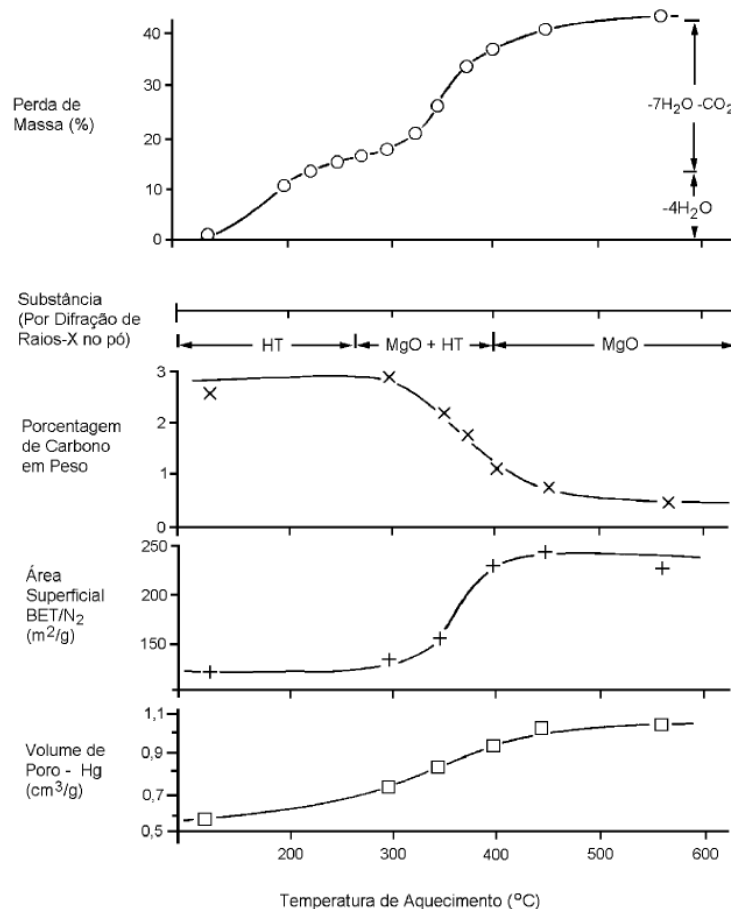
Hidrotalcita ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}/\text{A}^{m-}$ )	Pesquisador
Mg Al OH	(MARINO; MASCOLO, 1982)
Mg Al $\text{CO}_3$	(MIYATA, 1975); (MARINO; MASCOLO, 1982)
Mg Al $\text{NO}_3$	(MIYATA, 1975); (ROY; ROY; OSBORN, 1953); (MARINO; MASCOLO, 1982)
Mg Al $\text{ClO}_4$	(MIYATA, 1975)
Mg Al $\text{SO}_4$	(MIYATA; OKADA, 1977); (MARINO; MASCOLO, 1982)
Mg Al $\text{CrO}_4$	(MIYATA; OKADA, 1977)
Mg Al Cl	(MIYATA, 1975); (MARINO; MASCOLO, 1982)
Mg Al ânions orgânicos	(CHIBWE; VALIM; JONE, 1989) (KANEYOSHI; JONES, 1999)



**Figura 2.16:** Difratograma [Zn-Cr-Cl], a) pH = 10; b) pH = 4,5.

Fonte: Crepaldi, Valim (1998).

Reiche, Kang e Everhardt (1986) estudaram a decomposição térmica da hidrotalcita  $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ , preparada com tempo de cristalização de 18 h e temperatura variando de 65 °C até 600 °C. Eles encontraram, conforme pode-se ver na Figura 2.17, que a hidrotalcita começa a mudar de fase a partir de 270 °C, havendo duas fases: periclase e hidrotalcita e após 400 °C não existe mais a fase da hidrotalcita, temperatura na qual praticamente todo o carbonato presente foi eliminado da estrutura. A perda de peso ocorre em duas etapas, a primeira é a eliminação da água intersticial a 300 °C, seguida pela eliminação do dióxido de carbono e da água de desidroxilação. A área superficial e o volume de poros aumentam de 120 para 220  $\text{m}^2/\text{g}$  e de 0,6 para 1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ . A perda de carbono é devido à presença dos íons carbonatos, que começam a ser eliminados a 300 °C e estão praticamente retirados do composto a 450 °C. A partir dos 300 °C uma série de mudanças começam a ocorrer na estrutura da hidrotalcita, principalmente devido à eliminação de carbono, a área superficial e o volume de poros aumentam e a hidrotalcita muda de fase para periclase.



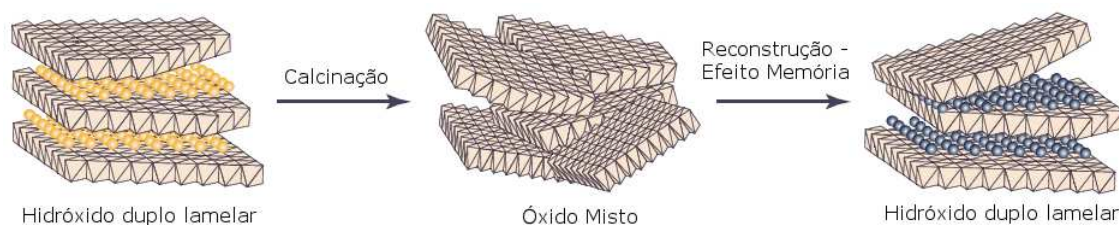
**Figura 2.17:** Variação das Propriedades Físicas com a Temperatura.

Fonte: Crepaldi, Valim (1998).

### 2.3.3 Métodos de Síntese

Há na literatura diversos métodos de síntese para hidróxidos duplos lamelares: coprecipitação, sal-óxido adaptado por Roy *et al.*, 1992, síntese hidrotérmica (REICHLE, 1986), hidrólise induzida (TAYLOR, 1984), via eletroquímica (INDIRA; DIXIT; KAMATH, 1994), por sol-gel (LOPEZ *et al.*, 1996), e também por reconstrução através do chamado efeito memória, Figura 2.18.

O primeiro trabalho a apresentar esse fenômeno foi o de Miyata, 1950, que após calcinar hidrotalcitas ( $Mg/Al$ ,  $x = 0,287$ ) as hidratou a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h e examinou a fase e os parâmetros de rede por DRX. Ele constatou que não havia mais a fase periclase e somente hidrotalcita com os parâmetros de rede idênticos aos anteriores, antes da calcinação, exceto para o óxido misto calcinado a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  que apresentou o parâmetro de rede mais largo do que o original. A partir da reconstrução por efeito memória é possível aderir distintos ânions que possivelmente não seriam intercalados. A partir desta técnica pode-se inserir quaisquer ânions de interesse, eliminando o carbonato e nitratos e posterior reidratação com o ânion de interesse, como fizeram Lanterine *et al.*, 2002, que sintetizaram  $[Zn_{0,65}Al_{0,35}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0,175}0,5H_2O$ . Eles calcinaram a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e depois intercalaram fenolftaleína via reconstrução por efeito memória em solução aquosa alcoólica contendo fenolftaleína.



**Figura 2.18:** Reconstrução por Efeito Memória.

Fonte: Adaptado de Tichit, Coq (2003).

Dentre todos os métodos, a metodologia de coprecipitação é a mais empregada, havendo duas maneiras distintas: coprecipitação com pH constante e coprecipitação em pH variável. A coprecipitação com pH variável consiste na adição de uma solução aquosa contendo os sais dos metais em uma solução básica de hidróxido ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) e o ânion a ser intercalado. A coprecipitação com pH constante faz uso da adição simultânea de uma solução aquosa contendo os sais dos metais e outra solução alcalina contendo hidróxido ( $Na^+$  e  $K^+$ ) e o ânion a ser intercalado, o que a torna onerosa pelo uso de instrumentos mais elaborados







devido à necessidade de se controlar o pH constantemente. Os hidróxidos duplos lamelares produzidos se apresentam bem ordenados, homogêneos e cristalinos, fazendo desse método uma referência em comparação aos demais. Outros fatores exercem grande influência na síntese por coprecipitação: velocidade de agitação, velocidade de gotejamento, pH inicial (para precipitação a pH constante e variável) e final (para precipitação a pH variável), temperatura de síntese.

### 2.3.4 Hidrotalcita com Cu e outros metais (Ag, Fe, Mn, Rh, Ru, Ti, Zn) como substituinte

Trifirò, Vaccari e Piero (1988) prepararam hidrotalcitas sintéticas (Cu, Zn e Al) com diferentes soluções básicas e temperaturas e com pH constante, Tabela 2.22.

**Tabela 2.22:** Resultados dos Ensaio de Trifirò, Vaccari e Piero (1988).

A	B	C	D
Adição da solução $NH_4CO_3$ à solução dos metais, 30 °C e pH = 6,8	Adição da solução $Na_2CO_3$ à solução dos metais, 80 °C e pH = 9,5	Adição da solução dos metais à solução de $NH_4CO_3$ , 80 °C e pH = 8,0	Precipitação no vácuo com complexos amoniacais, temperatura ambiente
			
Hidroxicarbonatos e hidroxinitratos	Hidroxicarbonatos e óxido de cobre	Hidrotalcita e hidroxicarbonatos	Hidrotalcita e hidróxidos

Fonte: Trifirò, Vaccari e Piero (1988).

Oliveira (2009) estudou hidrotalcitas ternárias contendo Ni, Cu e Fe, sendo Ni em substituição ao Mg e Fe em substituição ao Al, na razão molar 2:1. A partir daí, procurou avaliar a substituição de Ni por Cu nas seguintes proporções: 0% NiFeCu; 10% NiFeCu; 20% NiFeCu; 30% NiFeCu; 40% NiFeCu e; 50% NiFeCu, onde a porcentagem indica a quantidade de Cu. A preparação foi realizada à temperatura ambiente, com pH variável. Depois o precipitado permaneceu 24 h sob envelhecimento a 60 °C. Ele encontrou que as amostras

contendo cobre até 20 % formaram hidrotalcita sintética e nos teores superiores ocorreu segregação do Cu como  $\text{CuO}_2$ .

**Tabela 2.23:** Relação de Mistura de Diferentes Metais para Formação da Hidrotalcita.

Composição	Relação	Fases identificadas
Cu/Cr	3,2:1,0	M >> HTlc
Zn/Cr	3,2:1,0	HTlc
Co/Cr	3,2:1,0	HTlc
Cu/Zn/Cr	1,6:1,6:1,0	HTlc
Cu/Mg/Cr	1,6:1,6:1,0	HTlc
Cu/Co/Cr	1,6:1,6:1,0	HTlc
Cu/Mn/Cr	1,6:1,6:1,0	$\text{MnCO}_3$ ; HTlc
Cu/Zn/Al	1,6:1,6:1,0	HTlc
Cu/Zn/Fe	1,6:1,6:1,0	Au
Cu/Zn/Al	6,0:3,0:1,0	M; HTlc
Cu/Zn/Al	4,5:4,5:1,0	M; HTlc
Cu/Zn/Al	3,2:1,6:1,0	M; HTlc
Cu/Zn/Al	2,4:2,4:1,0	M; HTlc
Cu/Zn/Al	2,5:0,6:1,0	M; HTlc
Cu/Zn/Al	2,1:1,0:1,0	M; HTlc
Cu/Zn/Al	1,6:1,6:1,0	HTlc
Cu/Zn/Al	1,0:2,1:1,0	HTlc
Cu/Zn/Al	1,1:1,1:1,0	$\text{Al(OH)}_3$ ; HTlc

Fonte: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (1983); Scientific Bases For The Preparation Of Heterogeneous Catalysts (1987).

M – Malaquita; Au – Auricalcita.

A inserção de cobre na estrutura da hidrotalcita é limitada pelo teor de metal, pela temperatura de preparação, pelo método utilizado e pela interação com os constituintes, como revela o trabalho de Oliveira (2009) citado acima. A segregação destes catalisadores contendo altos teores de Cu é atribuída ao efeito Jahn-Teller. Como consequência, não há hidrotalcitas tendo o  $\text{Cu}^{2+}$  como o único metal substituinte do  $\text{Mg}^{2+}$ , ele está sempre associado a outro metal:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), explicam que a relação

entre o íon  $\text{Cu}^{2+}$  e o segundo metal deve ser igual ou menor do que um, baseando-se nos resultados encontrados por alguns pesquisadores, Tabela 2.23.

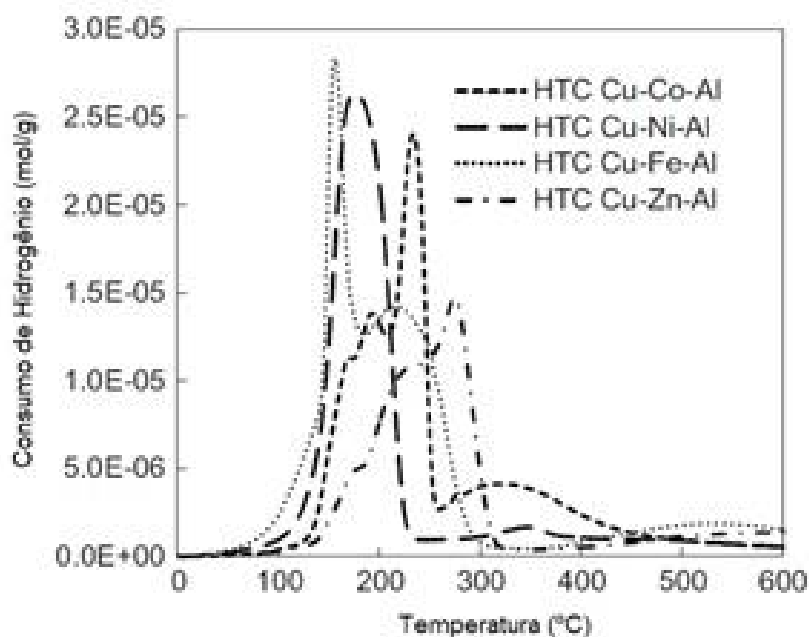
A Tabela 2.23 mostra as fases formadas para diferentes proporções de Cu e outros metais. As possíveis fases formadas são: Malaquita, auricalcita e hidrotalcita. Auricalcita é um mineral carbonáceo verde-azulado cuja fórmula química é a seguinte:  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY, 2019). Malaquita é um mineral carbonáceo verde de cobre, cuja estrutura química é a seguinte:  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY, 2019).

Chmielarz *et al.* (2002) produziram hidrotalcitas Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al e Cu-Co-Mg-Al na faixa atômica de 5 a 20 % para redução seletiva de  $\text{NO}_x$  com amônia. Eles utilizaram o método de síntese com pH constante, 10, e seus resultados de DRX, mostram a síntese da fase hidrotalcita com presença da fase alumina. As hidrotalcitas foram calcinadas a 600 °C e somente as que possuíam Co tiveram uma redução significativa na área superficial. Os catalisadores foram ativos para redução de  $\text{NO}_x$  na seguinte ordem: Cu-Mg-Al-O > Cu-Co-Mg-Al-O > Co-Mg-Al-O > Mg-Al-O.

Radha e Kamath (2003) e Kloprogge, Hickey e Frost (2004) estudaram a síntese de hidrotalcitas contendo Zn, a pH constante, utilizando diferentes valores de pH. Eles encontraram que valores de pH superiores a 12, fortemente alcalino, conduziam à precipitação de Zn na forma ZnO e para baixos valores de pH não ocorria a formação da fase hidrotalcita, havendo formação desta fase somente na faixa de 9,0 a 12,0. Com o aumento do valor do pH, houve um aumento da cristalinidade e da fase ZnO.

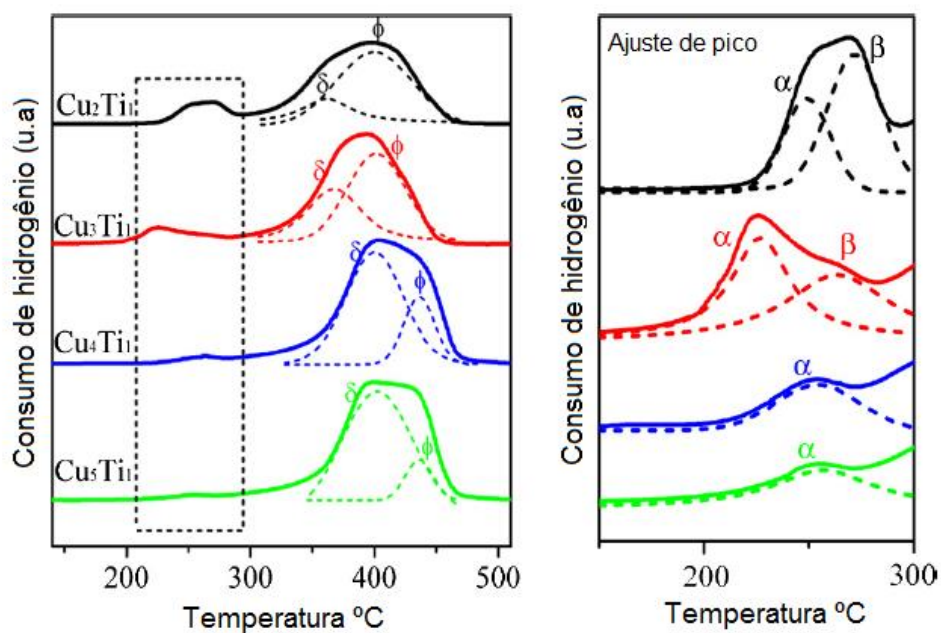
Kolena *et al.* (2017) sintetizaram uma série de hidrotalcitas: Cu-Zn-Al, Cu-Co-Al, Cu-Ni-Al e Cu-Fe-Al a pH constante de 9,5 a 60 °C para a hidrogenólise do glicerol. A fase hidrotalcita foi formada para todos os catalisadores. Eles analisaram a curva de TPR para estes catalisadores, Figura 2.19, em que a redução ocorre de 100 °C a praticamente 350 °C, exceto para o Cu-Co, reduzido a 450 °C. Os catalisadores mais ativos a 230 °C, 71,4 kgf/cm<sup>2</sup> de pressão, 200 g de glicerol, 10 g de catalisador e 5 h de reação foram: Cu-Zn-Al (>90%) > Cu-Co-Al (>75%) > Cu-Fe-Al (~75%) > Cu-Ni-Al (~30%).

Yuan *et al.* (2014) estudaram hidrotalcitas  $\text{Cu}_x\text{Ti}_1$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ) para a reação de redução seletiva de NO com  $\text{C}_3\text{H}_6$  e verificaram os maiores resultados de conversão e rendimento para  $x = 3$ . A análise de TPR destes catalisadores está apresentada na Figura 2.20; Os picos até 500 °C são relacionados à redução das espécies de Cu, devido à estabilidade de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 2.19:** Análise de TPR de Diferentes HDLs.

Fonte: Adaptado de Kolena *et al.* (2017).



**Figura 2.20:** Análise de TPR  $Cu_xTi_1$ .

Fonte: Adaptado de Yuan *et al.* (2014).

Jabłońska *et al.* (2015) estudaram a combustão de metanol com hidróxidos duplos lamelares de cobre-manganês ( $Cu-Mn-Mg-Al$ ) preparados pelo método de coprecipitação com pH constante, no valor de 10, e encontram que a hidrotalcita é mais ativa que os óxidos de

alumínio e magnésio suportados com os mesmos metais, cobre e manganês. A introdução de manganês na estrutura da hidrotalcita diminui a sua temperatura de decomposição, explicada por Jabłońska *et al.* (2015) como uma diminuição na cristalinidade dos materiais, conforme a análise de DRX. A análise de TPR destes catalisadores mostrou um pico significativo por volta de 322 °C, atribuído à redução de cobre e outro a 580 °C, devido à redução dos carbonatos ainda presentes nos hidróxidos duplos lamelares.

Aguilera *et al.* (2011) realizaram estudos comparando o comportamento do Cu-Mn-Mg-Al e do Co-Mn-Mg-Al para reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis (metanol, butanol, tolueno). Eles verificaram que o catalisador Co-Mn é menos cristalino, que os óxidos mistos apresentavam um espinel de Mn, e que todos os sólidos eram ativos para as reações de oxidação.

Jabłońska *et al.* (2017) estudaram a introdução de Ag, Ce e Ga na estrutura da hidrotalcita Cu-Mg-Al. Todos estes metais foram introduzidos com sucesso em substituição ao Mg, apenas o Ce apresentou degeneração de fase após a calcinação, como CeO<sub>2</sub>. Os óxidos mistos, Ga<sub>0,25</sub>-Cu-Mg-Al-O<sub>x</sub> e Ag<sub>0,25</sub>-Cu-Mg-Al-O<sub>x</sub>, se apresentaram como catalisadores promissores para a oxidação seletiva da amônia.

A introdução de diferentes metais na hidrotalcita modifica as suas propriedades químicas, o que a torna um material atraente pelas inúmeras aplicações a que pode utilizá-la. Em catálise, esse material mostra ser atrativo pela possibilidade de inserção de compostos de forma simples e fácil no método de síntese. Esses compostos podem ser metais iônicos e/ou sítios que sejam específicos para uma determinada reação e como consequência fortaleçam a matriz diante de um envenenamento ou proporcionem ao material, sítios ativos.

Apesar de exploratório, nosso trabalho vem responder se é possível obter um catalisador que supere a eficiência da interação Cu-Zn para a hidrogenólise do glicerol até o intermediário 1,2-propanodiol por meio na inserção de um terceiro metal, que haja como promotor para essa reação. Metais que possuem uma tendência de quebrar ligações C-O foram selecionados preferivelmente, como Rh (OLIVEIRA, 2015), Ag (ZHOU *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2012) e Co (KOLENA *et al.*, 2017). Os metais Rh e Ag são metais mais caros, por isso, metais mais baratos como Co e Fe que mostram resultados parcialmente interessantes, trabalho de Kolena *et al.* (2017) também foram incluídos. O metal Li foi usado em reações de transesterificação e se mostrou eficiente em quebrar ligações C-O e também para condensá-las, segundo o trabalho de Lima-corrêa, Castro e Assaf (2018). E o metal Mn é comumente utilizado para reações de oxidação (JABŁOŃSKA *et al.*, 2015), portanto uma

hidrotalcita contendo Mn como promotor poderia ser mais resistente a desativação. A utilização destes metais citados podem aumentar a eficiência da hidrotalcita contendo Cu-Zn como catalisador.

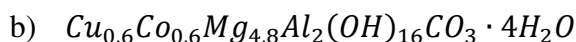
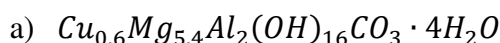
## CAPÍTULO III

### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritas a forma de preparação e a caracterização dos catalisadores, bem como as condições em que foram realizados os testes catalíticos e os procedimentos de cada etapa do projeto.

#### 3.1 – Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir da adaptação da metodologia de Reichle (1986), de modo que, o teor do metal, Cu, Cu-Co e Cu-Zn substituíssem, cada um, 5 % molar de magnésio, ou seja, 5 % de massa atômica, obtendo-se nominalmente as seguintes composições:



O parâmetro  $x^4$  é igual a 0,25, o que corresponde ao valor de 3 como razão dos cátions bivalente por trivalente.

A quantidade de NaOH utilizada foi calculada com base na equação 1, a quantidade de carbonato de sódio na equação 2 e a quantidade de água nas equações 3, 4 e 5:

$$mols_{NaOH} = 2 \cdot M^{2+} + 3 \cdot M^{+3} \quad (1)$$

$$mols_{Na_2CO_3} = 1,5 \cdot M^{+3} \quad (2)$$

$$massa_{H_2O (sais)} = \sum m_{sais} \cdot 1,578 \quad (3)$$

$$massa_{H_2O (NaOH)} = m_{NaOH} (50\% m/m) \quad (4)$$

$$massa_{H_2O (Na_2CO_3)} = (2 \cdot m_{NaOH} + m_{Na_2CO_3}) \cdot 2,632 \quad (5)$$

Os reagentes utilizados para preparar os catalisadores e na reação foram:

- a. Hidróxido de Sódio P. A. 97 % - Anidrol;
- b. Carbonato de Sódio P. A. 99,5 % - Synth;
- c. Nitrato de Alumínio P. A. 98,5 % - Dinâmica;
- d. Nitrato de Magnésio P. A. 98 % - Dinâmica;

<sup>4</sup> O parâmetro  $x$  é uma relação da quantidade de cátions trivalentes pela quantidade de cátions totais, ver capítulo II, seção 2.3.2.

- e. Nitrato de Cobre P. A. 98 % - Synth;
- f. Nitrato de Manganês II hidratado P. A. 98 % - Sigma Aldrich;
- g. Nitrato de Prata P. A. 99,0 % - Plat-Lab;
- h. Cloreto de Cobalto hexahidratado P. A. 98 % - Sigma Aldrich;
- i. Cloreto de Ferro II tetrahidratado P. A. 99 % - Sigma Aldrich;
- j. Cloreto de Ródio P. A. 99 % - Sigma Aldrich;
- k. Glicerol P. A. 99,5 % - Synth;
- l. Cloreto de Lítio P. A. 99 % - Merck;
- m. Ácido Nítrico P. A. 65 % - Merck.

### 3.1.1 Catalisadores – Etapa I

Foram preparados 3 catalisadores por coprecipitação: Cu/hidrotalcita, Cu-Co/hidrotalcita e Cu-Zn/hidrotalcita, em duas condições diferentes de pH: pH variável e pH fixo: 10,0. Em cada batelada foram preparados 12 g de catalisador<sup>5</sup>. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as massas utilizadas na preparação de cada catalisador.

**Tabela 3.1:** Massa dos sais utilizados para preparar os catalisadores – Etapa I

Catalisador			Sal
Cu (g)	Cu-Co (g)	Cu-Zn (g)	
26,7451	23,0116	23,0116	Nitrato de Magnésio
2,786	2,6967	2,5008	Nitrato de Cobre
-	2,6964	-	Nitrato de Cobalto
-	-	3,4416	Nitrato de Zinco
14,5655	14,0988	14,0988	Nitrato de Alumínio
13,9074	13,4618	13,4618	Hidróxido de Sódio
6,0865	5,8915	5,8915	Carbonato de Sódio
172,7203	146,9013	167,7681	Água

#### ➤ Catalisadores com pH variável - Metodologia

Os sais, nitrato de magnésio, nitrato de cobre, nitrato de alumínio e cloreto de cobalto (para Cu-Co/hidrotalcita) e nitrato de zinco (para Cu-Zn/hidrotalcita) foram quantificados e dissolvidos em água destilada. A solução foi transferida para um bureta. Em

<sup>5</sup> Após a síntese das hidrotalcitas, as massas foram aferidas e sempre estavam variando de 12,3 a 12,8 g. Este aumento de massa pode ser justificado pelo alto poder de adsorção de água deste material, e também possíveis compostos de síntese presentes na região interlamelar: carbonatos, hidróxidos, nitratos e sódio iônico.



um segundo béquer foi dissolvido hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Esta solução foi colocada sob agitação contínua e temperatura constante de 40 °C.

A solução aquosa contendo os sais foi vagorosamente gotejada sobre a solução alcalina. Completado o gotejamento<sup>6</sup>, o sistema permaneceu por 1 h em agitação constante. Decorrido o tempo de agitação o sistema foi colocado para cristalizar por 24 h a 40 °C em uma estufa. Terminado o período de cristalização, o catalisador permaneceu à temperatura ambiente para resfriamento. A seguir, o sistema foi filtrado e lavado com excesso de água destilada. Após a lavagem, o sólido foi secado a 40 °C por 48 horas e macerado até estar passante na peneira Tyler 48 (abertura de 0,297 mm). Completada a preparação do pré-catalisador, este foi calcinado a 550 °C por 5 h em mufla e reduzido com fluxo de hidrogênio na vazão de 1 mL/min e temperaturas de 350 °C para os catalisadores Cu e Cu-Zn/hidrotalcita e 450 °C para Cu-Co/hidrotalcita. Todos os óxidos mistos foram reduzidos por um período de 4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

➤ Catalisadores com pH fixo: 10,0 - Metodologia

Os sais nitrato de magnésio, nitrato de cobre, nitrato de alumínio, cloreto de cobalto (para Cu-Co/hidrotalcita) e nitrato de zinco (para Cu-Zn/hidrotalcita) foram quantificados e dissolvidos em água destilada. A solução foi transferida para uma bureta. Em um segundo béquer foi dissolvido hidróxido de sódio e carbonato de sódio. A solução foi transferida para uma segunda bureta.

As duas soluções, salina e alcalina, foram vagorosamente gotejadas em um béquer contendo 40 mL de água destilada com pHmetro acoplado para controlar o pH, e quando necessário corrigiu-se o pH, com uma solução aquosa de 20 % de ácido nítrico e 1 M de carbonato de sódio. Completado o gotejamento, o sistema permaneceu por 1 h em agitação constante. Decorrido o tempo de agitação o sistema foi colocado para cristalizar por 24 h a 40 °C em uma estufa. Terminado o período de cristalização, este permaneceu à temperatura ambiente para resfriamento. Em seguida, o sistema foi filtrado e lavado com excesso de água destilada. Após a lavagem, o sólido foi secado a 40 °C por 48 horas e macerado até estar passante na peneira Tyler 48 (abertura de 0,297 mm). Em seguida, o material foi calcinado a 550 °C por 5 h em mufla e reduzido com fluxo de hidrogênio na vazão de 1 mL/min e temperaturas de 350 °C para os catalisadores Cu e Cu-Zn/hidrotalcita e 450 °C para Cu-

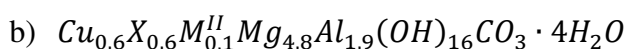
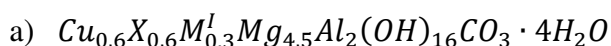
---

<sup>6</sup> O pH final após a titulação se situou de 12,2 a 12,4 unidades.

Co/hidrotalcita. Todos os óxidos mistos foram reduzidos por um período de 4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.1.2 Catalisadores – Etapa II

Foram preparados 6 catalisadores por coprecipitação, com pH fixo igual a 10, substituindo o Mg ou Al no teor de 5 % no catalisador escolhido na etapa anterior. Os metais utilizados foram os seguintes: Ag, Co/Zn, Fe, Li, Mn e Rh. A composição esperada foi a seguinte:



$M^I = Ag^+; Co^{+2} \text{ ou } Zn^{+2}; Fe^{+2}; Li^+; Mn^{+2}$

$M^{II} = Rh^{+3}$

$X = Co^{+2} \text{ ou } Zn^{+2}$

Foram preparadas bateladas de 12 g de catalisador. As massas utilizadas em cada batelada estão apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Massa dos sais utilizados para preparar os catalisadores – Etapa II

Catalisador (g)						Sal
Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh	
21,7813	22,4875	21,6878	21,7813	21,7813	22,9700	Nitrato de Magnésio
2,7227	2,8047	2,711	2,7227	2,7227	2,6918	Nitrato de Cobre
3,4748	3,5874	3,4598	3,4748	3,4748	3,4354	Nitrato de Zinco
0,962	-	-	-	-	-	Nitrato de Prata
-	1,4022	-	-	-	-	Cloreto de Cobalto
-	-	1,1211	-	-	-	Nitrato de Ferro
-	-	-	0,2401	-	-	Cloreto de Lítio
-	-	-	-	1,0809	-	Nitrato de Manganês
-	-	-	-	-	0,3905	Cloreto de Ródio
14,2347	14,6962	14,1736	14,2347	14,2347	13,3696	Nitrato de Alumínio
13,1385	13,0676	13,0821	13,1385	13,1385	13,2135	Hidróxido de Sódio
5,9483	6,1275	5,9228	5,9483	5,9483	5,8809	Carbonato de Sódio
166,0865	168,8155	165,6307	164,9473	166,2741	165,8770	Água

Os sais nitrato de magnésio, nitrato de cobre, nitrato de alumínio, nitrato de zinco e o sal do terceiro metal, foram quantificados e dissolvidos em água destilada. A solução foi

transferida para uma bureta. Em um segundo béquer foi dissolvido hidróxido de sódio e o carbonato de sódio. A solução foi transferida para uma segunda bureta.

As duas soluções, salina e alcalina, foram vagorosamente gotejadas em um béquer contendo 40 mL de água destilada com pHmetro acoplado para controlar o pH, e quando necessário corrigiu-se o pH, fazendo-se uso de uma solução aquosa com 20 % v/v de ácido nítrico e 1 M de carbonato de sódio. Completado o gotejamento, o sistema permaneceu por 1 h em constante agitação. Decorrido o tempo de agitação, o sistema foi colocado para cristalizar por 24 h a 40 °C em uma estufa. Terminado o período de cristalização, este permaneceu à temperatura ambiente para resfriamento. A seguir, o sistema foi filtrado e lavado com excesso de água destilada. Após a lavagem, o sólido foi secado a 40 °C por 48 h e macerado até estar passante na peneira Tyler 48 (abertura de 0,297 mm). Completada a preparação do pré-catalisador, este foi calcinado a 550 °C por 5 h em mufla e reduzido com fluxo de hidrogênio na vazão de 1 mL/min e temperatura de 350 °C para todos catalisadores, exceto o que possui Co em sua estrutura. A hidrotalcita Cu-Zn-Co foi reduzida na temperatura de 450 °C. Todos os óxidos mistos foram reduzidos por um período de 4 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.1.3 Nomenclatura dos Catalisadores

Para facilitar a compreensão utilizaremos a seguinte nomenclatura para os catalisadores:

**Tabela 3.3:** Nomenclatura dos Catalisadores – Etapa I.

Catalisador	Símbolo	Catalisador	Símbolo
Hidrotalcita com Cu preparada em pH variável	Cuv	Hidrotalcita com Cu e Co preparada em pH constante	Cu-Co10
Hidrotalcita com Cu preparada em pH constante	Cu10	Hidrotalcita com Cu e Zn preparada em pH variável	Cu-Znv
Hidrotalcita com Cu e Co preparada em pH variável	Cu-Cov	Hidrotalcita com Cu e Zn preparada em pH constante	Cu-Zn10

**Tabela 3.4:** Nomenclatura dos Catalisadores – Etapa II.

<b>Catalisador</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Símbolo</b>
Hidrotalcita com Cu, metal X e Ag	Cu-X-Ag	Hidrotalcita com Cu, metal X e Li	Cu-X-Li
Hidrotalcita com Cu, metal X e (Co ou Zn)	Cu-X-(Co ou Zn)	Hidrotalcita com Cu, metal X e Mn	Cu-X-Mn
Hidrotalcita com Cu, metal X e Fe	Cu-X-Fe	Hidrotalcita com Cu, metal X e Rh	Cu-X-Rh

### 3.2 – Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos catalisadores é de importância crucial para compreensão dos fenômenos que envolvem a reação e consequentemente a otimização do sistema.

**Tabela 3.5:** Técnicas de Caracterização dos Catalisadores.

<b>Técnica</b>	<b>Objetivo</b>
Análise de tamanho de partículas a Laser	Obter o espectro de distribuição do tamanho das partículas
DRX	Identificar e caracterizar as fases cristalinas
Fississorção	Determinar a área superficial, volume e tamanho de poros
MEV-EDS	Fornecer informações sobre a composição química
Picnometria de gás He	Determinar a densidade da partícula
TGA	Estudar o efeito da perda de massa com a temperatura
TPD (NH <sub>3</sub> e CO <sub>2</sub> )	Determinar os sítios ácidos e básicos
XPS	Analisar a superfície do catalisador e identificar a natureza das espécies
XRF	Fornecer informações sobre a composição química

Foram utilizadas 9 técnicas diferentes de caracterização de partículas. Fez-se uso de três laboratórios distintos: Laboratório de Estudos de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC), situado na Faculdade de Engenharia Química (FEQ) - Unicamp; Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), situado na Faculdade de Engenharia Química (FEQ) - Unicamp; e Laboratório de Física de Superfícies (LFS), situado no Instituto de Física

(IFGW) - Unicamp. A Tabela 3.5 lista as técnicas utilizadas, bem como o objetivo de cada uma delas.

### 3.2.1 Analisador de tamanho de partículas a Laser – MASTERSIZER-S

A distribuição de tamanho de partículas de uma amostra pode ser determinada por um seguimento de peneiras, sedígrafo (instrumento que considera a velocidade terminal de sedimentação das partículas utilizando a Lei de Stokes como princípio) ou por espalhamento de luz. Partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$  não podem ser analisadas por peneiras e também por sedígrafo. No universo das partículas, a técnica de espalhamento de luz se consolida por possibilitar a identificação de partículas de até 0,1  $\mu\text{m}$ .

Para se analisar o tamanho das partículas por meio da difração de laser, fez-se uso do instrumento MASTERSIZER-S, da marca Malvern Instruments, e modelo Long Bench-MAM 5005 no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC). A metodologia utilizada foi adaptada do trabalho de Wagner e Aranha (2007). Foi utilizada análise via úmida e o modelo matemático de Mie, que assume: esfericidade das partículas e partículas não opacas; parâmetros que consideram a difração e difusão da luz na partícula e no meio no modelo matemático. As informações de operação estão listadas a seguir:

- i. Meio dispersante: Solução aquosa de 0,05 % Hexametáfosfato de sódio;
- ii. Índice de refração da partícula: 1,511 – 1,531 (BARTHELMY, 1997; MINERALOGY, 2019);
- iii. Índice de refração do dispersante: 1,482 (CHEMICAL BOOK, 2019; ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2019);
- iv. Velocidade de agitação: 1700 rpm;
- v. Ultrassom: 5 min a 6 Hz;
- vi. Agitação: 55 %;
- vii. Bombeamento: 60 %

### 3.2.2 Difração de Raios X - DRX

Os efeitos de interferência causados pelas ondas de raios X nas matérias podem fornecer informações sobre as estruturas superficiais, principalmente nos catalisadores. O método é adequado para a determinação de parâmetros de rede, identificação de fases e mesmo quantificação do grau de cristalinidade.

A técnica de DRX foi realizada no LRAC por meio do instrumento Philips Analytical X Ray modelo X'Pert-MPD, empregando-se o método do pó, operado com radiação  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de  $0,033 \text{ }^{\circ}/s$ , com passo de  $0,02 \text{ }^{\circ}$  e faixa de ângulos pequenos  $1$  a  $10 \text{ }^{\circ}$  ( $2\theta$ ).

A amostra na forma de pó é aderida a uma superfície de carbono proveniente uma fita de carbono que é colada em um *snub*. O *snub* é inserido dentro do equipamento que, por sua vez, inicia a análise com a incidência do Raio-X no ângulo de  $5^{\circ}$  e faz a varredura até a angulação de  $70 \text{ }^{\circ}$ . Os dados obtidos foram tratados utilizando o software X'Pert High Score e tomando como base a biblioteca ICSD<sup>7</sup>.

### 3.2.3 Fississorção - Adsorção e Dessorção de $N_2$

Quando um sólido é exposto a um gás nas condições de sistema fechado e à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás. A partir deste fenômeno é observado que a massa do sólido aumenta e a pressão do gás diminui até atingir um valor constante, não havendo mais adsorção do gás pelo sólido. Este fenômeno foi primeiramente estudado por Langmuir em 1918. A adsorção é atribuída à colisão não-elástica entre as moléculas do gás e a superfície do sólido, formando uma monocamada por um período de tempo limitado até que o gás seja dessorvido, por forças externas. Langmuir analisou ainda em seus trabalhos a formação de múltiplas camadas por meio do mecanismo de evaporação e condensação, obtendo uma isoterma muito complexa.

Somente em 1938, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram uma equação simplificada para a interpretação da adsorção dos gases em multicamadas em relação à superfície dos sólidos, equação esta conhecida como B.E.T e apresentada a seguir como Equação 4:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1) \cdot P}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad (4)$$

Em que:

$P_0$  = pressão de saturação do gás na temperatura do experimento;

$P$  = pressão do gás na temperatura do experimento;

$V$  = volume de gás adsorvido à pressão  $P$ ;

<sup>7</sup> ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

$V_m$  = volume de gás correspondente à monocamada;

$C$  = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorativo.

Durante o procedimento analítico, a pressão  $P$  é variada, obtendo-se os correspondentes valores de  $V$ . Através de um gráfico de  $\frac{P}{(P_0-P)}$  versus  $P$  ou versus  $P/P_0$  é obtida uma equação de reta  $y = ax + b$ , sendo que as constantes  $a$  e  $b$  estão vinculadas às constantes  $V_m$  e  $C$ . A partir do conhecimento destas constantes é determinado o número de moléculas adsorvidas na monocamada  $N_m$ , com a aplicação da equação geral dos gases ideais. A área específica é obtida a partir da Equação 5:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (5)$$

Onde:

$S_g$  = área superficial específica;

$s_m$  = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada;

A adsorção de  $N_2$  foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) com o equipamento ASAP, da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 e módulo *Chemisorption Controller*. As amostras foram acondicionadas em estufa a vácuo a 105 °C por 12 h e depois levadas para tratamento térmico a 250 °C por 6 h.

O  $N_2$  é adicionado a um tubo padrão e a outro de igual volume contendo a amostra. Os tubos são resfriados até a temperatura do  $N_2$  líquido (- 196,0 °C) até atingirem a pressão desejada, num intervalo de tempo pré-determinado (tempo de equilíbrio). É conhecido que no tubo padrão não ocorre o fenômeno de adsorção, enquanto que no tubo contendo a amostra há adsorção do gás.

Para a realização desta análise, as amostras foram preparadas a uma temperatura de 200 °C durante 24h, para eliminação de água e possíveis compostos adsorvidos. A adsorção de  $N_2$  foi conduzida a - 196 °C, com pressões relativas de 0,04 a 0,35 e dessorção à temperatura de 25 °C. O diâmetro e o volume poroso dos sólidos também são obtidos a partir do fenômeno de adsorção de nitrogênio, relacionando-se as pressões relativas ao ciclo de histerese, de acordo, com as curvas de adsorção e dessorção. A histerese resulta da diferença

de condensação e evaporação do gás adsorvido e sua forma gráfica é dependente da geometria dos poros.

A IUPAC, através dos trabalhos de Sing *et al.* (1985), propôs 6 tipos de isotermas para classificar os sólidos de forma geral. Outras isotermas foram descobertas e estudadas ao longo dos anos. Thommes *et al.* (2015) estudaram e reportaram a última classificação de isotermas aprovada pela IUPAC, Figura 3.1, em que há uma subdivisão da isoterma I, em I(a) e I(b); e também da isoterma Tipo IV, em IV(a) e IV(b).

A isoterma do Tipo I é relacionada aos sólidos microporosos que possuem superfícies pequenas. A diferença entre o Tipo I(a) e o Tipo I(b) é o tamanho dos microporos. O Tipo I(a) é característico de microporos com comprimento menor/igual que 1 nm e o Tipo I(b) com comprimento menor/igual a 2,5 nm, podendo apresentar estreitos mesoporos.

A isoterma do Tipo II é característica de sólidos não porosos, macroporosos; semelhante à isoterma do Tipo III que também é relacionada a este tipo de sólido. A principal diferença entre esses materiais é o comportamento durante o processo de adsorção. A isoterma do Tipo II mostra inicialmente um joelho, que significa a cobertura completa de uma monocamada, enquanto na isoterma do Tipo III não se faz identificação na formação de uma monocamada.

O quarto tipo de isoterma é própria de adsorventes mesoporosos. A isoterma do Tipo IV começa a apresentar histerese<sup>8</sup> quando há poros mais largos que 4 nm, isoterma do Tipo IV(a). Materiais mesoporosos de estrutura cônica ou cilíndrica, que possuem os poros conicamente fechados, mostram o comportamento da isoterma Tipo IV (b).

A isoterma do Tipo V acontece em situações de fraca interação gás-adsorvente, como por exemplo: água e adsorvente hidrofóbico. A isoterma do Tipo VI é típica de superfície altamente não porosa, como carbono *black* grafitizado.

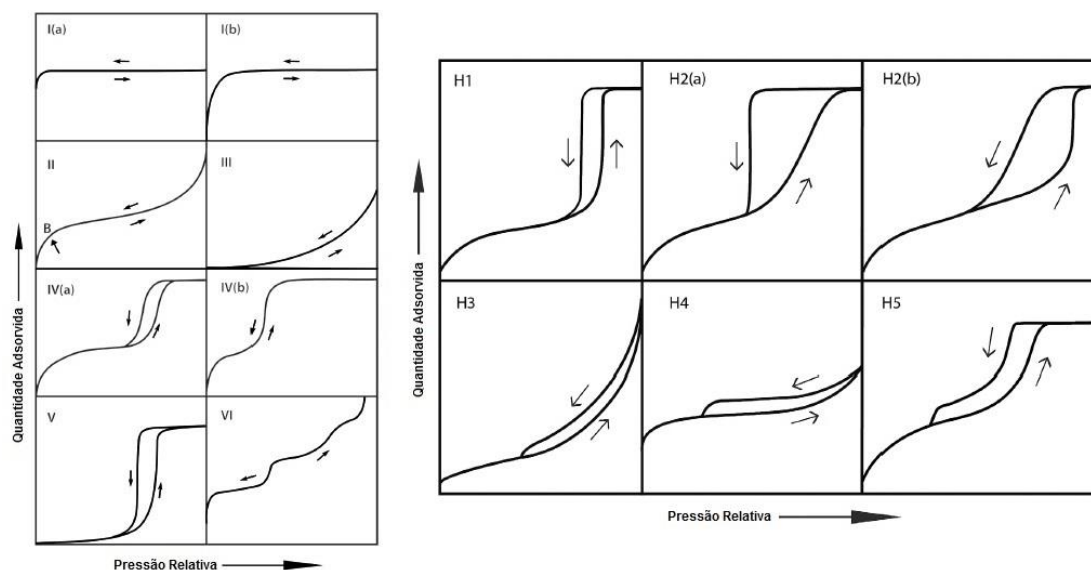
O relatório técnico de Thommes *et al.* (2015) também aponta para as possíveis histereses que os sólidos podem apresentar de acordo com suas propriedades texturais, Figura 3.1. A Histerese I é comum a compostos modelos de sílica, como a MCM, com mesoporos uniformes e em materiais com poros do tipo frasco de tinta (*ink-bottom*), cuja distribuição do tamanho do poro é similar ao tamanho da abertura dos poros. A Histerese II (a) é característica de compostos mesoporosos com entrada “*necks*” bem estreita, diferente da Histerese II(b) que possui a entrada “*neck*” muito mais alargada, típica de sílicas após

---

<sup>8</sup> Histerese é um fenômeno associado com a condensação capilar que pode ser atribuído a uma rede efeitos no interior do poro, em que há uma diferença na adsorção e dessorção do gás no material. Ela ocorre se o acesso na superfície a grandes poros é realizado por uma pequena abertura, conhecida como “*narrow neck*”.



tratamento hidrotérmico. O *loop* de Histerese III é um fenômeno que geralmente ocorre em argilas, com uma rede de macroporos não completamente preenchidos pela condensação durante a análise. O *loop* de Histerese IV é associado a materiais micro-mesoporosos, enquanto o da Histerese V está associado a estruturas mesoporosas contendo tanto poros abertos, quanto poros bloqueados.



**Figura 3.1:** Classificação das Isotermas de Fisissorção e Loops de Histeresis.

Fonte: Adaptado de Thommes et. al (2015).

Segundo a IUPAC, em seu manual publicado em 1976, o sólido ainda pode ser classificado em mais três grupos, de acordo com o diâmetro do seu poro:

- i. Microporos ( $D < 2,0 \text{ nm}$ );
- ii. Mesoporos ( $2,0 \text{ nm} < D < 50,0 \text{ nm}$ );
- iii. Macroporos ( $D > 50,0 \text{ nm}$ ).

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X – MEV-EDS

A MEV é utilizada para análise de superfície e microanálise elementar. Esta técnica consiste na geração de elétrons secundários a partir da emissão de um feixe de elétrons na amostra. Os elétrons secundários proporcionam o contraste fotográfico, revelando informações de topografia da superfície dos catalisadores.

Inicialmente, a amostra é recoberta com uma fina camada de ouro, a partir de uma corrente de 3 mA, durante 180 s, cujo objetivo é um filme de 92 Å. Esta etapa de metalização é importante porque amplia até  $10^5$  vezes a capacidade de reflexão dos elétrons. E o EDS acoplado ao MEV utiliza os elétrons de alta energia para avaliar o peso atômico e identificar as substâncias presente.

A análise de MEV foi realizada no LRAC por meio do instrumento LEO Electron Microscopy/Oxford. O modelo do MEV é LEO 440i, Leica e EDS modelo 6070 com faixa de ampliação de 39 a 300000 vezes. Os parâmetros foram: vácuo de  $10^{-5}$  bar, corrente de 600 pA e 20 kV, com foco de 25 mm e corrente de 2.68 Å. Os sinais foram gerados de duas maneiras distintas: por excitação de raios X contínuos e por meio da ionização de camadas internas. O catalisador em pó foi aderido a uma superfície de carbono<sup>9</sup>, que está colada em um *stub* contendo a amostra, que é colocado na porta amostra do microscópio. A análise foi feita com 10 medições da amostra em distintos locais da fita de carbono.

### 3.2.5 Picnometria de Gás He

O picnômetro de gás possibilita obter a densidade de um sólido a partir da determinação do volume verdadeiro, visto que a massa de amostra adicionada no instrumento é conhecida. A utilização de He como gás de medida possui várias vantagens: o gás é inerte e penetra facilmente nos poros acessíveis do sólido, devido ao seu pequeno tamanho atômico. O picnômetro é formado por duas câmaras de volumes previamente conhecidos: a câmara amostral e câmara de expansão, unidas por uma válvula de expansão.

Primeiramente, fazem-se sucessivas purgas na amostra para remover água e impurezas aderidas na superfície do sólido, processo conhecido como desgaseificação. A câmara amostral é equilibrada à pressão atmosférica e em seguida a partir da válvula de expansão, o sólido é pressurizado com He ( $P_1$ ); depois a válvula é aberta e o gás é liberado para a câmara de expansão ( $P_2$ ). Admitindo-se comportamento de gás ideal para o hélio e conhecendo-se o volume e a pressão de cada sistema, calcula-se o volume do sólido com a seguinte equação:

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

<sup>9</sup> A superfície de carbono é proveniente de uma fita de carbono que é colada em um *stub*. Esta peça, *stub*, é pressionada na amostra, até que a fita fique toda recoberta pelo material.

V<sub>a</sub> – volume da câmara da amostra;

V<sub>e</sub> – volume da câmara de expansão;

V<sub>s</sub> – volume do sólido

Para obter-se a densidade, basta dividir a massa utilizada no ensaio pelo volume verdadeiro, encontrado na análise.

### 3.2.6 Análise Termogravimétrica - TGA

A técnica de termogravimetria avalia a perda de massa da amostra com o aumento de temperatura. Essa técnica possibilita compreender as mudanças que ocorrem no material com o aumento de temperatura, bem como definir temperaturas ótimas de secagem e calcinação para catalisadores, por exemplo. Tratando-se de hidrotalcitas, a eliminação de água de superfície e de hidratação ocorre até 200 °C, de 200 °C até 450 °C ocorre perda de massa decorrente da decomposição da região interlamelar e a transformação da completa de fase de hidrotalcita para óxido misto. De 450 °C a próximo de 600 °C, a perda de massa continua por decomposição de hidroxilas e do carbonato ainda presente (CREPALDI, VALIM, 1998).

As análises de TGA foram realizadas no LRAC/ FEQ/ UNICAMP por meio de um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50M e uma balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5. A velocidade de aquecimento empregada foi de 10 °C/min, o fluxo de ar sintético de 50 mL/min e a temperatura variou desde ambiente até 800°C.

### 3.2.7 Dessorção Térmica Programada – TPD (NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>)

Nesta técnica, um sólido é colocado sob fluxo contínuo de um gás adsorvente, NH<sub>3</sub> para determinação dos sítios ácidos e CO<sub>2</sub> para determinação dos sítios básicos, com controle de temperatura programada e da quantidade de gás dessorvido. O gás dessorvido (NH<sub>3</sub> ou CO<sub>2</sub>) quando liberado pelo incremento de temperatura é quantificado por um TCD calibrado. Os sítios ácidos adsorverão NH<sub>3</sub> e a partir da liberação desta com o aumento de temperatura é possível quantificar a quantidade de sítios ácidos presentes. Semelhantemente quantificam-se os sítios básicos pela adsorção de CO<sub>2</sub>.

O equipamento utilizado foi um *Chemisorption Analyser* da marca Micromeritics e modelo AutoChem II 2920 que pertence ao Laboratório de Estudos de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) do professor Gustavo Paim Valença.

Primeiramente, quantifica-se de 0,1 a 0,2 g da amostra para um pequeno reator de quartzo em forma de U. O reator é acoplado a um forno presente no equipamento. Para a análise de sítios ácidos, utilizou-se  $\text{NH}_3$  e para os sítios básicos o  $\text{CO}_2$  como gás de adsorção. O gás inerte foi o He. O reator com a amostra foi aquecido até a temperatura de 350 °C, com rampa de 10 °C/min e permaneceu por 1 h sob fluxo contínuo de gás hélio. Para a análise dos sítios ácidos, a amostra foi resfriada para 50 °C e para a amostra de sítios básicos, a amostra foi resfriada para 35 °C. Após o resfriamento, as amostras foram saturadas com o gás, amônia para determinação de sítios ácidos e dióxido de carbono para sítios básicos. Passados 30 minutos, o gás adsorvido foi purgado com hélio por 30 min. Finalmente a amostra foi aquecida até 350 °C, com rampa de 10 °C/min e permaneceu por 30 min.

### 3.2.8 Espectroscopia de Fótons Excitados por Raios X - XPS

Esta técnica quantifica as substâncias presentes na superfície do material ao longo de uma fina camada de 1 a 10 nm, exceto H e He. Ela também possibilita identificar o estado químico dos elementos, a energia de ligação do elétron e o orbital ao qual pertence o elétron expulso.

A espectroscopia de fotoelétrons segue a seguinte equação:

$$E_k = h\nu - E_\beta - \varphi_s$$

Em que:

$E_k$  – Energia cinética dos elétrons que deixam a amostra;

$h\nu$  – Energia do fóton incidente;

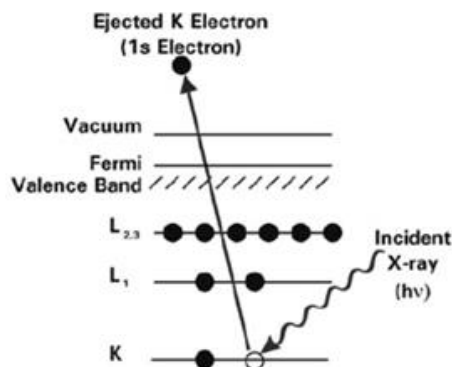
$E_\beta$  – Energia de Ligação;

$\varphi_s$  – Função trabalho do espectrômetro.

Quando a substância é bombardeada pelo feixe de raios-X, os elétrons podem ser expulsos e a amostra isolante fica eletricamente carregada. Quando o elétron é retirado do átomo, ele é emitido com uma energia característica do elemento, de acordo com o orbital do qual foi retirado, o que permite sua identificação e quantificação. A Figura 3.2 ilustra um exemplo de uma amostra recebendo um raio incidente e liberando o elétron de seu orbital mais interno.

O equipamento utilizado continha um analisador esférico VSW HA-100, com ânodo de alumínio ( $\text{Al } K\alpha, h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ), onde é incidida uma energia constante de 44 eV, que fornece uma largura da linha de 1,6 eV de  $\text{Au } 4f_{7/2}$ . A pressão de vácuo utilizada é

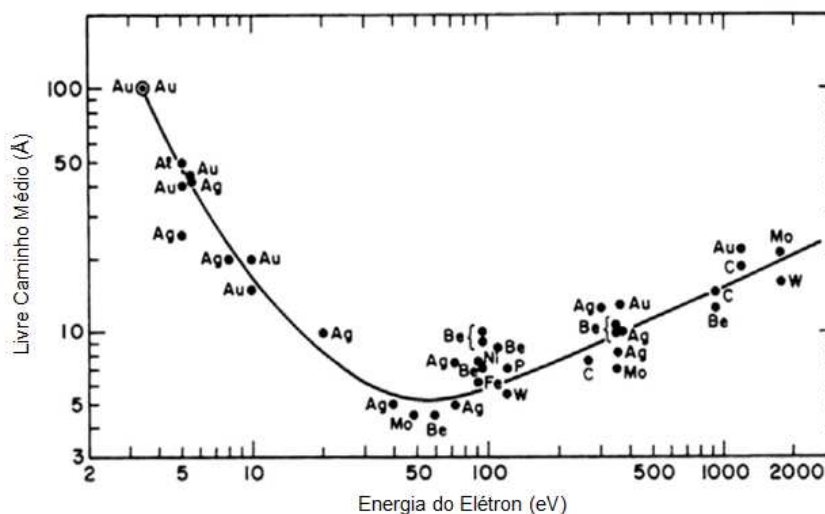
inferior a  $2 \cdot 10^{-12}$  kgf/cm<sup>2</sup> e as energias de ligação foram corrigidas pela linha de referência, linha C<sub>1s</sub> colocada a 284,6 eV. O analisador foi operado no modo energia de passagem constante em 44 eV, e as deconvoluções foram feitas utilizando a forma de linha Gaussiana, sendo que um fundo inelástico do tipo Shirley (SHIRLEY, 1972) foi subtraído dos espectros antes das deconvoluções.



**Figura 3.2:** Fenômeno Inerente a Análise de XPS.

Fonte: (THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2018).

Visto que a energia de raio-X aplicada pelo instrumento é de 1486,6 eV, é possível estimar a profundidade de penetração a que os átomos foram retirados na camada da amostra. Analisando, a Figura 3.3, a espessura da camada analisada situa-se em torno de 14 Å. As análises foram feitas no Laboratório de Física de Superfícies (LFS), Unicamp, Campinas pertencente ao professor Richard Landers.



**Figura 3.3:** Livre Caminho Médio Inelásticos dos Fotoelétrons.

Fonte: Adaptado de Wicke (2006).

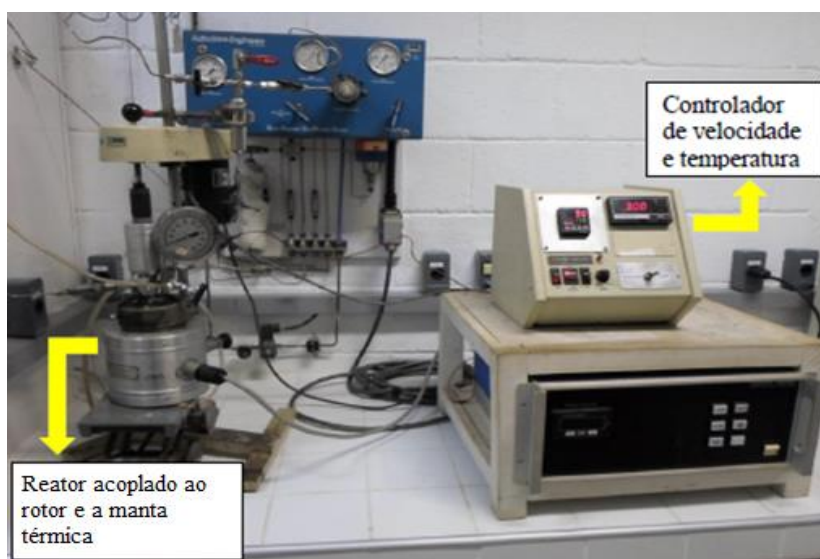
### 3.2.9 Fluorescência de Raios X – XRF

Com esta técnica é possível detectar os elementos presentes em diversas amostras (INTEGRATING RESEARCH AND EDUCATION, 2018), com exceção dos átomos pequenos, cujo número atômico seja menor que 11, F, e também o elemento químico constituído no alvo do tubo de Raio-X, neste caso, o Rh.

As análises de XRF no LRAC/ FEQ/ UNICAMP foram realizadas em um espectrômetro PANalytical modelo Axios 1 kW. A amostra foi quantificada em aproximadamente 0,5 g em vidro relógio, com adição de cerca de 0,05 g de aglomerante - Cera MaxxiWax 1000, Oregon Labware. A amostra foi homogeneizada em almofariz. A seguir, 3 g de aglomerante foram adicionados na cavidade da prensa e sob este adicionou-se a amostra misturada com o aglomerante. O conjunto foi prensado com 20 Toneladas de força por 10 s. A prensa hidráulica utilizada é da marca AMEF, modelo AP-25T. A pastilha obtida foi colocada no espectrômetro para análise e os dados foram tratados com o software Omnia da PANalytical.

### 3.3 – Testes Catalíticos

Os testes foram conduzidos no laboratório LDPC em uma unidade de reação de reforma com um sistema de alimentação de gases, modelo BRIGDS da Autoclave Engineers, e um reator batelada Parr tipo “*slurry*” com capacidade um pouco superior a 300 cm<sup>3</sup>, constituído de aço inoxidável 316, equipado com eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade e controle de temperatura, conforme vê-se na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Unidade Reacional (LDPC).

Primeiramente foi avaliada a massa de catalisador necessária para que o regime de operação se situasse na região cinética, com velocidade de rotação de 700 rpm, 100 g de solução aquosa 70 % glicerol, 200 °C e pressão de 20 kgf/cm<sup>2</sup>. A conversão foi analisada no decorrer de 4 h de reação, após a estabilização da temperatura (em 200 ± 2 °C), quando foi iniciada a contagem do tempo reacional.

### 3.3.1 Parte I

Nesta etapa é apresentado um estudo termodinâmico comparativo entre os principais produtos a serem esperados: 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, Etileno Glicol e os intermediários de cada rota reacional.

### 3.3.2 Parte II

Depois de selecionada a massa de catalisador a ser utilizada, foram feitas 4 reações nos tempos: 1 h; 2 h; 4 h e 8 h, para se analisar o comportamento da conversão, rendimento e seletividade com tempo, na condição de 200 °C e 20 kgf/cm<sup>2</sup>, 700 rpm, solução aquosa de 70 % m/m de glicerol e os catalisadores: Cu/hidrotalcita, Cu-Co/hidrotalcita e Cu-Zn/hidrotalcita para as duas diferentes formas de preparo utilizadas: pH variável e pH constante de 10 unidades.

### 3.3.3 Parte III

Nesta terceira etapa foi avaliada a introdução dos metais: Ag, Co/Zn, Fe, Li, Mn e Rh na hidrotalcita contendo Cu-X (X = Co<sup>+2</sup> ou Zn<sup>+2</sup>) nos teores de 5 % em substituição ao Mg<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup>, de acordo com o metal utilizado. Para cada catalisador foi avaliado o comportamento da conversão, rendimento e seletividade com tempo e taxa de giro para 1,2-propanodiol. As condições utilizadas foram: 200 °C e 20 kgf/cm<sup>2</sup>, 700 rpm, solução aquosa de 70 % m/m de glicerol e as reações foram conduzidas nos tempos de 1 h, 2 h, 4 h, e 8 h.

### 3.3.4 Parte IV

Nesta quarta etapa foi estudado o efeito da pressão e temperatura nos catalisadores da terceira etapa, planejamento 3<sup>2</sup>. O planejamento está descrito na Tabela 3.6.

As demais condições reacionais não se alteram: 700 rpm, solução aquosa de 70 % m/m de glicerol e um tempo reacional de 8 h.

**Tabela 3.6:** Planejamento Experimental.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)
20	200
	215
	230
30	200
	215
	230
40	200
	215
	230

### 3.3.5 Parte V

A parte V do projeto é um estudo cinético da reação de hidrogenólise do glicerol, a partir das condições reacionais trabalhadas. Foram desenvolvidos modelos pseudo-empíricos e três modelos cinéticos mecanísticos. E partir dos dados obtidos na etapa anterior, etapa IV, foi possível determinar o valor das constantes de velocidades para cada modelo desenvolvido, utilizando-se métodos numéricos.

## 3.4 – Análise dos produtos da reação

Após cada reação, o sistema foi filtrado em um funil de Büchner inserido de papel qualitativo e acoplado a uma bomba a vácuo, da marca Primar, modelo 141. Separados, o sólido do líquido, foi retirada uma pequena alíquota (1  $\mu$ L) e injetada em um cromatógrafo a gás, modelo Trace GC 2000 da Termoquest, equipado com uma coluna polar NST-150, 30 mm x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m, específica para glicóis. As condições utilizadas para separar os compostos e os tempos de retenção de cada substância estão nas Tabelas 3.7 e 3.8. Na Figura 3.5 tem-se um cromatograma obtido contendo os picos dos possíveis produtos e reagentes. As curvas obtidas para identificação de cada composto estão disponíveis no apêndice, Figuras A1.1 a A1.6.

Os reagentes utilizados para realizar a padronização estão listados a seguir:

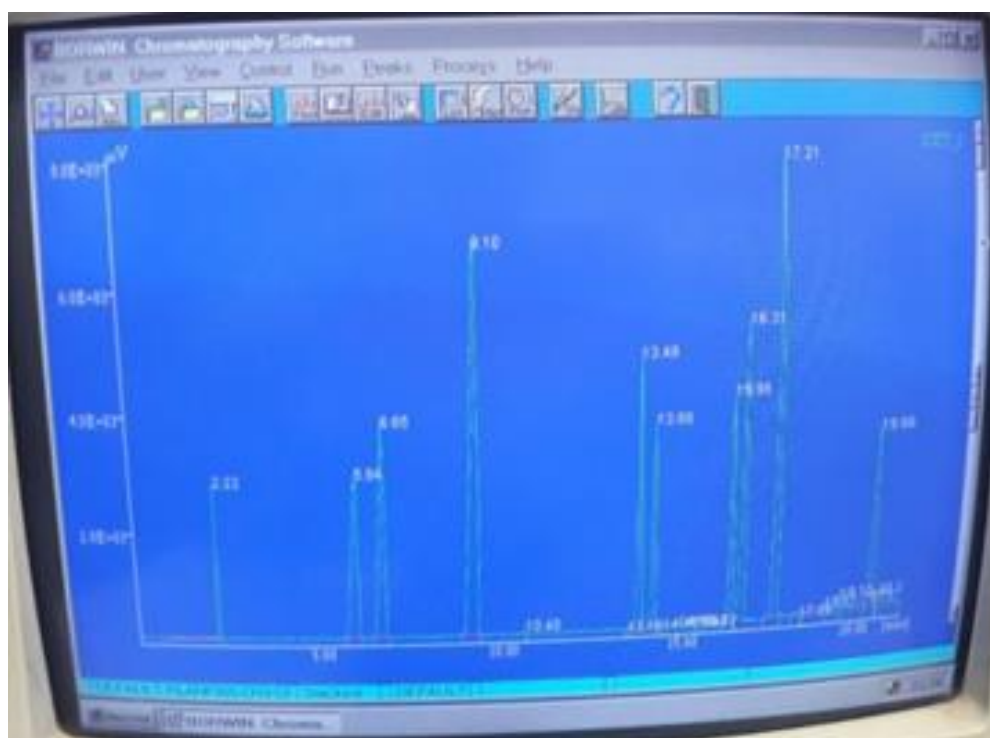
- Glicerol P. A. 99,5 % - Sigma Aldrich;
- 1,2-Propanodiol 99,5 % - Sigma Aldrich;
- 1,3-Propanodiol 98 % - Across;



- d. Etileno Glicol 99,5 % - Sigma Aldrich;
- e. Acetol P. A. 99,5 % - Santa Cruz Biotecnologia;
- f. 1-Propanol P. A. 99,5 % - Merck;
- g. 2-Propanol P.A. 99,5 % - Merck;
- h. Metanol P. A. 99,5 % - Merck.

**Tabela 3.7:** Condições da Corrida Cromatográfica.

<b>Temperatura FID</b>	300 °C
<b>Temperatura do Injetor</b>	280 °C
<b>Razão de Split</b>	15
<b>Volume de Injeção</b>	1 µL
<b>Velocidade de Arraste</b>	1,0 mL/min
<b>Rampa de Temperatura</b>	5 min - 35 °C
	10 °C/min – 100 °C
	20 °C/min – 200 °C
	25 °C/min – 250 °C
	250 °C – 4 min

**Figura 3.5:** Cromatograma com a separação dos principais compostos.

A Tabela 3.8 apresenta a equação utilizada para se calcular conversão, rendimento e seletividade.

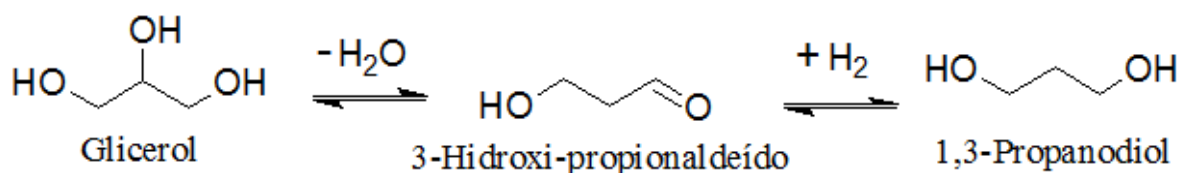
**Tabela 3.8:** Equações utilizadas para calcular parâmetros reacionais.

Parâmetro Cinético	Equação Utilizada
Conversão (%)	$x = \left( \frac{Glicerol_{início} - Glicerol_{fim}}{Glicerol_{início}} \right) \times 100$
Rendimento (%)	$Y = \frac{x \cdot S}{100}$
Seletividade (%)	$S = \left( \frac{Produto_{\alpha}}{\sum Produtos} \right) \times 100$
Taxa de Reação $\left( \frac{mmol}{h \cdot g_{cat}} \right)$	$r = \frac{\Delta C \cdot vol \cdot 60000}{\Delta T \cdot m_{cat}}$
Taxa de Giro ( $h^{-1}$ )	$TOF = \frac{r}{sítios\ fracos\ totais\ (mmol/g)}$

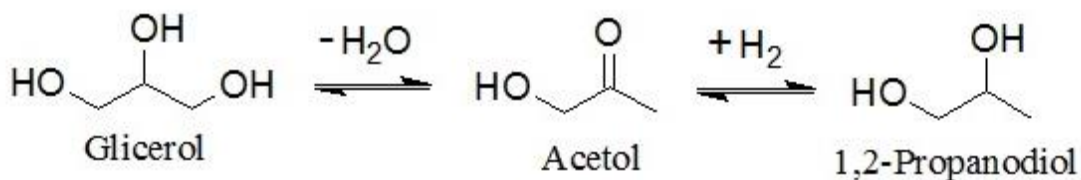
## CAPÍTULO IV

### ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REAÇÃO

Neste capítulo é apresentado um estudo preliminar termodinâmico da reação de hidrogenólise do glicerol, que pode levar 1,2-propanodiol e também a 1,3-propanodiol, dependendo do catalisador utilizado. As rotas para estas duas reações foram discutidas por Sun et al. (2016); Tem Dam e Hanefeld (2011) e Yuan *et al.* (2011), e estão apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2. Avaliamos também a formação do etileno glicol, que é proveniente de uma rota paralela, favorecida pela presença de sítios básicos contidos no catalisador, conforme explicado por Nakagawa e Tomishige, (2011).



**Figura 4.1:** Hidrogenólise do Glicerol a 1,3-Propanodiol.



**Figura 4.2:** Hidrogenólise do Glicerol a 1,2-Propanodiol.

A análise baseia-se na determinação das Energias de Gibbs, Entalpias e Entropias de reação, na faixa de temperatura de 298,15 a 523,15 K, para posterior comparação entre as diferentes rotas e avaliação da espontaneidade de cada produto. Nas simulações foram considerados os intermediários das reações: acetol (glicerol – 1,2-propanodiol), 3-hidroxi-propanal (glicerol – 1,3-propanodiol), gliceraldeído e aldeído glicólico (glicerol – etileno glicol), adotando as seguintes aproximações:

- i. Os compostos Acetol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 3-hidroxi-propanal (3-hidroxi-propionaldeído) tiveram suas propriedades termodinâmicas determinadas por métodos de contribuição de grupo;

- ii. As capacidades caloríficas de todos os compostos foram consideradas constantes com o aumento da temperatura;

As relações termodinâmicas de reação foram determinadas pelo seguinte modelo:

$$\Delta X_r = \sum \Delta X_{produtos} - \sum \Delta X_{reagentes} \quad (1)$$

O parâmetro  $X$  pode significar qualquer propriedade termodinâmica, Energia de Gibbs,  $G$ ; Entalpia,  $H$ ; e Entropia,  $S$ . Para tal, fez-se necessário determinar as propriedades termodinâmicas de formação para cada composto. Os dados do glicerol, água e hidrogênio estão disponíveis na literatura, Dean *et al.*, (1999); Lide, (2003); Perry and Green, (1999); Poling *et al.*, (2001); e Reid *et al.*, (1987). Para os demais compostos foi necessária a utilização de métodos de predição. A determinação das propriedades de cada componente para posterior aplicação na equação (1) fez uso das equações seguintes, onde  $T_1$  refere-se à temperatura padrão (25 °C) e  $T_2$  às demais temperaturas:

$$\Delta H(T) = \Delta H_f^o + \int_{T_1}^{T_2} c_{p_{liq}}(T) dT \quad (2)$$

$$\Delta S(T) = S_f^o + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p_{liq}}(T)}{T} dT \quad (3)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Os dados termodinâmicos foram retirados da referência *The Properties of Gases and Liquids*, 4ª edição, por Poling et al., 2001, e aferidas nos demais autores citados. A Tabela 4.1 mostra os dados de todas as substâncias. Não foram encontradas todas as informações termodinâmicas na literatura sobre o acetol, 3-hidroxi-propanal, 1,2-propanodiol e o 1,3-propanodiol, portanto suas propriedades foram estimadas por métodos de contribuição de grupos. Os métodos de contribuição de grupos são métodos preditivos que objetivam estimar o valor de alguma propriedade termodinâmica. A principal vantagem é a obtenção do parâmetro desejado utilizando-se apenas funções ou regras matemáticas; no entanto, os métodos são aproximações teóricas, que podem proporcionar de pequenos a grandes desvios da realidade.

**Tabela 4.1:** Dados Termodinâmicos.

Substância	$\Delta H_f^o$ (kJ/mol)	$S^o$ (J/mol)	$cp_{liq}$ (J/molK)
Água	-285,8	70,0	75,3
Glicerol	-669,6	206,3	218,9
Hidrogênio	0	28,8	130,7
Acetol <sup>1</sup>	-387,0	217,1	163,0
3-Hidroxi-propanal <sup>1</sup>	-352,6	207,8	156,6
1,2-Propanodiol <sup>1</sup>	-480,5	237,9	186,1
1,3-Propanodiol <sup>1</sup>	-464,6	245,9	176,8

<sup>1</sup> Dados obtidos por métodos de contribuição de grupos.

Fonte: Lide (2005); Perry (1999); Poling *et al.* (2001).

Os métodos utilizados estão na Tabela 4.2, e os valores estimados na Tabela 4.3. Todas estas metodologias foram apresentadas nos livros: *The Properties of Gases and Liquids*, 4ª edição, Poling *et al.*, 2001 e *Perry's Chemical Engineers's Handbook*, 7ª edição, Perry, 1999.

**Tabela 4.2:** Métodos utilizados para determinação das Propriedades Termodinâmicas.

Propriedade	Método
$cp$ (J/mol)	Aproximação de Chuch e Swanson
$\Delta H_f^o$ (kJ/mol)	Método de Yoneda
$S^o$ (J/mol)	Método de Yoneda
$\Delta H_v$ (kJ/mol)	Método de Vetere
$T_c$ (K)	Método de Lydersen, modificado por Joback
$P_c$ (bar)	Método de Lydersen, modificado por Joback

Fonte: Perry (1999); Poling *et al.* (2001).

Fez-se necessário estimar  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\Delta H_v$  dos compostos por métodos preditivos específicos para a determinação das propriedades gasosas. Para a obtenção dos dados dos compostos no estado líquido, foi necessário subtrair a energia de evaporação, conforme a relação a seguir:

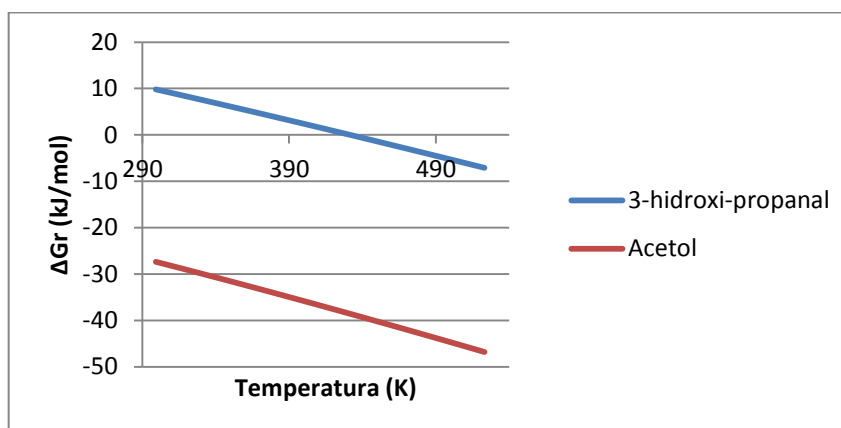
$$\Delta X_{(liq)} = \Delta X_{gas} - \Delta X_{vaporização} \quad (5)$$

Tabela 4.3: Valores Estimados.

Propriedade	Acetol	3-Hidroxi-propionaldeído	1,2-Propanodiol	1,3-Propanodiol
$cp_{liq}$ (J/mol)	163,0	156,6	186,1	176,8
$\Delta H_{f(liq)}^o$ (kJ/mol)	-386,5	-352,6	-480,5	-464,6
$\Delta H_{f(gas)}^o$ (kJ/mol)	-338,7	-310,0	-424,5	-407,4
$\Delta H_v$ (kJ/mol)	48,3	42,6	56,0	57,3
$S_{(liq)}^o$ (J/mol)	217,1	207,8	237,9	245,9
$S_{(gas)}^o$ (J/mol)	332,3	325,0	359,4	370,1
$S_v$ (J/mol)	115,2	117,2	121,4	124,1
$T_c$ (K)	597,4	515,2	628,7	625,2
$P_c$ (bar)	54,8	55,8	43,4	44,1

As propriedades termodinâmicas foram calculadas por programação no Visual Basic do Excel. A partir deste programa, foram obtidos os valores  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  de cada composto em diferentes temperaturas. Com base nestes valores foram determinadas as propriedades termodinâmicas das reações ( $\Delta G_r$ ,  $\Delta H_r$  e  $\Delta S_r$ ).

A Figura 4.3 mostra um comparativo da variação da Energia de Gibbs para a formação dos intermediários e na Tabela 4.4 são apresentados os valores de  $\Delta G_r$ ,  $\Delta H_r$  e  $\Delta S_r$  a 473,15 K para a formação dos álcoois e dos intermediários.

Figura 4.3: Comparação entre  $\Delta G_r$  para Produtos Intermediários.

A formação de acetol é mais favorável que a formação de 3-hidroxi-propanal. O acetol é exergônico durante toda a faixa de temperatura analisada e o 3-hidroxi-propanal inicialmente possui energia de reação positiva e se torna negativa após a temperatura de 432,15 K. Isto pode indicar que como consequência a rota via acetol é termodinamicamente preferível, que leva a formação de 1,2-propanodiol. Os resultados apresentados na Tabela 4.4 mostram que tanto os dióis, quanto os produtos intermediários, são termodinamicamente favoráveis, pois a energia de Gibbs de reação deles é negativa (reação exergônica - ' $\Delta G_r < 0$ ').

**Tabela 4.4:** Dados Termodinâmicos estimados a 473,15 K.

<b>Rota Reacional</b>	<b><math>\Delta G_r</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H_r</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S_r</math> (J/mol)</b>
Glicerol – Acetol	-42,271	0,198	89,717
Acetol – 1,2-propanodiol	-41,257	-94,500	-112,530
Glicerol – 1,2-propanodiol	-83,527	-94,302	-22,770
Glicerol – 3-hidroxiopropanal	-3,194	33,475	77,499
3-hidroxiopropanal – 1,3-propanodiol	-67,783	-113,568	-96,560
Glicerol – 1,3-propanodiol	-71,073	-80,084	-19,050

Conforme vê-se na Tabela 4.4 e Figuras 4.5 e 4.6, as reações de desidratação e de hidrogenação são exergônicas e endotérmicas à temperatura de 473,15 K. O alto valor de conversão dos intermediários para os propanodióis pode ser a explicação da baixa seletividade aos intermediários, que são rapidamente convertidos aos propanodióis, principalmente o 3-hidroxiopropanal.

A Figura 4.4 mostra a comparação entre a variação da Energia de Gibbs da reação do glicerol para os dois intermediários, acetol e 3-hidroxi-propanal. Há uma diferença de aproximadamente 40 unidades de energia para a formação dos intermediários.

Termodinamicamente, o acetol é o composto de menor energia, mais estável, e a desidratação conduzirá à formação deste composto majoritariamente. Os resultados estão em conformidade com os desafios da conversão de glicerol a propanodióis, em que, para reações de desidratação fazem-se necessárias altas temperaturas e para hidrogenação, baixas temperaturas, conforme trabalhos de Akiyama *et al.* (2009), Sato *et al.* (2009).

Nas Figuras 4.4 e 4.5 estão os gráficos que ilustram o comportamento das duas reações. Em ambos os casos, a reação de hidrogenação possui energia de Gibbs inferior à da reação de desidratação e também a entalpia de reação é muito menor. Estes parâmetros mostram que a energia de reação de hidrogenação é menor que a energia de reação de desidratação, o que justificaria o fato de temperaturas inferiores favorecerem a hidrogenação e desfavorecerem a desidratação para a hidrogenólise do glicerol.

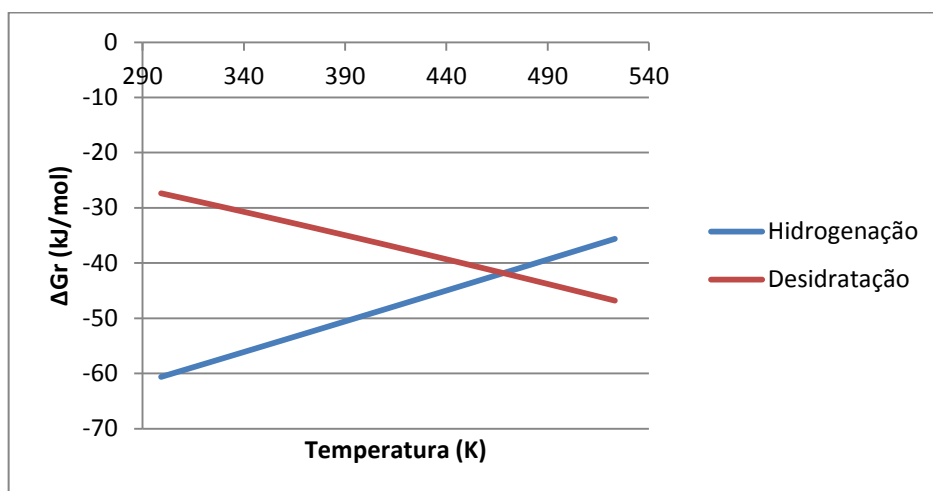


Figura 4.4: Reação de Desidratação x Hidrogenação - 1,2-Propanodiol.

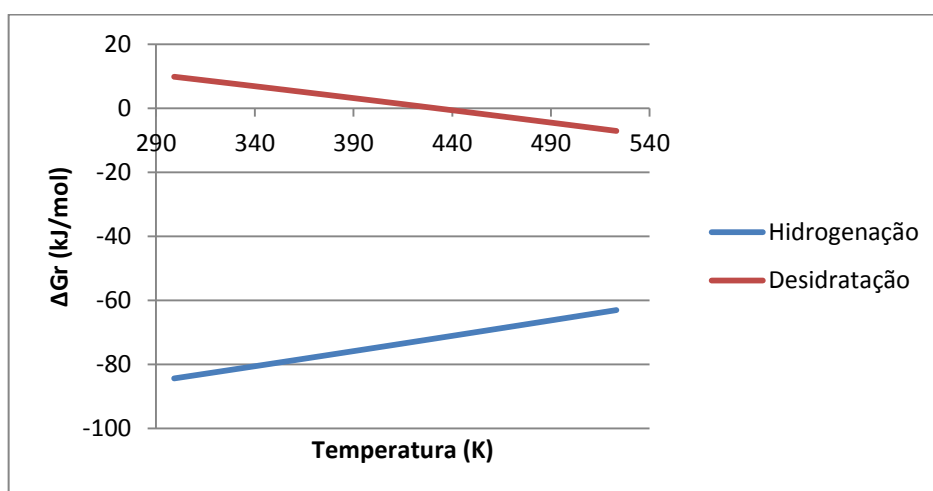


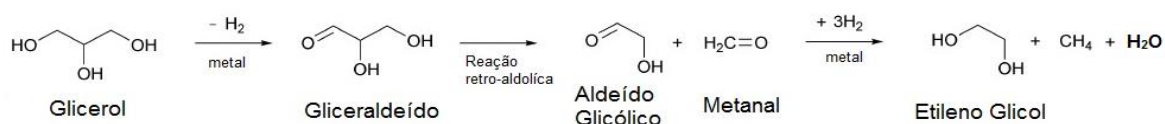
Figura 4.5: Reação de Desidratação x Hidrogenação - 1,3-Propanodiol.



Akiyama *et al.* (2009), Sato *et al.* (2009) basearam-se nestas análises termodinâmicas e utilizaram um reator não isotérmico, onde o gradiente de temperatura favorece a reação global. Com isto, obtiveram conversões de 100 % nos testes realizados.

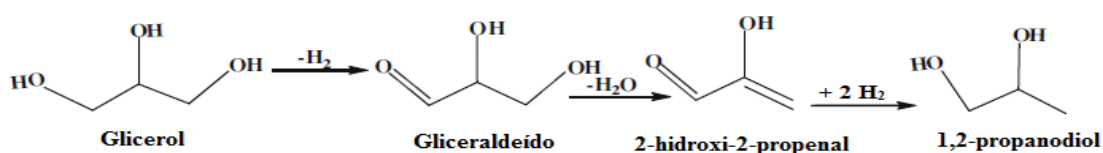
### Estudo da Reação Paralela: Formação de Etileno Glicol

Na Figura 4.6 está apresentado o caminho reacional que leva à formação do Etileno Glicol. Contudo, a partir do gliceraldeído (produto intermediário após a desidrogenação) é possível também obter 1,2-Propanodiol, como mostrado na Figura 4.7. Na Tabela 4.5 estão os valores de algumas propriedades termodinâmicas obtidas por métodos de contribuição de grupos e na Tabela 4.6 os valores dos compostos extraídos de livros de consulta.



**Figura 4.6:** Formação do Etileno Glicol.

Fonte: Adaptado de Nakagawa e Tomishige (2011).



**Figura 4.7:** Rota alternativa via Gliceraldeído.

Fonte: Adaptado de Sun *et al.* (2016); Tem Dam e Hanefeld (2011); Yuan *et al.* (2011).

Ao analisarmos a Energia de Reação de Gibbs dos intermediários, Figura 4.8, para estas duas reações, o 2-Hidroxi-2-Propenal é termodinamicamente favorecido em relação ao Aldeído Glicólico. Isto significa que, se o glicerol for convertido para gliceraldeído, devido à presença e influência de sítios básicos, termodinamicamente, haverá maior conversão para 1,2-Propanodiol.

Portanto as análises das reações, tanto a reação principal quanto a reação paralela, realizadas via simulação mostraram que a formação de 1,2-Propanodiol é favorecida

termodinamicamente em comparação a rota que conduz a 1,3-propanodiol e também em relação a rota que leva a formação de etileno-glicol.

**Tabela 4.5:** Valores estimados para Reações Paralelas.

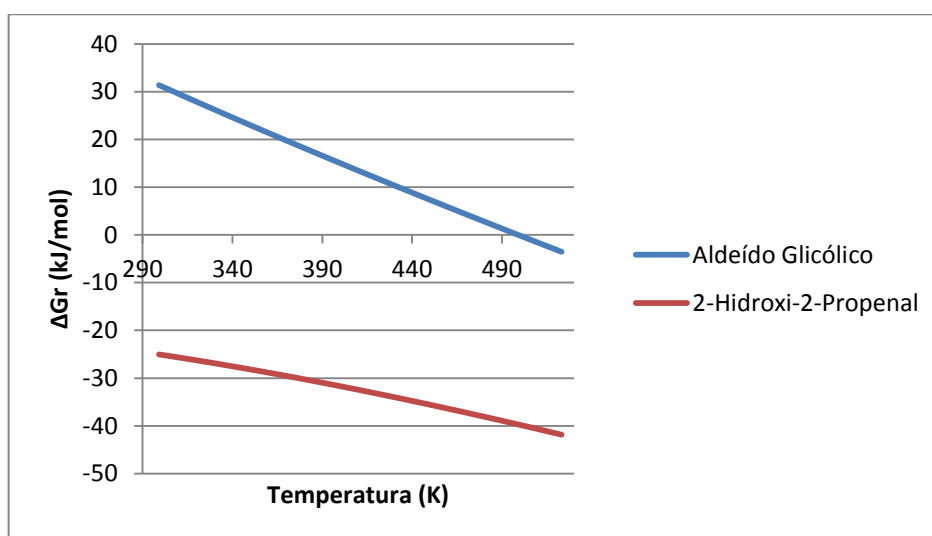
Propriedade	Gliceraldeído	Aldeído Glicólico	2-Hidroxi-2-propenal
$cp_{liq}$ (J/mol)	202,3	126,2	186,1
$\Delta H_f^o$ (kJ/mol)	-540,4	-350,0	-262,6
$S^o_{(liq)}$ (J/mol)	215,0	164,5	201,8
$\Delta H_v$ (kJ/mol)	-477,9	-300,5	-212,4
$T_c$ (K)	567,7	573,9	638,2
$P_c$ (bar)	70,8	64,6	55,5

**Tabela 4.6:** Demais valores Termodinâmicos Utilizados.

Substância	$\Delta H_f^o$ (kJ/mol)	$S^o$ (J/mol)	$cp$ (J/molK)
Etileno Glicol <sup>1</sup>	-460,0	165,2	148,6
Metanal	-108,6	218,8	35,4
Metano	-74,6	186,3	35,7

<sup>1</sup> A capacidade calorífica (cp) se encontra no estado líquido.

Fonte: Lide (2005); Perry (1999); Poling *et al.* (2001).



**Figura 4.8:** Comparação entre  $\Delta G_r$  dos Intermediários da Reação Paralela.

## CAPÍTULO V

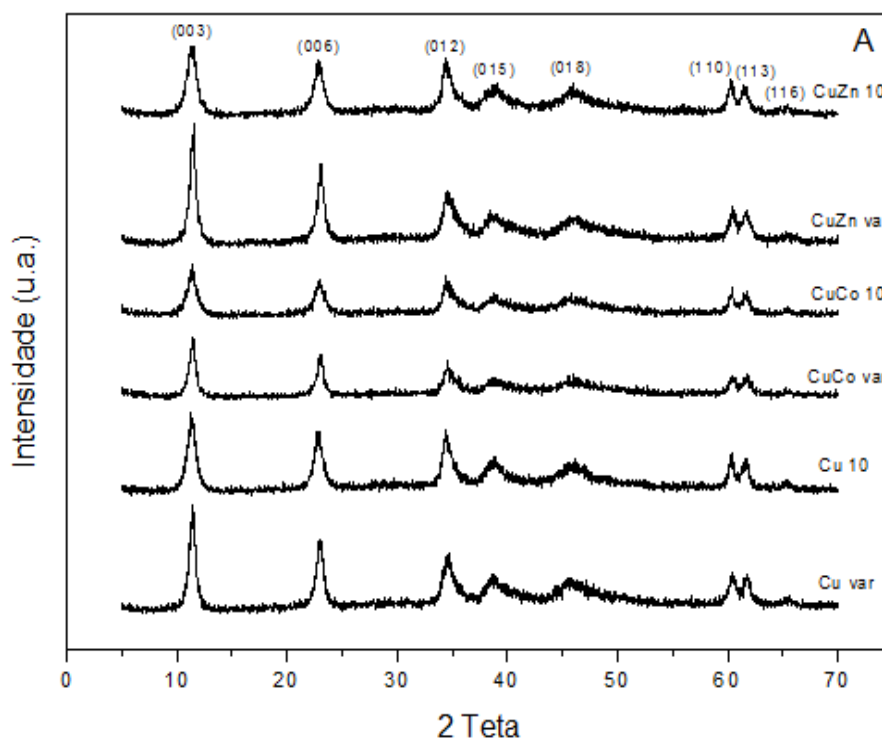
### RESULTADOS EXPERIMENTAIS I

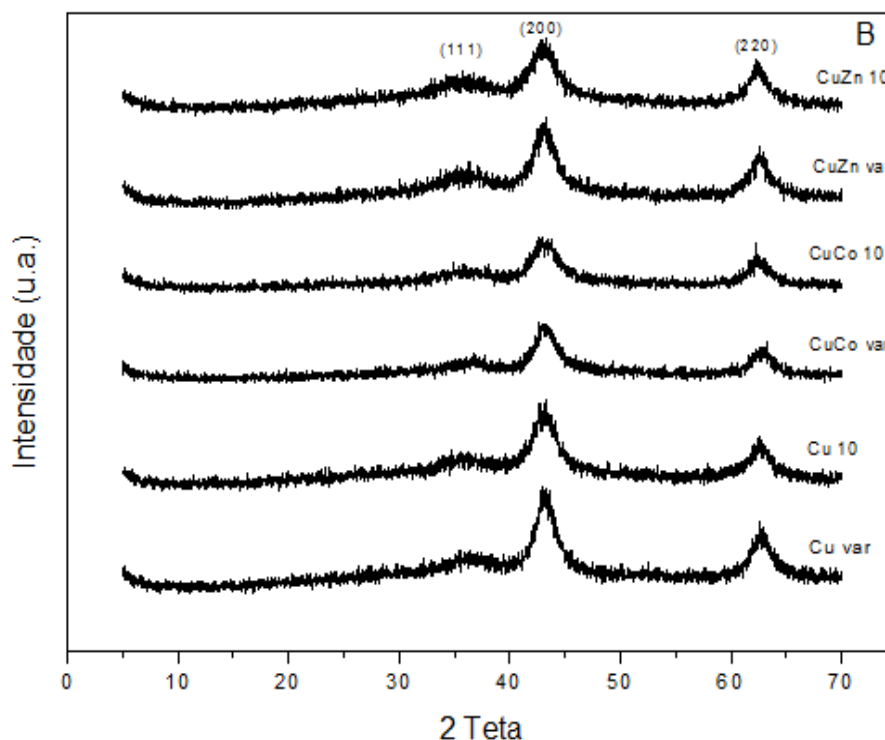
Este capítulo apresentará os resultados obtidos na primeira parte do projeto, que visa comparar os catalisadores Cu/HTlc, Cu-Co/HTlc e Cu-Zn/HTlc quanto ao modo de preparação: coprecipitação a pH variável e a pH constante e às propriedades químicas e morfológicas destes materiais.

#### 5.1 Caracterização dos Catalisadores

##### 5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A fase hidrotalcita, R3m (WĘGRZYN *et al.*, 2010; JABŁOŃSKA *et al.*, 2015) com simetria trigonal foi sintetizada com sucesso, de acordo com os difratogramas da Figura 5.1. A referida figura apresenta os difratogramas tanto da hidrotalcita precursora (A), quanto da reduzida (B). Os difratogramas obtidos estão de acordo com o disponível no banco de dados ICSD, código 081963 para a hidrotalcita, segundo site organizado por Leibniz Institute Of Information Infrastructure (2019). Além deste, diversos pesquisadores também publicaram resultados semelhantes: Valente *et al.* (2011); Xia *et al.* (2012); Jabłońska *et al.* (2017) e Kolena *et al.* (2017).





**Figura 5.1:** Difratomogramas das Hidrotalcitas (A) e sua forma Reduzida (B).

O difratograma das hidrotalcitas reduzidas é mostrado na Figura 1 B, e apenas a fase periclase do  $\text{MgO}^{10}$  foi identificada, provavelmente devido ao seu alto teor presente em relação aos demais compostos, óxido de alumínio, cobre, zinco e cobalto<sup>11</sup>, que estão em quantidades bem menores. Este resultado pode indicar que os compostos minoritários estão bem dispersos (XIA *et al.*, 2012). Os picos identificados, característicos da fase periclase, foram os seguintes: 35,7; 42,9 e 62,6, pertencentes ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m^{12}$ , também identificados nos trabalhos de Millange, Walton e Ohare (2000); Jabłońska *et al.* (2015); Jabłońska *et al.* (2017).

Não foi identificada segregação de fases para as hidrotalcitas sintéticas e também as hidrotalcitas reduzidas, o que mostra estabilidade<sup>13</sup> na estrutura das hidrotalcitas com relação aos metais utilizados. Os difratogramas obtidos estão coerentes com o difratograma

<sup>10</sup> Periclase é o nome dado a fase cúbica do  $\text{MgO}$ .

<sup>11</sup> Não se sabe em qual estado se encontram os compostos: Cu, Zn e Co. Provavelmente devem estar misturados os estados metálicos com os óxidos ou mesmo hidróxidos.

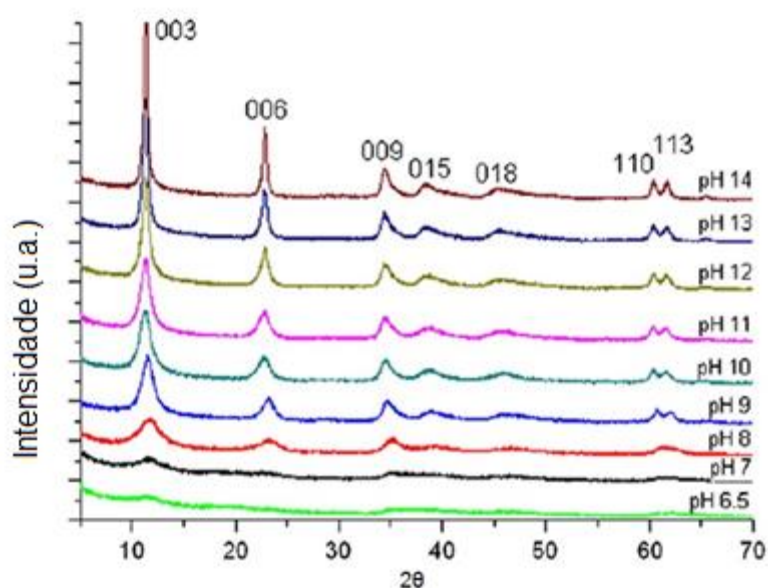
<sup>12</sup> O grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  significa que o cristal possui sistema cristalino cúbico de face centrada.

<sup>13</sup> A não estabilidade nos compostos de hidrotalcitas se deve a um fenômeno chamado de Efeito Jahn Teller, em que o metal sofre distorção das suas ligações para um estado menos energético, deformando a estrutura. Este efeito é visível com os átomos de Cu que se deformam quando presentes em altas concentrações, fenômeno comum na síntese de hidrotalcitas.

padrão disponível no banco de dados ICSD, código 031051 para a periclase, segundo site organizado por Leibniz Institute Of Information Infrastructure (2019).

Era de se esperar que os catalisadores preparados com pH variável apresentassem picos mais estreitos, porque o pH final se situou entre 12 e 12,5 unidades, conforme os trabalhos de Kloprogge, Hickey e Frost (2004) e Wang *et al.* (2012) e exemplificado na Figura 5.2, em que Wang *et al.* (2012) encontraram que para hidrotalcitas preparadas com pH mais alto os picos referentes aos planos cristalinos são mais finos, o que pode indicar materiais mais cristalinos.

Na Tabela 5.1 estão apresentados os parâmetros de rede das hidrotalcitas sintéticas, das hidrotalcitas reduzidas e também do diâmetro do cristal, calculado pela equação de Scherrer. O valor dos parâmetros **a** e **c** para as hidrotalcitas são próximos aos valores encontrados na literatura: Sampieri *et al.* (2007); Chmielarz *et al.* (2011); Góra-Marek *et al.* (2015); Jabłońska *et al.* (2017). Os pesquisadores encontraram o parâmetro *a* na faixa de 3,054 a 3,087 Å e 22,934 a 24,060 Å para o parâmetro *c*.



**Figura 5.2:** Difratogramas de Hidrotalcitas preparadas em Diferentes Valores de pH.

Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2012)

O diâmetro do cristal ( $\tau$ ) foi obtido a partir da Equação de Scherrer. Adotou-se  $K = 0,9$  e ângulos de:  $\approx 34,4^\circ$  para as hidrotalcitas sintéticas e  $\approx 42,9^\circ$  para as hidrotalcitas reduzidas. As hidrotalcitas preparadas com pH fixo mostraram o diâmetro de cristal maior que as hidrotalcitas sintetizadas com pH variável. O tratamento térmico das hidrotalcitas, calcinação e redução, alterou a estrutura do sólido para um sistema cúbico, característico da

periclase (MgO). Conseqüentemente, o diâmetro dos cristais também foi reduzido e diferentemente dos precursores, os catalisadores preparados com pH variável apresentaram o tamanho do cristal superior aos preparados com pH constante, exceto o Cu-Zn10, com o maior diâmetro dentre os minerais reduzidos.

**Tabela 5.1:** Parâmetros de rede para hidrotalcitas e suas formas reduzidas.

Catalisadores	a (Å)	c (Å)	$\tau$ (nm)
<b>Cuv</b>	3,087 ± 0,022	24,060 ± 0,519	14
<b>Cu10</b>	3,054 ± 0,016	23,115 ± 0,420	28
<b>Cu-Cov</b>	3,070 ± 0,017	23,667 ± 0,372	14
<b>Cu-Co10</b>	3,078 ± 0,021	23,616 ± 0,439	14
<b>Cu-Znv</b>	3,058 ± 0,022	23,044 ± 0,557	9
<b>Cu-Zn10</b>	3,054 ± 0,013	22,934 ± 0,335	28
<b>Cuv red<sup>1</sup></b>	4,048 ± 0,124	-	5
<b>Cu10 red</b>	4,763 ± 0,502	-	2
<b>Cu-Cov red</b>	4,825 ± 0,588	-	7
<b>Cu-Co10 red</b>	4,763 ± 0,502	-	2
<b>Cu-Znv red</b>	4,826 ± 0,538	-	3
<b>Cu-Zn10 red</b>	4,719 ± 0,403	-	10

red<sup>1</sup> \_ hidrotalcita reduzida

### 5.1.2 Análise Textural

A análise morfológica dos catalisadores está apresentada na Tabela 5.2 e na Figura 5.3. Os catalisadores sintetizados possuem alta área superficial, variando de 123,98 a 199,92  $m^2/g$ , sendo que as menores áreas constatadas foram as dos catalisadores preparados com pH variável, Cuv e Cu-Znv. Comelli *et al.* (2013) utilizaram a mesma razão utilizada neste trabalho:  $M^{+2}/M^{3+} = 3$ , e sintetizaram óxidos mistos com área superficial um pouco superior, na faixa de 255  $m^2/g$ .

O trabalho de Valencia *et al.* (2015), Tabela 5.3, mostra uma comparação da análise morfológica entre os óxidos mistos Cu-Al e seus catalisadores reduzidos. Em comparação com os dados obtidos neste trabalho, a área superficial e o volume de poro destes autores são inferiores aos obtidos nesse trabalho. Diferenças entre as metodologias aplicadas podem influenciar os valores dos parâmetros obtidos. É o caso, por exemplo, da etapa de

envelhecimento; enquanto no trabalho de Sotelo *et al.* (2015) a etapa foi mantida sob agitação contínua a 60 °C, neste trabalho optou-se por manter o gel em repouso a 40 °C.

**Tabela 5.2:** Estrutura Morfológica dos Catalisadores Reduzidos.

Composto	Estrutura		
	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Pore size (nm)	Pore volume ( $cm^3/g$ )
<b>Cuv</b>	147,7	16,9	0,6
<b>Cu10</b>	191,5	10,8	0,5
<b>Cu-Cov</b>	199,9	8,9	0,4
<b>Cu-Co10</b>	177,6	21,5	1
<b>Cu-Znv</b>	124	22,2	0,7
<b>Cu-Zn10</b>	165,6	27,1	1,1

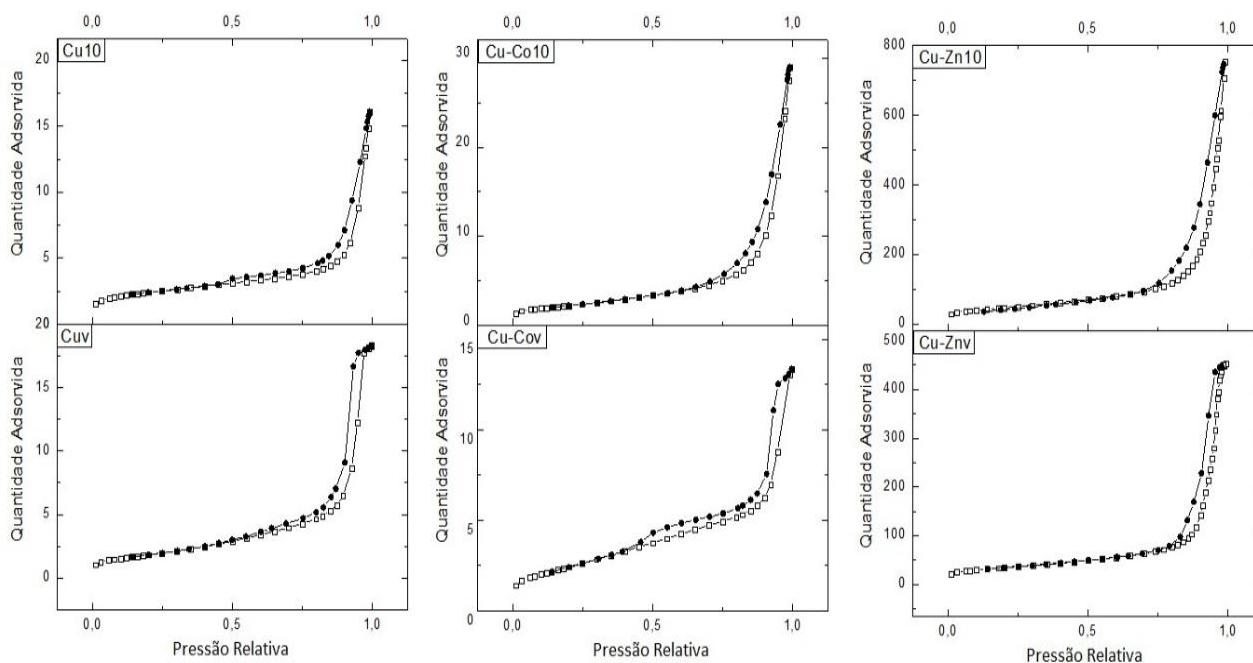
**Tabela 5.3:** Resultados de Área Superficial ( $m^2/g$ ) obtidos por Valência *et al* (2015).

Temperatura (°C)	Cat-1 (óxidos mistos)	Cat-2 (reduzidos)
<b>300</b>	64	80
<b>400</b>	52	72
<b>500</b>	47	68

Fonte: Valência *et al.* (2015).

### 5.1.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção

As isotermas de adsorção e as histereses dos catalisadores estão apresentadas na Figura 5.3. Nossos resultados se assemelham aos resultados encontrados por Sotelo *et al.* (2015) e Xia *et al.* (2012). Os catalisadores apresentaram uma isoterma característica de material mesoporoso, isoterma IV(a) e histerese do tipo III, fenômeno comum em argilas. Essa classificação é baseada no relatório da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).



**Figura 5.3:** Isotermas de Adsorção e Dessorção – Histerese.

#### 5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As hidrotalcitas sintetizadas neste trabalho possuem três picos de perda de massa revelados pela análise de TG, Figura 5.4, exceto para a hidrotalcita contendo Co-Cu como substituinte, que no lugar do pico, mostra uma curva suave. Chmielarz *et al.* (2002) relata em seu trabalho que o primeiro pico de dessorção das hidrotalcitas ocorre na faixa de 100-250 °C e representa uma perda de massa aproximada de 9,6 a 15,8 %. As hidrotalcitas sintetizadas mostraram três picos, e os dois primeiros picos situam-se na faixa de temperatura citada por Chmielarz *et al.* (2002), com perda total de massa variando entre 17,4 e 20,3 %. Os dados são apresentados na Tabela 5.4.

O primeiro pico é atribuído à água de superfície (água livre) ou algum outro gás que esteja adsorvido. Provavelmente houve uma alta adsorção de água, visto que a hidrotalcita é extremamente higroscópica ou a temperatura de secagem da amostra não foi suficiente para eliminar toda a água de superfície. Roy *et al.* (1992) explica que as hidrotalcitas possuem um equilíbrio sensível entre temperatura e pressão de vapor, o que afeta diretamente a umidade relativa destes compostos. Ele estudou o efeito da variação da umidade relativa e pressão de vapor para diferentes composições de argilas aniônicas e constatou um aumento no diâmetro dos cristais, Figura 5.5. Este fenômeno também é observado nas hidrotalcitas deste trabalho.



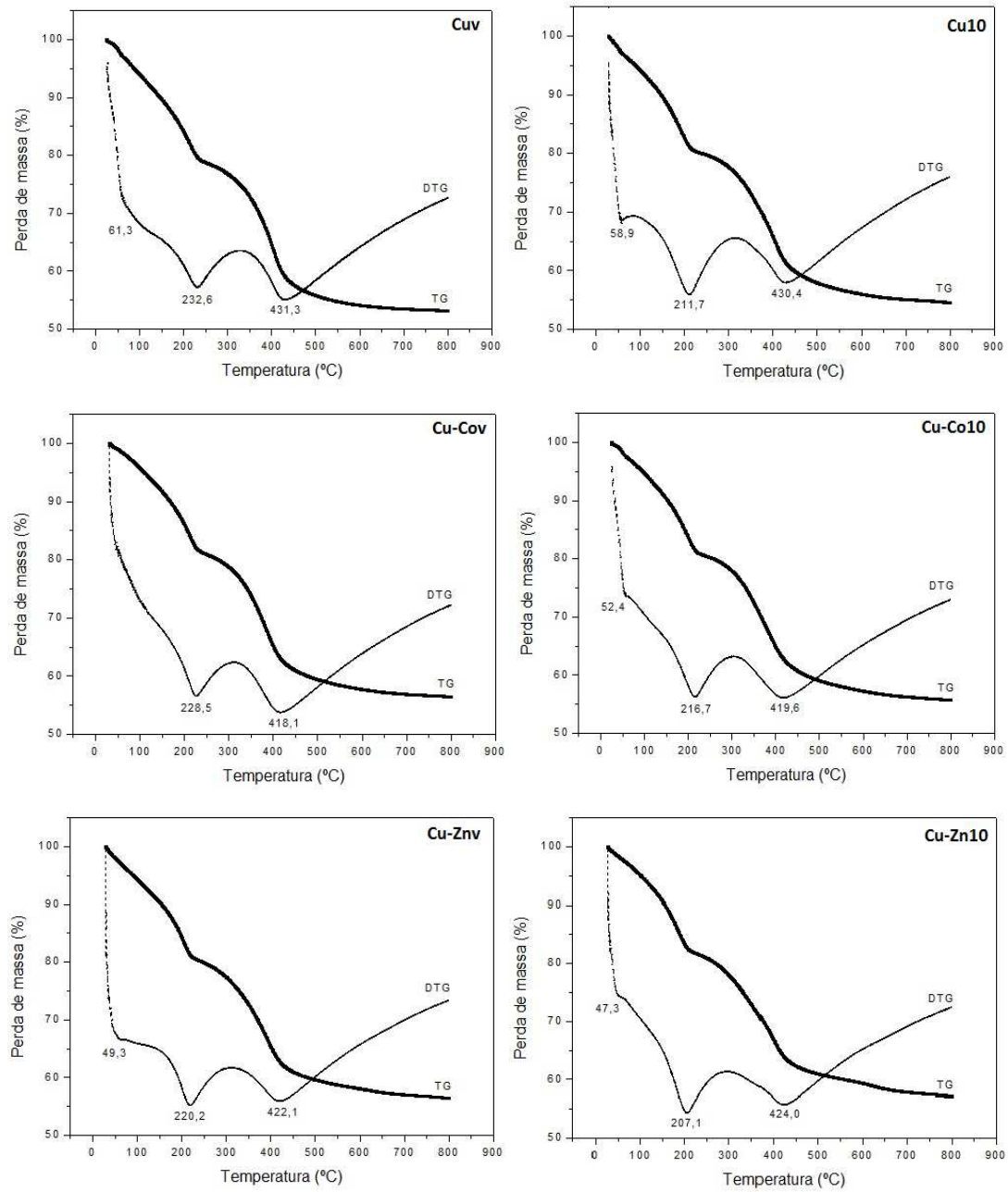


Figura 5.4: TG-DTG das Hidrotalcitas Sintetizadas.

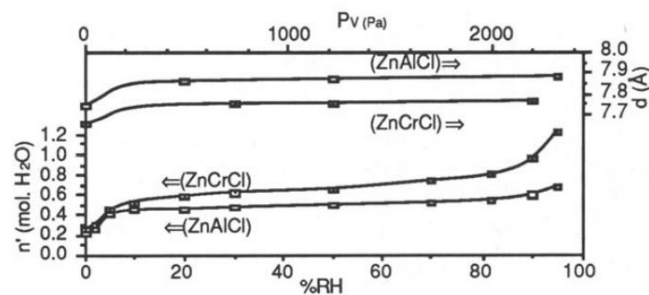


Figura 5.5: Evolução da Hidratação Global.

Fonte: Roy et al. (1992)

**Tabela 5.4:** Perda de Massa das Hidrotalcitas Sintetizadas.

Hidrotalcitas	Desidratação		Desidroxilação e Descarboxilação		Descarboxilação		Total (%)
	Temp. (°C)	% Massa	Temp. (°C)	% Massa	Temp. (°C)	% Massa	
Cuv	231,0	20,3	431,3	20,8	622,0	4,9	46,8
Cu10	211,7	18,9	430,4	19,9	653,9	5,8	45,3
Cu-Cov	228,5	18,1	418,1	19,0	653,7	5,7	43,4
Cu-Co10	216,7	18,6	419,6	18,8	670,3	6,1	44,2
Cu-Znv	220,2	18,9	422,1	18,5	671,4	5,3	43,4
Cu-Zn10	207,1	17,4	424,0	18,8	694,2	5,9	42,8

Na Tabela 5.1, as hidrotalcitas preparadas em pH variável possuem tamanho de cristal,  $\tau$  (nm), entre 9,4 e 28,3 nm, enquanto as similares reduzidas variam de 2,4 a 9,7 nm. Pelos processos de tratamento térmicos realizados, a perda de água é significativa e pode ser um dos principais responsáveis pela redução do tamanho do cristal, como também relatado no trabalho de Roy *et al.* (1992).

O primeiro pico de perda de massa ocorre em 61,3 °C para o Cuv e 58,9 °C para o Cu10. A adição de um segundo metal substituindo o Mg, desloca o valor deste pico para uma faixa de 47,3 a 52,4 °C, exceto para o Cu-Cov, que mostrou uma curva suave nessa região. Isto pode indicar uma interação mais fraca dos possíveis componentes ou uma menor quantidade de matéria adsorvida. O segundo pico destacado pela curva de DTG é atribuído à desidratação da água presente na região interlamelar e também a possível liberação de  $\text{NO}_x$  provenientes da quebra dos nitratos utilizados na preparação dos minerais. Este pico é característico das hidrotalcitas (CHMIELARZ *et al.*, 2002) e está presente em resultados de diversas pesquisas com hidrotalcitas: Yuan *et al.* (2011); Jabłońska *et al.* (2017).

As hidrotalcitas preparadas em pH variável possuem este segundo pico de perda de massa a temperaturas superiores às preparadas com pH fixo. As hidrotalcitas preparadas com pH variável perderam massa na faixa de 220,2 °C a 232,8 °C, enquanto as hidrotalcitas preparadas com pH fixo perderam massa na faixa de temperatura de 207,1 a 216,7 °C. Isto mostra que possivelmente o alto valor do pH leva a uma tendência da região interlamelar de adsorver uma maior quantidade de água, devido a uma maior quantidade de hidroxilas presentes no meio de pH mais básico.

O terceiro pico é atribuído à desidroxilação das camadas de brucita e a descarboxilação dos ânions presentes na camada interlamelar (F. Cavani, F. Trifiro, 1991). As hidrotalcitas que tiveram um segundo metal acrescentado na sua estrutura mostraram temperaturas inferiores para esta perda de massa, na faixa de 418,1 a 424,0°C, enquanto as hidrotalcitas de Cu variaram de 430,4 a 431,3 °C. Este comportamento se reflete também na perda total de massa dos minerais sintéticos, Tabela 5.5. Possivelmente, a interação do Cu com as hidroxilas na estrutura é mais forte que a dos metais Co e Zn. A descarboxilação estabiliza a temperaturas superiores a 600 °C, conforme pode-se ver na Figura 5.4.

Em síntese, os dois primeiros picos se referem a adsorbatos fracamente ligados e a remoção da camada interlamelar, ocorrendo a uma temperatura de até 250 °C. O terceiro pico de decomposição ocorre na faixa de 250 a 500 °C e está vinculado à liberação de grupos hidroxilas, carbonatos presentes na região interlamelar e ânions nitrato.

### 5.1.5 Análise de Fluorescência de Raios X (XRF)

Na Tabela 5.5 estão os resultados fornecidos pela técnica analítica de Fluorescência de Raios-X. Traços de algumas substâncias foram encontrados: Ca, Cl, Fe, P, S, Si e Zn. S e Si estiveram presentes em todas as amostras. Acredita-se que a contaminação por Cl, S e P seja proveniente dos reagentes utilizados; Si é o principal constituinte das vidrarias de laboratório e, é provável que devido ao elevado valor de pH no preparo das hidrotalcitas algumas moléculas tenham sido incorporadas à solução, O Si também pode ser proveniente dos sais precursores.

**Tabela 5.5:** Composição das Hidrotalcitas (% massa).

Elementos	Hidrotalcitas					
	Cuv	Cu10	Cu-Cov	Cu-Co 10	Cu-Znv	Cu-Zn 10
Al	8,9	9,1	8,4	9,3	8,1	8,6
Co	-	-	6,1	6,6	-	-
Cu	7,6	6,2	6,7	7,9	5,2	5,7
Mg	20,6	21	17,6	18,8	16,8	17,9
O	59,4	60,3	58	54,1	61,6	58,6
Si	0,1	-	-	0,1	-	-
Zn	-	-	-	-	5,2	5,8

Espera-se que o elemento Cl seja eliminado pelo tratamento térmico. É importante ressaltar que a presença de Cl não ocorreu na hidrotalcita Cu-Cov e sim na hidrotalcita Cu-Co10, visto que em ambas foi utilizado o cloreto de cobalto como precursor, provavelmente a etapa de lavagem deve ser o diferencial para a eliminação do cloro presente. Não se esperava encontrar Zn nas hidrotalcitas Cu10 e Cu-Cov, provavelmente veio de fontes contaminadas.

Fazendo-se uso dos dados de perda de água obtidos pela técnica de TG e dos teores dos elementos determinados por XRF, propusemos uma possível fórmula química para cada uma das hidrotalcitas sintetizadas, Tabela 5.6. E comparando-se os valores calculados a partir dos dados obtidos cruzando-se as informações de XRF e TG, vemos que os teores molares estão bem próximos dos valores desejados, exceto pela quantidade de água que é um superior.

Como o teor de água é atribuído pelos dois primeiros picos da análise de TG, estes mostram uma alta quantidade de água presente na estrutura, que pode estar associado a:

- Alta capacidade higroscópica de adsorção deste material;
- Processo de secagem ineficaz da hidrotalcita: 40 °C por 48 h.

**Tabela 5.6:** Possível Fórmula Química das Hidrotalcitas – Números Estequiométricos.

Hidrotalcita	Mg	Cu	Co	Zn	Al	(OH)	(CO <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> O
<b>Cu Teórico</b>	<b>5,40</b>	<b>0,60</b>	-	-	<b>2,00</b>	<b>16,00</b>	<b>1,00</b>	<b>4,00</b>
<b>Cuv</b>	5,23	0,74	-	-	2,03	16,00	1,01	7,96
<b>Cu10</b>	5,32	0,60	-	-	2,08	16,00	1,04	7,24
<b>Cu-Co Teórico</b>	<b>4,80</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	-	<b>2,00</b>	<b>16,00</b>	<b>1,00</b>	<b>4,00</b>
<b>Cu-Cov</b>	4,66	0,68	0,67	-	1,99	16,00	1,00	7,16
<b>Cu-Co10</b>	4,57	0,73	0,66	-	2,03	16,00	1,01	7,44
<b>Cu-Zn Teórico</b>	<b>4,80</b>	<b>0,60</b>	-	<b>0,60</b>	<b>2,00</b>	<b>16,00</b>	<b>1,00</b>	<b>4,00</b>
<b>Cu-Znv</b>	4,79	0,57	-	0,55	2,09	16,00	1,05	7,49
<b>Cu-Zn10</b>	4,76	0,58	-	0,58	2,07	16,00	1,04	6,81

### 5.1.6 Dessorção Térmica Programada (TPD)

Na Tabela 5.7 estão os valores obtidos para os sítios ácidos e básicos e também a correlação de ácidos/básicos. Neste trabalho consideramos como sítios fracos aqueles dessorvidos a temperaturas inferiores a 210 °C e sítios fortes aqueles dessorvidos a temperaturas superiores. O valor de temperatura foi escolhido tomando como referência a temperatura da reação.

**Tabela 5.7:** Quantidade de sítios Ácidos e Básicos dos Catalisadores.

<b>Sítios Básicos (mmolCO<sub>2</sub>/g)</b>						
Sítios	Cu		Cu-Co		Cu-Zn	
	pH variável	pH fixo	pH variável	pH fixo	pH variável	pH fixo
Fracos	0,19	0,27	0,23	0,32	0,24	0,22
Fortes	0,47	0,33	0,60	0,46	0,18	0,32
Totais	0,66	0,60	0,82	0,78	0,42	0,53
<b>Sítios Ácidos (mmolNH<sub>3</sub>/g)</b>						
Sítios	Cu		Cu-Co		Cu-Zn	
	pH variável	pH fixo	pH variável	pH fixo	pH variável	pH fixo
Fracos	0,17	0,30	0,23	0,16	0,21	0,23
Fortes	0,36	0,40	0,24	0,34	0,25	0,40
Totais	0,54	0,70	0,47	0,50	0,46	0,63
<b>Correlação entre sítios ácidos e básicos</b>						
Correlações	Cu		Cu-Co		Cu-Zn	
	pH variável	pH fixo	pH variável	pH fixo	pH variável	pH fixo
A/B fracos	0,92	1,12	1	0,52	0,88	1,06
A/B fortes	0,77	1,20	0,41	0,73	1,41	1,27
A/B totais	0,81	1,16	0,57	0,64	1,10	1,19

A quantidade de sítios ácidos e básicos foi levemente superior aos valores encontrados nos trabalhos de Bastiani *et al.* (2004) e inferior aos valores dos óxidos mistos encontrados por Dixit *et al.* (2013). O pH foi um fator determinante para a qualidade dos sítios para os catalisadores contendo Cu como substituinte do Mg. Os sítios fracos e fortes

básicos estão em maior proporção para o catalisador preparado em pH variável, conforme demonstrado na correlação de sítios ácidos e básicos.

A inserção do segundo metal mostrou diferentes comportamentos conforme o metal adicionado na matriz: sítios básicos aumentaram e sítios ácidos diminuíram com a introdução de Co, enquanto que com a introdução de Zn, sítios básicos e ácidos diminuíram para o catalisador Cu-Zn sintetizado com pH variável e os sítios ácidos aumentaram para o catalisador Cu-Zn sintetizado com pH fixo. O balanço de sítios se manteve equilibrado para os catalisadores Cu e Cu-Zn e deslocado para sítios básicos para o catalisador Cu-Co.

### 5.1.7 Picnometria de Gás He

A picnometria de Gás He foi realizada com o intuito de obter-se a densidade do catalisador Cuv. A análise foi realizada com o catalisador na forma reduzida. O resultado fornecido pelo equipamento é de  $3,34 \text{ g/cm}^3$ .

### 5.1.8 Análise de Distribuição de Tamanho da Partícula – Mastersizer-S

A análise de distribuição de tamanho de partícula foi feita com o catalisador Cuv na forma reduzida. A Figura 5.6 mostra a distribuição obtida a partir do equipamento Mastersizer-S.

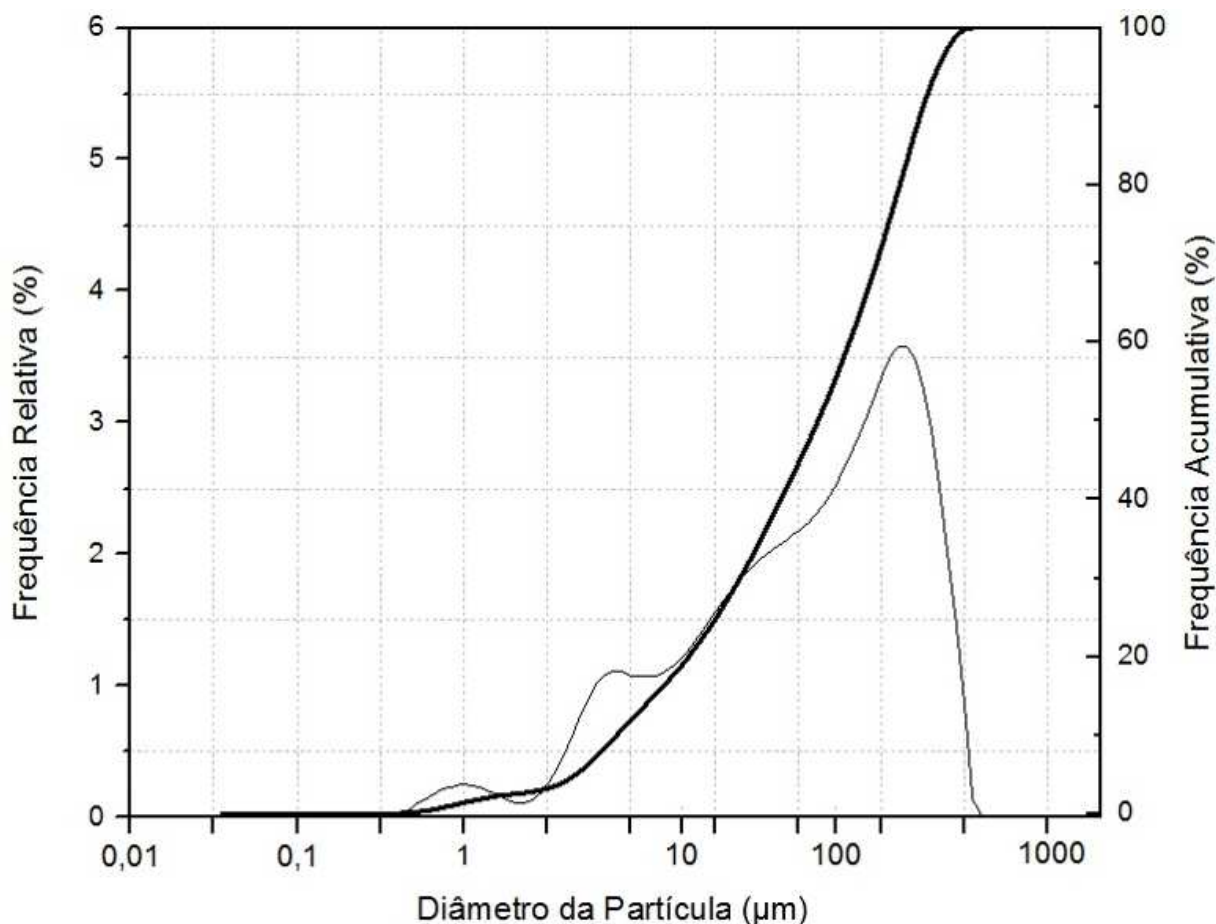
Extraiu-se desta análise as seguintes informações:

- i. 10 % das partículas possuem o diâmetro inferior a  $6,22 \mu\text{m}$ ,  $D(v,0.1) = 6,22 \mu\text{m}$ ;
- ii. 50 % das partículas possuem o diâmetro inferior a  $69,29 \mu\text{m}$   $D(v,0.5) = 69,29 \mu\text{m}$ ;
- iii. 90 % das partículas possuem o diâmetro inferior a  $246,06 \mu\text{m}$   $D(v,0.9) = 246,06 \mu\text{m}$ ;
- iv. O diâmetro médio de Sauter<sup>14</sup> é  $14,17 \mu\text{m}$   $D[3,2] = 14,17 \mu\text{m}$ ;
- v. O diâmetro médio de volume<sup>15</sup> é  $101,04 \mu\text{m}$   $D[4,3] = 101,04 \mu\text{m}$ ;

---

<sup>14</sup> O diâmetro médio de Sauter é igual ao valor do diâmetro médio de área superficial, ou seja, a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual a das partículas reais.

<sup>15</sup> O diâmetro médio de volume é a média dos diâmetros de esferas de volume igual ao das partículas reais.

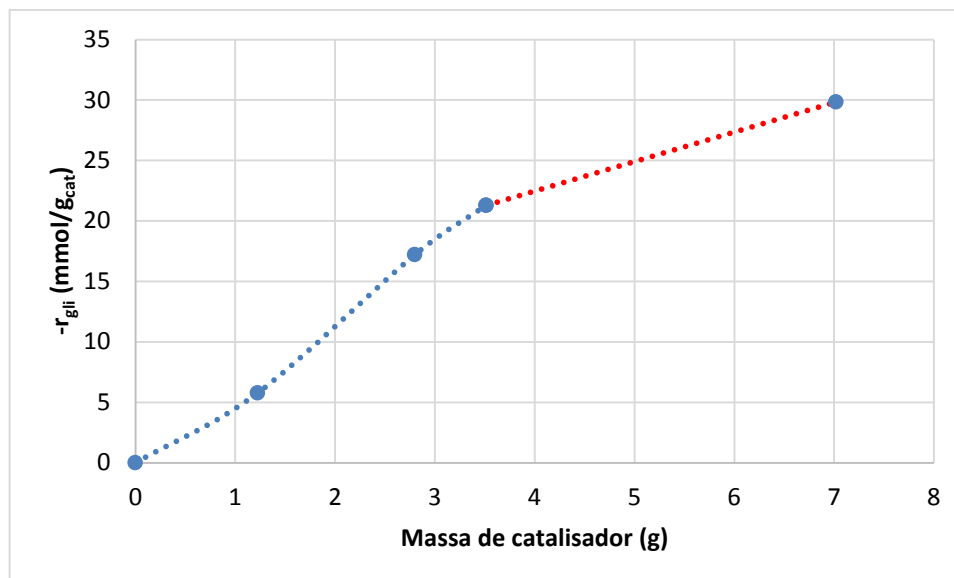


**Figura 5.6:** Análise de Distribuição de Tamanho do Catalisador Cuv.

## 5.2 Testes Reacionais

Primeiramente foi definida a massa de catalisador a ser utilizada para que o sistema reacional não fosse governado pela difusão. Para tanto, faz-se uso da avaliação da transferência de massa externa e interna. A transferência de massa externa pode ser avaliada variando-se a massa de catalisador. Este procedimento foi realizado com o catalisador Cuv por um período de 4 h com velocidade de agitação de 700 rpm. Os resultados estão demonstrados na Figura 5.1.

Conforme dados apresentados na Figura 5.1, vemos que o último (destacado pela linha vermelha) ponto mostra uma tangente diferente quando comparado ao alinhamento dos três pontos anteriores. Entendemos que o último ponto é afetado pela transferência externa e indica influência de efeitos difusionais. Desta forma, quantidades de massa de catalisador inferiores a 5 % da massa de glicerol não sofrem influência da transferência externa de massa e, por esta razão, escolhemos utilizar 4 % em massa de glicerol como massa de catalisador.



**Figura 5.7:** Avaliação do Regime – Cinético x Difusivo. Condições reacionais: 70 % m/m solução aquosa de glicerol (100 g), 200 °C, 700 rpm e 20 kgf/cm<sup>2</sup>

Outros pesquisadores também trabalharam com alta concentração de glicerol para a mesma reação e pequenos teores de massa de catalisador em relação ao glicerol. Dasari *et al.*, 2005 estudaram o efeito da quantidade de catalisador com rotação de 100 rpm, 14 kgf/cm<sup>2</sup> por 24 h com uma solução aquosa de 80 % m/m glicerol e definiram um ponto ótimo de conversão e seletividade. Pandhare *et al.*, 2018 trabalharam com Cu/MgO, utilizando 8 % de massa de catalisador e averiguaram a influência de diferentes velocidades de rotação antes de construir seu modelo. Sharma, Kumar e Dalai (2014) escolheram que em 1000 rpm de velocidade de rotação, 3 % de massa de catalisador seria ótimo para a utilização do óxido misto Cu-Zn-Cr-Zr. O trabalho de Sharma, Kumar e Dalai (2014) mostra linearidade quando se avalia os pontos de diferentes quantidades de massa, o que se pode afirmar que não há efeitos de transferência de massa na faixa testada por eles, de 1 a 4 %. Xia *et al.*, 2012 também estudaram o efeito da massa de catalisador e escolheram em seus testes utilizar 4 % da massa de glicerol para o catalisador  $Cu_{0,4}Zn_{0,6}Mg_5Al_2O_{8,6}$ .

A difusão interna na partícula também foi analisada, através do critério de Wiesz-Prater, em que negligencia a difusão se  $\varphi < 1$ . Pandhare *et al.*, 2018 e Sharma, Kumar e Dalai (2014) também calcularam este coeficiente e encontraram:  $2,3 \cdot 10^{-3}$  e  $1,68 \cdot 10^{-3}$ . Em nosso estudo o valor determinado para  $\varphi$  foi de  $2,06 \cdot 10^{-1}$ ; portanto, podemos desconsiderar possíveis efeitos de transferência interna na partícula de catalisador.

Para se determinar este critério, fez-se uso da seguinte equação:



$$\varphi = \frac{r_{obs} \cdot \rho_p \cdot R_p^2}{D_e \cdot C_{AS}} \quad (5.1)$$

De modo que,  $r_{obs}$  é a taxa de reação após 8 h de reação;  $\rho_p$  é a densidade da partícula, determinada por picnometria de gás He,  $\rho_p = 3,346 \text{ g/cm}^3$ ; O raio da partícula,  $R_p$ , foi obtido a partir da análise de distribuição de volume, considerando a metade do volume médio equivalente,  $D[4,3] = 101,04 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $C_{AS}$  é a concentração na superfície da partícula;  $D_e$  é a difusão efetiva e foi determinada pela seguinte equação:

$$D_e = \frac{D_{AB} \cdot \phi_p}{\tilde{\tau}} \quad (5.2)$$

O coeficiente de difusão,  $D_{AB}$ , é uma aproximação considerando a correção de temperatura do coeficiente de difusão encontrado na equação de Stokes-Einstein. A porosidade,  $\phi_p$ , foi obtida pela Equação 5.3, e a tortuosidade foi determinada considerando a formação de esferas sobrepostas Kolitcheff *et al.* (2017), Equação 5.4.

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_p}} \quad (5.3)$$

$$\tilde{\tau} = 1 - \frac{1}{2} \ln \phi_p \quad (5.4)$$

Os valores de taxa de giro do glicerol e do 1,2-propanodiol estão na Tabela 5.8, enquanto os de conversão, seletividade e rendimento estão na Tabela 5.9. Após 8 h de reação, dentre os catalisadores contendo apenas Cu como substituinte, o Cu preparado em pH variável possui a maior taxa de giro para 1,2-propanodiol e dentre todos os catalisadores a maior taxa de giro para glicerol. A introdução de Co não melhora a taxa de giro. A taxa de giro é próxima à de Cu10, tanto para os catalisadores contendo Cu-Co preparados com pH fixo, quanto pH variável.

A inserção de Zn mostra melhora na taxa de giro para o catalisador preparado com pH constante. Esse catalisador mostra uma taxa de queda menor com o tempo, e após 8 h é mais ativo que Cuv para conversão de glicerol à 1,2-propanodiol.

**Tabela 5.8:** Taxa de Giro do Glicerol e 1,2-Propanodiol.

Taxa de giro do glicerol (h <sup>-1</sup> )						
Tempo (min)	Cuv	Cu10	CuCov	CuCo10	CuZnv	CuZn10
60	142,8	108,5	32,5	33,8	126,7	84,2
120	111,1	60,9	54,3	60,3	74,8	60,1
240	64,5	39,1	42,1	37,5	40,8	46,7
480	36,2	21,9	21,1	22,9	22,9	29,2

Taxa de giro 1,2-propanodiol (h <sup>-1</sup> )						
Tempo (min)	Cuv	Cu10	Cu-Cov	Cu-Co10	Cu-Znv	Cu-Zn10
60	54,2	34,4	31,6	21,0	34,1	31,8
120	43,7	27,9	26,5	16,1	18,8	28,3
240	26,0	17,0	20,3	16,1	21,6	21,3
480	17,7	14,3	13,8	10,5	12,4	18,0

O catalisador com a maior conversão foi o Cuv, contudo foi um dos menos seletivos. O catalisador com maior rendimento para 1,2-propanodiol foi Cu-Zn10 e o mais seletivo foi Cu-Cov. Há uma variação na seletividade no primeiro ponto dos catalisadores contendo Co. Eles apresentam baixa conversão inicial também e na primeira hora de reação, o 1,2-propanodiol é preferencialmente produzido.

Os catalisadores Cu-Cov possivelmente são os mais suscetíveis a desativação. Uma possível causa pode ser a presença de Na nestes catalisadores, não apenas na combinação Cu-Co, mas em todos os catalisadores preparados, porque compostos contendo Na, como hidróxido de sódio, carbonato de sódio, foram usados como precursores na preparação. O Na é um metal que afeta a quebra da ligação C-C, o que pode ter levado a formação de *fouling* e por *spillover* bloqueado os demais sítios metálicos.

Também foi detectada, ao longo da reação, a formação de dois subprodutos: acetol e etileno glicol. Acetol é um intermediário da reação entre glicerol e 1,2-propanodiol (TEN DAM; HANEFELD, 2011; FENG *et al.*, 2014) e etileno glicol é proveniente de uma reação paralela influenciada pelos sítios básicos do catalisador (YUAN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2016).

**Tabela 5.9:** Conversão, Rendimento e Seletividade para a Hidrogenólise do Glicerol.

<b>Conversão (%)</b>						
Tempo (min)	Cu		Cu-Co		Cu-Zn	
	pH var	pH 10	pH var	pH 10	pH var	pH 10
60	19,1	17,3	4,8	8,4	21,2	13,9
120	29,8	28,3	10,6	21,4	25,0	19,8
240	34,5	33,5	15,9	26,6	27,2	30,8
480	38,8	35,3	32,0	32,5	30,6	38,6

<b>Rendimento (%)</b>						
Tempo (min)	Cu		Cu-Co		Cu-Zn	
	pH var	pH 10	pH var	pH 10	pH var	pH 10
60	7,3	6,1	4,6	5,4	5,7	5,2
120	11,7	11,4	8,8	5,7	6,3	9,3
240	13,9	15,6	13,5	11,4	14,4	14,0
480	18,9	21,0	18,4	14,9	16,6	23,7

<b>Seletividade (%)</b>						
Tempo (min)	Cu		Cu-Co		Cu-Zn	
	pH var	pH 10	pH var	pH 10	pH var	pH 10
60	38,0	35,2	97,0	64,1	26,9	37,8
120	39,4	40,3	48,9	26,6	25,2	47,0
240	40,4	46,4	48,2	42,8	52,9	45,7
480	48,8	59,7	65,3	45,8	54,3	61,6

Por tanto, dentre todos os catalisadores testados, o catalisador Cu-Zn10 se destaca por apresentar alta conversão, o mais alto rendimento para 1,2-propanodiol, e a mais alta taxa de giro para 1,2-propanodiol após um alto tempo de reação. Desta forma, a próxima etapa experimental será realizada com o objetivo de otimizar o desempenho deste catalisador.

## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS II

Este capítulo apresentará os resultados obtidos na terceira parte do projeto, que tem por objetivo avaliar as propriedades químicas e morfológicas dos catalisadores sintetizados pela adição dos metais: Ag, Co, Fe, Li, Mn e Rh.

#### 6.1 Caracterização dos Catalisadores

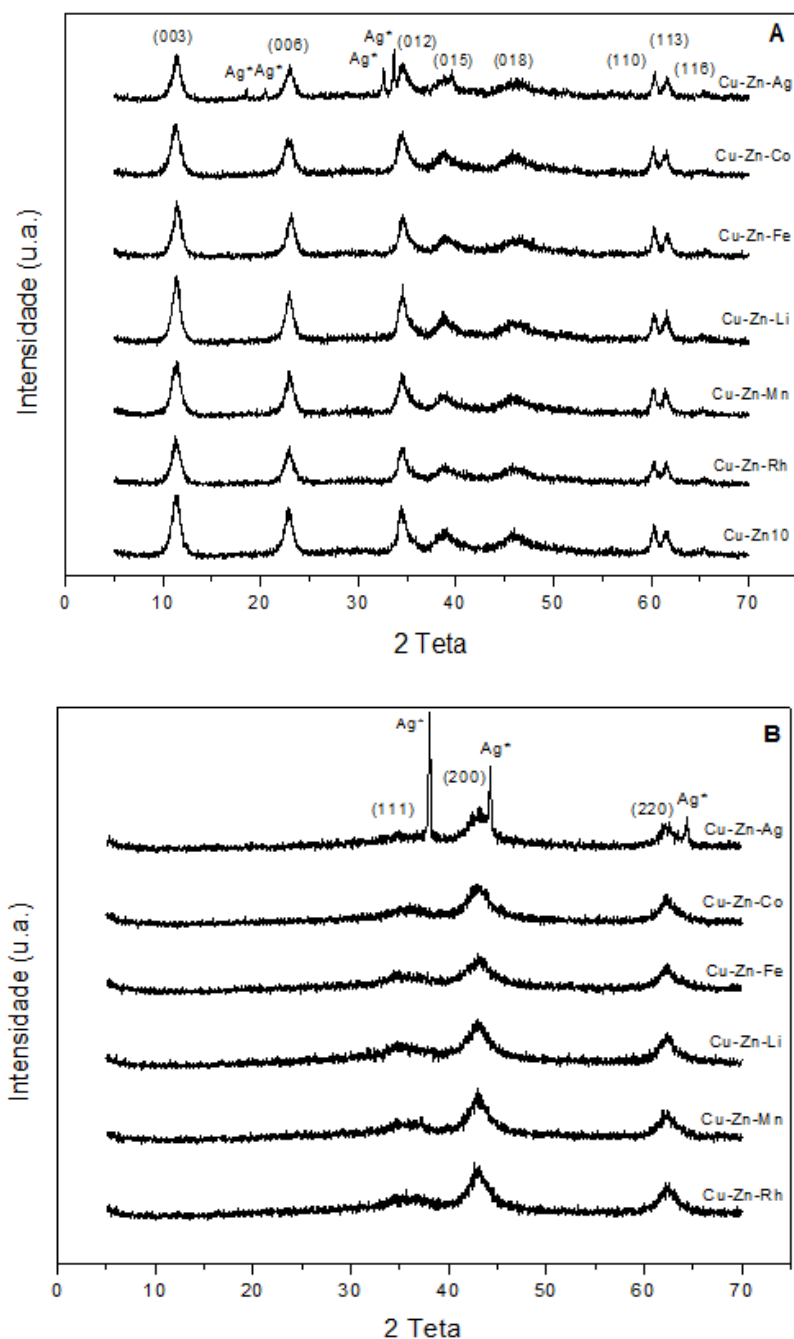
##### 6.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A fase hidrotalcita foi obtida para todos os catalisadores avaliados nesta fase, com simetria trigonal  $R\bar{3}m$  semelhante aos trabalhos de Węgrzyn *et al.* (2010) e Jabłońska *et al.* (2015), exceto para a hidrotalcita Cu-Zn-Ag, que formou duas fases distintas: hidrotalcita + carbonato de prata. Os difratogramas das hidrotalcitas estão representados na Figura 6.1A. No difratograma destacam-se os picos a: (003), (006), (012), (110) e (113), exceto para o catalisador Cu-Zn-Ag cujos picos mais estreitos são característicos da fase carbonato de prata. Os difratogramas obtidos estão de acordo com o difratograma disponível no banco de dados ICSD, com código 081963 para a hidrotalcita e código 008011 para o carbonato de prata. O difratograma das hidrotalcitas reduzidas, Figura 6.1B, mostra apenas a fase periclase, MgO. O baixo teor dos metais presentes e como evidencia Xia *et al.* (2012), a boa dispersão dos metais, levam o composto majoritário a se sobressair. Os picos identificados foram os seguintes: 35,7°; 42,9° e 62,6°, pertencentes ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , também identificados nos trabalhos de Millange, Walton e Ohare (2000); Jabłońska *et al.* (2015); Jabłońska *et al.* (2017).

Os difratogramas da fase reduzida dos catalisadores foram avaliados comparando-se padrões disponíveis no banco de dados ICSD, código 031051 para a fase periclase e o código 064706 para a prata, de acordo com o site organizado por Leibniz Institute of Information Infrastructure (2019).

O difratograma do catalisador Cu-Zn-Ag mostra duas fases: periclase e prata. É provável que o íon prata, devido ao seu raio iônico, não tenha adentrado à lamela da fase hidrotalcita. O raio iônico da prata,  $Ag^+ = 1,15 \text{ \AA}$ , é muito maior que o raio iônico do magnésio e dos outros metais substituintes:  $Mg^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ ;  $Cu^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$  e  $Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ , por exemplo. Contudo, a introdução de íons com raios maiores na estrutura da hidrotalcita é possível. Geng *et al.* (2015) introduziram o íon  $Ca^{2+}$ , cujo raio iônico é  $0,99 \text{ \AA}$ ,

enquanto Xu *et al.* (2016) introduziram  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$  através da metodologia de co-impregnação. Jabłońska *et al.* (2017) sintetizaram Ag-Cu/hidrotalcita, com diferentes quantidades molares de Ag pelo método de coprecipitação.



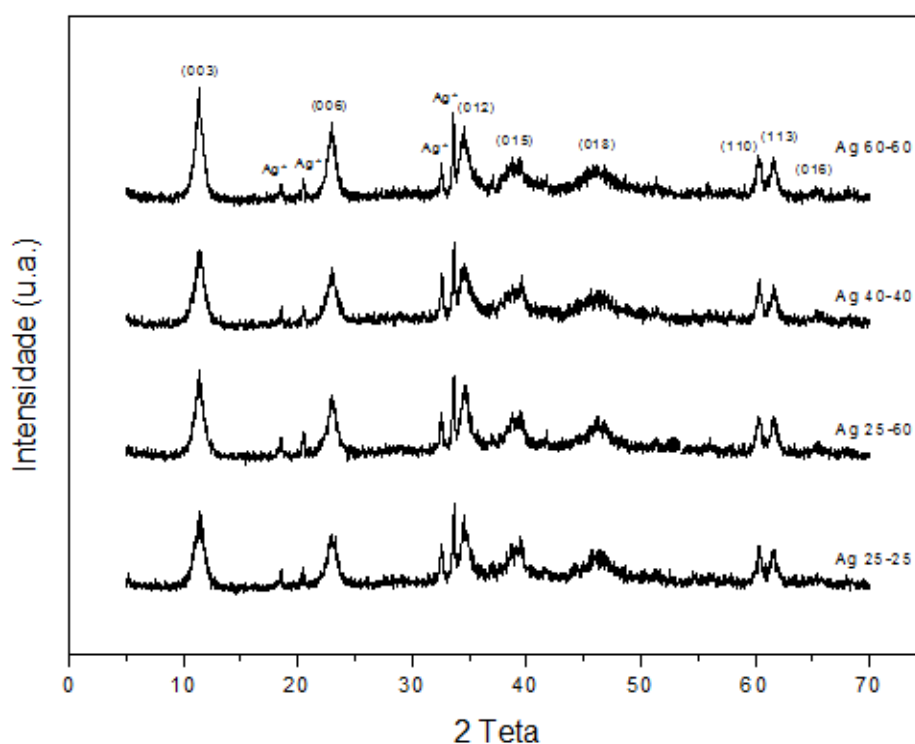
**Figura 6.1:** Difratoogramas das hidrotalcitas (A); e sua forma reduzida (B).

Há algumas diferenças durante a preparação dos catalisadores neste estudo e o dos autores citados acima, que podem ter contribuído para a divergência dos resultados: utilizamos um metal a mais (Zn), a temperatura durante a etapa de coprecipitação e também o

tempo de envelhecimento. Avaliando o modo de preparo, nós utilizamos agitação contínua a uma temperatura constante de 40 °C e envelhecimento também a 40 °C por 24 h, enquanto Jabłońska *et al.* (2017), p. ex. sintetizaram hidrotalcitas à temperatura ambiente e com a etapa de envelhecimento das argilas a 60 °C por 0,5 h. Então, nós testamos mais três condições diferentes para tentar introduzir Ag no retículo da hidrotalcita, modificando apenas dois aspectos da metodologia, temperatura de precipitação e a temperatura de envelhecimento:

- i. Temperatura ambiente durante a precipitação e envelhecimento;
- ii. Temperatura ambiente durante a precipitação e envelhecimento à temperatura de 60 °C;
- iii. Temperatura de 60 °C durante a precipitação e envelhecimento à temperatura de 60 °C.

Os resultados da fase obtida estão apresentados na Figura 6.2.



**Figura 6.2:** Difratomogramas de Ag-Hidrotalcitas com diferentes condições de síntese.

Em todos os sólidos foi constatada a presença de duas fases: hidrotalcita e carbonato de prata, o que mostra que a temperatura durante a preparação pode não ser a responsável pela Ag não ter sido introduzida na lamela da hidrotalcita. A outra diferença refere-se à presença de Zn. Jabłońska *et al.* (2017) utilizaram: Ag, Cu, Mg e Al; enquanto no nosso trabalho foram empregados: Ag, Cu, Zn, Mg e Al. Possivelmente o zinco pode ter

tendenciado a um efeito estérico<sup>16</sup> na prata durante a formação da lamela e induzido a distorção Jahn Teller. É importante destacar este aspecto devido aos seguintes possíveis estados da Ag na solução aquosa e na lamela:

- i.  $_{47}\text{Ag} = 5s^2 4d^9 \Rightarrow$  sofre distorção Z – out (forte);
- ii.  $_{47}\text{Ag}^+ = 5s^2 4d^8 \Rightarrow$  orbitais estáveis, não sofre distorção;
- iii.  $_{47}\text{Ag}^{+2} = 5s^2 4d^7 \Rightarrow$  sofre distorção Z – out (forte).

O efeito da distorção Jahn Teller é um fator importante que afeta a síntese de hidrotalcitas. O efeito Jahn Teller é um fenômeno de distorção ocasionado pela degeneração dos orbitais, em que a molécula sofre uma distorção para liberar o excesso de energia desses orbitais degenerados<sup>17</sup>. É necessário um tratamento especial ao se utilizar Cu na síntese de hidrotalcitas. Os trabalhos de Jiang *et al.* (2005) e Narasimharao *et al.* (2013) mostram claramente o efeito da distorção de orbitais degenerados.

Narasimharao *et al.* (2013) variaram a quantidade de Cu a ser sintetizada. Tomando como referência a razão Cu/Al, eles sintetizaram: 0,53 (Cu-LDH-1), 1,01 (Cu-LDH-2) e 1,92 (Cu-LDH-3). Somente o sólido Cu-LDH-3 formou a fase hidrotalcita pura. Os demais formaram duas fases: hidrotalcita e malaquita. É interessante também ressaltar que o sólido Cu-LDH-3 não foi sintetizado contendo Mg em sua estrutura, diferente dos outros sólidos: Cu-LDH-1 e Cu-LDH-2. Neste trabalho, a razão Cu/Al é igual a 0,3 e utilizamos além destes, o Mg na síntese do sólido. Jiang *et al.* (2005) sintetizaram diferentes hidrotalcitas,  $(M^{2+} + M^{3+})/M^{3+} = 3$ , com o teor final de CuO variando de 0 a 40 % m/m, e concluíram que concentrações inferiores a 40 % produzem a fase hidrotalcita pura. Assim, a concentração de metal adicionada pode ser um fator ocasionador do fenômeno de distorção e formação de fases distintas, embora não se aplique a este estudo.

Jabłońska *et al.* (2017) sintetizaram hidrotalcitas contendo Ag com diferentes teores molares, variando de 0,1 a 1,0 %. Neste trabalho intentamos adicionar Ag para que o teor molar fosse igual a 0,3 %, o que está dentro da faixa usada pelos autores. Outro fator que leva à ocorrência da distorção Jahn Teller é a temperatura. A temperatura modifica a estrutura intrínseca dos compostos. O óxido de alumínio, por exemplo, possui fases distintas de acordo com a temperatura empregada no tratamento térmico, sendo que a fase alfa é a mais estável, mais cristalina, menos porosa e somente é possível obter esta fase após tratamento térmico

<sup>16</sup> O efeito estérico ocorre quando há sobreposição das nuvens eletrônicas ocasionada pela aproximação demasiada dos átomos, afetando a sua conformação e reatividade.

<sup>17</sup> Um estado degenerado é aquele em que há presente mais de um estado quântico com o mesmo nível de energia.

superior de 1100 °C (WERFERS E MISRA, 1987). Um exemplo do efeito Jahn Teller na estrutura dos composto é a perovskita,  $\text{LaMnO}_3$ , que possui uma estrutura  $R\bar{3}c$ , romboédrica, a temperaturas superiores a 730 °C; de 475 °C a 730 °C tem-se uma estrutura ortorrômbica  $Pbnm$ ; e abaixo de 475 °C ocorre uma transição de orbital por cooperação da transição Jahn Teller (KOTOMIN *et al.*, 2005), (MOUSSA *et al.*, 1996), (SAWADA; TERAURA, 1998), (LEE *et al.*, 2013). A temperatura de síntese que utilizamos, 40 °C, pode ser a explicação que diferencia o nosso trabalho do projeto de Narasimharao *et al.* (2013), em que sintetizaram a 50 °C e obtiveram a fase malaquita + hidrotalcita, porque houve a distorção dos átomos de Cu.

Os parâmetros de rede e o tamanho do cristal (calculado pela equação de Scherrer) estão apresentados na Tabela 6.1. Os valores encontrados na síntese das hidrotalcitas, parâmetros  $a$  e  $c$ , estão próximos dos valores encontrados nos trabalhos de Sampieri *et al.* (2007), Chmielarz *et al.* (2011), Yuan *et al.* (2011), Jabłońska *et al.* (2015) e Jabłońska *et al.* (2017). O tamanho dos cristais varia de 9 a 21 nm. Analisando os catalisadores reduzidos, apenas o catalisador Cu-Zn-Ag mostrou o tamanho de cristal diferente dos demais. O catalisador Cu-Zn-Ag não é uma fase pura e provavelmente a fase periclase não exerce predominância, visto que a área do pico é bastante pequena quando comparada as outras.

**Tabela 6.1:** Parâmetros de rede para as hidrotalcitas precursoras e sua forma reduzida.

Composto	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\tau$ (nm)
<b>Cu-Zn-Ag</b>	$3,043 \pm 0,010$	$22,572 \pm 0,196$	21
<b>Cu-Zn-Co</b>	$3,066 \pm 0,013$	$23,508 \pm 0,274$	9
<b>Cu-Zn-Fe</b>	$3,057 \pm 0,007$	$22,876 \pm 0,140$	21
<b>Cu-Zn-Li</b>	$3,054 \pm 0,016$	$22,898 \pm 0,386$	13
<b>Cu-Zn-Mn</b>	$3,078 \pm 0,014$	$23,494 \pm 0,304$	13
<b>Cu-Zn-Rh</b>	$3,072 \pm 0,010$	$23,294 \pm 0,195$	13
<b>Cu-Zn-Ag red</b>	$4,067 \pm 0,254$	-	46
<b>Cu-Zn-Co red</b>	$4,766 \pm 0,420$	-	2
<b>Cu-Zn-Fe red</b>	$4,712 \pm 0,369$	-	2
<b>Cu-Zn-Li red</b>	$4,013 \pm 0,228$	-	3
<b>Cu-Zn-Mn red</b>	$4,108 \pm 0,133$	-	3
<b>Cu-Zn-Rh red</b>	$4,706 \pm 0,416$	-	4

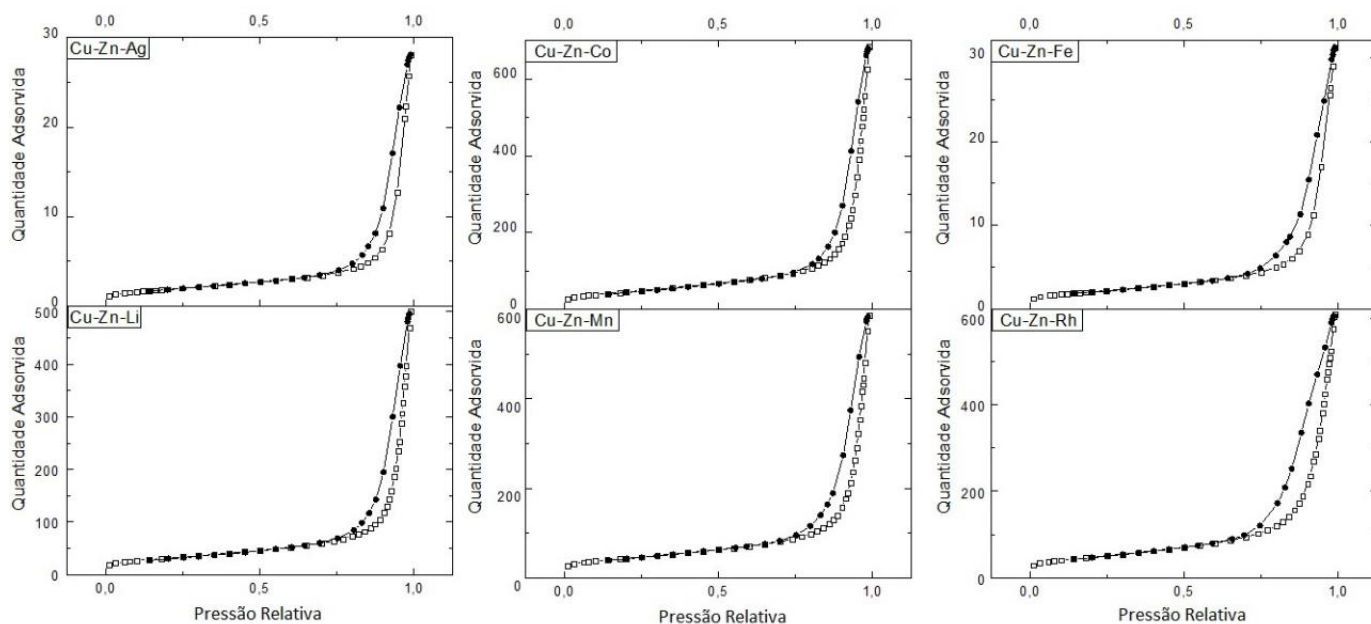


### 6.1.2 Análise Textural

A análise morfológica dos catalisadores está apresentada na Tabela 6.2 e na Figura 6.3. Os catalisadores sintetizados possuem alta área superficial, variando de 112,56 a 169,64  $m^2/g$ .

**Tabela 6.2:** Estrutura Morfológica dos Catalisadores Reduzidos.

Composto	Estrutura		
	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros ( $cm^3/g$ )
<b>Cu-Zn-Ag</b>	148,8	25,1	0,9
<b>Cu-Zn-Co</b>	161,8	25,3	1,0
<b>Cu-Zn-Fe</b>	163,7	25,2	1,0
<b>Cu-Zn-Li</b>	112,6	26,4	0,7
<b>Cu-Zn-Mn</b>	155,2	22,8	0,9
<b>Cu-Zn-Rh</b>	169,6	21,5	0,9



**Figura 6.3:** Isotermas de Adsorção e Dessorção – Histerese.

Xia *et al.* (2012) avaliaram a influência da adição de Zn na estrutura da hidrotalcita, e utilizaram um longo tempo de envelhecimento, como neste trabalho. Em relação à área superficial chegaram a uma conclusão importante: à medida que se aumenta o teor de  $Zn^{2+}$  em substituição ao  $Mg^{2+}$ , há diminuição da área superficial. Para a introdução de 0,6 molar de Zn, a área superficial encontrada foi de 170  $m^2/g$ , que é semelhante à área dos

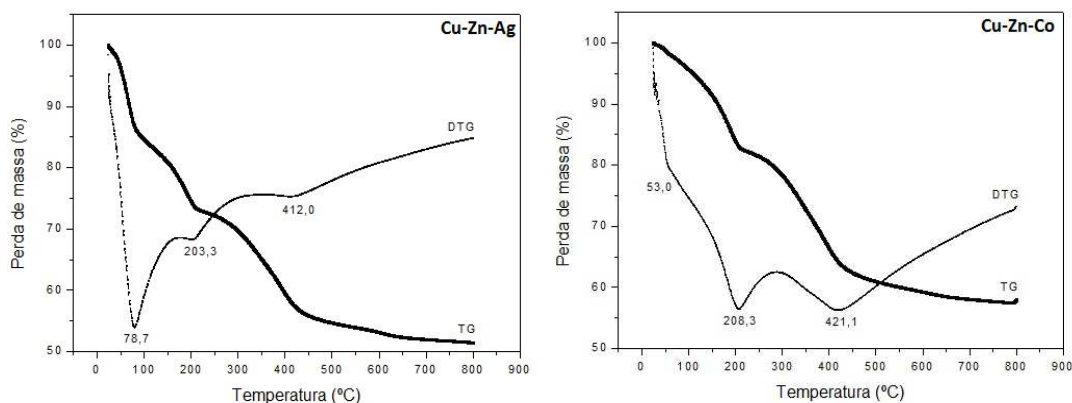
catalisadores sintetizados nesse trabalho, exceto para Cu-Zn-Li, que possui uma área superficial de  $112,56 \text{ m}^2/\text{g}$ , enquanto os demais catalisadores estão na faixa de  $159,82 \pm 8,02 \text{ m}^2/\text{g}$ .

As isotermas de adsorção, Figura 6.3, podem ser classificadas como uma isoterma do tipo IV(a) e histerese do tipo III, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), fenômeno comum em argilas. Isotermas semelhantes também foram encontradas nos trabalhos de Xu *et al.* (2016), Xia *et al.* (2011), Yuan *et al.* (2011).

### 6.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Os gráficos obtidos a partir da análise de TG, Figura 6.4, destacam 3 picos de perda de massa. Chmielarz *et al.* (2002) relatam em seu trabalho que o primeiro pico de dessorção das hidrotalcitas ocorre na faixa de 100-250 °C e representa uma perda de massa aproximada de 9,6 a 15,8 %.

Como visto nos gráficos de perda de massa, com a temperatura, até 210 °C ocorrem dois picos. Atribuímos os dois primeiros picos a adsorbatos fracamente ligados, e à remoção da camada interlamelar, ocorrendo a uma temperatura em torno de 200 °C a 210 °C. A perda de massa dos dois primeiros picos está na faixa de perda atribuída por Chmielarz *et al.* (2002), exceto a hidrotalcita Cu-Zn-Ag. O terceiro pico de decomposição ocorre na faixa de 410 a no máximo 430 °C e está vinculado à liberação de grupos hidroxilas, carbonatos presentes na região interlamelar e ânions nitrato. Resultados semelhantes também foram encontrados nos trabalhos de Cavani, Trifirò e Vaccari (1991). Conforme mostrado na Tabela 6.3, o valor da temperatura dos picos das hidrotalcitas em todas as situações são bem próximos entre si, assim como o valor de perda de massa em cada situação, exceto para o sólido Cu-Zn-Ag.



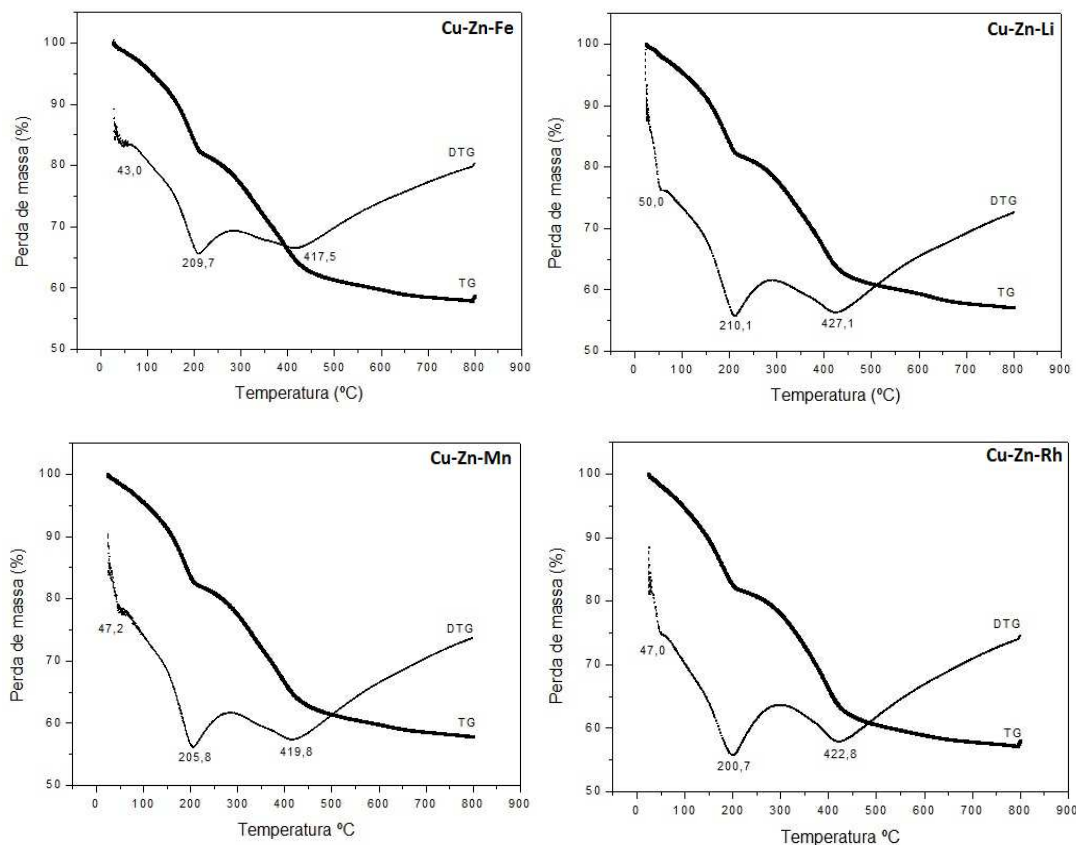


Figura 6.4: TG-DTG das hidrotalcitas sintetizadas.

Tabela 6.3: Perda de Massa das Hidrotalcitas Sintetizadas.

Hidrotalcita	Água Livre		Desidratação		Desidroxilação e Descarboxilação		Descarboxilação		Total (%)
	Temp. (°C)	% Perda	Temp. (°C)	% Perda	Temp. (°C)	% Perda	Temp. (°C)	% Perda	
Cu-Zn-Ag	78,7	13,2	202,5	12,6	412,0	16,0	656,3	5,8	47,6
Cu-Zn-Co	53,0	1,5	208,3	15,6	421,1	18,9	676,2	5,8	41,8
Cu-Zn-Fe	43,0	1,1	209,7	16,4	417,5	18,0	673,6	5,7	41,2
Cu-Zn-Li	50,0	1,6	210,1	15,9	427,1	18,9	695,5	5,8	42,2
Cu-Zn-Mn	47,2	1,3	205,8	15,8	419,4	18,3	673,7	5,7	41,1
Cu-Zn-Rh	47,0	1,6	200,7	15,9	422,8	19,0	671,1	5,3	41,8

Roy *et al.* (1992) explicam que há um equilíbrio sensível entre temperatura e pressão de vapor nas hidrotalcitas, que afeta diretamente a umidade relativa. Eles variaram a umidade relativa e a pressão de vapor para diferentes composições de argilas aniônicas e constataram que há maiores tamanhos de cristais para argilas hidratadas. Na Tabela 6.2 é

apresentado o diâmetro dos cristais das hidrotalcitas deste trabalho antes e depois do tratamento térmico: 9 a 21 nm antes do tratamento térmico e 2 a 4 nm após o tratamento térmico.

O primeiro pico, que se situa em torno de 48 °C, pode ser atribuído a possível água de superfície (água livre) ou algum outro gás que esteja adsorvido no sólido. O gráfico termogravimétrico da hidrotalcita contendo Ag é um pouco diferente, visto que, o primeiro pico de perda de massa é posterior às demais hidrotalcitas, 78,7 °C. Enquanto o primeiro pico das demais hidrotalcitas mostra uma perda de massa na faixa de 1,0 a 1,6 %, a hidrotalcita contendo Ag mostra uma perda de massa de 13,2 %. A curva DTG do gráfico é diferente da curva obtida por Jabłońska *et al.* (2017), que também sintetizaram uma hidrotalcita contendo Ag. É possível que a hidrotalcita contendo Ag tenha adsorvido uma alta quantidade de água ou o tempo de secagem utilizado na preparação dos catalisadores não tenha sido suficiente para eliminar adsorbatos leves.

O segundo pico mostrado na curva de DTG pode ser atribuído à possível liberação de NO<sub>x</sub> provenientes da quebra de nitratos utilizados na preparação dos minerais e ainda à desidratação da água presente na região interlamelar das hidrotalcitas. A hidrotalcita preparada com Ag teve uma perda de massa referente a este pico semelhante às demais. E o terceiro pico é atribuído a desidroxilação das camadas de brucita e a descarboxilação dos ânions presentes na camada interlamelar (F. Cavani, F. Trifiro, 1991). Se compararmos os resultados encontrados nesse grupo de hidrotalcitas com Cu-Zn10 apresentado no capítulo anterior (dados da Tabela 6.4), pode-se afirmar que a introdução dos metais não gerou mudanças significativas no comportamento térmico das hidrotalcitas.

**Tabela 6.4:** Perda de Massa da Hidrotalcita Cu-Zn10.

Água Livre		Desidratação		Desidroxilação e Descarboxilação		Descarboxilação		Total
Temp. (°C)	% Perda	Temp. (°C)	% Perda	Temp. (°C)	% Perda	Temp. (°C)	% Perda	
47,3	1,4	207,1	16,0	424,0	18,8	694,2	5,9	42,1

Em síntese, os dois primeiros picos referem-se à adsorbatos fracamente ligados, água livre e a remoção da camada interlamelar, ocorrendo a uma temperatura de até 210 °C. O terceiro pico de decomposição ocorre até 430 °C e está vinculado à liberação de grupos hidroxilas, gases NO<sub>x</sub> provenientes da quebra dos nitratos, e a carbonatos presentes na região interlamelar.

### 6.1.4 Análise de Fluorescência de Raios X (XRF)

A Tabela 6.5 contém os resultados encontrados na análise de XRF. Os elementos Ca, Cl, Fe, P, S e Si foram encontrados como contaminantes presentes nas amostras. Acredita-se que a presença de Ca, Cl, Fe, P e S sejam provenientes dos reagentes utilizados; Si é o principal constituinte das vidrarias de laboratório e, é provável que devido ao elevado valor de pH na preparação das amostras, algumas moléculas tenham sido dissolvidas. O Si pode também ser proveniente dos sais precursores.

Relacionando-se a análise de XRF com a perda de água, obtida na análise de TG, estimamos a possível fórmula química que as hidrotalcitas assumiriam, Tabela 6.7, visto que todos os sólidos formaram com sucesso a fase hidrotalcita, exceto a amostra contendo Ag, que apresentou duas fases: carbonato de prata e hidrotalcita, para a qual não foi possível estimar a fórmula química.

**Tabela 6.5:** Composição das Hidrotalcitas (% massa).

Elementos	Hidrotalcitas					
	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
Ag	2,9	-	-	-	-	-
Al	8,2	8,9	8,5	9,0	8,6	8,1
Cl	-	-	-	-	-	0,4
Co	-	3,2	-	-	-	-
Cu	5,4	6,9	6,5	6,5	6,4	6,0
Fe	-	-	2,9	-	-	-
Mg	16,2	17,1	16,7	17,3	16,9	17,6
Mn	-	-	-	-	1,8	-
O	59,0	54,6	56,0	57,4	57,1	58,3
Rh <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	1,0
Zn	5,1	5,8	6,2	6,2	6,0	5,8

<sup>1</sup> Valor obtido pela análise de MEV-EDS

Para a hidrotalcita contendo Rh não foi possível estimar o valor de Rh pela técnica de XRF, porque esta utiliza Rh como alvo do tubo de raios X, de modo que, a quantificação deste elemento é comprometida pela sobreposição de linhas de energia provenientes do tubo com as linhas da amostra. Optamos por aproximar o teor de Rh pela técnica de MEV-EDS. O teor de Li não foi determinado, portanto foi considerado o valor nominal (teórico). A fórmula

química que obtemos analiticamente é bem próxima da nominal, Tabela 6.6, exceto, pelo teor de Mn e Rh<sup>18</sup> que apresentam um erro de 30 % e pelo excesso de água nas hidrotalcitas. Acreditamos que o alto valor de água mostrado pela análise termogravimétrica pode ser explicado pelas seguintes hipóteses:

- Alta capacidade higroscópica de adsorção deste material;
- Processo de secagem ineficaz da hidrotalcita: 40 °C por 48 h (pouco provável).

**Tabela 6.6:** Estimativa da Fórmula Química das Hidrotalcitas.

Hidrotalcita	Mg	Cu	Zn	X <sup>1</sup>	Al	(OH)	(CO <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> O
<b>Teórico X<sup>2+</sup></b>	<b>4,50</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>0,30</b>	<b>2,00</b>	<b>16,00</b>	<b>1,00</b>	<b>4,00</b>
<b>Cu-Zn-Co</b>	4,34	0,67	0,62	0,34	2,03	16,00	1,02	6,81
<b>Cu-Zn-Fe</b>	4,39	0,65	0,61	0,33	2,02	16,00	1,01	6,98
<b>Cu-Zn-Li</b>	4,42	0,64	0,58	0,30	2,06	16,00	1,03	6,81
<b>Cu-Zn-Mn</b>	4,48	0,65	0,60	0,21	2,05	16,00	1,03	6,81
<b>Teórico X<sup>3+</sup></b>	<b>4,80</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>0,10</b>	<b>1,90</b>	<b>16,00</b>	<b>1,00</b>	<b>4,00</b>
<b>Cu-Zn-Rh</b>	4,83	0,55	0,63	0,07	1,92	16,00	0,99	6,92

<sup>1</sup>X – Metal substituinte referente ao catalisador

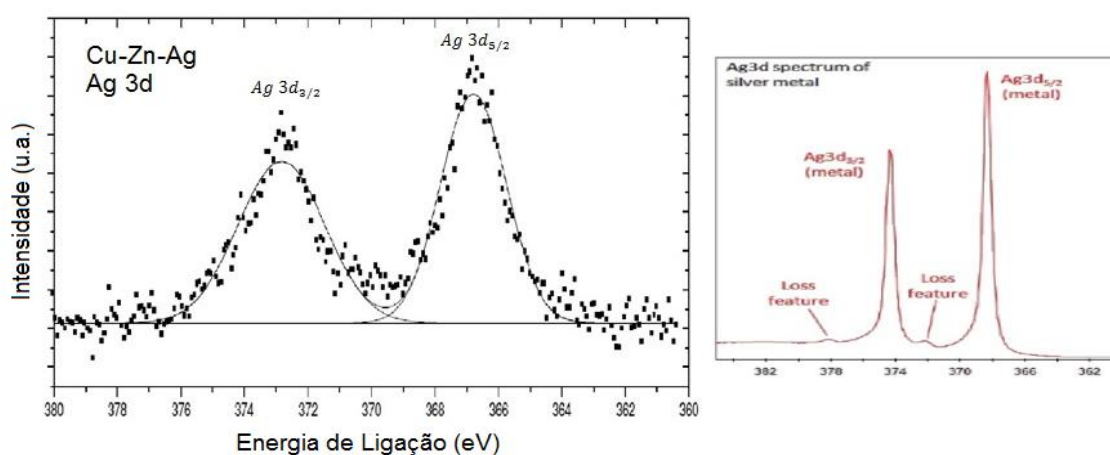
### 6.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os espectros de XPS dos catalisadores Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Rh não mostram estes metais adicionados, Ag, Li e Rh, na superfície do sólido. É provável que a baixa concentração destes elementos, Li e Rh, tenha limitado sua identificação ou esses elementos tenham adentrado para camadas mais profundas do sólido, visto que a espessura analisada da amostra foi em torno de 14 Å. Lembramos aqui que a análise de MEV-EDS identificou a presença de Rh na hidrotalcita Cu-Zn-Rh. Também é importante destacar que a seção de choque do Li é muito baixa segundo dados de Scofield (1976), que pode ter sido o principal motivo da não-detecção deste elemento.

A Ag não foi identificada na superfície do catalisador Cu-Zn-Ag, contudo a Ag foi identificada na superfície do precursor não reduzido, na forma metálica, com energia

<sup>18</sup> A análise de Rh é uma aproximação do valor real, visto que a análise por EDS é uma técnica semi-quantitativa. Para reduzir o erro da análise de Rh, fez-se uma média de 10 medidas em diferentes pontos da amostra pelo microscópio.

característica  $Ag3d_{3/2}$  de 372,8 eV  $Ag3d_{5/2}$  de 366,8 eV. Na Figura 6.5 é possível identificar a presença da Ag. Ao observar-se a Figura 6.6, nota-se também a coloração acinzentada característica do composto carbonato de prata, presente na hidrotalcita Cu-Zn-Ag. Mas com base nos resultados de XPS fez-se a análise de XRF das amostras calcinada e reduzida do sólido Cu-Zn-Ag para averiguar se o tratamento alterava o teor de Ag. A análise forneceu a percentagem mássica, na forma de  $Ag_2O$ , de 4,8 % para o precursor e 4,7 % para a forma reduzida. Portanto, a Ag pode ter difundido para o interior das camadas, ou a amostra analisada não continha Ag em sua superfície.



**Figura 6.5:** Espectro de XPS da Hidrotalcita Cu-Zn-Ag e Padrões de Referência.

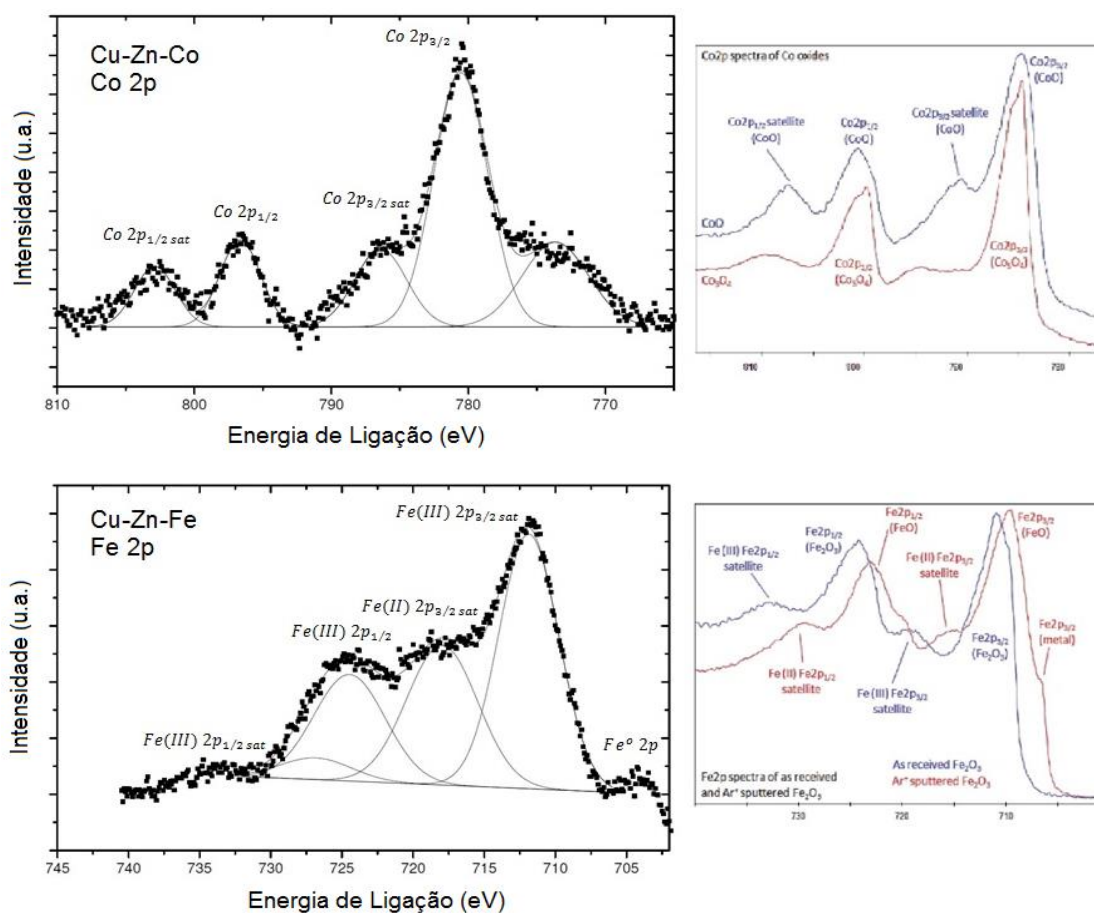
Fonte: Thermo Fischer Scientific (2013).



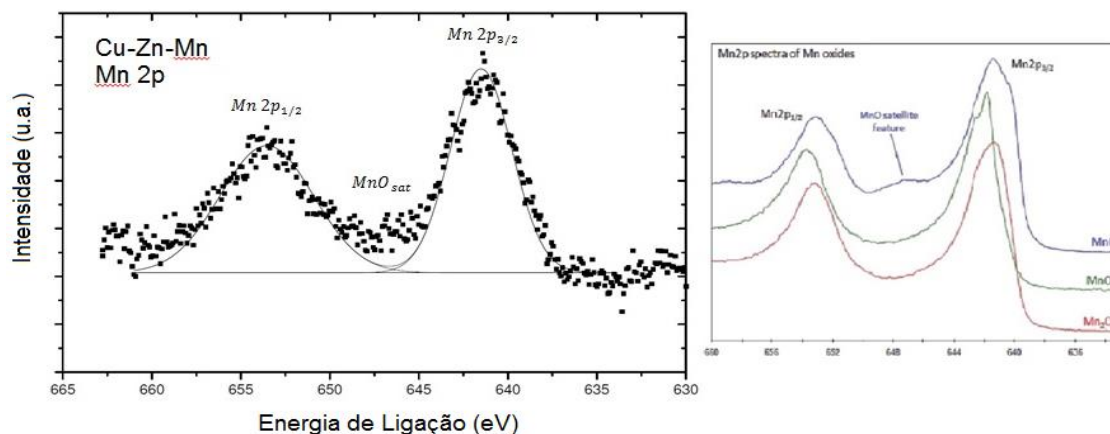
**Figura 6.6:** Hidrotalcitas Sintéticas.

O Cu presente na superfície foi identificado como  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}^0$ , com energia  $\text{Cu}2p$  característica de 932,8 eV e um pico satélite fraco na região de 945 eV, em todos os catalisadores. Os elementos C, Mg, O e Zn também foram identificados na superfície dos catalisadores, nas respectivas regiões: 274,6 a 289,8 eV para o C; 49,4 eV para o Mg; 529,3 a 532,4 eV para o O; e 1021,6 eV para o Zn. Identificamos ainda um contaminante na superfície do catalisador Cu-Zn-Rh, a presença de Si, em 99,4 eV. O Mg está na região de 49,4 eV, energia característica de  $\text{Mg}^0$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (MOULDER et al., 1992). Contudo, devido às informações de DRX obtidas (fase periclase – altamente estável), a alta temperatura necessária para redução do  $\text{MgO}$  (PANDHARE et al., 2016) e a estrutura lamelar da hidrotalcita, acredita-se que a superfície em relação ao Mg esteja na forma hidroxilada,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Os espectros de XPS dos catalisadores Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Mn, Figura 6.7, identificaram os metais Co, Fe e Mn em suas respectivas superfícies. O Co presente foi identificado como a fase  $\text{CoO}$ , com energia característica de 780,5 eV e satélite em 786,4 eV, o que o diferencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Para a análise do Fe identificamo-lo em dois estados de oxidação:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .





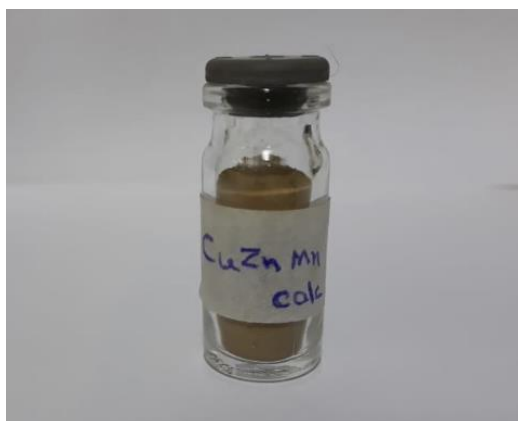


**Figura 6.7:** Espectros de XPS dos Catalisadores: Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Mn e Padrões de Referência.

Fonte: Thermo Fischer Scientific (2013)

O elemento Zn poderia se apresentar em dois estados: na forma metálica e também ligado a uma molécula de oxigênio. Segundo dados de TPR do ZnO, (DERROUCHE et al., 2016 e SHOZI et al., 2017), não é possível que se tenha obtido Zn na forma metálica na temperatura de redução utilizada em nosso experimento (350°C), visto que apenas em temperatura superior a 600 °C apareceu um leve pico de redução no TPR. Portanto, acreditamos que o Zn esteja na forma de óxido, ZnO.

Identificamos o Mn como fase MnO, com energia característica Mn2p de 641,5 eV e satélite 647,5 eV. Isto significa que o processo de redução foi eficiente para reduzir o Mn (IV) para Mn (II), porque o processo de calcinação e formação do óxido misto Cu-Zn-Mn deixou a amostra com um tom amarronzado, Figura 6.8. Esse fenômeno, conforme explicam Sampieri *et al.* (2007), é devido ao processo de oxidação: Mn (II) para Mn (IV).



**Figura 6.8:** Óxido Misto Cu-Zn-Mn.

A Tabela 6.7 mostra a razão dos elementos presentes na superfície em função do carbono também presente na superfície. O carbono é proveniente principalmente do ânion carbonato que foi utilizado durante o método de síntese, e se encontra em grande quantidade em relação aos demais elementos na superfície do catalisador. Nos catalisadores Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Co, a quantidade de carbono é superior a quantidade de Mg e próxima da quantidade de O. Mas para os outros catalisadores, a superfície se mostra rica em Mg, O e C, o que significa que a superfície é rica em hidróxido de magnésio, oxigênio (ligado a hidroxila, água e óxidos) e carbono (principalmente na forma de carbonato). O Si é um contaminante encontrado no catalisador Cu-Zn-Rh e seu teor é equiparado ao teor de Cu presente na superfície, todavia, a análise de XRF, que também é uma análise semi-quantitativa, mostra que o teor de Si é inferior a 0,1 %.

**Tabela 6.7:** Razão dos Elementos Presentes na Hidrotalcita - XPS.

Razão dos Elementos	Hidrotalcitas					
	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
Mg/C	0,72	0,91	1,95	2,52	1,79	2,39
O/C	1,16	1,39	2,97	3,87	2,62	2,92
Cu/C	0,04	0,06	0,10	0,12	0,10	0,14
Zn/C	0,07	0,08	0,10	0,24	0,18	0,22
X <sup>1</sup> /C	-	0,04	0,14	-	0,06	-
Si/C	-	-	-	-	-	0,15

<sup>1</sup>Metal adicionado na hidrotalcita

### 6.1.6 Dessorção Térmica Programada (TPD)

A quantidade de sítios ácidos e sítios básicos estão apresentados na Tabela 6.8. Considerando-se a temperatura de reação como referência, foram considerados como sítios fracos, aqueles que se desorveram a temperaturas inferiores a 210 °C e como sítios fortes aqueles que se desorveram a temperaturas superiores. A quantidade de sítios ácidos e básicos foi levemente superior aos valores encontrados nos trabalhos de Bastiani *et al.* (2004) e inferior aos valores dos óxidos mistos encontrados por Dixit *et al.* (2013). Em todos os catalisadores há mais sítios fracos, tanto ácidos quanto básicos, do que sítios fortes. Portanto, a metodologia de preparo possui a tendência de se obter quantidades maiores de sítios fracos, onde a desorção ocorre a temperaturas inferiores a 210 °C.

**Tabela 6.8:** Quantidade de sítios Ácidos e Básicos dos Catalisadores.

<b>Sítios Básicos (mmol CO<sub>2</sub>/g)</b>						
Sítios	Catalisadores					
	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
Fracos	0,31	0,29	0,36	0,26	0,20	0,31
Fortes	0,14	0,18	0,20	0,21	0,18	0,29
Totais	0,45	0,47	0,56	0,48	0,38	0,60

<b>Sítios Ácidos (mmol NH<sub>3</sub>/g)</b>						
Sítios	Catalisadores					
	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
Fracos	0,27	0,38	0,34	0,24	0,24	0,36
Fortes	0,14	0,21	0,24	0,21	0,21	0,26
Totais	0,41	0,59	0,59	0,45	0,46	0,61

<b>Relação entre Sítios Ácidos e Básicos</b>						
Relações	Catalisadores					
	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
A/B fraco	0,87	1,33	0,96	0,93	1,22	1,14
A/B forte	0,99	1,14	1,21	0,99	1,17	0,88
A/B total	0,91	1,25	1,05	0,95	1,19	1,01

O catalisador Cu-Zn-Rh é o que apresenta a maior quantidade de sítios totais, ácidos e básicos, contudo Cu-Zn-Fe possui a maior quantidade de sítios básicos fracos e Cu-Zn-Co a maior quantidade de sítios ácidos fracos. O catalisador Cu-Zn-Mn possui a menor quantidade de sítios ácidos e básicos fracos e sítios básicos totais e Cu-Zn-Ag a menor quantidade de sítios ácidos totais. A relação de sítios ácido/básicos totais é menor que 1 apenas para os catalisadores Cu-Zn-Ag e Cu-Zn-Li, ou seja, há mais sítios básicos totais disponíveis para estes catalisadores. Em relação ao tipo de sítios, Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Li mostram ter sítios mais básicos que ácidos.

O catalisador Cu-Zn, Tabela 6.9, diferente dos outros catalisadores possuem maior quantidade de sítios fortes do que sítios fracos e seus sítios fracos são em menores quantidades que os demais catalisadores, o que fez com o esse catalisador apresentasse alta taxa de giro, devido à alta conversão que apresentou.

**Tabela 6.9:** Sítios Ácidos/Básicos do Catalisador Cu-Zn.

Tipos de Sítios	Sítios Ácidos	Sítios Básicos	Relação Ácido/Base
Sítios Fracos	0,23	0,22	1,06
Sítios Fortes	0,40	0,32	1,27
Sítios Totais	0,63	0,53	1,19

## 6.2 Testes Reacionais

### 6.2.1 Testes Reacionais – Etapa III

A Tabela 6.10 contém os dados obtidos em distintos tempos reacionais com 700 rpm, 100 g de solução aquosa de 70 %, temperatura de 200 °C e pressão constante de 20 kgf/cm<sup>2</sup>. Somente os catalisadores Cu-Zn-Co e Cu-Zn-Rh mostraram conversão tão alta quanto o catalisador Cu-Zn, mas seletividade a 1,2-propanodiol menor após 8 h de reação. E somente os catalisadores Cu-Zn-Co e Cu-Zn-Fe mostram rendimento menor que Cu-Zn para produção de 1,2-propanodiol.

É importante destacar que o catalisador Cu-Zn-Ag apresentou ao longo de todos os intervalos alta seletividade para 1,2-propanodiol e o catalisador Cu-Zn-Rh mostrou nas 4 primeiras horas seletividade superior a 90 % em todos os pontos, visto que o Rh favorece a quebra das ligações C-O, conforme trabalho de Oliveira (2015).

**Tabela 6.10:** Conversão, Rendimento, Seletividade, Taxa de Reação e Taxa de Giro para 1,2-propanodiol.

Tempo (min)	Conversão (%)						
	Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
60	13,9	12,7	23,0	8,1	7,4	17,0	13,5
120	19,8	17,1	25,7	9,1	18,6	24,5	20,1
240	30,8	21,8	26,1	20,9	24,6	31,6	26,2
480	38,6	27,3	38,0	26,9	30,6	34,6	40,0

<b>Rendimento a 1,2-propanodiol (%)</b>							
Tempo (min)	Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
60	5,2	9,6	8,7	4,4	6,6	7,5	12,5
120	9,3	15,0	11,8	5,6	8,0	11,9	18,4
240	14,0	20,2	21,8	13,0	22,9	15,2	23,7
480	23,7	24,0	21,0	21,7	25,0	25,9	24,0

<b>Seletividade a 1,2-propanodiol (%)</b>							
Tempo (min)	Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
60	37,8	75,7	37,6	54,6	89,1	44,1	92,7
120	47,0	88,0	45,8	62,3	43,2	48,4	91,3
240	45,7	92,7	83,3	62,4	93,1	48,0	90,3
480	61,6	87,9	55,4	80,6	81,8	74,9	60,1

<b>Taxa de reação para 1,2-propanodiol (mmol/g · h)</b>							
Tempo (min)	Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
60	14,2	26,2	23,5	12,0	17,9	20,3	34,0
120	12,6	20,4	16,0	7,7	10,9	16,1	25,0
240	9,5	13,7	14,8	8,8	15,6	10,3	16,1
480	8,0	8,1	7,144	7,4	8,5	8,8	8,2

<b>Taxa de Giro para 1,2-propanodiol (h<sup>-1</sup>)</b>							
Tempo (min)	Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
60	31,8	44,5	35,1	17,2	35,2	45,6	50,8
120	28,3	34,7	23,9	11,0	21,4	36,2	37,4
240	21,3	23,4	22,0	12,7	30,5	23,1	24,1
480	18,0	13,8	10,6	10,6	16,6	19,7	12,2

No entanto, o catalisador contendo Rh ao longo de 8 h perde praticamente toda a atividade para a formação de 1,2-propanodiol, com um aumento de rendimento de apenas 0,3 % em 4 h. Isto pode indicar que os sítios tenham sido bloqueados, devido à formação de coque. O catalisador de Cu-Zn-Li também demonstra ótimos resultados para 1,2-propanodiol ao longo da reação, alta conversão, rendimento e seletividade para 1,2-propanodiol.

Os catalisadores, Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Rh, no decorrer de 4 h de reação destacam-se pela alta conversão, rendimento e seletividade a 1,2-propanodiol. Contudo, ao longo de 8 h, Cu-Zn-Co e Cu-Zn-Rh, apesar de apresentarem alta conversão, perdem em seletividade e rendimento para 1,2-propanodiol, com provável degradação do 1,2-propanodiol a compostos menores, como etano, metano.

Todavia, no decorrer de 8 h, o catalisador Cu-Zn-Rh possui rendimento superior ao Cu-Zn, como também Cu-Zn-Ag e Cu-Zn-Li, em relação ao catalisador Cu-Zn, sendo os mais interessantes catalisadores testados nestas condições. A alta seletividade destes compostos a 1,2-propanodiol também se deve ao fato dos metais Ag, Li e Rh favorecerem a quebra da ligação C-O, o que favorece a formação de 1,2-propanodiol e limita a reação até esta etapa, pois a próxima etapa exigiria a quebra da ligação C-C, formando alcanos de cadeias menores, fenômeno que não acontece.

Analisando-se os dados da Tabela 6.10, relativos à taxa de reação, vê-se que a taxa de formação de 1,2-propanodiol é inferior no catalisador Cu-Zn em comparação com os demais catalisadores no decorrer de 8 h, exceto para Cu-Zn-Fe, que apesar de mostrar uma queda menor com o tempo, é sempre inferior ao catalisador Cu-Zn. Os catalisadores Cu-Zn e Cu-Zn-Fe, aparentemente são mais resistentes a desativação devido à queda no valor da taxa de reação. E no decorrer de 8 h, todos os catalisadores possuem taxas de reação semelhantes, entre 7 e 8,5  $mmol/g \cdot h$ . Isto indica que a alta taxa de reação inicial dos demais catalisadores deve-se ao metal introduzido: Ag, Co, Li, Fe, Mn e Rh. Conforme análise de XPS, a superfície destes catalisadores contém os elementos metálicos na forma de óxidos:  $Cu_2O/Cu$ , CoO, FeO,  $Fe_2O_3$ , MnO, MgO e ZnO.

Os compostos CoO, FeO, MnO, presentes nos catalisadores, ou a interação que estes exercem na superfície e a estrutura do catalisador podem ser o motivo pelo alto valor da taxa de reação nas primeiras medidas e a superioridade em relação ao catalisador Cu-Zn, exceto para o catalisador Cu-Zn-Fe, que não é favorecido pela introdução de Fe na sua estrutura. Os demais metais, Ag, Li e Rh também afetam positivamente a taxa de reação para formação do 1,2-propanodiol, principalmente o Rh, com mais que o dobro de taxa de reação na primeira medida. A diminuição severa da taxa de reação com o tempo deve-se provavelmente à saturação dos sítios destes compostos, visto que a taxa de reação ao longo de 8 h é semelhante para todos os catalisadores. Outro fator importante, que pode ter levado ao bloqueio dos sítios, é presença de Na no catalisador. O Na esteve presente na etapa de preparação por meio da utilização de hidróxido de sódio e carbonato de sódio. O Na é um

metal que afeta a quebra da ligação C-C, o que pode ter ocasionado a formação de coque, bloqueando os sítios dos metais.

Os catalisadores Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Li mostram uma anomalia no segundo intervalo de tempo. Para o catalisador Cu-Zn-Li, a conversão continuou aumentando e o rendimento aumentou muito pouco, o que afetou a seletividade. Para o catalisador Cu-Zn-Fe ocorre um salto na terceira medida, a conversão sobe de 9 % para 20,9 % e o rendimento de 5,6 % para 13 %, o que afetou a taxa de reação.

A taxa de giro, diferente da taxa de reação, considera a presença dos sítios do catalisador, que pode mostrar melhor o tempo de vida do catalisador. Nesta análise, o catalisador Cu-Zn, mostra de ter uma taxa de queda menor que os outros catalisadores, pois possui uma taxa de renovação muito grande, superada inicialmente por todos os catalisadores, exceto Cu-Zn-Fe, reflexo da taxa de reação. No decorrer de 8 h, apenas o catalisador Cu-Zn-Mn é superior ao catalisador Cu-Zn, o que, provavelmente, para tempos reacionais maiores, mostraria que apenas os catalisadores Cu-Zn, Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn produziram 1,2-propanodiol com alto rendimento. É possível que os demais catalisadores mostrem ao longo do tempo uma queda maior de rendimento para 1,2-propanodiol com o tempo, visto que a taxa de giro no decorrer de 8 h é baixa.

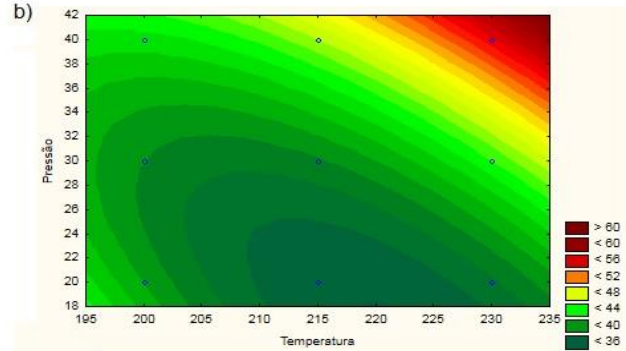
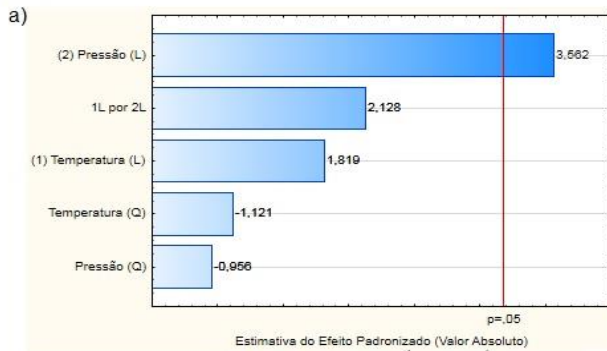
Foi detectada, ao longo da reação, a formação de dois subprodutos: acetol e etileno glicol. Acetol é um intermediário da reação entre glicerol e 1,2-propanodiol (TENDAM; HANEFELD, 2011; FENG *et al.*, 2014) proveniente da reação que ocorre nos sítios ácidos do catalisador (YUAN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2016). O etileno glicol é proveniente de uma reação paralela influenciada pelos sítios básicos do catalisador (YUAN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2016). Portanto, os principais sítios para a rota reacional do 1,2-propanodiol são os sítios ácidos e, nos catalisadores sintetizados, há um balanço entre sítios ácidos e básicos, com relação entre 0,8 e 1,2 (Ácidos/Básicos), Tabelas 6.9 e 6.10. A presença dos sítios básicos justificam a obtenção de traços de etilenoglicol.

### 6.2.2 Testes Reacionais – Etapa IV

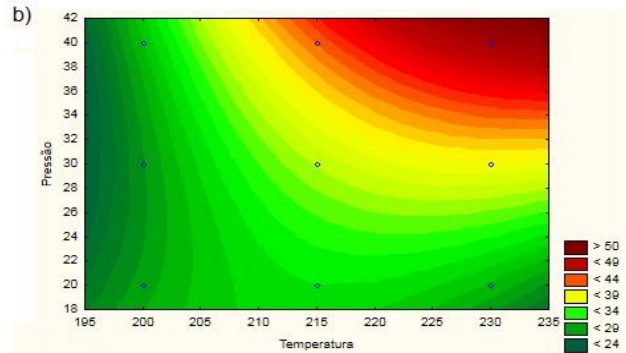
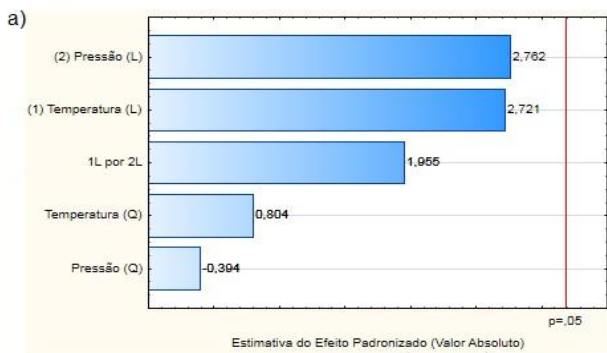
Nessa etapa foi realizado um planejamento experimental, 3<sup>2</sup>, cujo objetivo é estudar a influência da temperatura e da pressão nos parâmetros cinéticos de cada catalisador. Determinou-se que as reações fossem conduzidas a 700 rpm, por 8 h, com 2,4 g de catalisador e 100 g de solução aquosa 70 %. Nas Figuras 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12 estão apresentados o gráfico de pareto e o gráfico de contorno para a conversão, rendimento para 1,2-propanodiol,

seletividade para 1,2-propanodiol e a taxa de giro para 1,2-propanodiol. Os dados obtidos na íntegra estão disponíveis nas tabelas que estão no Apêndice 2, Tabela A2.1, Tabela A2.2, Tabela A2.3 e Tabela A2.7.

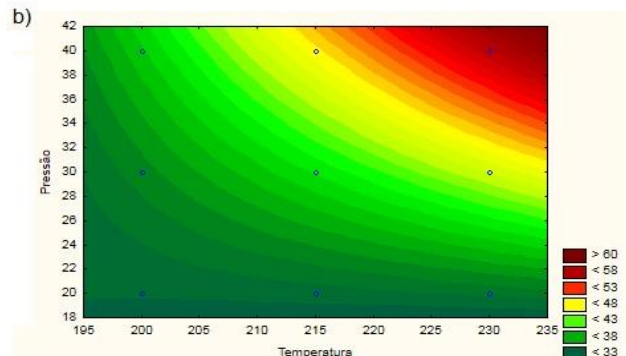
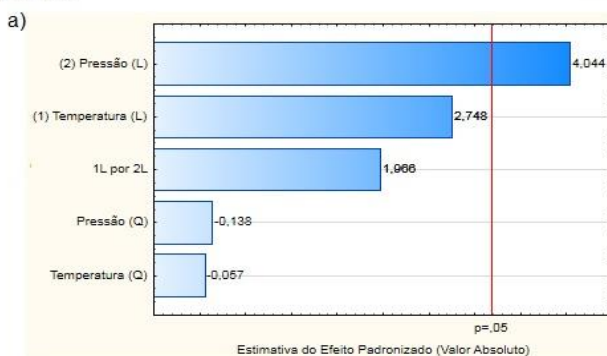
**Cu-Zn**



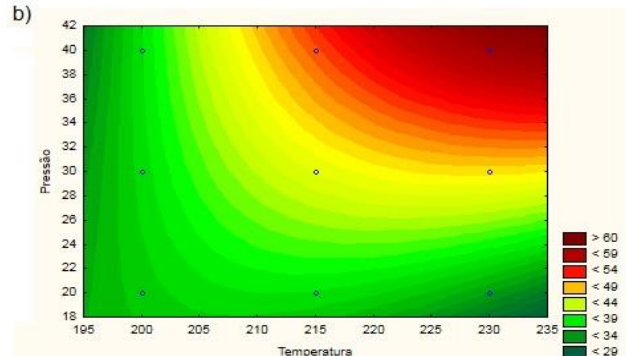
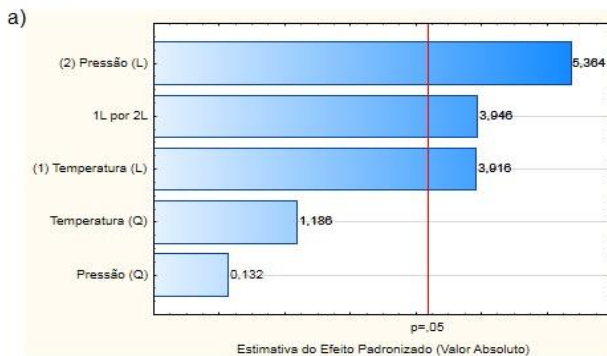
**Cu-Zn-Ag**



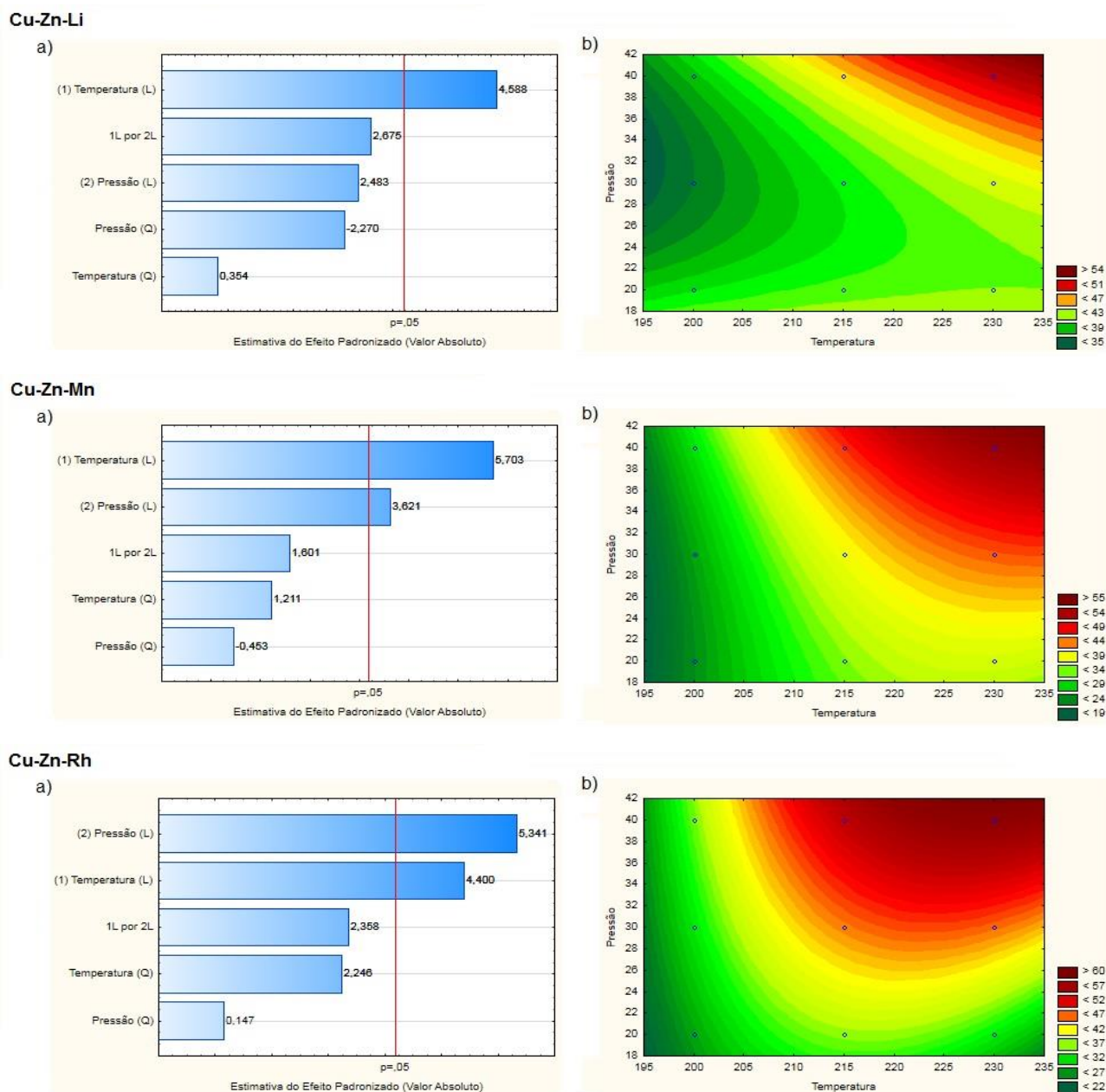
**Cu-Zn-Co**



**Cu-Zn-Fe**







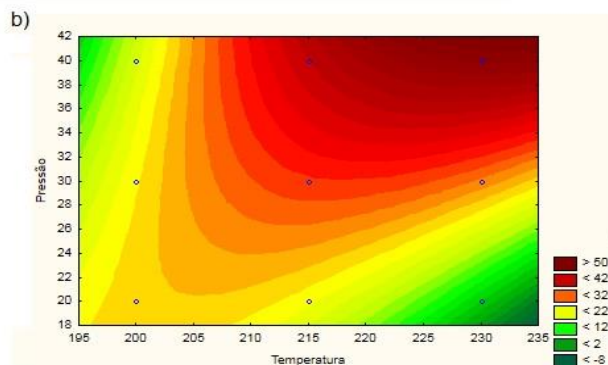
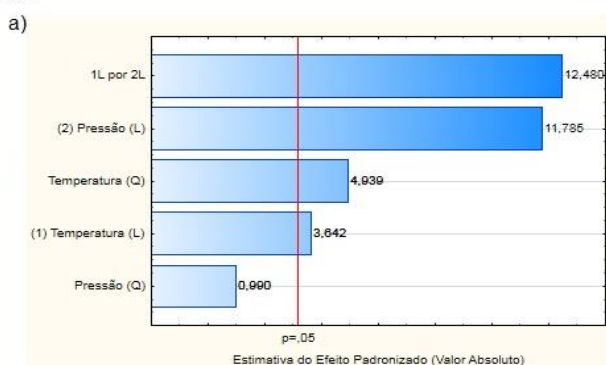
**Figura 6.9:** Análise sobre a Conversão – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno.

A conversão do glicerol é afetada tanto pela pressão quanto pela temperatura, mas para cada catalisador essas variáveis são afetadas de maneiras distintas. A pressão é o principal efeito para Cu-Zn, Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Rh, e atua como efeito secundário para Cu-Zn-Mn. E a temperatura é o principal efeito para os catalisadores Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn e efeito secundário para Cu-Zn-Fe. O catalisador Cu-Zn-Fe é o único que possui a combinação da temperatura e pressão como efeitos significativos. E nenhum destes efeitos é significativo na conversão do glicerol para o catalisador Cu-Zn-Ag com nível de significância de 95 %.

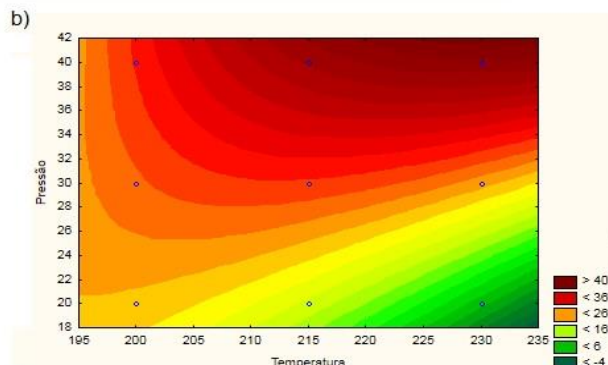
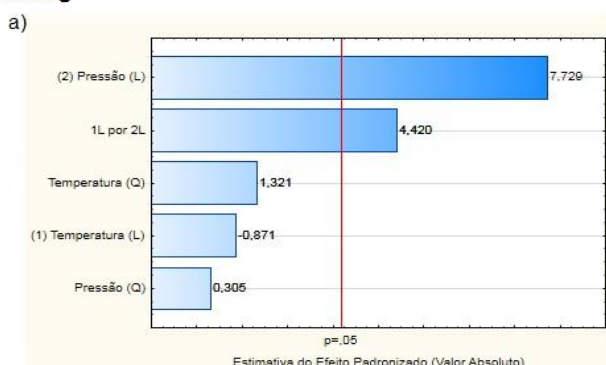
Percebe-se que os pontos contidos nas curvas de contorno estão, para a maioria dos catalisadores, dentro da região verde, que é uma região de baixa intensidade dos dados obtidos, com um ou dois pontos na região de alto valor (vermelho). Os catalisadores Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Rh parecem tender a adentrar na região crítica para a conversão. Isto indica que um planejamento experimental um pouco acima de 230 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup> poderia mostrar o ponto ótimo de conversão para esses dois catalisadores e também poderia apontar uma possível região ótima ou mesmo mostrar a região ótima dos demais catalisadores.

Na Figura 6.11, os dados apresentados são referentes ao rendimento para 1,2-propanodiol. Para todos os catalisadores, com os metais propostos adicionados, a pressão é o principal efeito significativo.

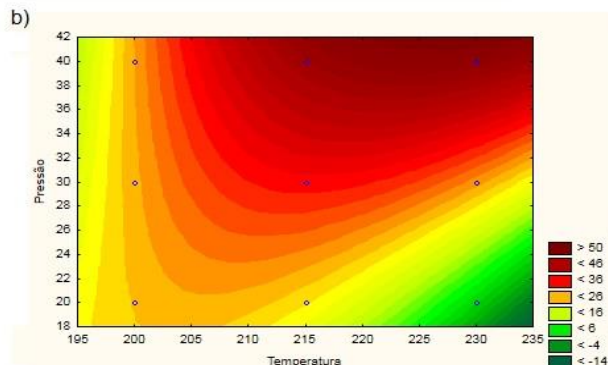
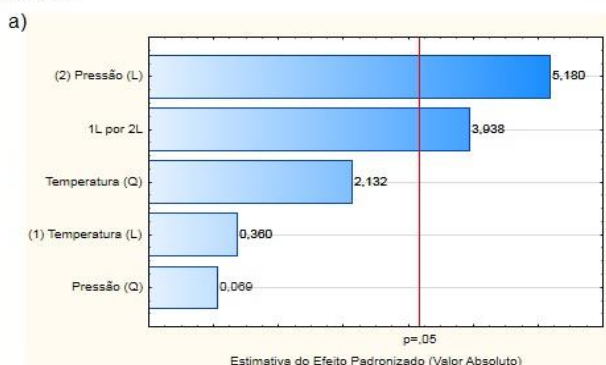
**Cu-Zn**



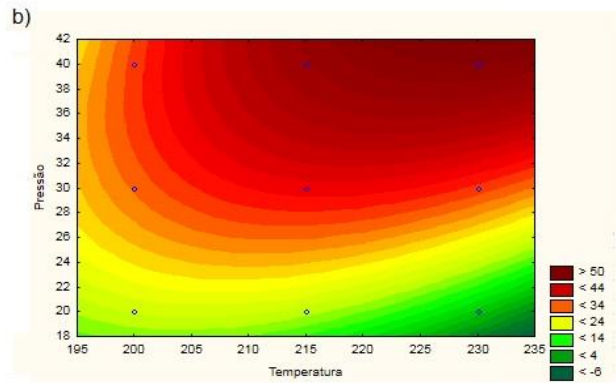
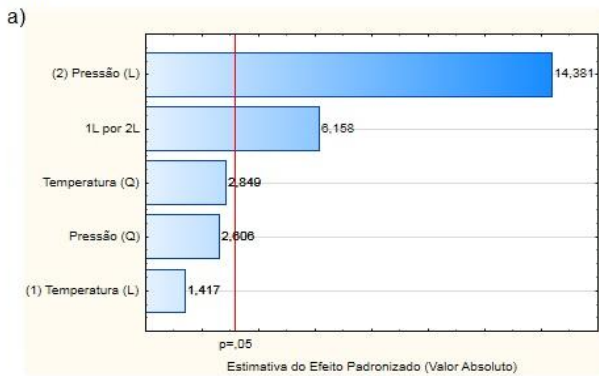
**Cu-Zn-Ag**



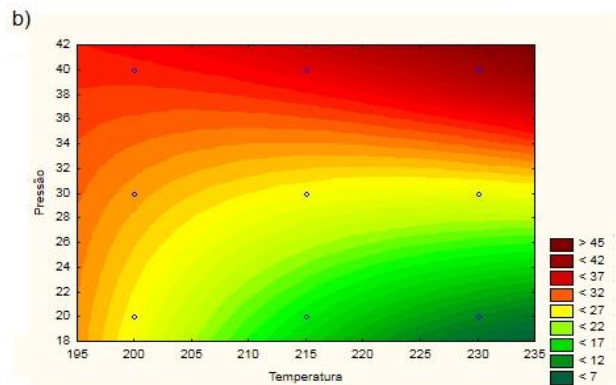
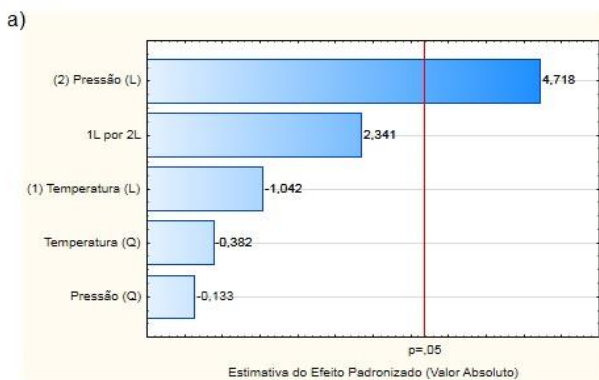
**Cu-Zn-Co**



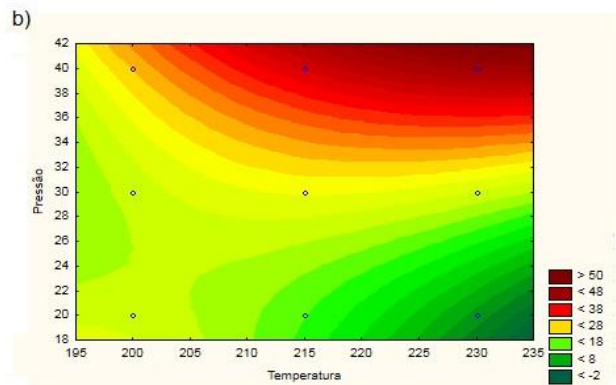
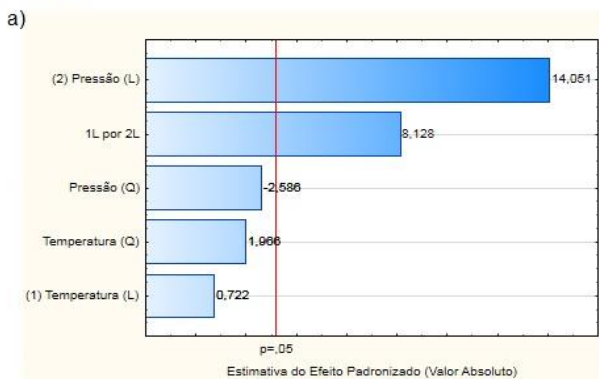
**Cu-Zn-Fe**



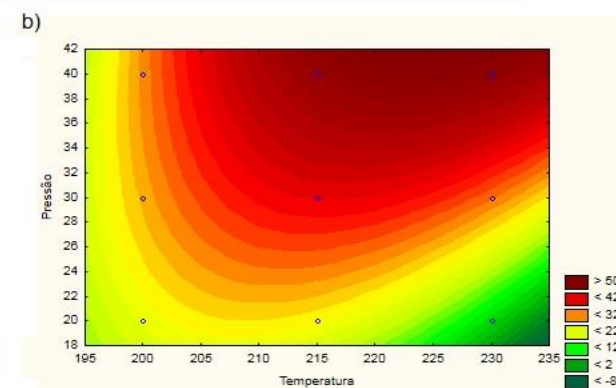
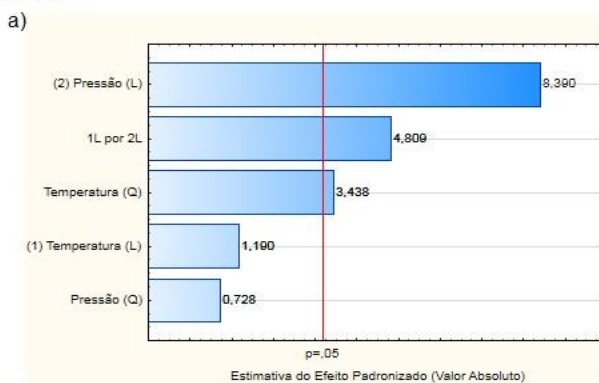
**Cu-Zn-Li**



**Cu-Zn-Mn**



**Cu-Zn-Rh**

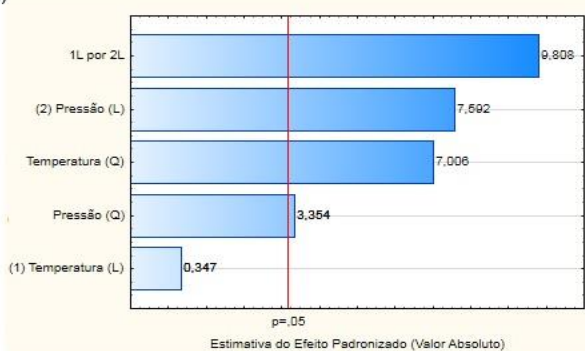


**Figura 6.10:** Análise sobre o Rendimento – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno.

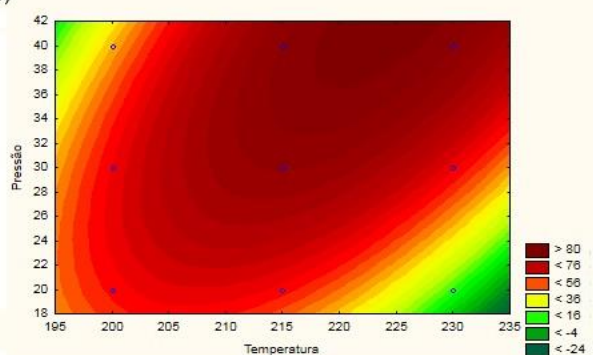
A combinação linear da temperatura e da pressão é o segundo mais significativo efeito da maioria dos os catalisadores: Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Rh. E somente o catalisador Cu-Zn-Rh apresenta o termo quadrático da temperatura como efeito significativo. O rendimento do catalisador Cu-Zn é afetado de forma diferente; com exceção do termo quadrático da pressão, todos os outros termos mostram ser significativos, sendo que os principais são: a combinação linear da temperatura e da pressão, seguida pela pressão.

**Cu-Zn**

a)

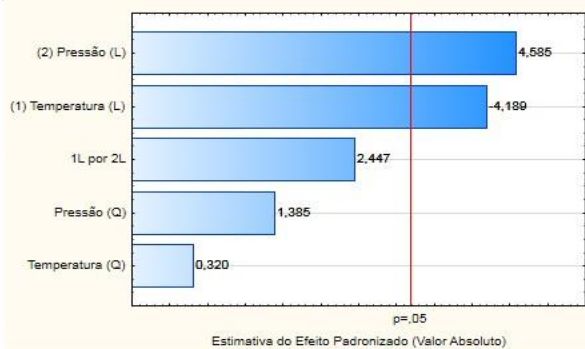


b)

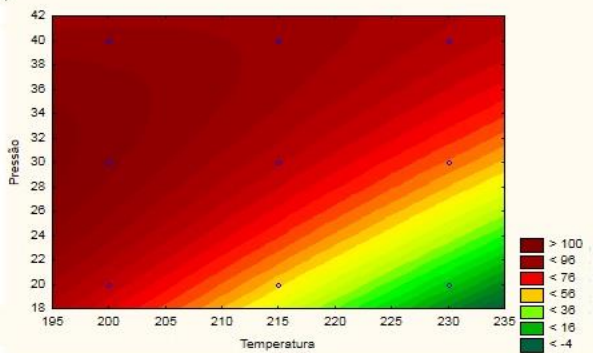


**Cu-Zn-Ag**

a)

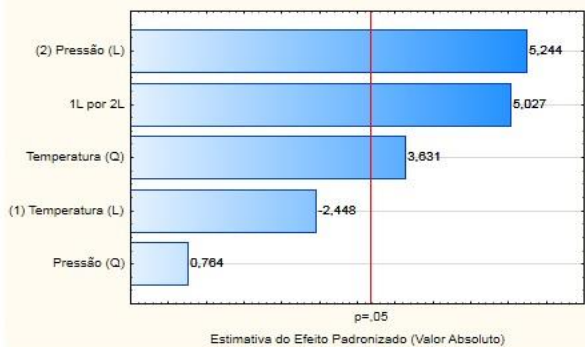


b)

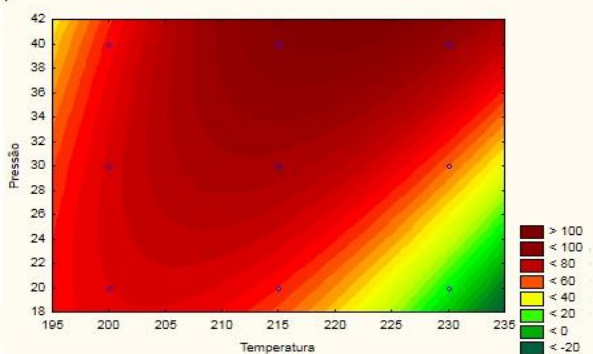


**Cu-Zn-Co**

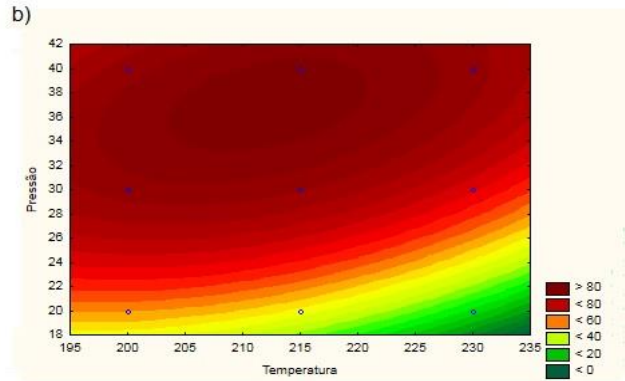
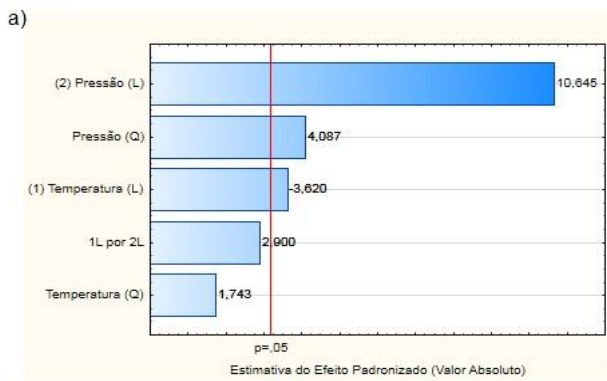
a)



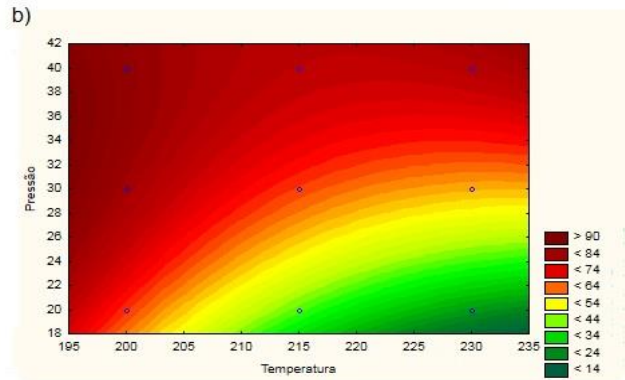
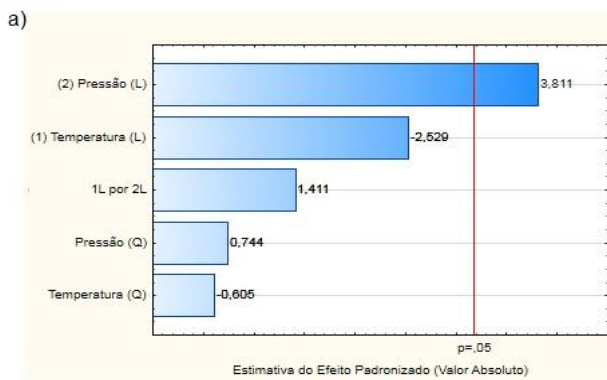
b)



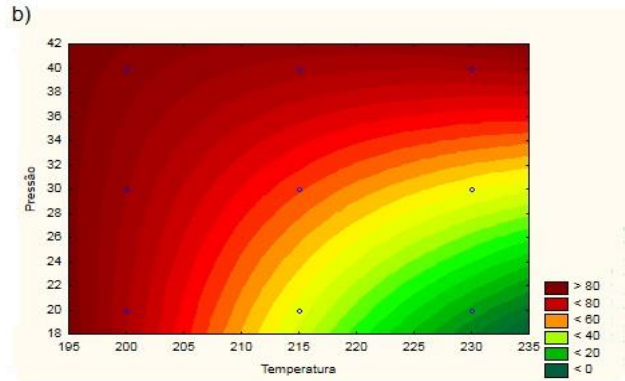
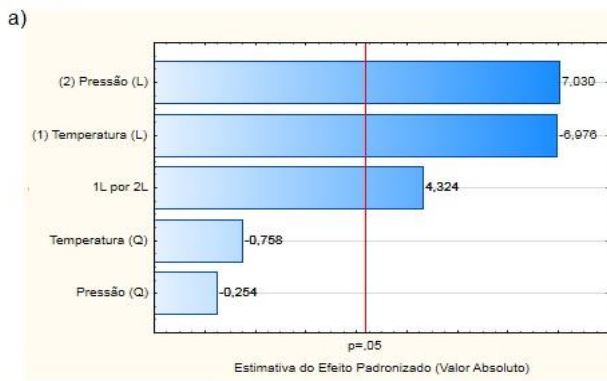
**Cu-Zn-Fe**



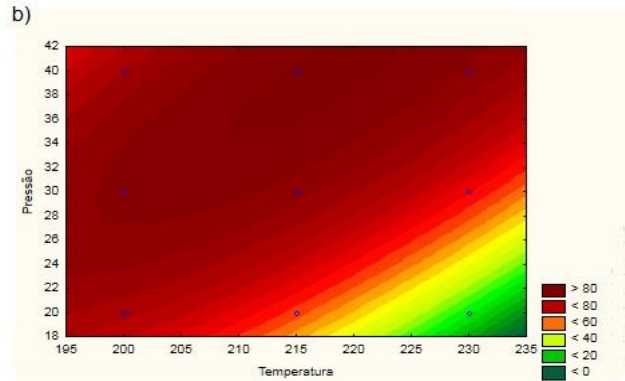
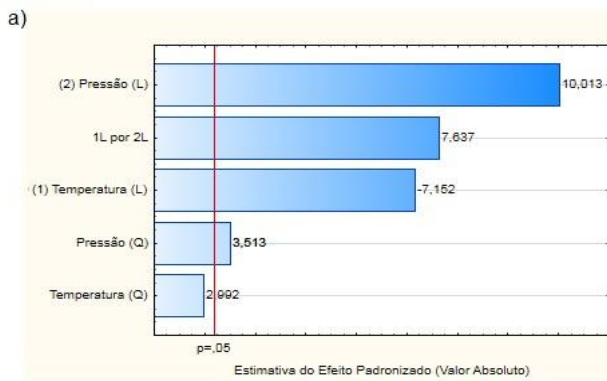
**Cu-Zn-Li**



**Cu-Zn-Mn**



**Cu-Zn-Rh**



**Figura 6.11:** Análise sobre a Seletividade – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno.

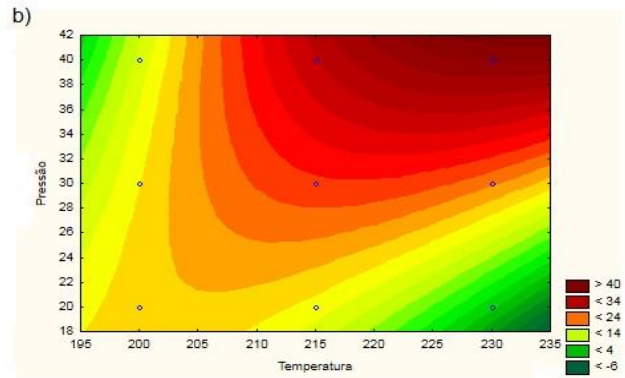
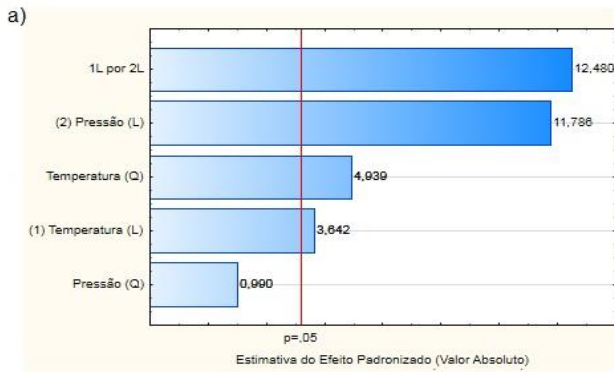
A curva de contorno para o rendimento a 1,2-propanodiol mostra que um possível ponto ótimo estaria adiante, para condições um pouco mais elevadas que 230 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>, exceto para os catalisadores Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn que ainda se situam em grande parte na região intermediária, amarela, mostrando que pode haver ainda muito para se evoluir em relação a estes dois catalisadores.

A análise referente à seletividade a 1,2-propanodiol é mostrada na próxima figura, Figura 6.12. Semelhante à análise de rendimento a 1,2-propanodiol, a seletividade também mostrou ser afetada principalmente pela pressão em todos os catalisadores com os metais adicionados. Os catalisadores Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Rh mostraram como efeito significativo à temperatura negativa, ou seja, o aumento de temperatura afeta negativamente a seletividade a 1,2-propanodiol. Os catalisadores Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Rh continuaram a ter a combinação da temperatura e da pressão como efeito significativo. O catalisador Cu-Zn mostra que os efeitos mais significativos foram o termo linear da pressão e temperatura e depois a pressão, semelhante aos resultados encontrados para rendimento.

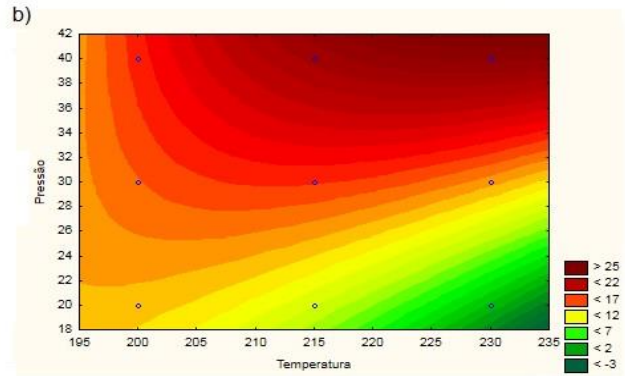
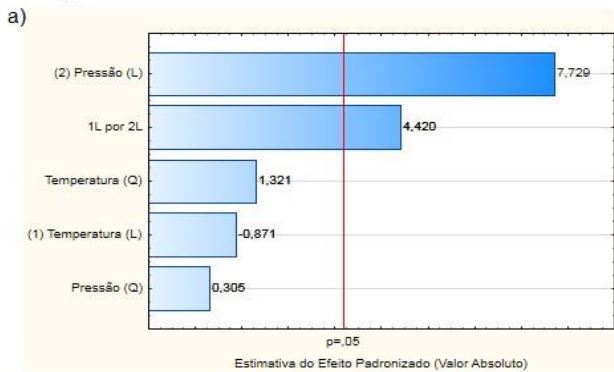
A curva de contorno mostra bem claramente o ponto central ou a tendência para um ponto central para todos os catalisadores, exceto Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn, que mostram potencial para estudo das condições ótimas de operação, sendo que para temperaturas inferiores, 200 °C, e pressões maiores que 40 kgf/cm<sup>2</sup> parecem indicar um ponto de melhor aproveitamento. O catalisador Cu-Zn apresenta um ponto ótimo na região de 220 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>; o catalisador Cu-Zn-Ag indica um melhor comportamento a temperaturas inferiores a 200 °C e pressões próximas de 30 kgf/cm<sup>2</sup>. O catalisador Cu-Zn-Co mostra que pode haver um ponto ótimo em regiões acima de 220 °C e pressões superiores a 36 kgf/cm<sup>2</sup>; o catalisador Cu-Zn-Fe mostra um ponto ótimo em 215 °C e 36 kgf/cm<sup>2</sup>; e o catalisador Cu-Zn-Rh mostra um ponto ótimo em 215 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>.

A Figura 6.12 mostra os resultados obtidos na análise da taxa de giro para 1,2-propanodiol. Os resultados foram semelhantes aos encontrados na análise do rendimento da reação para 1,2-propanodiol. O fator mais significativo para os catalisadores com metais propostos foi a pressão. A combinação linear da temperatura e pressão foi um fator significativo para todos os catalisadores que tiveram a pressão como principal efeito, exceto Cu-Zn-Li. O catalisador Cu-Zn-Rh mostra que o quadrado da temperatura é um fator significativo. O catalisador Cu-Zn mostrou que a combinação da temperatura e da pressão e o fator da pressão são os principais efeitos com significância.

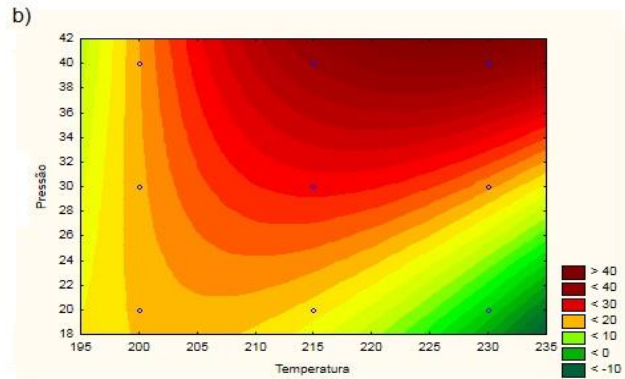
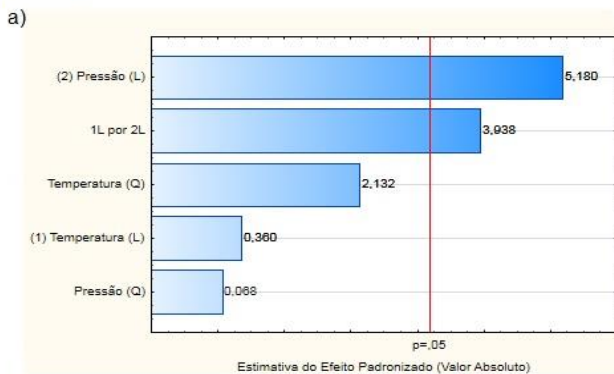
**Cu-Zn**



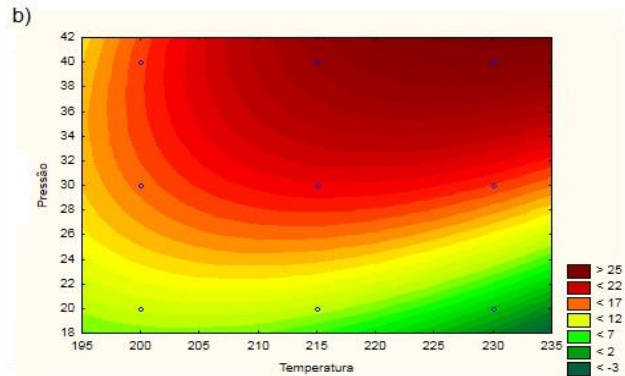
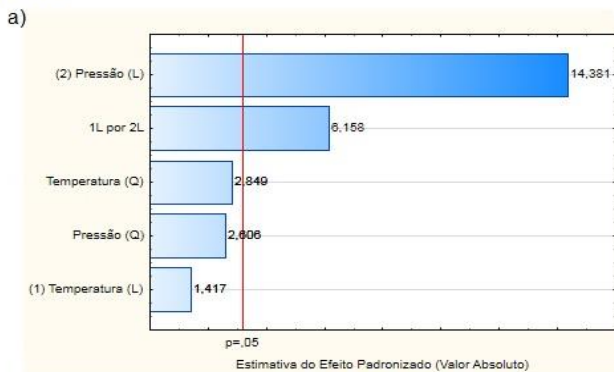
**Cu-Zn-Ag**



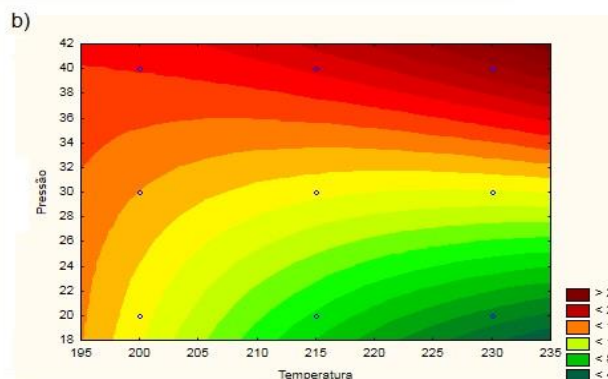
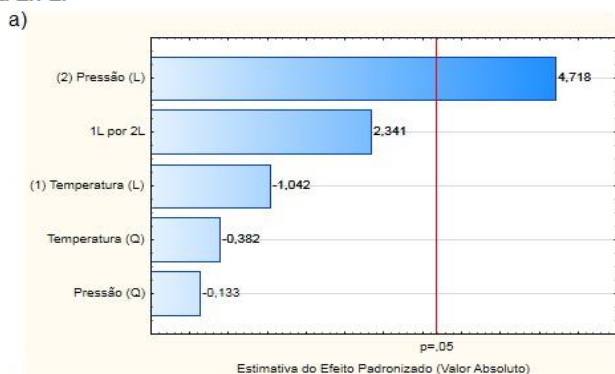
**Cu-Zn-Co**



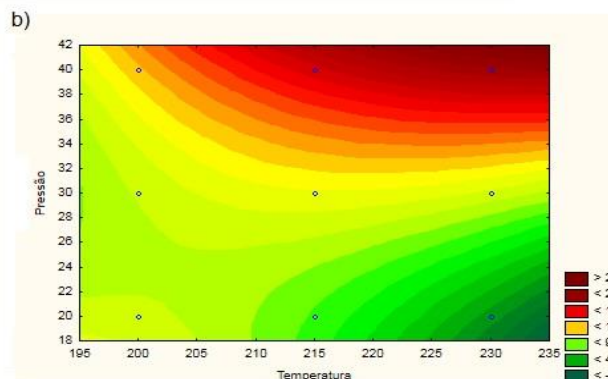
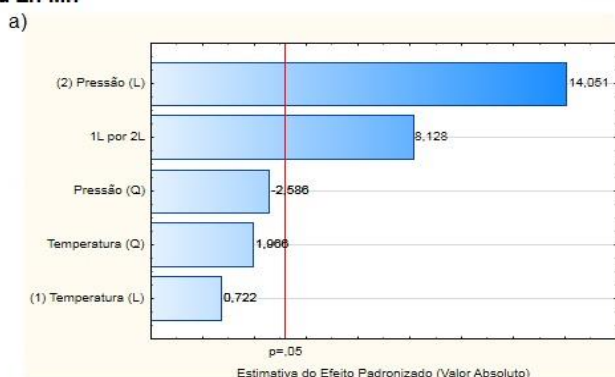
**Cu-Zn-Fe**



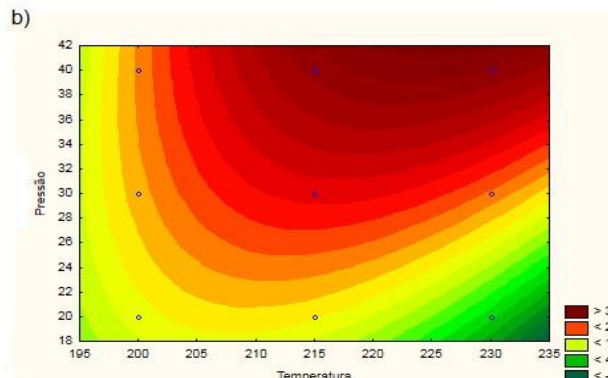
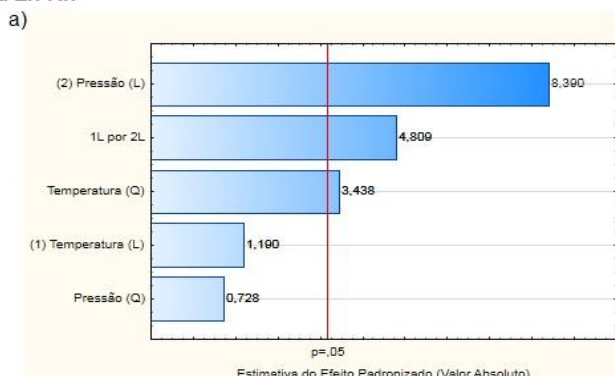
**Cu-Zn-Li**



**Cu-Zn-Mn**



**Cu-Zn-Rh**



**Figura 6.12:** Análise sobre a Taxa de Giro para 1,2-Propanodiol – a) Gráfico de Pareto; b) Curva de Contorno.

A curva de contorno para a taxa de giro mostra que em pressões superiores a 40 kgf/cm<sup>2</sup> e temperaturas superiores a 230 °C poder-se-ia alcançar um ponto de melhor aproveitamento de troca de moléculas nos sítios e obter resultados mais interessantes, como maior rendimento para 1,2-propanodiol. Esse fato é evidenciado para quase todos os catalisadores.

Os catalisadores Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn ainda se encontram em regiões intermediárias, sendo que pressões e temperaturas ainda maiores que os outros catalisadores



seriam necessárias para se alcançar um ponto ótimo. Os resultados encontrados para a taxa de giro são bastante próximos dos resultados obtidos para o rendimento a 1,2-propanodiol.

Depois de todos os parâmetros analisados, a introdução dos diferentes metais é realmente mais viável? A Tabela 6.11 e 6.12 mostram os catalisadores que forneceram os maiores desempenhos de acordo com o parâmetro cinético analisado. Para cada condição, temperatura x pressão, destacamos o melhor catalisador de acordo com cada parâmetro cinético estudado. Não é possível afirmar que um catalisador é melhor que outro porque o catalisador ótimo depende do objetivo requerido. Para altas conversões e condições amenas, o catalisador Cu-Zn é mais apropriado, contudo para um bom rendimento a 1,2-propanodiol, Cu-Zn-Mn é mais interessante, ou, se se deseja alta seletividade devido ao posterior processo de separação, o catalisador Cu-Zn-Ag é mais indicado. O catalisador Cu-Zn-Fe é o único catalisador que não se destacou em nenhuma condição e parâmetro estudado. Os catalisadores Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn aparecem em muitas condições e parâmetros como catalisadores de destaque, sendo que, segundo a análise de planejamento experimental, Figuras 6.9 a 6.12, eles ainda podem mostrar resultados mais interessantes em condições mais elevadas.

**Tabela 6.11:** Análise do Catalisador com Melhor Desempenho – parte I.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Parâmetros Cinéticos		
		Conversão	Rendimento	Seletividade
20	200	Cu-Zn	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Ag
20	215	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn	Cu-Zn
20	230	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn-Li
30	200	Cu-Zn	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn-Ag
30	215	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn
30	230	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Co
40	200	Cu-Zn	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Ag
40	215	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li
40	230	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Co

**Tabela 6.12:** Análise do Catalisador com Melhor Desempenho – parte II.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Parâmetros Cinéticos			
		Taxa de Reação Glicerol	Taxa de Reação 1,2-Propanodiol	Taxa de Giro Glicerol	Taxa de Giro 1,2-Propanodiol
20	200	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn	Cu-Zn
20	215	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn	Cu-Zn	Cu-Zn
20	230	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn-Li	Cu-Zn	Cu-Zn-Li
30	200	Cu-Zn	Cu-Zn-Rh	Cu-Zn	Cu-Zn
30	215	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn
30	230	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Li	Cu-Zn
40	200	Cu-Zn	Cu-Zn-Co	Cu-Zn	Cu-Zn-Li
40	215	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Li
40	230	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Co	Cu-Zn	Cu-Zn-Mn

Ao observarmos a condição de 215 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup> verificaremos que o catalisador Cu-Zn-Li é o preferencial em todos os parâmetros cinéticos estudados, por tanto, podemos afirmar que o catalisador Cu-Zn-Li é mais efetivo para a hidrogenólise do glicerol que os outros catalisadores estudados na condição de 215 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>. Outras condições como 215 °C e 20 kgf/cm<sup>2</sup>, destaca-se o catalisador Cu-Zn. A 215 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup>, o catalisador Cu-Zn-Li é o mais apropriado. Para a condição de 230 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup> ou 40 kgf/cm<sup>2</sup>, o catalisador Cu-Zn-Co apresenta um bom aproveitamento. No entanto, para melhor justificar uma escolha adequada, favorecendo um bom rendimento e seletividade, estimamos um fator RxS, Tabela 6.13.

O Fator RxS é uma combinação de dois parâmetros cinéticos: rendimento e seletividade. Assim, obteremos um número capaz de explicar um catalisador que tenha alto rendimento e alta conversão. Esse número é adimensional, sem significado físico, e fornece um valor coerente de dois parâmetros cinéticos importantes para obtenção de 1,2-propanodiol. Dessa forma poderemos escolher um catalisador mais apropriado entre os testados nesse estudo. A Tabela completa, com todos os valores dos fatores obtidos, de acordo com cada condição de temperatura e pressão para cada catalisador, está contida nos Apêndices, na Tabela A2.8.

**Tabela 6.13:** Determinação do Catalisador mais apropriado para se obter altos Rendimento e Seletividade a 1,2-Propanodiol.

<b>Pressão (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fator RxS</b>	<b>Catalisador</b>
20	200	0,21	Cu-Zn-Ag
20	215	0,14	Cu-Zn
20	230	0,03	Cu-Zn-Rh
30	200	0,32	Cu-Zn-Rh
30	215	0,40	Cu-Zn-Mn
30	230	0,22	Cu-Zn-Co
40	200	0,31	Cu-Zn-Co
40	215	0,53	Cu-Zn-Li
40	230	0,50	Cu-Zn-Co

Sendo assim, os catalisadores mais apropriados não são muito diferentes dos já mencionados anteriormente. Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Li, Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Rh. O catalisador Cu-Zn-Fe não se mostra em destaque em nenhuma condição. Contudo, na temperatura de 200 °C, em todas as pressões estudadas, este catalisador, mostra desempenho superior ao catalisador Cu-Zn.

Em todas as condições de pressão e temperatura estudadas, o catalisador Cu-Zn foi superado por algum catalisador predisposto nesse estudo, exceto na condição de 20 kgf/cm<sup>2</sup> e 215 °C. Destacamos os catalisadores Cu-Zn-Rh e Cu-Zn-Co, que mostraram-se, dentre os sintetizados, como os mais ativos.

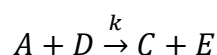
## CAPÍTULO VII

### ANÁLISE CINÉTICA DA REAÇÃO

A análise cinética de qualquer reação é um desafio que requer planejamento prévio experimental e também um forte embasamento matemático por parte do pesquisador. Neste capítulo abordaremos o tratamento cinético dos dados obtidos para os catalisadores: Cu-Zn, Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Li, Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Rh.

#### 7.1 Taxa Empírica da Reação

A taxa de reação foi pressuposta considerando que a reação fosse dependente apenas da concentração de glicerol. Considerando uma reação global a partir dos principais produtos e reagentes do tipo:



onde: A = glicerol, C = água, D = hidrogênio e E = 1,2-propanodiol.

$$-r_A = k C_A^\alpha C_D^\beta \quad (7.1)$$

Sendo:  $\beta = 0$  temos:

$$-r_A = k \cdot C_A^\alpha C_D \quad (7.2)$$

E considerando que  $C_D$  seja aproximadamente constante, uma vez que a reação acontece a pressão constante, assumimos:

$$k' = k \cdot C_D^\beta$$

Para reação a volume constante,

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \therefore -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^\alpha$$

Assumindo reação de pseudo-primeira ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A \tag{7.3}$$

Assumindo reação de pseudo-segunda ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2 \tag{7.4}$$

A Eq. 7.3 por integração fornece:

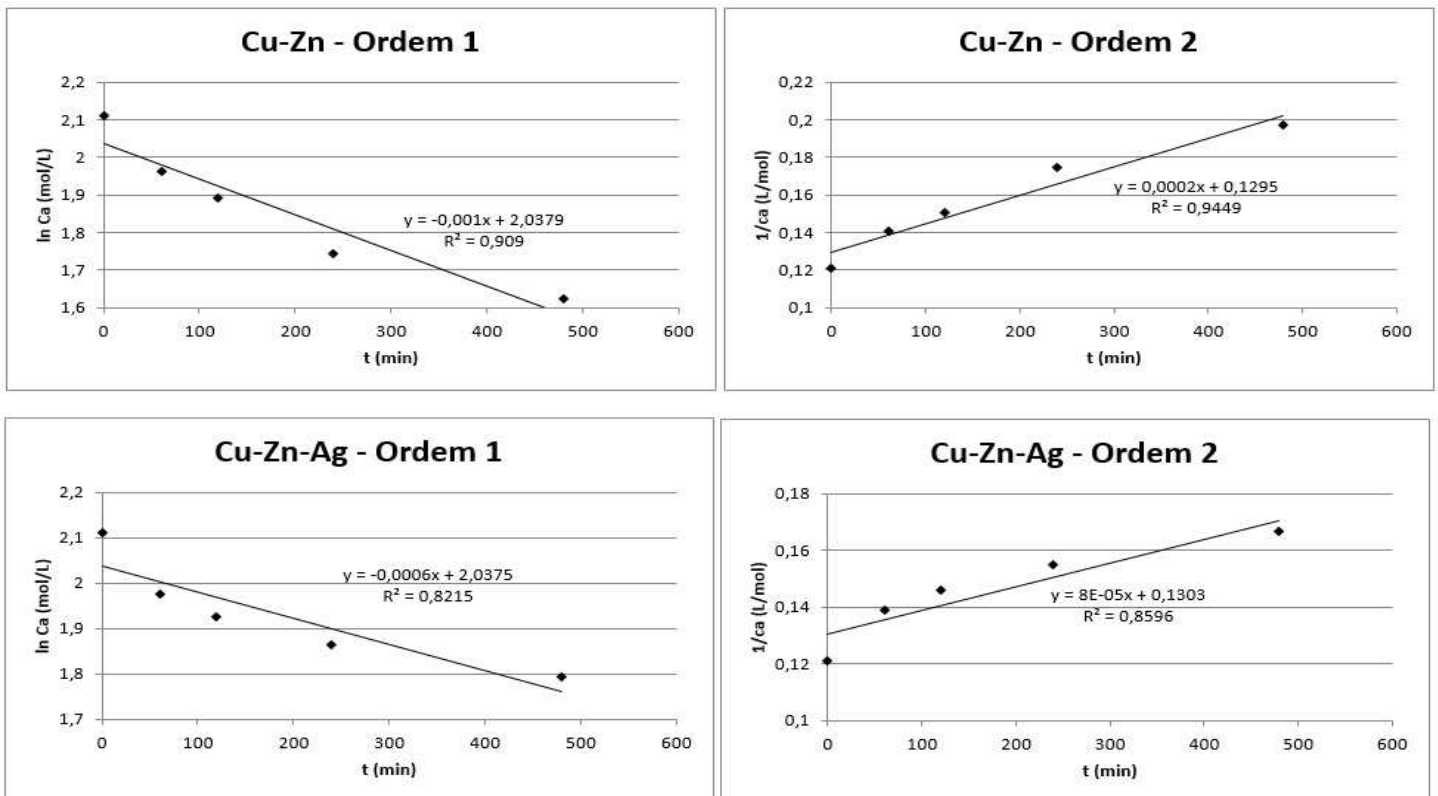
$$C_A = C_A^0 \exp(-k \cdot t) \tag{7.5}$$

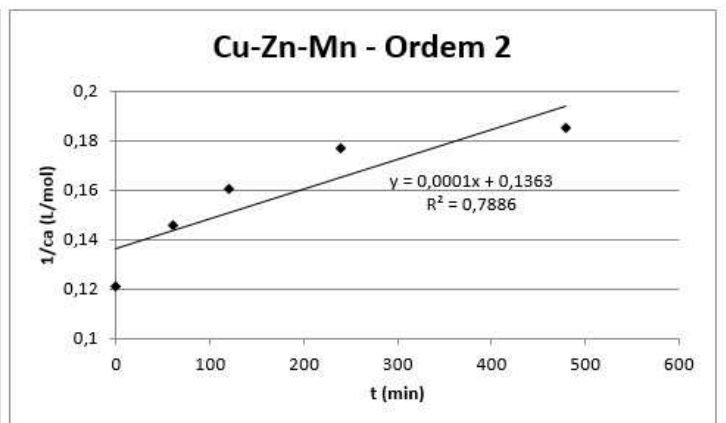
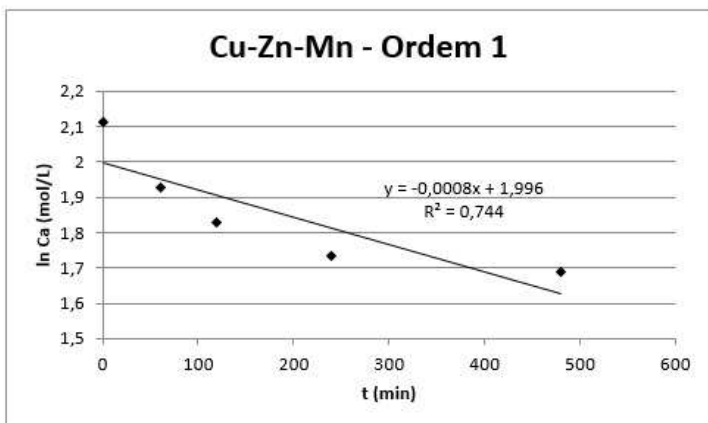
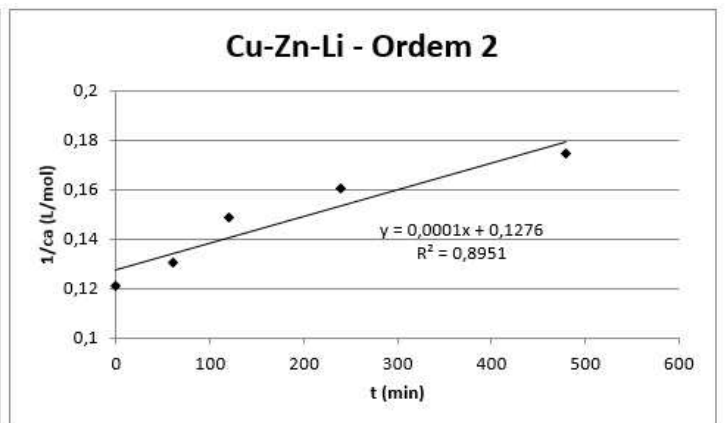
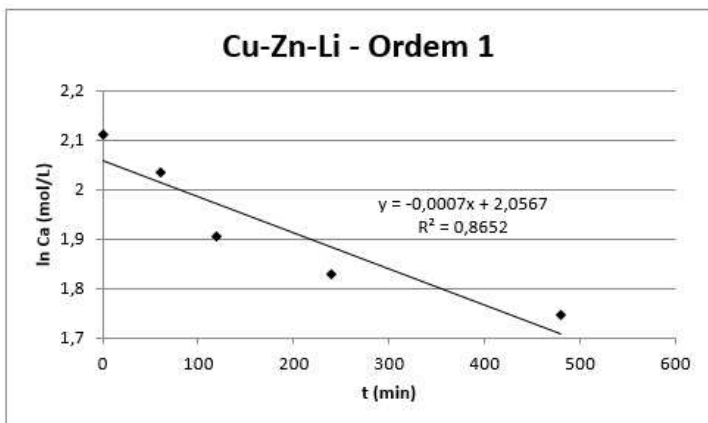
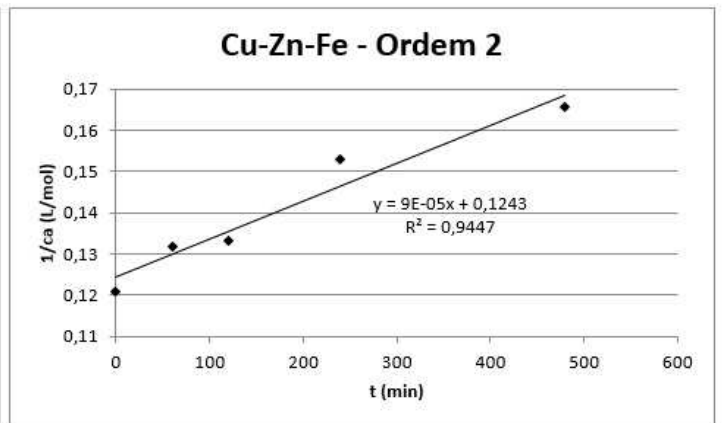
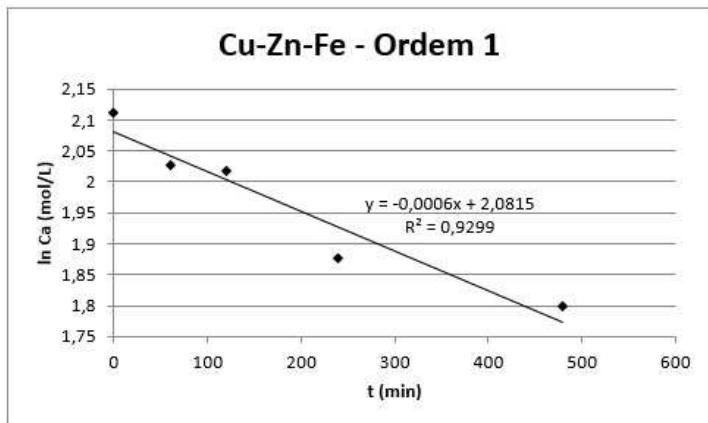
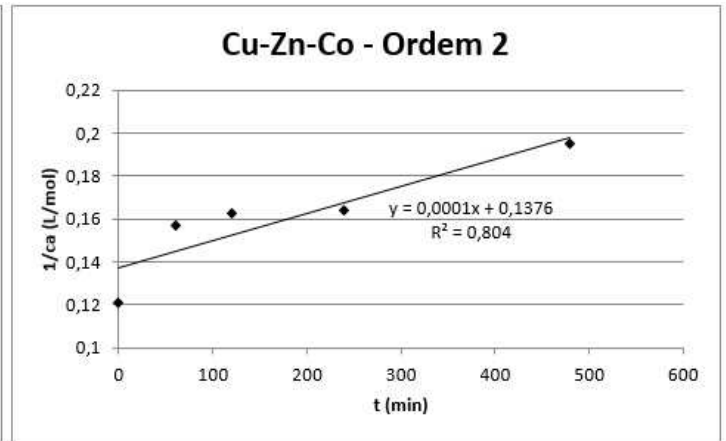
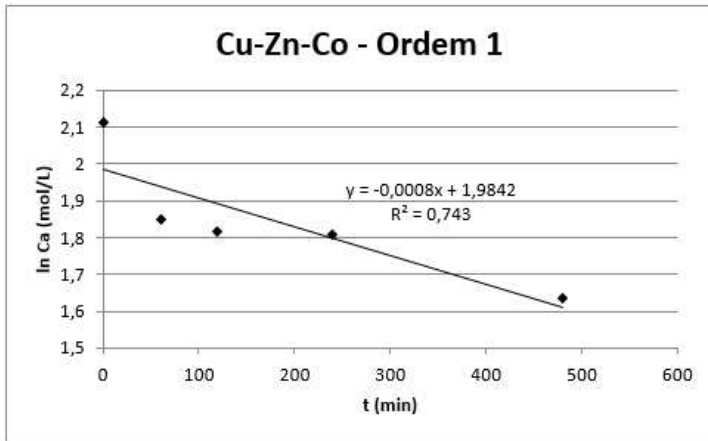
O que leva à relação:  $\ln C_A$  x  $t$  com o coeficiente linear correspondendo a  $\ln C_A^0$ .

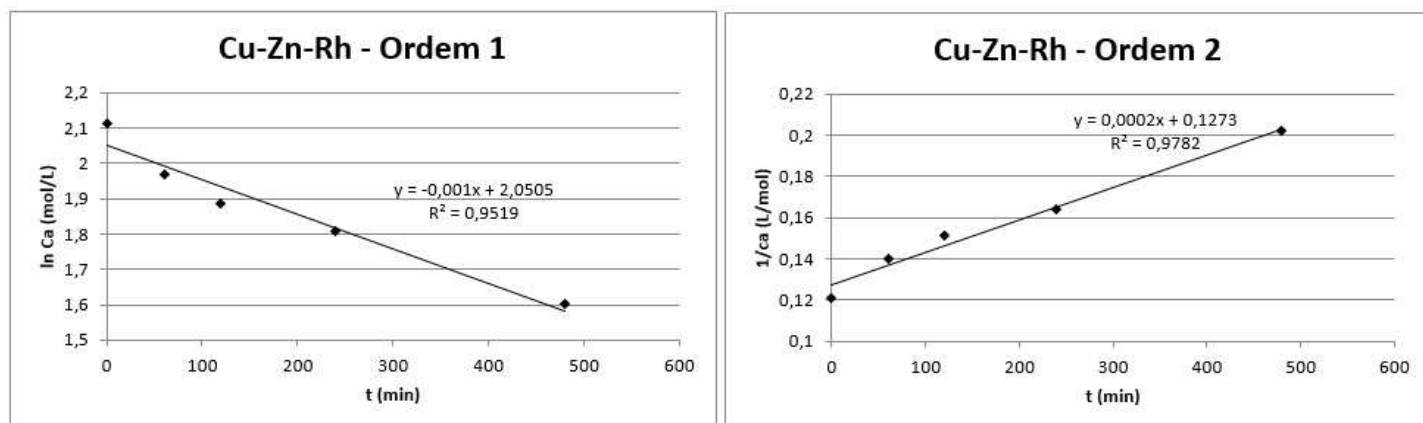
A partir da integração da equação 7.4 temos:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot t \tag{7.6}$$

A Figura 7.1 mostra os gráficos obtidos a partir da análise integral dos dois modelos: Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.







**Figura 7.1:** Método Integral para as pseudo-ordens 1 e 2.

A Tabela 7.1 apresenta os valores da concentração inicial de glicerol obtidos graficamente e a constante de velocidade para cada ordem de reação analisada. E o valor experimental da concentração inicial de glicerol é 8,26 mol/L.

**Tabela 7.1:** Valores da Ordem de Reação ( $\alpha$ ) e da Constante de Velocidade ( $k$ ) – Análise Integral.

Catalisador	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	$C_{A_0}$ (mol/L)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$C_{A_0}$ (mol/L)	$k'$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
<b>Cu-Zn</b>	7,67	$1 \cdot 10^{-3}$	7,72	$2 \cdot 10^{-4}$
<b>Cu-Zn-Ag</b>	7,67	$6 \cdot 10^{-4}$	7,67	$8 \cdot 10^{-5}$
<b>Cu-Zn-Co</b>	7,27	$8 \cdot 10^{-4}$	7,27	$1 \cdot 10^{-4}$
<b>Cu-Zn-Fe</b>	8,02	$6 \cdot 10^{-4}$	8,04	$9 \cdot 10^{-5}$
<b>Cu-Zn-Li</b>	7,82	$7 \cdot 10^{-4}$	7,84	$1 \cdot 10^{-4}$
<b>Cu-Zn-Mn</b>	7,36	$8 \cdot 10^{-4}$	7,34	$1 \cdot 10^{-4}$
<b>Cu-Zn-Rh</b>	7,77	$1 \cdot 10^{-3}$	7,85	$2 \cdot 10^{-4}$

O catalisador Cu-Zn-Co teve o pior valor de  $R^2$  como referência de ajuste da curva, o que refletiu também no menor valor de concentração teórico obtido, 7,27 mol/L, um desvio de quase 12 % em relação ao valor experimental. Enquanto isso, o catalisador com o melhor ajuste, Cu-Zn-Rh para modelo de segunda ordem, mostrou um desvio no valor da concentração inicial de glicerol de 4,9 %. A curva que teve o menor desvio em relação à concentração inicial de glicerol, 2,7 %, foi a representativa do catalisador Cu-Zn-Fe, que também teve um razoável ajuste para os modelos, conforme valor de  $R^2$ . Estes resultados

mostram que mesmo para altos valores de  $R^2$ , a concentração inicial teórica de glicerol apresenta-se diferente do valor experimental. Essa é a situação dos catalisadores Cu-Zn e Cu-Zn-Rh que possuem bons valores  $R^2$ , mas o valor da concentração inicial de glicerol teórica é distante do valor experimental.

Os ajustes de dados através de equações empíricas de primeira ou segunda ordem para o mesmo catalisador não apresentaram grandes diferenças, com uma leve superioridade para o valor de  $R^2$  considerando equações da taxa de pseudo-segunda ordem. Os catalisadores Cu-Zn, Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Rh mostraram um relativamente bom ajuste dos dados, tanto para primeira ordem, quanto para segunda ordem. Enquanto isso, os baixos valores de  $R^2$  para Ag, Co, Li e Mn mostram que não há um bom ajuste dos dados experimentais.

Equações da taxa de pseudo-segunda ordem se ajustaram melhor aos dados que as de pseudo-primeira ordem, podendo indicar que uma provável ordem de reação fracionária fosse pertinente ao comportamento dos catalisadores. Optou-se então por utilizar o método diferencial, que por ser mais sensível, possibilita identificar ou aproximar melhor uma provável ordem de reação fracionária. O método diferencial embora seja mais sensível, introduz ainda mais erros nos dados, referentes à diferenciação.

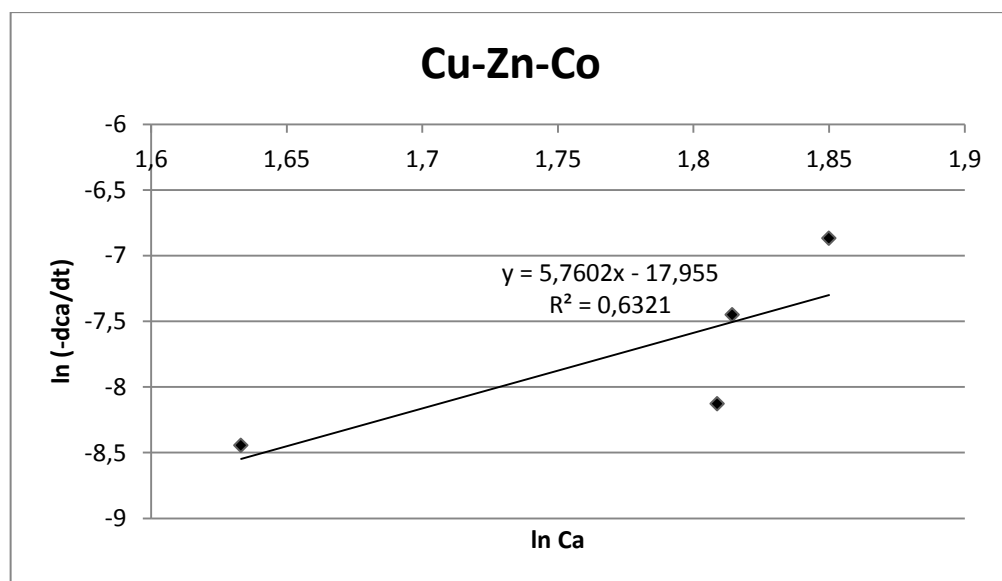
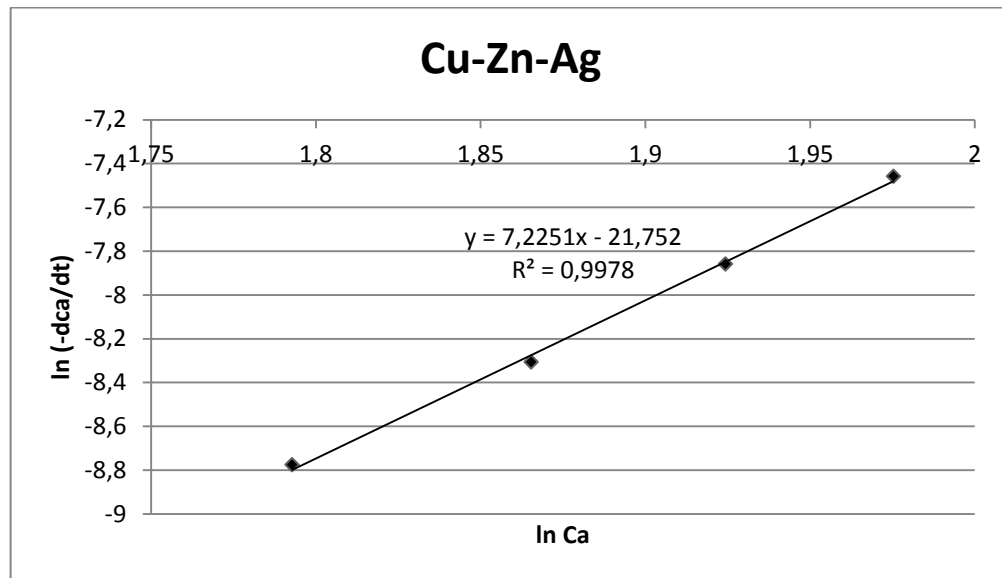
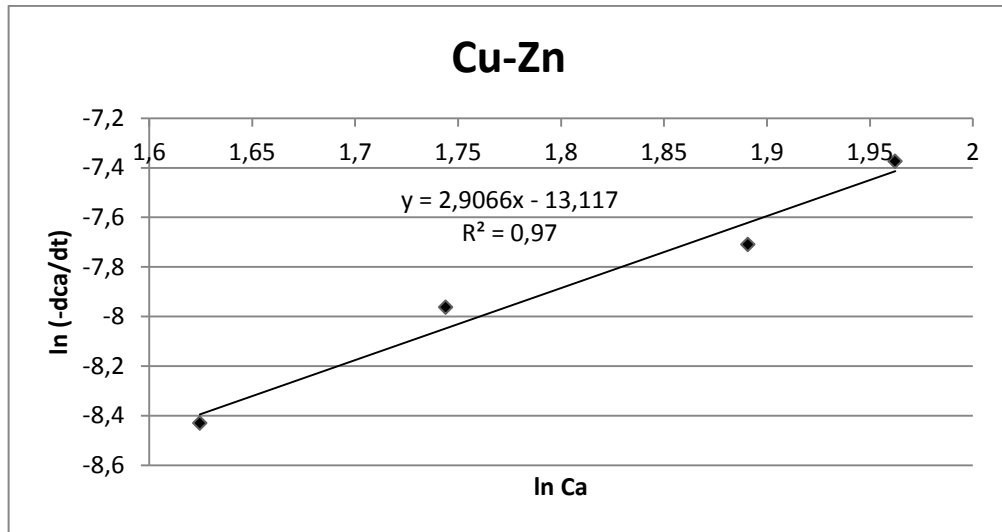
A análise diferencial, através da curva de inclinação da reta, fornece tanto a constante de velocidade ( $k_A$ ), quanto a ordem de reação ( $\alpha$ ), conforme equação 7.2:

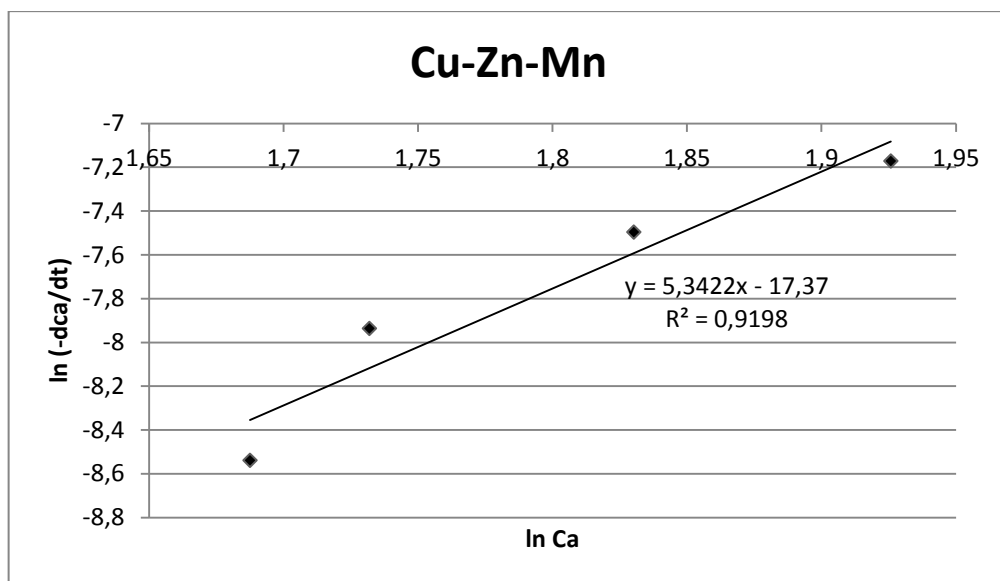
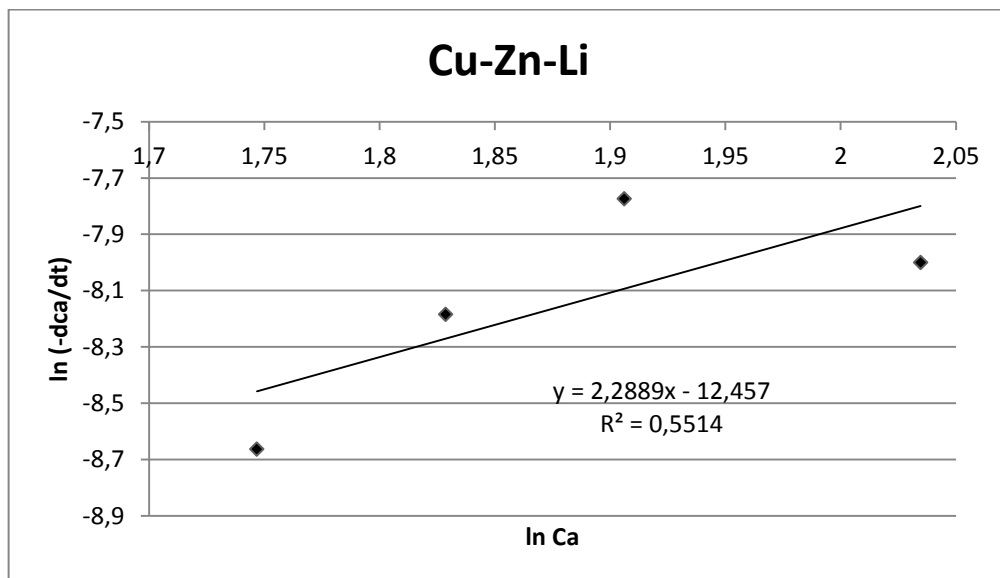
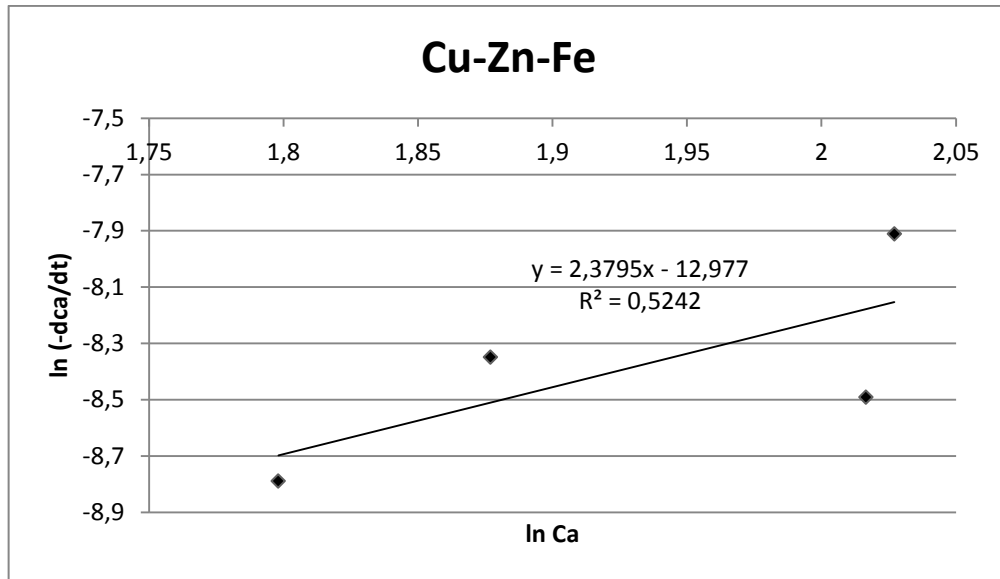
$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A \quad (7.5)$$

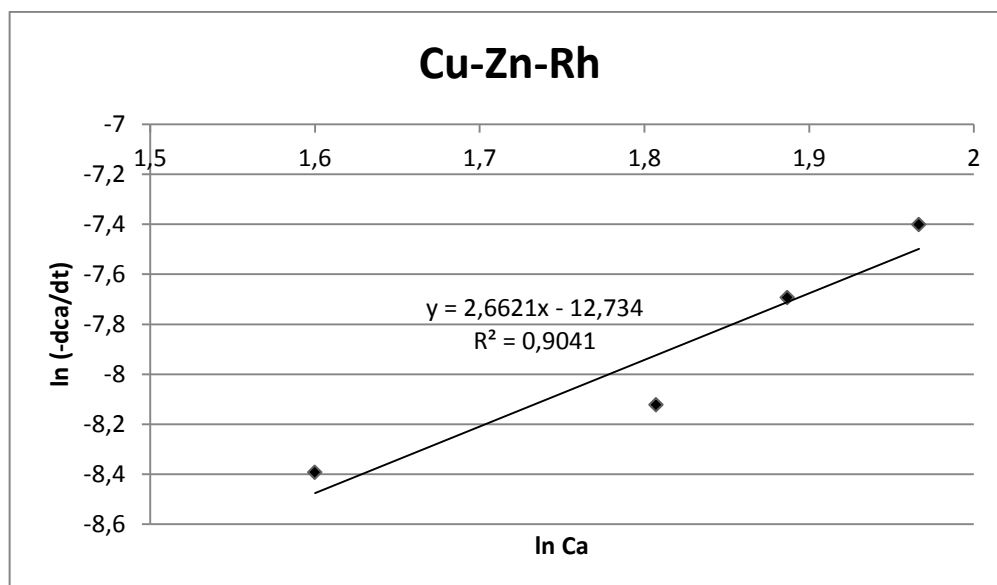
A Figura 7.2 mostra os ajustes das curvas obtidas pelo método diferencial para os catalisadores. Os dados utilizados no desenvolvimento dos métodos integral e diferencial estão apresentados nos Apêndices, A2.9 a A2.15.

Os resultados encontrados pela análise diferencial, Figura 7.2 e Tabela 7.2, não direcionam para nenhuma ordem de reação global. Os catalisadores Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Rh apresentaram ordem de reação de 2,3 a 2,9. Contudo, o ajuste da curva desses catalisadores é bastante fraco, com baixo valor de  $R^2$ . Os catalisadores Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Co e Cu-Zn-Mn mostram valores de ordem de reação muito elevados, que não são possíveis de acontecer. O catalisador Cu-Zn demonstrou possuir uma ordem de reação no valor de 2,9 com bom ajuste dos dados,  $R^2$ , o que pode indicar que a reação global tenha uma equação da taxa de terceira ordem, mas o mesmo fenômeno não é similar quando se trata dos outros catalisadores.









**Figura 7.2:** Método Diferencial de Análise dos Dados.

**Tabela 7.2:** Valores da Ordem de Reação ( $\alpha$ ) e da Constante de Velocidade ( $k_A$ ) – Análise Diferencial.

Catalisador	Ordem de Reação ( $\alpha$ )	Constante de Velocidade ( $k'$ )
<b>Cu-Zn</b>	2,9	$2,01 \cdot 10^{-6} (L^{1,9}/mol^{1,9} \cdot min)$
<b>Cu-Zn-Ag</b>	7,2	$3,57 \cdot 10^{-10} (L^{6,2}/mol^{6,2} \cdot min)$
<b>Cu-Zn-Co</b>	5,8	$1,59 \cdot 10^{-8} (L^{4,8}/mol^{4,8} \cdot min)$
<b>Cu-Zn-Fe</b>	2,4	$2,31 \cdot 10^{-6} (L^{1,4}/mol^{1,4} \cdot min)$
<b>Cu-Zn-Li</b>	2,3	$3,89 \cdot 10^{-6} (L^{1,3}/mol^{1,3} \cdot min)$
<b>Cu-Zn-Mn</b>	5,3	$2,86 \cdot 10^{-8} (L^{4,3}/mol^{4,3} \cdot min)$
<b>Cu-Zn-Rh</b>	2,7	$2,95 \cdot 10^{-6} (L^{1,7}/mol^{1,7} \cdot min)$

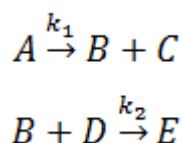
Os resultados nos levam a concluir que a ordem da reação global de hidrogenólise realizada por estes catalisadores não foi suficiente para reproduzir os dados experimentais; desta forma, trataremos de modelos mecanísticos para análise dos dados.

## 7.2 Modelos Mecanísticos

### 7.2.1 Modelo I – Reações Sequenciais Não Reversíveis

O primeiro modelo foi desenvolvido com base na rota principal para 1,2-propanodiol a partir dos sítios ácidos, Figura 2.5, levando em consideração as reações diretas não-reversíveis, ou seja, o glicerol é convertido em água e acetol e depois o acetol é

hidrogenado a 1,2-propanodiol. O esquema reacional está ilustrado na Figura 7.3, em que: A = glicerol, B = acetol, C = água, D = hidrogênio e E = 1,2-propanodiol.



**Figura 7.3:** Proposta de Reações Sequenciais – Modelo I

A formação de Etilenoglicol (EG) demonstra a ocorrência de reações paralelas competindo inicialmente com a formação de 1,2-propanodiol. Devido à baixa quantidade de EG obtida, não consideraremos a referida reação no modelo. Considerando que cada uma das reações é elementar, isto é, a reação acontece num único processo em escala molecular, temos o seguinte conjunto de equações (Fig. 7.4):

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][D]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_2[B][D]$$

$$\frac{dE}{dt} = k_2[B][D]$$

**Figura 7.4:** Equações obtidas a partir da Abordagem de Reações Sequenciais Não Reversíveis.

Para a resolução dessas equações adotou-se as seguintes simplificações:

- i. A concentração de [C] é considerada constante ao longo de todo o tempo reacional, devido à alta quantidade de matéria presente no início e no fim do processo.
- ii. A concentração de [D] também foi considerada constante ao longo de todo o tempo reacional, devido ao controle da pressão, que permaneceu constante.

A resolução analítica das equações está exposta nos Apêndices, Equação A3.1.

A resolução do sistema de equações diferenciais da Fig. 7.4 resulta:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (7.6)$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k'_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k'_2 t}) \quad (7.7)$$

$$[E] = [A]_0 \left( \frac{k'_2 k_1}{(k'_2 - k_1)} \left( \frac{e^{-k'_2 t}}{k'_2} - \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} \right) + 1 \right) \quad (7.8)$$

$[C] = [C]^0$  e  $[D] = [D]^0$ , em que  $k'_2 = k_2 \cdot [D]$ .

O valor da constante  $k_1$  foi encontrado linearizando-se a Equação 7.6, o que resultou na Equação 7.9. Conhecendo-se o valor da concentração em um determinado tempo de reação é possível obter o valor da constante de velocidade.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t \quad (7.9)$$

As Equações 7.7 e 7.8 são independentes entre si e possuem as mesmas constantes, de modo que é possível obter o valor de  $k_2$  a partir de qualquer uma das duas funções. Depois de obtido o valor de  $k_1$  foi utilizado o método da secante para se determinar o valor de  $k_2$  a partir da Equação 7.7 e da Equação 7.8, obtendo-se dois valores diferentes para  $k_2$ . Os valores das constantes de velocidades para os catalisadores nas condições de 30 kgf/cm<sup>2</sup> e 215 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup> e 230 °C estão apresentados na Tabela 7.3. As demais condições, com mais informações, estão apresentadas nos Apêndices, Tabelas A.16 a A.24.

**Tabela 7.3:** Valores das Constantes obtidas e o Desvio do Modelo.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C							
Catalisador	$k_1 (s^{-1})$	$k_2^{eqB} (L/mol \cdot s)$	$k_2^{eqE} (L/mol \cdot s)$	Desvio (%) $k_2^{eqB} - [B]$	Desvio (%) $k_2^{eqB} - [E]$	Desvio (%) $k_2^{eqE} - [B]$	Desvio (%) $k_2^{eqE} - [E]$
Cu-Zn	1,53E-05	1,84E+00	1,24E-03	-	7,174	-	0,000
Cu-Zn-Ag	1,26E-05	4,36E-01	1,80E-03	-	4,933	-	0,000
Cu-Zn-Co	2,11E-05	3,85E-02	9,73E-04	0,001	8,490	4118	0,000
Cu-Zn-Fe	1,73E-05	9,88E-03	1,86E-04	0,000	71,971	5268	0,000
Cu-Zn-Li	2,18E-05	4,30E-01	9,83E-04	-	8,501	-	0,000
Cu-Zn-Mn	1,97E-05	1,83E+00	1,83E-03	-	4,390	-	0,000
Cu-Zn-Rh	1,69E-05	1,51E-02	1,68E-04	0,000	82,708	8684	0,000

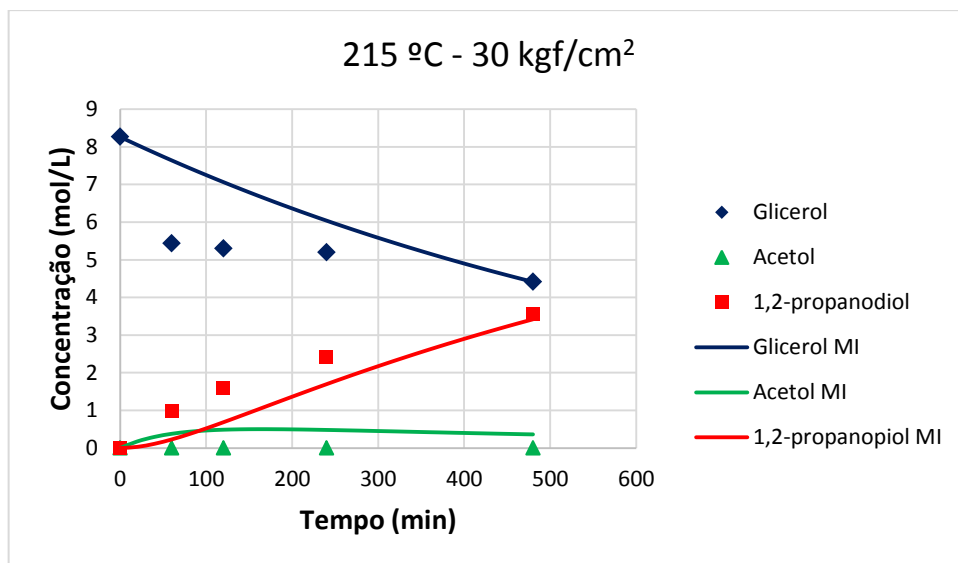
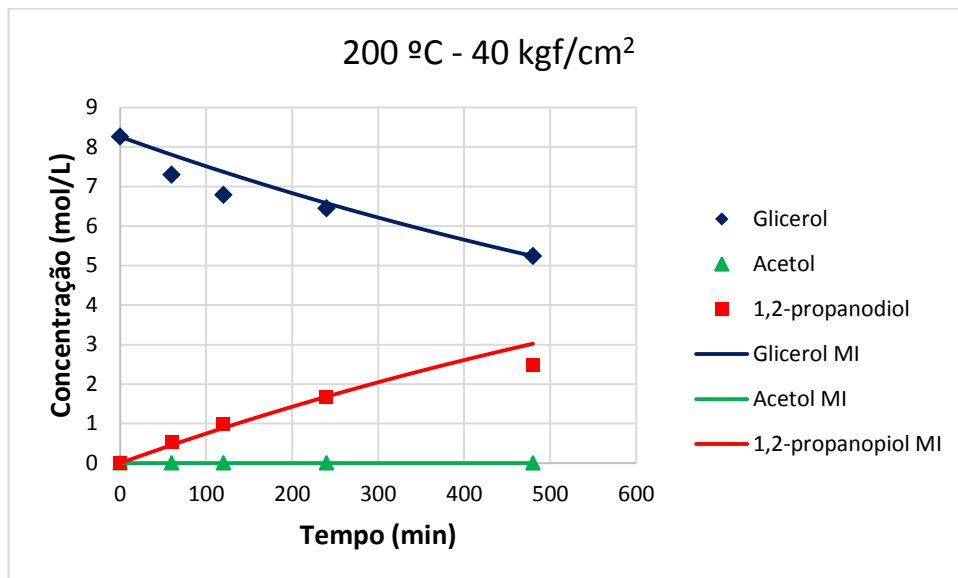
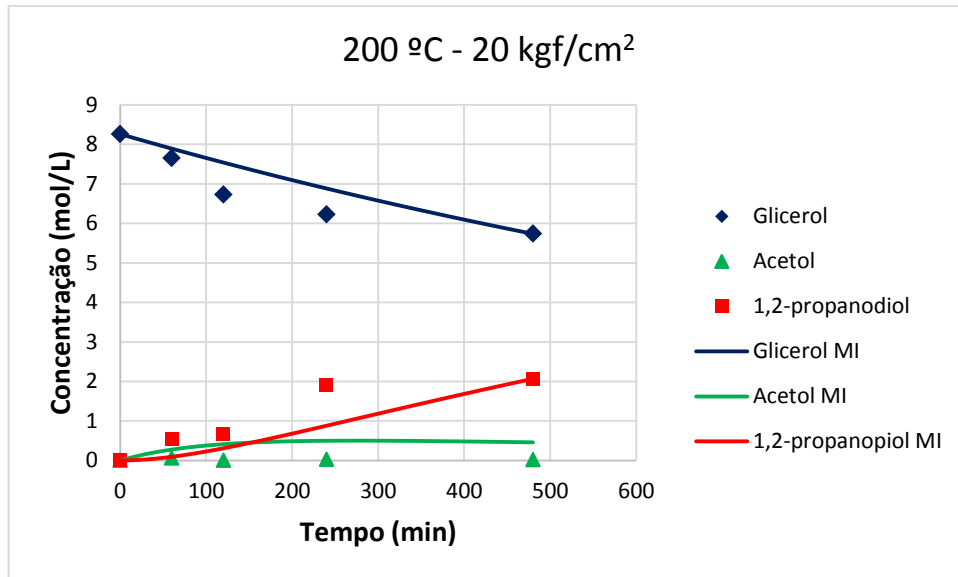
$k_2^{eqB}$  -  $k_2$  obtido a partir da Equação 7.7;  $k_2^{eqE}$  -  $k_2$  obtido a partir da Equação 7.8

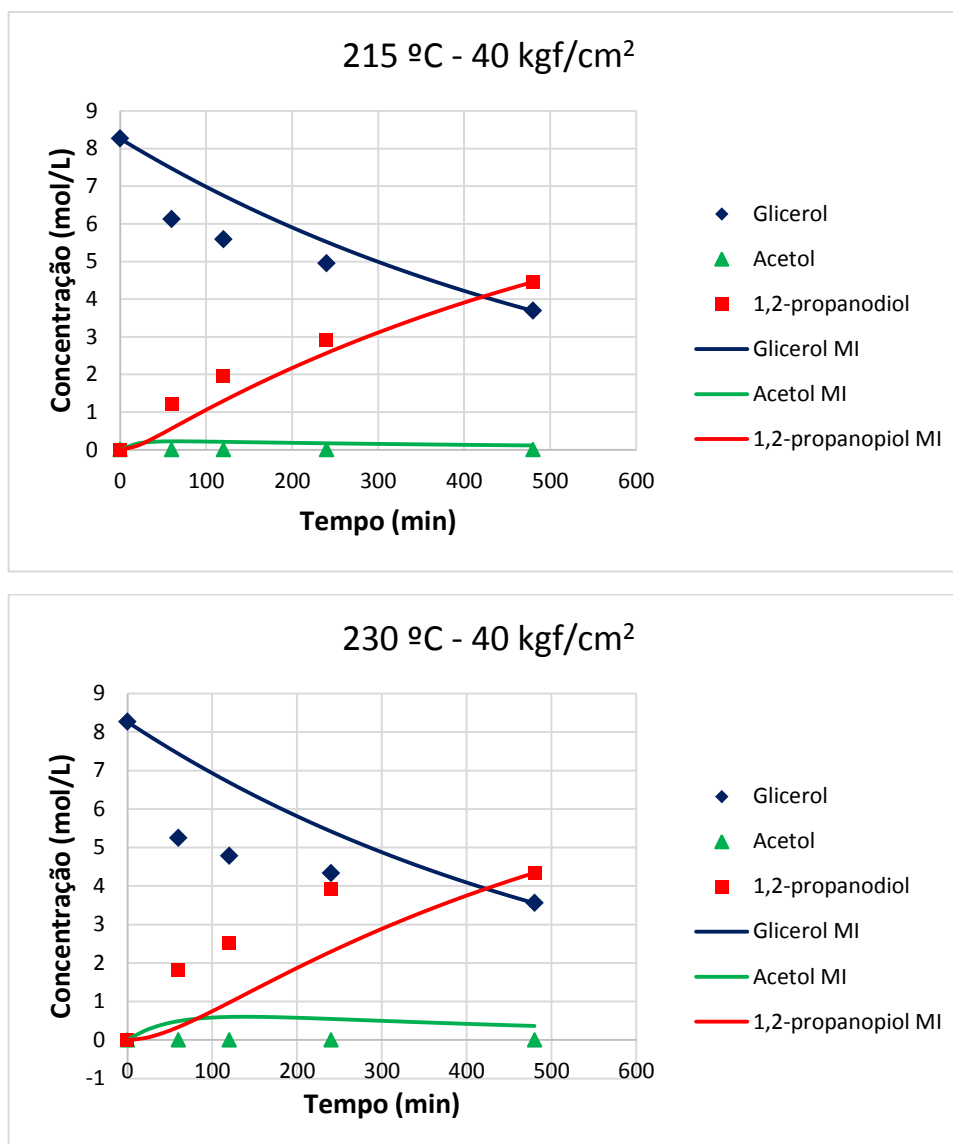
Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C							
atalisador	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB} (L/mol \cdot s)$	$k_2^{eqE} (L/mol \cdot s)$	Desvio (%) $k_2^{eqB} - [B]$	Desvio (%) $k_2^{eqB} - [E]$	Desvio (%) $k_2^{eqE} - [B]$	Desvio (%) $k_2^{eqE} - [E]$
Cu-Zn	2,15E-05	3,58E-03	1,99E-04	0,000	61,702	1813	0,000
Cu-Zn-Ag	1,9E-05	4,42E-03	1,76E-04	0,000	74,481	2426	0,000
Cu-Zn-Co	2,43E-05	3,14E-03	2,37E-04	0,000	47,467	1393	0,000
Cu-Zn-Fe	2,25E-05	3,05E-03	1,44E-04	0,000	92,383	1958	0,000
Cu-Zn-Li	2,36E-05	3,62E-03	2,24E-04	0,000	51,936	1696	0,000
Cu-Zn-Mn	1,89E-05	3,17E-03	1,58E-04	0,000	83,975	1838	0,000
Cu-Zn-Rh	2,12E-05	1,82E+00	1,80E-04	-	74,274	-	0,000

$k_2^{eqB}$  -  $k_2$  obtido a partir da Equação 7.7;  $k_2^{eqE}$  -  $k_2$  obtido a partir da Equação 7.8

Os valores encontrados para  $k_2$  a partir da Equação 7.7 apresentam maiores ajustes aos resultados nas condições de maiores pressões. Para a condição de 200 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup>, 200 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>, apenas os catalisadores Cu-Zn e Cu-Zn-Mn apresentaram um desvio muito grande em relação ao valor encontrado nos experimentos. E para as condições de 215 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup>, 215 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>, os catalisadores Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Rh não mostraram um bom ajuste, porém com o aumento da pressão o desvio diminuiu consideravelmente; já para a condição de 230 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup> os catalisadores Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Rh mostraram um desvio de 10 a 25 % dos valores experimentais de concentração. Os valores de  $k_2$  encontrados a partir da Equação 7.7 satisfazem os valores de concentração de [B] com sucesso, porém mostram um desvio nos valores da concentração de [E].

A Figura 7.5 mostra um comparativo dos resultados experimentais com a curva obtida pela aplicação do Modelo I, para o catalisador Cu-Zn-Li, em diferentes condições de pressão e temperatura. Algumas condições mostraram um ajuste um pouco distante da realidade, 200 °C – 20 kgf/cm<sup>2</sup> e 215 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup> para o consumo de glicerol e acetol, e 215 °C – 30 kgf/cm<sup>2</sup> e 230 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup> para a concentração de 1,2-propanodiol. O modelo I se ajustou muito bem para a condição de 200 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup>, porque a queda de concentração do glicerol foi suave, diferentes das outras condições em que houve uma queda brusca de concentração no segundo ponto.





**Figura 7.5:** Comparação de Dados Experimentais e Modelo Cinético I.

\*MI – Modelo I.

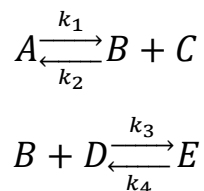
É importante destacar que os valores de  $k_1$  se situam na ordem de  $10^{-5}$  e os valores de  $k_2$  estão entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$ , o que deve ser próximo da realidade, porque a formação de 1,2-propanodiol deve ser superior à formação de acetol, e, portanto, a constante de velocidade deve ser maior.

### 7.2.2 Modelo II – Reações Sequenciais Reversíveis

O segundo modelo foi desenvolvido baseado em reações reversíveis, considerando-se que o glicerol seja convertido em água e acetol, e a seguir, o acetol seja



hidrogenado para 1,2-propanodiol. O esquema reacional está ilustrado na Figura 7.6, em que: A = glicerol, B = acetol, C = água, D = hidrogênio e E = 1,2-propanodiol.



**Figura 7.6:** Proposta de Reações Sequenciais Reversíveis – Modelo II.

Admitindo  $V = \text{cte}$ , o desenvolvimento das equações segue na Figura 7.7.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k_2[B][C]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] - k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C]$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$\frac{dE}{dt} = k_3[B][D] - k_4[E]$$

**Figura 7.7:** Equações obtidas a partir da Abordagem de Reações Sequenciais Reversíveis.

No desenvolvimento deste modelo, foi considerado que  $k_2[B][C] \ll k_1[A]$ , então a resolução da concentração de glicerol se assemelha à resolução obtida no Modelo I. As mesmas hipóteses de concentração de água e gás hidrogênio como constante, semelhante ao Modelo I, foram admitidas para resolução deste sistema de equações. A resolução destas equações está apresentada em Apêndice, A3.2. As equações obtidas para este modelo estão apresentadas a seguir:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (7.10)$$

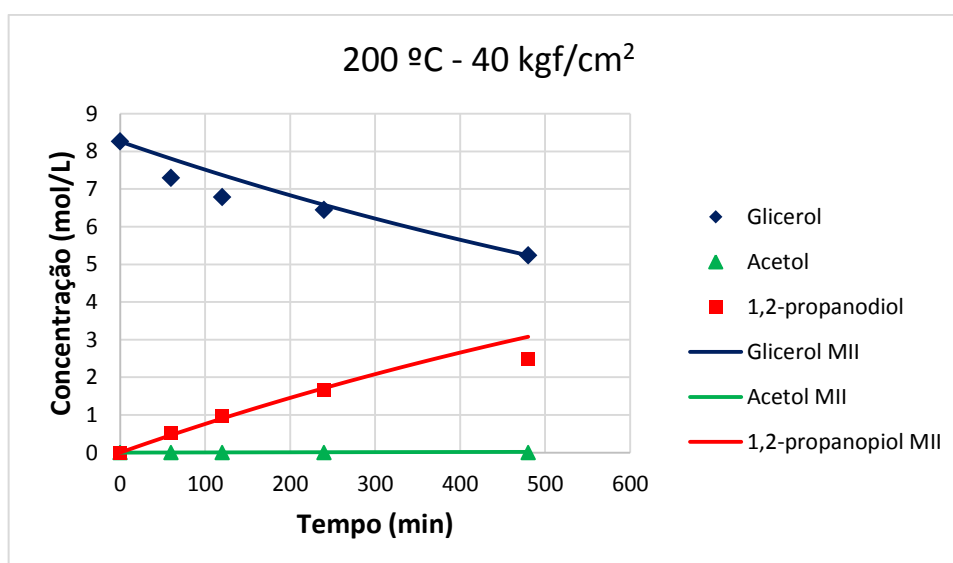
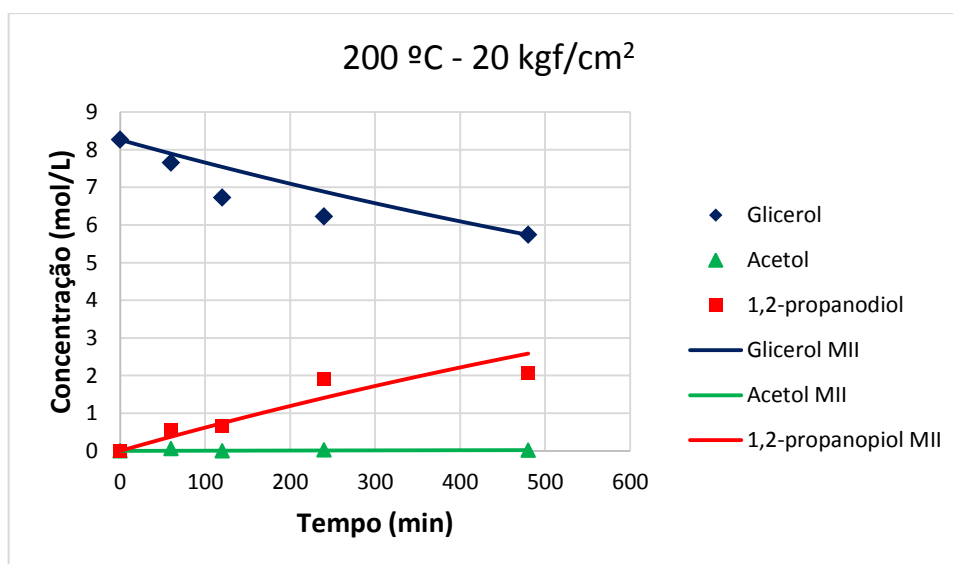
$$[B] = k_4 [A]_0 \left( \frac{1 - e^{-(k'_3 + k_4)t}}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-(k'_3 + k_4 - k_1)t} - e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right) \quad (7.11)$$

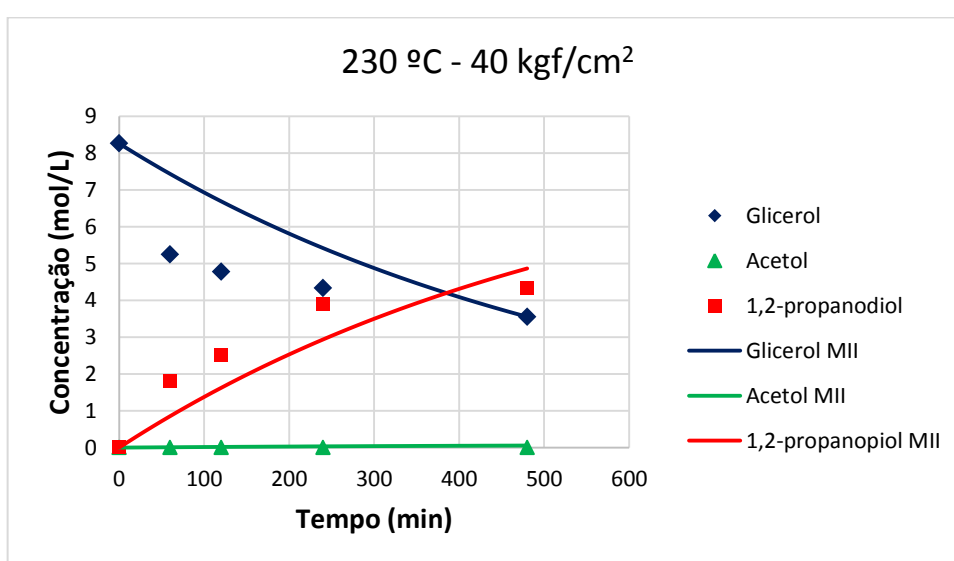
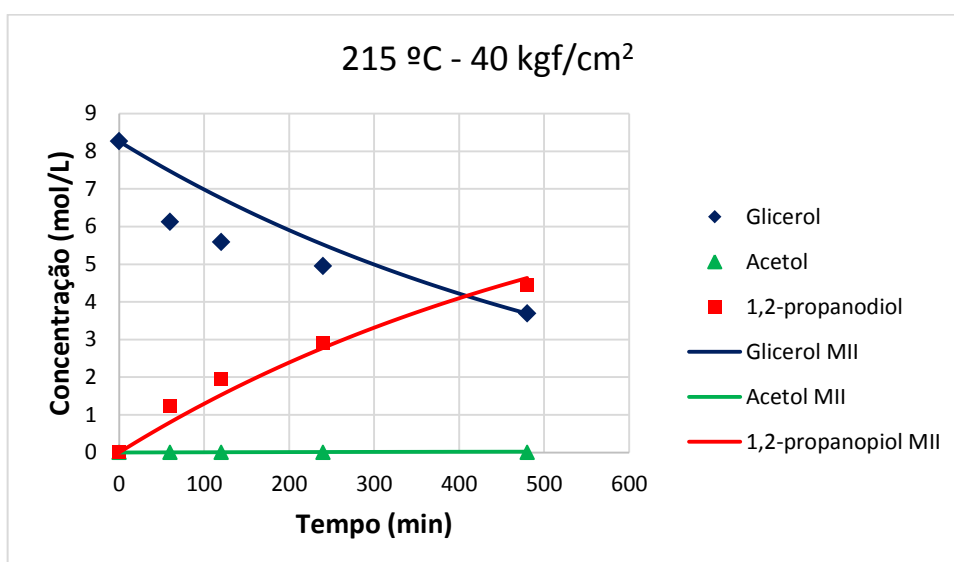
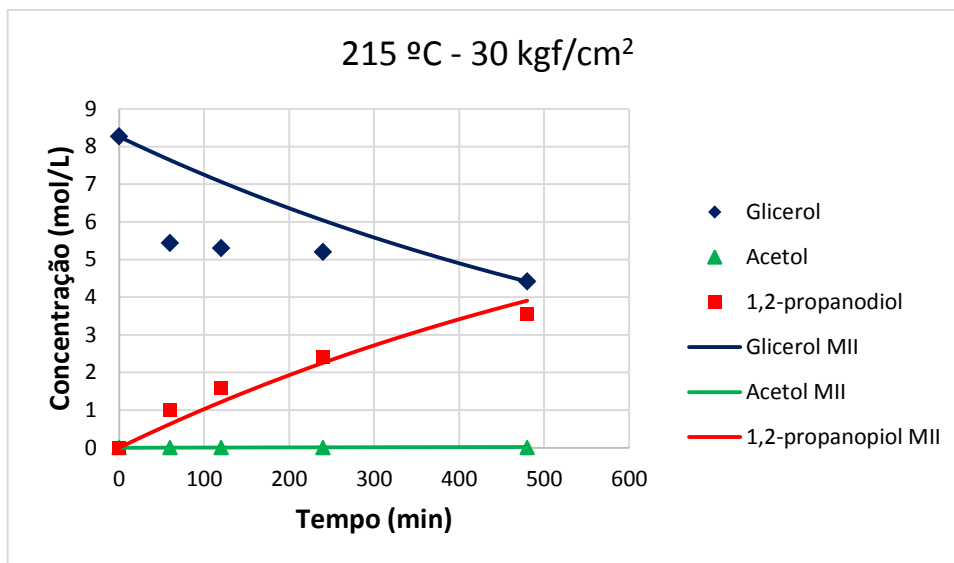
$$[E] = k_4 [A]_0 \left( \frac{1 - e^{-k_1 t}}{k_4} + \frac{1 - e^{-(k'_3 + k_4)t}}{k'_3 + k_4} + \frac{e^{-(k'_3 + k_4 - k_1)t} - e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right) \quad (7.12)$$

$$[C] = [C]^0 \text{ e } [D] = [D]^0$$

O valor da constante  $k_1$  é o mesmo do Modelo I e conhecendo-se este valor, faz-se necessária a determinação das constantes  $k_3$  e  $k_4$ . A constante  $k'_3$  é resultado da multiplicação da constante  $k_3$  pela concentração de  $H_2$ , [D]. Para se determinar um possível valor para estas constantes, adotou-se o método de Newton-Raphson para um sistema não linear. Os resultados estão disponíveis em Tabelas no Apêndice A2.25 a A2.33.

O modelo com reações reversíveis ajusta-se muito bem aos resultados obtidos (Fig. 7.8), tanto para as concentrações de acetol quanto de 1,2-propanodiol, com um pequeno desvio para a condição de 230 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup>. Este modelo, semelhante ao Modelo I, acompanha muito bem a queda da concentração de glicerol para a condição de 200 °C – 20 kgf/cm<sup>2</sup> e 200 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup>, que mostram um consumo mais suave da concentração de glicerol.





**Figura 7.8:** Comparação de Dados Experimentais e o Modelo Cinético II.

\*MII – Modelo II.

Analisando os resultados tabelados, A2.25 – A2.33, para a condição de 215 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup> o modelo é mais representativo para os catalisadores Cu-Zn-Fe e Cu-Zn-Rh. Para a condição de 200 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup> o modelo parece se ajustar para os seguintes catalisadores: Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Co, Cu-Zn-Fe. Na condição de 230 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup>, o modelo mostra pequeno desvio para a concentração de 1,2-propanodiol. O modelo é mais eficiente para as condições de alta pressão e alguns desvios são encontrados para baixas pressões. Os valores de  $k_1$  se situam na ordem de  $10^{-5}$ , como no Modelo I, e os valores de  $k_3$  na ordem de  $10^{-1}$  e  $k_4$  na ordem de  $10^{-3}$ . A constante  $k_3$  deve ser superior a constante  $k_4$  para que a previsão siga os resultados experimentais, em que, foram detectados traços de acetol e alta formação de 1,2-propanodiol. Então esta diferença está coerente com os possíveis valores destas constantes.

### 7.2.3 Modelo III – Reações Sequenciais Reversíveis

O terceiro modelo foi desenvolvido considerando que todas as reações são efetivamente reversíveis. O esquema reacional foi ilustrado na Figura 7.6 e as equações do modelo também já foram apresentadas na Figura 7.7. Portanto, as equações obtidas para se determinar o comportamento da reação com o tempo estão mostradas a seguir:

$$[A] = \frac{k'_2[A]_0}{k_1+k'_2} \left( 1 + \frac{k_1}{k'_2} e^{-(k_1+k'_2)t} \right) \quad (7.13)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1+k'_2} \left( 1 - e^{-(k_1+k'_2)t} \right) \quad (7.14)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1+k'_2} \left( \frac{k'_2+k_4}{k'_2+k'_3+k_4} + \frac{(k_1-k_4)e^{-(k_1+k'_2)t}}{k'_3+k_4-k_1} - \frac{(k'_2+k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{k'_2+k'_3+k_4} - \frac{(k_1-k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{k'_3+k_4-k_1} \right) \quad (7.15)$$

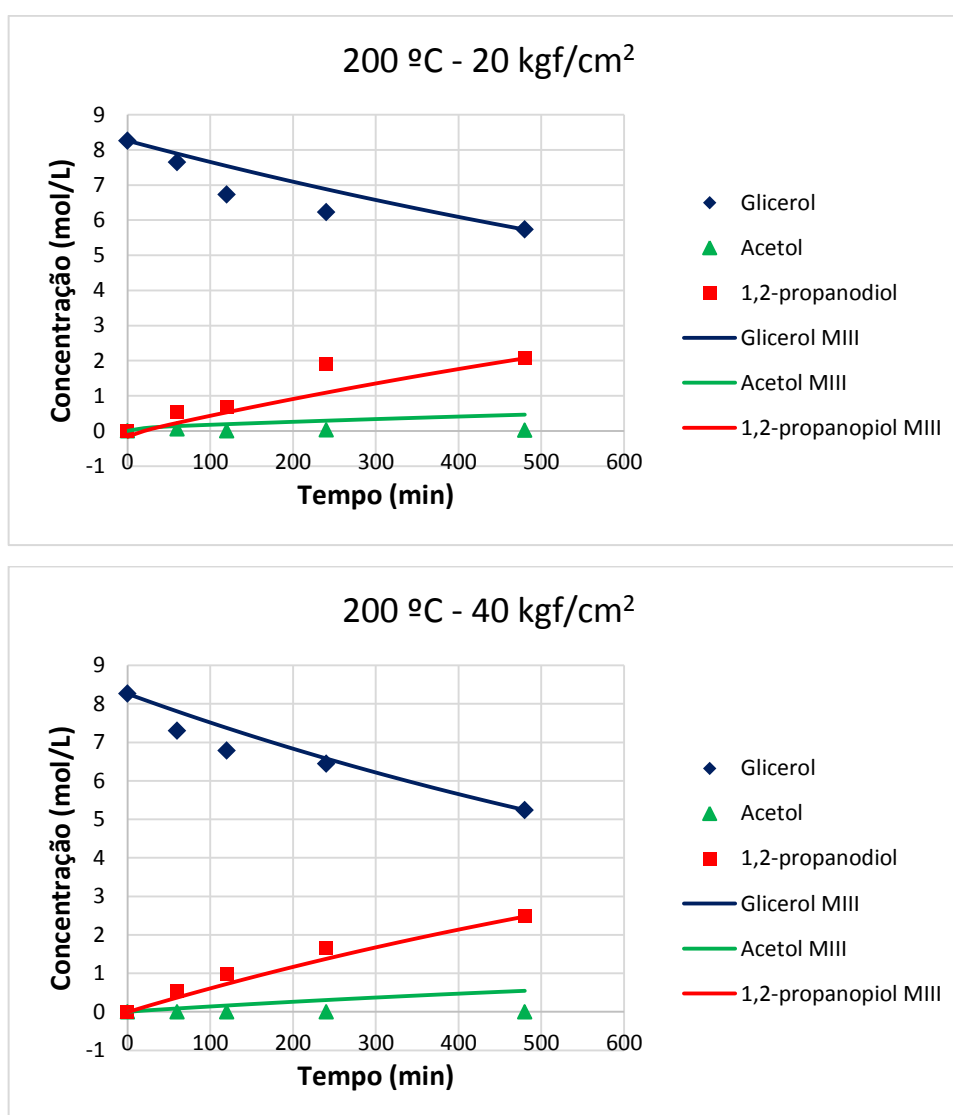
$$[E] = \frac{k_1k'_3[A]_0}{k_1+k'_2} \left( \frac{k'_2+k_4}{k_4(k'_2+k'_3+k_4)} + \frac{(k_1-k_4)e^{-(k_1+k'_2)t}}{(k'_3+k_4-k_1)(k_4-k_1-k'_2)} - \frac{(k'_2+k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{(k'_2+k'_3+k_4)(k'_2+k'_3)} - \frac{(k_1-k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{(k'_3+k_4-k_1)(k'_2+k'_3)} \right) \quad (7.16)$$

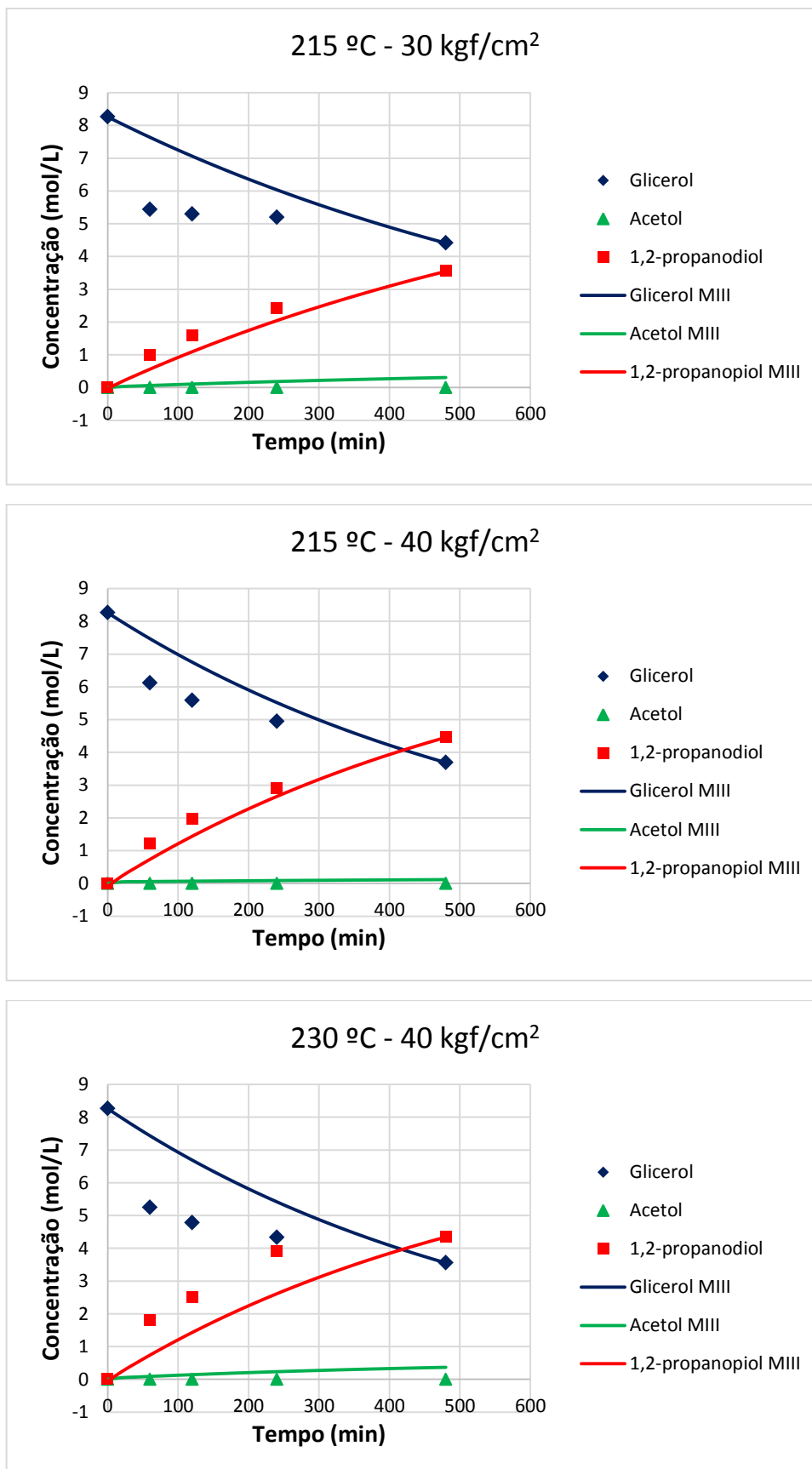
Em que  $[C] = [C]^0$  e  $[D] = [D]^0$ ,  $k'_2 = k_2[C]$ ,  $k'_3 = k_3[D]$ .

Foram obtidas duas equações para se determinar a concentração de acetol. A Equação 7.14 foi usada em conjunto com a Equação 7.13 para se obter as constantes  $k_1$  e  $k_2$ , e

as Equações 7.15 e 7.16 foram usadas conjuntamente para se obter as constantes  $k_3$  e  $k_4$ . Para ambos os casos foi utilizado o método de Newton-Raphson para um sistema não linear. Contudo, a Equação 7.14 forneceu valores para a concentração de acetol não muito próximos dos dados experimentais, enquanto a Equação 7.15 forneceu valores mais próximos dos obtidos experimentalmente. A resolução destas equações está apresentada em Apêndice, A3.3, e os resultados estão nos apêndices A2.34 a A2.42.

Os gráficos comparando o Modelo III com os dados experimentais para o catalisador Cu-Zn-Li em cinco diferentes condições estão apresentados na Figura 7.9.





**Figura 7.9:** Comparação entre os Dados Experimentais e o Modelo Cinético III.

\*MIII – Modelo III.

O Modelo III, semelhante ao Modelo II, apresenta as mesmas características para o comportamento da concentração de glicerol, com melhor ajuste para um consumo mais amênuo de glicerol como na condição de 200 °C – 20 kgf/cm<sup>2</sup> e 200 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup>. A concentração de 1,2-propanodiol, em relação ao último ponto experimental, se ajusta bem para todas as condições de temperatura e pressão, ver Apêndices A2.34 – A2.42. Contudo, a análise ao longo do tempo mostra que para algumas condições o modelo possui alguns desvios, como na condição de 230 °C – 40 kgf/cm<sup>2</sup>. É provável que 1,2-propanodiol esteja também sendo formado através da rota paralela, o que justifica os valores um pouco maiores de concentração nos dados experimentais.

A maior vantagem deste Modelo, em relação ao Modelo II é a obtenção dos valores da constante  $k_2$ . O valor da constante  $k_1$  é da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ , semelhante aos modelos anteriores. O valor da constante  $k_2$  está situado na ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-13}$ , isto mostra que a reação reversa, que forma glicerol a partir da hidratação do acetol, não é favorecida cineticamente, ela ocorre, mas praticamente com a metade da velocidade da reação de desidratação.

O valor de  $k_3$  está na ordem  $10^{-1}$  a  $10^{-4}$  e o valor de  $k_4$  está na ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$ . Todos os valores de  $k_3$  são maiores que os valores de  $k_4$  correspondentes em pelo menos uma ordem numérica, ver Apêndice A.34 – A.42, o que significa que a hidrogenação do acetol é cineticamente favorecida em relação à desidrogenação, que está de acordo com os dados experimentais, em que foram detectados traços de acetol em algumas reações, e altas concentrações de 1,2-propanodiol. Em síntese, a constante  $k_3$  é maior que a constante  $k_1$  e também as constantes reversas  $k_2$  e  $k_4$ , o que significa que, o acetol formado pela desidratação do glicerol é rapidamente hidrogenado para 1,2-propanodiol, e uma pequena quantidade de matéria de acetol deve ser hidratado para glicerol, mas tão pequena, que pode-se considerar a primeira etapa como irreversível; e uma pequena quantidade de matéria de 1,2-propanodiol deve ser desidrogenada para acetol devido a presença de sítios básicos no catalisador, que favorecem a reação de desidrogenação, mas acreditamos que a reação reversa também não ocorra, devido ao alto valor da Energia de Ativação, como veremos adiante para esta reação reversa.

Os modelos se ajustam para a concentração de glicerol com ótimo ajuste para os pontos finais. Os dois primeiros modelos consideram apenas uma constante, e o terceiro modelo insere a reação reversa da etapa de desidratação do glicerol,  $k_2$ , mas aparentemente o comportamento da curva com relação aos dados experimentais não se diferencia muito dos

Modelos I e II. A Tabela 7.4 mostra para quais condições os Modelos I e II podem ser usados com a obtenção de bons resultados. O Modelo III se ajustou perfeitamente à concentração de 1,2-propanodiol em qualquer condição.

**Tabela 7.4:** Ajuste do Modelo em relação à Condição Reacional.

Condição Reacional	Modelo I	Modelo II
20 kgf/cm <sup>2</sup> – 200 °C	-	-
20 kgf/cm <sup>2</sup> – 215 °C	-	-
20 kgf/cm <sup>2</sup> – 230 °C	X	-
30 kgf/cm <sup>2</sup> – 200 °C	X	X
30 kgf/cm <sup>2</sup> – 215 °C	X	-
30 kgf/cm <sup>2</sup> – 230 °C	-	X
40 kgf/cm <sup>2</sup> – 200 °C	X	-
40 kgf/cm <sup>2</sup> – 215 °C	X	X
40 kgf/cm <sup>2</sup> – 230 °C	X	-

Em síntese, o Modelo I ajustou-se melhor a mais condições reacionais que o Modelo II, porém, o Modelo II é mais representativo que o Modelo I, para os dois produtos: Acetol e 1,2-propanodiol, na condição de 215 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>, desde que o catalisador empregado seja o Cu-Zn-Li. Diferentes modelos já foram desenvolvidos. Lahr e Shanks (2003), Zhiming et al. (2010) desenvolveram um modelo para Ru/C baseando-se nas hipóteses de Langmuir-Hinshelwood e Torres et al. (2010) e Vasiliadou e Lemonidou (2013) trabalharam com modelo de lei de potências para Ru-Re e Cu-SiO<sub>2</sub> como catalisadores. Neste trabalho desenvolvemos três modelos mecanísticos, com bom ajuste entre os compostos da reação principal.

### 7.3 Constante de Equilíbrio

Considerando-se que todas as reações são reversíveis, é apresentado na Tabela 7.5 os valores das constantes de Equilíbrio para as duas rotas reacionais referentes à reação principal,  $K_{eq1}$  para a desidratação do glicerol à acetol e  $K_{eq2}$  para a hidrogenação de acetol à 1,2-propanodiol obtidos experimentalmente a 30 kgf/cm<sup>2</sup>, e na Tabela 7.6 estão os dados obtidos através da análise termodinâmica, teórica.



**Tabela 7.5:** Constante de Equilíbrio obtida por Dados Experimentais.

Catalisador	200 °C		215 °C		230 °C	
	$K_{eq1}$	$K_{eq2}$	$K_{eq1}$	$K_{eq2}$	$K_{eq1}$	$K_{eq2}$
<b>Cu-Zn</b>	1,00E+05	5,19	7,46E+05	45,10	2,04E+06	4,49
<b>Cu-Zn-Ag</b>	1,39E+03	150,49	2,11E+05	61,75	2,89E+05	3,86
<b>Cu-Zn-Co</b>	8,36E+04	40,28	3,45E+07	45,41	3,04E+05	5,84
<b>Cu-Zn-Fe</b>	3,16E+04	42,20	1,18E+06	4,08	3,37E+05	2,99
<b>Cu-Zn-Li</b>	1,84E+05	71,07	3,34E+05	34,54	2,23E+06	8,13
<b>Cu-Zn-Mn</b>	6,15E+05	7,18	2,72E+05	77,30	4,05E+05	3,46
<b>Cu-Zn-Rh</b>	5,89E+05	65,17	5,19E+05	3,75	2,32E+05	3,94
<b>Média</b>	2,29E+05	54,51	5,39E+06	38,85	8,34E+05	4,67

**Tabela 7.6:** Constante de Equilíbrio obtida a partir da Análise Termodinâmica.

Temperatura (°C)	Etapa Reacional I	Etapa Reacional II
200	4,64E+04	3,59E+04
215	4,65E+04	1,71E+04
230	4,68E+04	8,55E+03

A constante de equilíbrio encontrada para a reação de desidratação do glicerol está coerente com o valor médio da constante de equilíbrio encontrado a partir dos dados termodinâmicos simulados. Os dados termodinâmicos se encontram na ordem de  $10^4$ , enquanto os dados experimentais variam de  $10^5$  a  $10^6$ . Contudo os valores das constantes de equilíbrio para a segunda reação estão bem distantes, teóricos e experimentais. Os dados teóricos sugerem que a constante de equilíbrio esteja na ordem de  $10^3$  a  $10^4$ , mas os dados experimentais mostraram constantes de equilíbrio pequenas, na ordem de  $10^0$  a  $10^1$ , devido aos valores de constante direta e inversa,  $k_3$  e  $k_4$ , que são próximos entre si.

Mesmo que o valor da constante de equilíbrio da reação de consumo do acetol seja pequeno e sua constante reversa,  $k_4$ , seja próxima da constante direta,  $k_3$ , apenas traços de acetol foram detectados. Isto se deve pela alta Energia de Ativação referente à desidrogenação do 1,2-propanodiol, reação reversa, conforme explicado no tópico seguinte.

### 7.4 Energia de Ativação

A determinação da Energia de Ativação foi aproximada a partir da Equação 7.17, que relaciona duas temperaturas distintas. Foram utilizados os dados obtidos do catalisador Cu-Zn-Li.

$$\ln k'_x - \ln k''_x = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.17)$$

Sendo que:

$k'_x$  - Constante de velocidade à temperatura  $T_1$  ( $s^{-1}$ );

$k''_x$  - Constante de velocidade à temperatura  $T_2$  ( $s^{-1}$ );

$x$  - Índice  $x$  – assume a constante a ser analisada:  $k_1, k_2, \dots$ ;

$E_a$  - Energia de ativação ( $J/mol$ );

$R$  - Constante universal dos gases ( $J/mol \cdot K$ );

$T_1$  - Temperatura de reação ( $K$ );

$T_2$  - Temperatura de reação ( $K$ ).

A Tabela 7.7 mostra os resultados encontrados a partir das constantes determinadas numericamente de acordo com o Modelo I, a Tabela 7.8 mostra os resultados encontrados a partir das constantes determinadas numericamente de acordo com o Modelo II e a Tabela 7.9 apresenta os resultados encontrados a partir das constantes de acordo com o Modelo III.

Para o Modelo I, há apenas duas reações analisadas, enquanto no Modelo II há três reações analisadas, de modo que, é possível obter as energias de ativação para cada etapa da reação. É importante ressaltar que os dados obtidos, mesmo sendo provenientes de dados experimentais, são aproximados por métodos numéricos. Para o Modelo II e o Modelo III foi necessário um chute inicial, o que pode resultar em desvios da realidade, contudo os valores encontrados estão coerentes com o comportamento reacional encontrado nos dados experimentais.

A Tabela 7.10 mostra os dados estimados no capítulo IV sobre a Energia de Gibbs, Entalpia e Entropia de Reação do glicerol para 1,2-propanodiol e as etapas reacionais até a formação de 1,2-propanodiol, intermediários. Os valores de  $k_1$  são os mesmos para os dois primeiros modelos e o terceiro modelo coincidentemente também assumiu os mesmos

valores. Rajkhowa, Marin e Thybaut (2017) encontraram o valor de Energia de Ativação para esta etapa de 84 kJ/mol, semelhante ao nosso, que é 81,9 kJ/mol.

**Tabela 7.7:** Energia de Ativação – Dados Modelo I.

Temperatura (°C)	30 kgf/cm <sup>2</sup>		40 kgf/cm <sup>2</sup>	
	$k_1(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$	$k_1(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$
-				
200	1,15E-05	81,88	1,58E-05	73,25
215	2,18E-05		2,80E-05	
Temperatura (°C)	$k_2(L/mol \cdot s)$ $E_a (kJ/mol)$		$k_2(L/mol \cdot s)$ $E_a (kJ/mol)$	
	$k_2(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$	$k_2(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$
-				
200	4,37E-01		-	
215	4,30E-01	$\approx 0^1$	2,67E-03	95,38
230			5,38E-03	

<sup>1</sup>O valor encontrado é negativo e muito pequeno, de modo que este foi aproximado para zero. Energia de Ativação negativa não existe fisicamente e este erro se deve à aproximação dos valores obtidos pela utilização de métodos numéricos, visto que, esperava-se que este resultado fosse próximo de zero.

**Tabela 7.8:** Energia de Ativação – Dados Modelo II.

Temperatura (°C)	30 kgf/cm <sup>2</sup>		40 kgf/cm <sup>2</sup>	
	$k_1(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$	$k_1(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$
-				
200	1,15E-05	81,88	1,58E-05	73,25
215	2,18E-05		2,80E-05	
Temperatura (°C)	$k_3(L/mol \cdot s)$ $E_a (kJ/mol)$		$k_3(L/mol \cdot s)$ $E_a (kJ/mol)$	
	$k_3(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$
-				
200	9,27E-01	3,14	9,43E-01	0,81
215	9,50E-01		9,49E-01	
Temperatura (°C)	$k_4(s^{-1})$ $E_a (kJ/mol)$		$k_4(s^{-1})$ $E_a (kJ/mol)$	
	$k_4(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$	$k_4(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$
-				
200	5,01E-03	3,78	4,46E-03	8,06
215	5,16E-03		4,75E-03	

O valor de  $k_2$  encontrado no terceiro modelo é bem pequeno, na ordem de  $10^{-11}$ , e a Energia de Ativação da reação reversa é bem pequena também. Contudo, deve-se analisar que assim que o acetol é formado, rapidamente ele é hidrogenado a 1,2-propandiol, visto que a Energia de Ativação da reação de hidrogenação é baixa e a constante de velocidade,  $k_3$ , é

maior, na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ . Portanto a reação de hidrogenação do acetol é cineticamente favorecida em relação a reação de hidratação do acetol.

**Tabela 7.9:** Energia de Ativação – Dados Modelo III.

Temperatura (°C)	30 kgf/cm <sup>2</sup>		40 kgf/cm <sup>2</sup>	
-	$k_1(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$	$k_1(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$
200	1,15E-05	81,88	1,58E-05	73,25
215	2,18E-05		2,80E-05	
-	$k_2(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$	$k_2(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$
200	6,25E-11	5,41	8,06E-10	25,00
215	6,52E-11		9,80E-10	
-	$k_3(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$E_a (kJ/mol)$
200	5,99E-03	193,23	3,69E-02	31,14
215	2,71E-02		4,71E-02	
-	$k_4(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$	$k_4(s^{-1})$	$E_a (kJ/mol)$
200	8,42E-05	285,80	1,05E-04	229,82
215	7,85E-04		5,68E-04	

**Tabela 7.10:** Dados Termodinâmicos Estimados da Reação.

Reação	$\Delta G_r(kJ/mol)$	$\Delta H_r(kJ/mol)$	$\Delta S_r(J/mol)$
Glicerol – Acetol	-42,271	0,198	89,717
Acetol – 1,2-propanodiol	-41,257	-94,500	-112,530
Glicerol – 1,2-propanodiol	-83,527	-94,302	-22,770

A variação da Energia de Ativação com a pressão, encontrada em nossos resultados, é bem pequena e podemos considerar esta diferença como consequência de aproximações numéricas, sendo que o valor real esteja bem próximo do que estamos apresentando. Ao compararmos com os modelos desenvolvidos anteriormente,  $k_2$  no Modelo I,  $k_3$  no Modelo II e  $k_3$  no Modelo III, que representam a mesma etapa reacional, percebemos que há uma certa variação, de aproximadamente 0 a 193 kJ/mol. O valor mais coerente é que

a energia de ativação seja próxima de zero para esta etapa reacional, conforme alguns dos dados obtidos, e portanto os dois valores 95,38 e 193,26 kJ/mol devem ser desconsiderados.

Para a constante reversa da reação de hidrogenólise  $k_4$ , os dados de Energia de Ativação obtidos com o Modelo III, são mais coerentes, com alta Energia de Ativação e baixa constante de velocidade, da ordem  $10^{-4}$ , porque espera-se que a reação reversa não seja tão favorável, devido à alta concentração de 1,2-propanodiol e à baixa concentração de acetol nos resultados experimentais. De modo que, as reações reversas não são cineticamente favoráveis, seja pelo baixo valor da constante de velocidade,  $k_2$ , ou pelo valor da Energia de Ativação na reação reversa de desidrogenação do 1,2-propanodiol que é maior que os demais. Esse comportamento pode explicar porque o Modelo I, que considera apenas reações não reversíveis se adaptou bem aos dados experimentais.

E analisando as etapas que favorecem a formação de 1,2-propanodiol, chegamos à mesma conclusão que Rajkhowa, Marin e Thybaut (2017), que a etapa determinante da reação é a desidratação do glicerol.

## CAPÍTULO VIII

### CONCLUSÃO

No presente trabalho estudamos o efeito do pH, variável x fixo, na síntese de hidrotalcitas contendo Cu, Cu-Co e Cu-Zn, como substituintes do íon  $Mg^{2+}$ , na reação de hidrogenólise do glicerol. E também estudamos a inserção de diferentes metais: Ag, Co, Fe, Li, Mn e Rh, no catalisador Cu-Zn.

A metodologia adotada para síntese das hidrotalcitas é eficiente para sintetizar hidrotalcitas, com a fórmula química prevista e com diferentes metais substituintes, com raios iônicos próximos e distantes do íon  $Mg^{2+}$ . Somente para a Ag, que a metodologia adotada não foi eficaz, formando duas fases distintas, hidrotalcita e carbonato de prata.

Todos os catalisadores sintetizados mostraram semelhante potencial para conversão do glicerol ao longo de 8 h. As hidrotalcitas Cu, Cu-Co e Cu-Zn mostraram diferentes respostas para os parâmetros cinéticos analisados. O catalisador Cu e Cu-Zn10 se sobressaíram entre os catalisadores da 2ª parte do projeto, com maiores taxas de giro para glicerol e 1,2-propanodiol e alta conversão também.

Analisando-se a terceira etapa do projeto, concluímos que a adição de Ag, Li, Mn e Rh melhora a performance dos catalisadores nos parâmetros de rendimento e seletividade da reação de hidrogenólise. E em termos de conversão, apenas o catalisador Cu-Zn-Rh é superior ao catalisador Cu-Zn para as condições utilizadas.

Com a utilização do planejamento experimental  $3^2$ , mostramos que todos os catalisadores testados são competitivos e muitas vezes mostram melhor desempenho para um determinado parâmetro cinéticos que o catalisador Cu-Zn em diferentes condições e conseguimos mostrar um direcionamento para condições de operação, temperatura e pressão, que possam fornecer resultados mais interessantes. Mostramos também, que, a pressão é o principal efeito que norteia todos os catalisadores com metais adicionados para os parâmetros cinéticos específicos à 1,2-propanodiol, portanto o produto 1,2-propanodiol é dependente da pressão de operação. A temperatura é um efeito significativo para alguns catalisadores no âmbito da conversão, Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn.

Os catalisadores Cu-Zn-Mn e Cu-Zn-Li se destacaram em muitos parâmetros cinéticos, dentre os catalisadores testados, e mostraram potencial para se obter resultados mais interessante em condições de maiores temperatura e pressão.

A adição dos metais Ag, Co, Li, Mn e Rh melhoram a performance do catalisador em diferentes aspectos, conversão, rendimento, seletividade..., de modo que, o objetivo pretendido torna-se o direcionador para a escolha do catalisador mais adequado. O catalisador Cu-Zn-Fe é o único que não se mostra interessante em algum aspecto em relação ao catalisador Cu-Zn. Ele apresenta seletividade um pouco superior ao catalisador Cu-Zn, contudo o rendimento é inferior, ou seja, mesmo com maior seletividade produz menor quantidade de 1,2-propanodiol. Todavia, ao analisarmos a união de dois parâmetros cinéticos, rendimento e seletividade, o catalisador Cu-Zn-Fe mostra ser mais vantajoso que Cu-Zn na temperatura de 200 °C, independente da pressão utilizada.

Três modelos cinéticos mecanísticos foram desenvolvidos para explicar a concentração no decorrer do tempo para esta reação. O Modelo I, que foi desenvolvido considerando apenas reações sequenciais do glicerol para 1,2-propanodiol, pode ser aplicado a diferentes condições de operação. Principalmente nas condições com pressões de 30 e 40 kgf/cm<sup>2</sup>. Os Modelos II e III foram desenvolvidos considerando a reação reversível da rota glicerol para 1,2-propanodiol. O Modelo II se ajustou muito bem para três condições: 215 °C e 40 kgf/cm<sup>2</sup>, a condição 200 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup>, e a condição 230 °C e 30 kgf/cm<sup>2</sup>. O Modelo III se ajustou muito bem a concentração de 1,2-propanodiol em qualquer condição de operação, contudo não se mostrou eficiente na previsão da concentração de acetol quanto aos outros modelos. Todos os modelos falham em prever o comportamento do glicerol, exceto quando o consumo do reagente não sofre uma queda brusca no início. A comparação entre os modelos foi realizada com o catalisador Cu-Zn-Li em diferentes condições. O Modelo II é mais acurado para os dois produtos: 1,2-propanodiol e acetol, e o Modelo III é preferível ao Modelo I nas demais condições de temperatura e pressão.

A Energia de Ativação para cada etapa reacional foi determinada e concluímos que a desidratação do glicerol foi a etapa determinante, e que a desidrogenação do glicerol nas condições que estudamos possui uma velocidade extremamente rápida, que vem de encontro com os resultados experimentais encontrados.

### **Sugestões para trabalhos Futuros**

Durante o desenvolvimento deste projeto deparamos com uma imensidade de possibilidades. Algumas delas mereciam uma maior atenção, no entanto não foi possível. Elencamos as seguintes sugestões:

- i. Estudar o efeito da síntese destes catalisadores em pH no valor de 11 e 12;

- ii. Estudar a adição de diferentes metais como Os e Re na estrutura da hidrotalcita e seu comportamento na hidrogenólise do glicerol;
- iii. Estudar a aplicação dos catalisadores sintetizados na carbonatação do glicerol;
- iv. Estudar diferentes metodologias para sintetizar o catalisador Cu-Zn-Ag;
- v. Distinguir os sítios de Brønsted e Lewis para melhor compreender a influência dos sítios durante a reação;
- vi. Realizar um novo planejamento experimental para testar as condições de maiores temperaturas e pressões; e encontrar o ponto de máximo para os catalisadores, principalmente Cu-Zn-Li e Cu-Zn-Mn;
- vii. Averiguar o comportamento dos catalisadores em um sistema com reator contínuo e tubular;
- viii. Buscar um melhor desempenho do catalisador, utilizando 5 % de massa de catalisador em relação ao glicerol e utilizar também compostos que aumentem a basicidade do meio, como NaOH e CaOH, bem como sua influência na taxa de reação e taxa de giro;
- ix. Desenvolver um modelo mecanístico que envolva a formação de Etileno Glicol;



**REFERÊNCIAS**

AGUILERA, Daniel Antonio et al. Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, Bogotá, v. 104, n. 1-2, p.144-150, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.019>.

AKIYAMA, Masaki et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. **Applied Catalysis A: General**, Chiba, v. 371, n. 1-2, p.60-66, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.029>.

AMADA, Yasushi et al. Hydrogenolysis of 1,2-Propanediol for the Production of Biopropanols from Glycerol. **Chemsuschem**, Ibaraki, v. 3, n. 6, p.728-736, 6 maio 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000040>.

ANP (Brasil) (Org.). Anuários Estatístico 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019#Se%C3%A7%C3%A3o%204>>. Acesso em: 23 ago. 2019.

ARIAS, Aznira; AWANG, Roila. A review on the production of glycol from glycerol. **Oil Palm Bulletin**, Selangor, v. 1, n. 60, p.17-21, maio 2010.

AUNEAU, Florian et al. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. **Catalysis Communications**, France, v. 16, n. 1, p.144-149, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.011>.

BALARAJU, M. et al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu–ZnO Catalysts. **Catalysis Letters**, Hyderabad, v. 126, n. 1-2, p.119-124, 31 jul. 2008. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-008-9590-6>.

BARTHELMY, David (Ed.). **Hydrotalcite Mineral Data**. 1997. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Hydrotalcite.shtml#.XN6g01JKjIV>>. Acesso em: 17 maio 2019.

BASKARAN, Thangaraj; CHRISTOPHER, Jayaraj; SAKTHIVEL, Ayyamperumal. Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials. **Rsc Advances**, India, v. 5, n. 120, p.98853-98875, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra19909c>.

BASTIANI, R. et al. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p.193-202, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322004000200008>.

BENITO, Patricia et al. Stable Rh particles in hydrotalcite-derived catalysts coated on FeCrAlloy foams by electrosynthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Bologna, v. 179, p.321-332, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.035>.

BESSON, Michèle; GALLEZOT, Pierre; PINEL, Catherine. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. **Chemical Reviews**, Lyon, v. 114, n. 3, p.1827-1870, out. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr4002269>.

BRASQUÍMICA (Org.). **O que são adjuvantes agrícolas?** Disponível em: <<http://brasquimica.ind.br/o-que-e-um-adjuvante-agricola/>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

BRINDLEY, G. W.; KIKKAWA, S.. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,N hydroxy-perchlorates and hydroxycarbonates. **American Mineralogist**, Pennsylvania, v. 64, p.836-843, jan. 1979.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 11, n. 2, p.173-301, dez. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-k](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-k).

CESAR, Deborah V. et al. Stability of Ni and Rh–Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Rio de Janeiro, v. 38, n. 14, p.5616-5626, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.064>.

CHAI, Song-hai et al. Sustainable production of acrolein Gas-phase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Journal Of Catalysis**. Beijing, p. 342-349. ago. 2007.

CHEMICAL BOOK (Org.). **Chemical Book**: sodium hexametaphosphate. Disponível em: <[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3278208\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB3278208_EN.htm)>. Acesso em: 17 maio 2019.

CHEMICALBOOK (Org.). **3-hydroxypropionaldehyde**. Disponível em: <[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB6877468.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6877468.htm)>. Acesso em: 02 ago. 2018.

CHIU, Chuang-wei et al. Low-pressure packed-bed gas phase conversion of glycerol to acetol. **Aiche Journal**, Columbia, v. 54, n. 9, p.2456-2463, set. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.11567>.

CHIBWE, K.; VALIM, J. B.; JONE, W.. Synthesis and catalytic applications of layered double hydroxides. **American Chemical Society**: Division of Petroleum Chemistry, Preprints, Cambridge, v. 34, n. 3, p.507-510, out. 1989.

CHMIELARZ, Lucjan et al. Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Hydrotalcite Originated Mg–Cu–Fe Mixed Metal Oxides. **Catalysis Letters**, Kraków, v. 141, n. 9, p.1345-1354, 2 jul. 2011. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-011-0653-8>.

CHMIELARZ, Lucjan et al. Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, Kraków, v. 35, n. 3, p.195-210, 10 jan. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373\(01\)00254-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373(01)00254-5).

CHO, Gladys H. P. et al. Glycerol esters from the reaction of glycerol with dicarboxylic acid esters. **Journal Of Surfactants And Detergents**. Kuala Lumpur, p. 147-152. jun. 2006.

COMELLI, Nora A. et al. Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter. **Applied Clay Science**, San Luis, v. 80-81, p.426-432, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.013>.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 21, n. 3, p.300-311, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000300011>.

CUNHA, Vanessa R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 33, n. 1, p.159-171, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000100029>.

DASARI, Mohanprasad A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, Columbia, v. 281, n. 1-2, p.225-231, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>.

DEAN, John A.. **Lange's Handbook of Chemistry**. 17. ed. New York: Mcgraw-hill, 1999. 1291 p.

DĘBEK, Radosław et al. A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. **Catalysts**, France, v. 32, n. 7, p.1-25, 18 jan. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal7010032>.

DERROUCHE, Salim et al. Unusual behaviour of Au/ZnO catalysts in selective hydrogenation of butadiene due to the formation of a AuZn nanoalloy. **Catalysis Science & Technology**, Paris, v. 6, n. 18, p.6794-6805, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5cy01664a>.

DIXIT, Manish et al. Physico-chemical and catalytic properties of Mg–Al hydrotalcite and Mg–Al mixed oxide supported copper catalysts. **Journal Of Industrial And Engineering**

**Chemistry**, Gujarat, v. 19, n. 2, p.458-468, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.028>.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

FENG, Jian et al. Basic oxide-supported Ru catalysts for liquid phase glycerol hydrogenolysis in an additive-free system. **Catalysis Communications**, China, v. 46, p.98-102, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.031>.

FENG, Jian et al. Effect of Base Additives on the Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Ru/TiO<sub>2</sub>Catalyst. **Chemistry Letters**, Sichuan, v. 36, n.10, p.1274-1275, 5 out. 2007. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2007.1274>.

FUJITA, Shin-ichiro; YAMANISHI, Yuki; ARAI, Masahiko. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction. **Journal Of Catalysis**. Japan, p. 137-141. jan. 2013.

FURIKADO, Ippei et al. Catalytic performance of Rh/SiO<sub>2</sub> in glycerol reaction under hydrogen. **Green Chemistry**, Ibaraki, v. 9, n. 6, p.582-588, 2007. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b614253b>.

GANDARIAS, I. et al. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, Bilbao, v. 97, n. 1-2, p.248-256, 9 jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.008>.

GASTUCHE, M. C.; BROWN, G.; MORTLAND, M. M.. Mixed magnesium-aluminium hydroxides. **Clay Minerals**, Belgium, v. 7, p.177-192, jun. 1967.

GENG, Gaoli et al. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols on Cu–Ca–Al hydrotalcites derived catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, Budapest, v. 117, n. 1, p.239-251, 11 out. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-015-0939-8>.

HIRUNSI, Pussana; LUADTHONG, Chuleeporn; FAUNGNAWAKIJ, Kajornsak. Effect of alumina hydroxylation on glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: combined experiment and DFT investigation. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 15, p.11188-11197, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra14698k>.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (Org.). **Aurichalcite**. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-422.html>>. Acesso em: 08 jan. 2019.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY (Org.). **Malaquite**. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-2550.html>>. Acesso em: 08 jan. 2019.

INDIRA, L.; DIXIT, Mridula; KAMATH, P. Vishnu. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. **Journal Of Power Sources**, India, v. 52, p.93-97, maio 1994.

INTEGRATING RESEARCH AND EDUCATION (Org.). **X-Ray Fluorescence (XRF)**. 2018. Disponível em: <[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochem-sheets/techniques/XRF.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochem-sheets/techniques/XRF.html)>. Acesso em: 28 nov. 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13320**: Particle Size Analysis - Guidance on laser diffraction methods. [S. I.]: 1997. 36 p.

JABŁOŃSKA, Magdalena et al. Hydrotalcite derived (Cu, Mn)–Mg–Al metal oxide systems doped with palladium as catalysts for low-temperature methanol incineration. **Applied Clay Science**, Kraków, v. 114, p.273-282, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.027>.

JABŁOŃSKA, Magdalena et al. Redox-performance correlations in Ag-Cu-Mg-Al, Ce-Cu-Mg-Al, and Ga-Cu-Mg-Al hydrotalcite derived mixed metal oxides. **Applied Catalyst B**:

**Environmental**, Worringerweg, v. 207, p.385-396, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.079>.

JAHN, H. A.; TELLER, E.. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. **Proceedings Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, Washington, v. 161, n. 905, p.220-235, 15 jul. 1937. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>.

JIANG, Tao et al. Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. **Green Chemistry**, Beijing, v. 11, n. 7, p.1000-1006, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b901425j>.

KANEYOSHI, Masami; JONES, William. Formation of Mg–Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions. **Journal Of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 9, p.805-811, jan. 1999.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I.. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A**. Helsinki, p. 128-133. abr. 2006

KLOPROGGE, J. Theo; HICKEY, Leisel; FROST, Ray L.. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. **Journal Of Solid State Chemistry**, Australia, v. 177, n. 11, p.4047-4057, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.010>.

KOLENA, Jiří et al. Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol, Prepared from Hydrotalcite-Like Structures. **Topics In Catalysis**, Litvínov, p.1-11, 15 jun. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-018-1005-3>.

KOLENA, Jiří et al. Modified hydrotalcites as precursors for catalysts effective in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, Budapest, v. 122, n. 2, p.803-816, 12 ago. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-017-1239-2>.

KOLITCHEFF, Svetan et al. Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports: Influence of the pore network organization. **Microporous And Mesoporous Materials**, Solaize, v. 248, p.91-98, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micro-meso.2017.04.010>.

KONG, Pei San; AROUA, Mohamed Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 63, p.533-555, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>.

KOTOMIN, E. A. et al. DFT plane wave calculations of the atomic and electronic structure of LaMnO<sub>3</sub>(001) surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Stuttgart, v. 7, n. 11, p.2346-2350, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b503272e>.

KOVANDA, František; GRYGAR, Tomáš; DORNIČÁK, Vít. Thermal behaviour of Ni–Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides. **Solid State Sciences**, Czech Republic, v. 5, n. 7, p.1019-1026, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1293-2558\(03\)00129-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1293-2558(03)00129-8).

KRAUS, George A.. Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol. **Clean - Soil, Air, Water**, [s.l.], v. 36, n. 8, p.648-651, ago. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/clen.200800084>.

LAHR, Daniel G.; SHANKS, Brent H.. Kinetic Analysis of the Hydrogenolysis of Lower Polyhydric Alcohols: Glycerol to Glycols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Iowa, v. 42, n. 22, p.5467-5472, out. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie030468l>.

LATTERINI, L. et al. Space-resolved fluorescence properties of phenolphthalein-hydrotalcite nanocomposites: From Single Molecule Spectroscopy to Materials Processing. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Perugia, v. 4, n. 12, p.2792-2798, 7 maio 2002. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b201167k>.



LEE, Jun Hee et al. Strong coupling of Jahn-Teller distortion to oxygen-octahedron rotation and functional properties in epitaxially strained orthorhombic LaMnO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, New Jersey, v. 88, n. 17, p.1-8, 27 nov. 2013. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.88.174426>.

LEIBNIZ INSTITUTE OF INFORMATION INFRASTRUCTURE (Org.). **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <[http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_home.html](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html)>. Acesso em: 18 mar. 2019.

LI, Lan Dong et al. Novel Ru-Mg-Al-O Catalyst Derived from Hydrotalcite-like Compound for NO Storage/Decomposition/Reduction. **Journal Of Physical Chemistry**, Beijing, v. 111, n. 28, p.10552-10559, mar. 2007.

LI, Tingzhen et al. Effect of zinc incorporation manner on a Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glycerol hydrogenation catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, Budapest, p.117-131, jan. 2013.

LI, Yuming et al. Glycerol hydrogenolysis to propanediols over supported Pd-Re catalysts. **Rsc Advances**, Beijing, v. 4, n. 11, p.5503-5512, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra46134c>.

LIDE, David R. (Ed.). **Handbook of Chemistry and Physics**. 84. ed. [s. I.]: Crc Press, 2005.

LIMA-CORRÊA, Renata A. B.; CASTRO, Cíntia S.; ASSAF, José M.. Lithium containing MgAl mixed oxides obtained from sol-gel hydrotalcite for transesterification. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, São Carlos, v. 35, n. 1, p.189-198, jan. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s20160146>.

LOPEZ, T. et al. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture. **Langmuir**, Guanajuato, v. 12, n. 1, p.189-192, jan. 1996. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la940703s>.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. **Powder surface area and porosity**. New York: John Wiley & Sons, 1979. p. 462.

MALKI, K. El; ROY, A. de. Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures. **Nanostructured Materials**, France, v. 2, p.169-173, mar. 1993.

MALVERN PANALYTICAL (Org.). **Laser Diffraction**. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>>. Acesso em: 17 maio 2019.

MARIS, e; DAVIS, R. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. **Journal Of Catalysis**, Charlottesville, v. 249, n. 2, p.328-337, 25 jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.008>.

MARINO, O.; MASCOLO, G.. Thermal stability of Mg, Al double hydroxides modified by anionic exchange. **Thermochimica Acta**, Napoli, v. 55, p.377-383, jan. 1982.

MARSHALL, A. T.; HAVERKAMP, R. G.. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions. **Internacional Journal Of Hydrogen Energy**. Palmerston North, p. 4649-4654. ago. 2008.

MASCOLO, G.; MARINO, O.. A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides. **Mineralogical Magazine**, Napoli, v. 43, p.619-621, mar. 1980.

MEHER, Lekha Charan et al. Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 48, n. 4, p.1840-1846, 18 fev. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie8011424>.

MELERO, Juan A. et al. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. **Energy & Fuels**, Madrid, v. 21, n. 3, p.1782-1791, maio 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef060647q>.

MILLANGE, Franck; WALTON, Richard I.; O'HARE, Dermot. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg–Al–carbonate hydrotalcite-like compounds. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 7, p.1713-1720, 2000. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b002827o>.

MINERALOGY, Hudson Institute Of (Org.). **Hydrotalcite**. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-1987.html>>. Acesso em: 17 maio 2019.

MIYAZAWA, Tomohisa et al. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. **Applied Catalysis A: General**, Ibaraki, v. 318, p.244-251, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.11.006>.

MIYAZAWA, Tomohisa et al. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal Of Catalysis**, Ibaraki, v. 240, n. 2, p.213-221, 10 jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.023>.

MIYATA, Shigeo. Physico-Chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. **Clays And Clay Mineral**, Japan, v. 8, n. 1, p.50-56, jan. 1950.

MIYATA, Shigeo. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties i: The systems  $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ ,  $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$  and  $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ . **Clays And Clay Minerals**, Japan, v. 23, p.369-375, maio 1975.

MIYATA, Shigeo; OKADA, Akira. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties: The systems  $Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-}$ . **Clays And Clay Minerals**, Japan, v. 25, p.14-18, jan. 1977.

MIYATA, Shigeo. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. **Clays And Clay Minerals**, Japan, v. 28, n. 1, p.50-56, jan. 1980.

MIYATA, Shigeo. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays And Clay Minerals**, Japan, v. 31, n. 4, p.305-311, 1983. Clay Minerals Society. <http://dx.doi.org/10.1346/ccmn.1983.0310409>.

MONTASSIER, C. et al. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. **Journal Of Molecular Catalysis**, France, v. 70, n. 1, p.99-110, nov. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)85008-p](http://dx.doi.org/10.1016/0304-5102(91)85008-p).

MONTASSIER, C.; GIRAUD, D.; BARBIER, J.. Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals. **Heterogeneous Catalysis And Fine Chemicals**, [s.l.], v. 41, p.165-170, 1988. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991\(09\)60811-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(09)60811-9).

MOULDER, John F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. [s. I.]: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MOUSSA, F. et al. Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, [S.I.], v. 54, n. 21, p.15149-15155, 1 dez. 1996.

MOTA, Claudio J. A. et al. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p.639-648, mar. 2009.

NAKAGAWA, Yoshinao; TOMISHIGE, Keiichi. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology**, Sendai, v. 1, n. 2, p.179-190, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0cy00054j>.

NANDA, Malaya R. et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**. London, p. 1022-1031. dez. 2015.

NARASIMHARAO, Katabathini et al. Microwave assisted efficient protocol for the classic Ullmann homocoupling reaction using Cu–Mg–Al hydrotalcite catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, Jeddah, v. 379, p.152-162, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.08.013>.

NEMETH, A.; SEVELLA, B.. Development of a New Bioprocess for Production of 1,3-propanediol I: Modeling of Glycerol Bioconversion to 1,3-propanediol with *Klebsiella pneumoniae* Enzymes. **Applied Biochemistry Biotechnology**. Budapest, p. 47-58. jan. 2008.

OLIVEIRA, Flávio Henrique. **Preparação e Caracterização de Compostos tipo Hidrotalcita com metais Ni-Fe-Cu**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

OLIVEIRA, Éder Valdir de. **Avaliação da Produção de Hidrogênio a partir de Catalisadores Suportados em Alumina**. 2015. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H.. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. **Green Chem.**, Darmstadt, v. 8, n. 2, p.214-220, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b506285c>.

PANDHARE, Nitin Naresh et al. Development of Kinetic Model for Hydrogenolysis of Glycerol over Cu/MgO Catalyst in a Slurry Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Uttarakhand, v. 57, n. 1, p.101-110, 19 dez. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03684>.

PANDHARE, Nitin Naresh et al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Highly Active and Stable Cu/MgO Catalyst in the Vapor Phase. **Organic Process Research & Development**, Uttarakhand, v. 20, n. 6, p.1059-1067, 24 maio 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00110>.

PAUSCH, I. et al. Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds. **Clays And Clay Minerals**, Germany, v. 34, n. 5, p.507-510, jan. 1986.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. Kansas: Mcgraw-hill, 1999. 2582 p.

POLING, Bruce E.; PROUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P.. **The properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: Mc Graw-Hill, 2001.

PUBCHEM (Org.). **Glycerin**: Open Chemistry Database. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol#section=Top>>. Acesso em: 06 mar. 2018.

RADHA, A V; KAMATH, P Vishnu. Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). **Bulletin Of Materials Science**, India, v. 26, n. 7, p.661-666, dez. 2003. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02706760>.

RAJKHOWA, Tapas; MARIN, Guy B.; THYBAUT, Joris W.. A comprehensive kinetic model for Cu catalyzed liquid phase glycerol hydrogenolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Belgium, v. 205, p.469-480, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.042>.

REICHLE, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 22, n. 1, p.135-141, dez. 1986. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90067-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6).

REICHE, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S.. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. **Journal Of Catalysis**, New Jersey, v. 101, n. 2, p.352-359, out. 1986.

REID, Robert C.; PROUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E.. **The properties of Gases and Liquids**. 4. ed. New York: Mc Graw-Hill, 1987. 741 p.

ROY, André de et al. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: OCCELLI, Mario L.; ROBSON, Harry (Ed.). **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. New York: Springer Science + Business Media, Llc, 1992. Cap. 7. p. 108-169. (Synthesis of Microporous Materials).

ROY, André de et al. Anionic Clays: Trend in Pillaring Chemistry. In: OCCELLI, M. L.. **Synthesis of Microporous Materials**. New York, 1992. Cap. 7. p. 108-169.

ROY, Della M.; ROY, Rustum; OSBORN, E. F.. The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria. **American Journal Of Science**, [S.I.], v. 251, p.337-361, maio 1953.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **ChemSpider**: Search and share chemistry. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.23340.html>>. Acesso em: 17 maio 2019.

RUNEBERG, Johan; BAIKER, Alfons; KIJENSKI, Jacek. Copper Catalyzed Amination Of Ethylene Glycol. **Applied Catalysis**, Zürich, v. 17, p.309-319, abr. 1985.

SALAZAR, Joyce B. et al. Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru-Cu nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, Niterói, v. 482, p.137-144, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.002>.

SAMPIERI, Alvaro et al. Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds. **Solid State Sciences**, Cidade do México, v. 9, n. 5, p.394-403, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.014>.

SATO, Satoshi et al. Vapor-phase Dehydration of Glycerol into Hydroxyacetone over Silver Catalyst. **Chemistry Letters**, Chiba, v. 41, n. 9, p.965-966, 5 set. 2012. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.965>.

SATO, Satoshi et al. Selective Conversion of Glycerol into 1,2-Propanediol at Ambient Hydrogen Pressure. **Chemistry Letters**, Chiba, v. 38, n. 6, p.560-561, 5 jun. 2009. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2009.560>.

SATO, Satoshi et al. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Chiba, v. 347, n. 2, p.186-191, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.013>.

SAXENA, R. K. et al. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. **Biotechnology Advances**, New Delhi, v. 27, n. 6, p.895-913, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.07.003>.

SAWADA, H.; TERAOKURA, K.. Orbital and magnetic orderings in localized  $t_{2g}$  systems,  $YTiO_3$  and  $YVO_3$ : Comparison with a more itinerant  $e_g$  system  $LaMnO_3$ . **Physical Review B**, [S.I.], v. 58, n. 11, p.6831-6836, 15 set. 1998.

SCIENTIFIC BASES FOR THE PREPARATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS, 3., 1982, Louvain-la-Neuve. **Preparation of Catalyst III**. Amsterdam: Elsevier, 1983. 853 p.

SCIENTIFIC BASES FOR THE PREPARATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS, 4., 1986, Louvain-la-neuve. **Preparation of Catalyst IV**. Amsterdam: Elsevier, 1987. 869 p.

SCHMIDT, Stephen R. et al. Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney® Cu Catalysts. **Topics In Catalysis**, Columbia, v. 53, n. 15-18, p.1214-1216, 25 maio 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-010-9565-x>.

SCOFIELD, J.h.. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. **Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena**, Amsterdam, v. 8, n. 2, p.129-137, jan. 1976. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1).

SHARMA, Rajesh V.; KUMAR, Pardeep; DALAI, Ajay K.. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu: Zn. **Applied Catalysis A: General**, Saskatoon, v. 477, p.147-156, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.007>.

SHIMAO, Akira et al. Promoting Effect of Re Addition to Rh/SiO<sub>2</sub> on Glycerol Hydrogenolysis. **Chemistry Letters**, Tsukuba, v. 38, n. 6, p.540-541, 5 jun. 2009. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2009.540>.



SHINMI, Yasunori et al. Modification of Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Ibaraki, v. 94, n. 3-4, p.318-326, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.11.021>.

SHIRLEY, D. A.. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. **Physical Review B**, [s.l.], v. 5, n. 12, p.4709-4714, 15 jun. 1972. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.5.4709>.

SHOWLER, A. J.; DARLEY, P. A.. Condensation Products of Glycerol With Aldehydes and Ketones. 2-Substituted M-Dioxan-5-Ols and 1,3-Dioxolane-4-Methanols. **Chemical Reviews**. Tailândia, p. 427-440. ago. 1967.

SHOZI, Mzamo L. et al. An investigation of Cu–Re–ZnO catalysts for the hydrogenolysis of glycerol under continuous flow conditions. *Sustainable Energy & Fuels*, Durban, v. 1, n. 6, p.1437-1445, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7se00199a>.

SILVA, Carolina X. A. da; GONÇALVES, Valter L. C.; MOTA, Claudio J. A.. Water-tolerant zeolitecatalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chem.**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p.38-41, jan. 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b813564a>.

SING, K. S. W. et al. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 4, p.603-619, jan. 1985.

SOLVAY NORTH AMERICA (Estados Unidos). Philippe Krafft. **Process For the Manufacture of Dichloropropanol By Chlorination of Glycerol**. USA nº 20080281132, 08 nov. 2006, 13 nov. 2008.

SUN, Daolai; YAMADA, Yasuhiro; SATO, Satoshi. Effect of Ag loading on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the production of 1,2-propanediol from glycerol. **Applied Catalysis A: General**,

Chiba, v. 475, p.63-68, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.015>.

SUN, Daolai et al. Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, Chiba, v. 193, p.75-92, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.013>.

TANIELYAN, Setrak K. et al. An Efficient, Selective Process for the Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Using Fixed Bed Raney Copper Catalysts. **Organic Process Research & Development**, New Jersey, v. 18, n. 11, p.1419-1426, 21 ago. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/op400123f>.

TAMURA, Masazumi et al. Promoting effect of Ru on Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in hydrogenolysis of glycerol. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, Sendai, v. 388-389, p.177-187, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.015>.

TAYLOR, R. M.. The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. **Clay Minerals**, Austrália, v. 19, p.591-603, fev. 1984.

TEN DAM, Jeroen; HANEFELD, Ulf. Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 4, n. 8, p.1017-1034, 22 ago. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100162>.

TICHIT, Didier; COQ, Bernard. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Cattech**, Montpellier, v. 7, n. 6, p.206-217, dez. 2003.

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC (Org.). **Learn XPS: Analysis of Surfaces and Thin Films**. Disponível em: <<https://xpssimplified.com/whatisxps.php>>. Acesso em: 28 nov. 2018.

THOMMES, Matthias et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. [S. I.]: de Gruyter, 2015.

TORRES, Arely et al. Kinetic Modeling of Aqueous-Phase Glycerol Hydrogenolysis in a Batch Slurry Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Kansas, v. 49, n. 21, p.10826-10835, 3 nov. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie100553b>.

TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.; PIERO, G.del. Preparation and Properties of Copper Synthetic Anionic Clays. **Characterization Of Porous Solids**, Bologna, p.571-580, 1988. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991\(09\)60780-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(09)60780-1).

VALENCIA, Raúl et al. Synthesis of 1,2-propanediol through glycerol hydrogenolysis on Cu–Al mixed oxides. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, Budapest, v. 116, n. 1, p.205-222, 27 maio 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-015-0885-5>.

VALENTE, Jaime S. et al. Cyanoethylation of alcohols by activated Mg–Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brønsted basicity. **Journal Of Catalysis**, Mexico, v. 279, n. 1, p.196-204, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.018>.

VAN RYNEVELD, Esti et al. Direct Hydrogenolysis of Highly Concentrated Glycerol Solutions Over Supported Ru, Pd and Pt Catalyst Systems. **Catalysis Letters**, Durban, v. 141, n. 7, p.958-967, 24 maio 2011. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-011-0617-z>.

VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A.. Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 231, p.103-112, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.096>.

VASILIADOU, E.s. et al. Synthesis and performance of highly dispersed Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenolysis of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, Thessaloniki, v. 145, p.108-119, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.044>.

VILLA, Alberto et al. Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts. **Accounts Of Chemical Research**. Milano, p. 1403-1412. abr. 2015.

WANG, Yanli; ZHOU, Jinxia; GUO, Xinwen. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 91, p.74611-74628, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra11957j>.

WANG, Qiang et al. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO<sub>2</sub> capture capacity. **Applied Clay Science**, Singapore, v. 55, p.18-26, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.024>.

WEFERS, K.; MISRA, C.. Oxides and hydroxides of aluminum. **Alcoa Technical Paper**. Pennsylvania, p. 54-58. jan. 1987

WEGRZYN, Agnieszka et al. The influence of mixed anionic composition of Mg–Al hydrotalcites on the thermal decomposition mechanism based on in situ study. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, Budapest, v. 99, n. 2, p.443-457, 19 jun. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0190-5>.

WICKE, Ewald. Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. Von W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman und J. H. Lunsford. Academic Press, New York 1979. X, 341 S., 117 Abb., geb. \$ 35.00. **Angewandte Chemie**, [s.l.], v. 94, n. 4, p.324-325, 16 jan. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19820940446>.

XIA, Shuixin et al. Hydrogenolysis of glycerol over Cu<sub>0.4</sub>/Zn<sub>5.6-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8.6</sub> catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover. **Journal Of Catalysis**, Hangzhou, v. 296, p.1-11, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.007>.

XIA, Shuixin et al. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. **Applied Catalysis A: General**, Hangzhou, v. 403, n. 1-2, p.173-182, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.026>.

XIAO, Zihui et al. Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu–Cr catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, Dalian, v. 365, p.24-31, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.08.004>.

XU, Jin et al. Cu–Ag/hydrotalcite catalysts for dehydrogenative cross-coupling of primary and secondary benzylic alcohols. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 29, p.24164-24174, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra22542f>.

XV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 15., 2007, Rio de Janeiro. **Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate**. Rio de Janeiro: Cetem, 2007. 8 p.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion In Biotechnology**, [s.l.], v. 18, n. 3, p.213-219, jun. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2007.05.002>.

YU, Lei et al. Propylene from Renewable Resources: Catalytic Conversion of Glycerol into Propylene. **Chemsuschem**, Shanghai, v. 7, n. 3, p.743-747, 27 fev. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201301041>.

YUAN, Deling et al. A novel CuTi-containing catalyst derived from hydrotalcite-like compounds for selective catalytic reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn conditions. **Journal Of Catalysis**, China, v. 309, p.268-279, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.010>.

YUAN, Zhenle et al. Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid base catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Hangzhou, v. 101, n. 3-4, p.431-440, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.013>.

YUAN, Zhenle et al. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresource Technology**, Hangzhou, v. 101, n. 18, p.7088-7092, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.016>.

ZHAO, Binbin; LI, Chengcheng; XU, Chunli. Insight into the catalytic mechanism of glycerol hydrogenolysis using basal spacing of hydrotalcite as a tool. **Catalysis Science & Technology**, China, v. 2, n. 9, p.1985-1994, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20144e>.

ZHOU, Jinxia et al. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol: activity, selectivity and deactivation. **Green Chemistry**, Dalian, v. 14, n. 1, p.156-163, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15918f>.

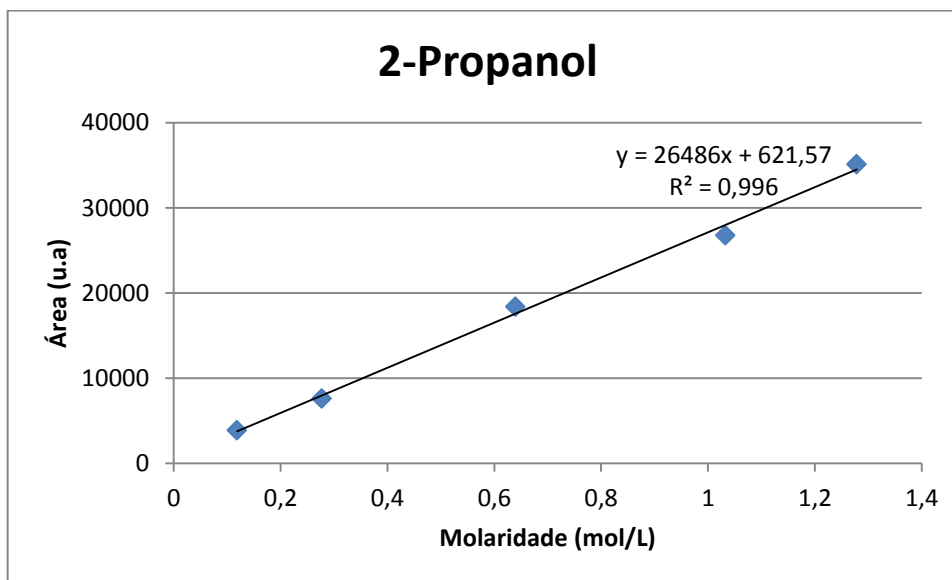
ZHOU, Jinxia et al. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. **Green Chemistry**, Dalian, v. 12, n. 10, p.1835-1843, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00058b>.

ZHU, Shanhuai et al. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 303, p.70-79, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.018>.

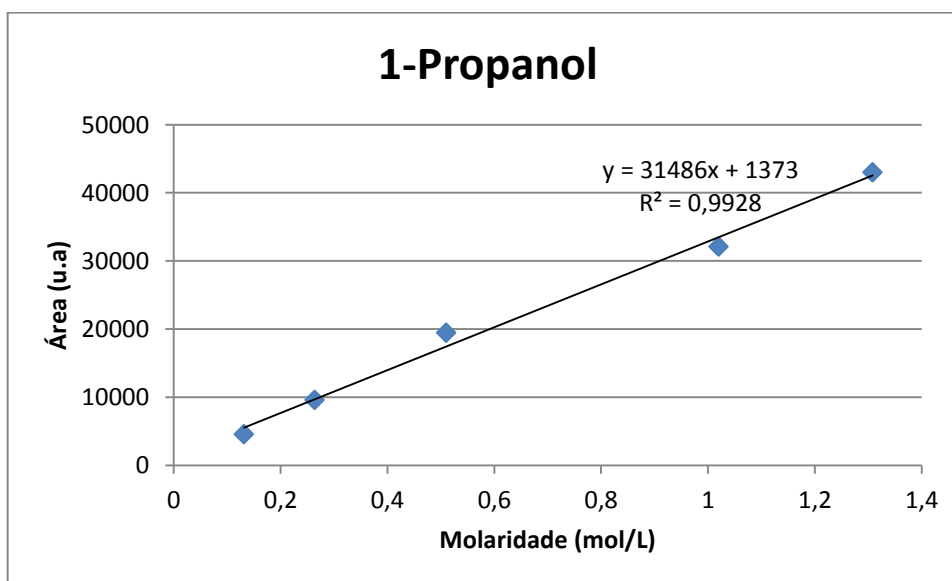
ZHIMING, Zhou et al. Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Catalysis, Kinetics And Reactors**, Shangai, v. 3, n. 18, p.384-390, abr. 2010.

ZVOIANU, R et al. Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, Bucharest, v. 286, n. 2, p.211-220, 7 jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.009>.

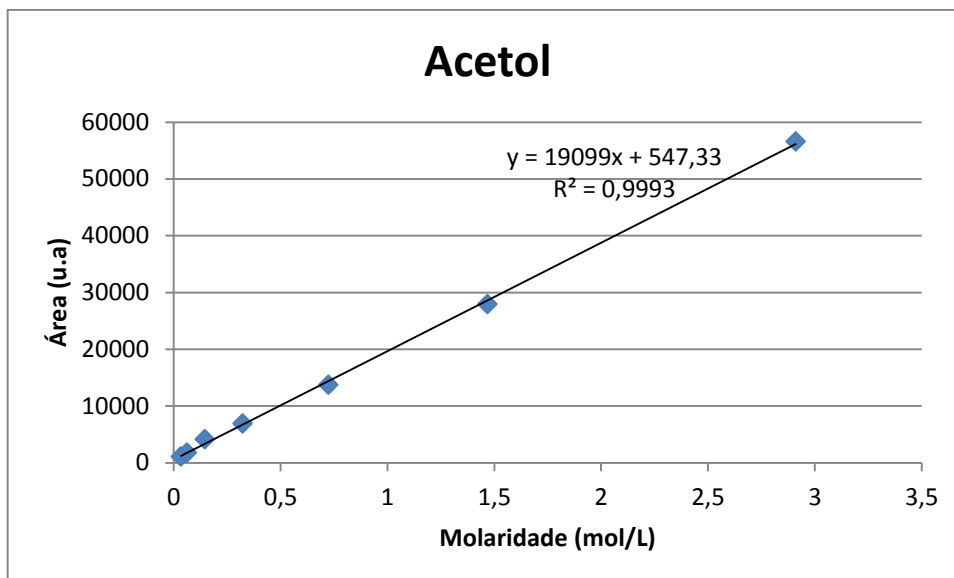
## APÊNDICE I



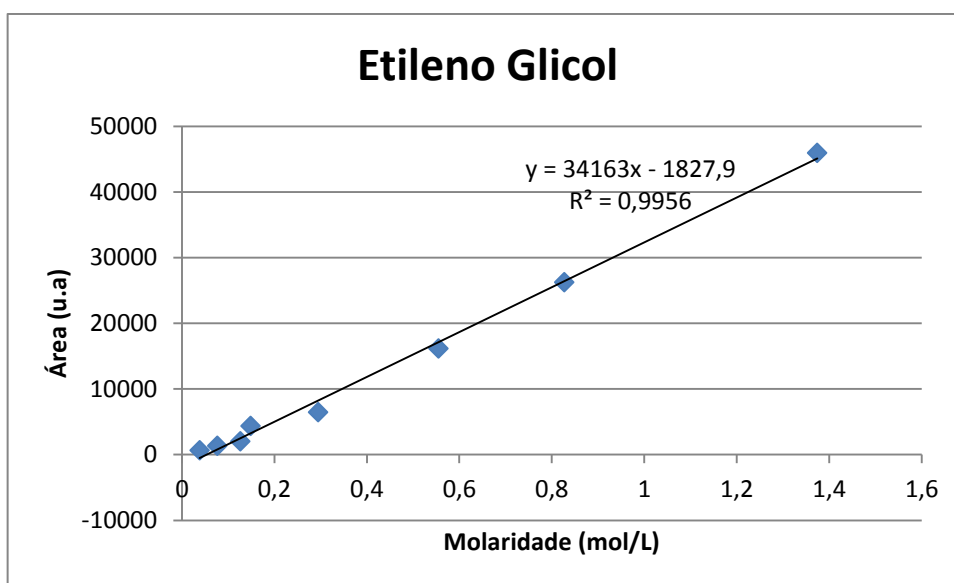
**Figura A1.1:** Curva obtida na calibração para 2-Propanol.



**Figura A1.2:** Curva obtida na calibração para 1-Propanol.

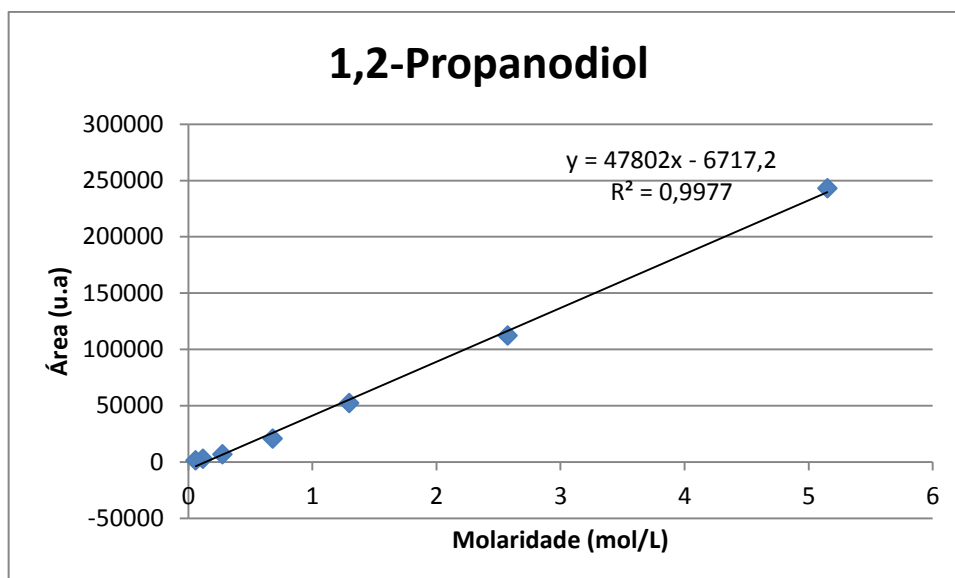


**Figura A1.3:** Curva obtida na calibração para Acetol.

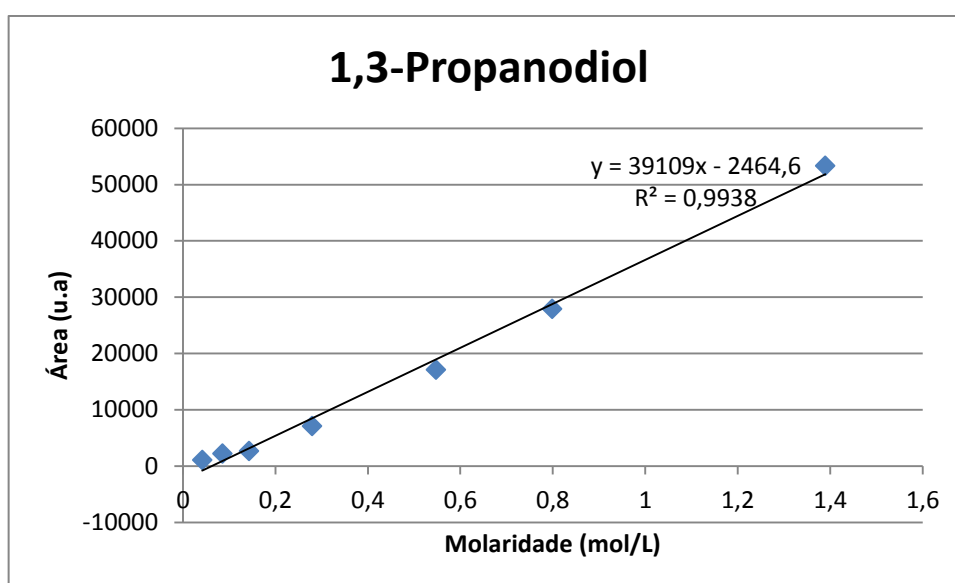


**Figura A1.5:** Curva obtida na calibração para Etileno Glicol.





**Figura A1.4:** Curva obtida na calibração para 1,2-Propanodiol.



**Figura A1.6:** Curva obtida na calibração para 1,3-Propanodiol.

## APÊNDICE II

**Tabela A2.1:** Dados de Conversão.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	38,555	27,301	38,028	26,920	30,572	34,567	40,048
20	215	39,628	34,751	37,782	30,938	33,973	29,010	42,466
20	230	35,829	28,158	32,544	36,407	32,145	37,294	40,852
30	200	40,035	30,219	34,029	21,824	28,211	35,510	35,477
30	215	35,641	30,457	45,573	39,214	46,573	43,275	38,548
30	230	46,155	42,126	50,367	47,698	49,259	42,028	45,757
40	200	42,963	28,747	39,538	30,000	36,584	37,346	38,888
40	215	45,783	45,975	51,317	48,386	55,342	49,014	46,262
40	230	54,496	48,940	58,955	52,823	56,979	56,895	50,494

**Tabela A2.2:** Dados de Rendimento.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	23,738	24,002	21,053	21,707	25,021	25,889	24,056
20	215	23,466	14,610	16,781	16,255	19,933	17,142	20,147
20	230	6,506	7,021	8,621	4,524	9,045	5,746	10,461
30	200	25,692	29,542	31,647	20,361	26,721	23,928	33,812
30	215	33,253	29,020	41,927	22,623	42,917	41,454	20,989
30	230	27,955	23,726	33,383	24,200	31,780	22,291	26,255
40	200	18,696	27,662	34,820	28,031	29,946	25,595	31,521
40	215	41,395	43,867	49,148	41,872	53,946	46,569	38,230
40	230	51,573	42,725	54,588	45,099	52,561	52,661	40,415

**Tabela A2.3:** Dados de Seletividade.

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	61,570	87,913	55,361	80,635	81,843	74,894	60,067
20	215	59,216	42,041	44,416	52,540	58,672	59,092	47,444
20	230	18,159	24,933	26,490	12,426	28,138	15,407	25,607
30	200	64,175	97,759	93,001	93,296	94,719	67,384	95,308
30	215	93,302	95,281	92,000	57,691	92,150	95,791	54,448
30	230	60,568	56,322	66,281	50,735	64,517	53,038	57,379
40	200	43,516	96,225	88,065	93,438	81,857	68,533	81,057
40	215	90,415	95,414	95,774	86,538	97,476	95,010	82,638
40	230	94,635	87,302	92,592	85,379	92,245	92,558	80,039

**Tabela A2.4:** Dados da Taxa de reação para Glicerol ( $mmol/g_{cat} \cdot h$ ).

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	13,083	9,264	12,904	9,135	10,374	11,730	13,589
20	215	13,447	11,792	12,821	10,498	11,528	9,844	14,410
20	230	12,158	9,555	11,043	12,354	10,908	12,655	13,862
30	200	13,585	10,254	11,547	7,406	9,573	12,050	12,038
30	215	12,094	10,335	15,464	13,306	15,803	14,684	13,081
30	230	15,662	14,295	17,091	16,185	16,715	14,261	15,527
40	200	14,579	9,755	13,416	10,180	12,414	12,673	13,196
40	215	15,535	15,601	17,413	16,419	18,779	16,632	15,698
40	230	18,492	16,607	20,005	17,924	19,335	19,306	17,134

**Tabela A2.5:** Dados da Taxa de Reação para 1,2-propanodiol ( $mmol/g_{cat} \cdot h$ ).

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	8,055	8,144	7,144	7,366	8,490	8,785	8,163
20	215	7,963	4,957	5,694	5,516	6,764	5,817	6,837
20	230	2,208	2,382	2,925	1,535	3,069	1,950	3,550
30	200	8,718	10,024	10,739	6,909	9,067	8,119	11,473
30	215	11,284	9,847	14,227	7,677	14,563	14,066	7,122
30	230	9,486	8,051	11,328	8,212	10,784	7,564	8,909
40	200	6,344	9,387	11,815	9,512	10,162	8,685	10,696
40	215	14,046	14,885	16,677	14,208	18,305	15,802	12,972
40	230	17,500	14,498	18,523	15,304	17,835	17,869	13,714

**Tabela A2.6:** Dados de Taxa de Giro para Glicerol ( $h^{-1}$ ).

Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	56,709	33,859	33,757	26,806	42,232	47,987	38,188
20	215	58,286	43,098	33,539	30,806	46,931	40,272	40,494
20	230	52,698	34,921	28,889	36,252	44,405	51,774	38,956
30	200	58,885	37,477	30,207	21,731	38,970	49,297	33,830
30	215	52,421	37,772	40,455	39,047	64,336	60,076	36,759
30	230	67,886	52,244	44,710	47,495	68,047	58,345	43,632
40	200	63,191	35,652	35,098	29,872	50,537	51,845	37,082
40	215	67,338	57,018	45,553	48,180	76,450	68,044	44,114
40	230	80,155	60,695	52,334	52,598	78,712	78,984	48,150

**Tabela A2.7:** Dados de Taxa de Giro para 1,2-propanodiol ( $\text{h}^{-1}$ ).

Pressão ( $\text{kgf/cm}^2$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	18,002	13,858	10,657	10,571	16,651	19,723	12,218
20	215	17,795	8,435	8,495	7,916	13,265	13,060	10,233
20	230	4,934	4,054	4,364	2,203	6,019	4,377	5,313
30	200	19,484	17,057	16,020	9,916	17,782	18,228	17,173
30	215	25,218	16,755	21,224	11,017	28,560	31,581	10,660
30	230	21,199	13,699	16,899	11,785	21,149	16,982	13,335
40	200	14,178	15,972	17,626	13,651	19,929	19,499	16,010
40	215	31,391	25,328	24,879	20,392	35,900	35,478	19,417
40	230	39,110	24,669	27,632	21,963	34,978	40,119	20,527

**Tabela A2.8:** Valores encontrados para o Fator RxS.

Pressão ( $\text{kgf/cm}^2$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Catalisador						
		Cu-Zn	Cu-Zn-Ag	Cu-Zn-Co	Cu-Zn-Fe	Cu-Zn-Li	Cu-Zn-Mn	Cu-Zn-Rh
20	200	0,146	0,211	0,117	0,175	0,205	0,194	0,144
20	215	0,139	0,061	0,075	0,085	0,117	0,101	0,096
20	230	0,012	0,018	0,023	0,006	0,025	0,009	0,027
30	200	0,165	0,289	0,294	0,190	0,253	0,161	0,322
30	215	0,310	0,277	0,386	0,131	0,395	0,397	0,114
30	230	0,169	0,134	0,221	0,123	0,205	0,118	0,151
40	200	0,081	0,266	0,307	0,262	0,245	0,175	0,256
40	215	0,374	0,419	0,471	0,362	0,526	0,442	0,316
40	230	0,488	0,373	0,505	0,385	0,485	0,487	0,323

**Tabela A2.9:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn.

Tempo (min)	Taxa da reação (mol/g · min)	C <sub>glicerosol</sub> (mol/L)	ln taxa	ln C <sub>glicerosol</sub>	$\frac{1}{C_{glicerosol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$6,28 \cdot 10^{-4}$	7,116	-7,374	1,962	0,140
120	$4,48 \cdot 10^{-4}$	6,624	-7,710	1,891	0,151
240	$3,48 \cdot 10^{-4}$	5,720	-7,963	1,744	0,174
480	$2,18 \cdot 10^{-4}$	5,076	-8,430	1,625	0,197

**Tabela A2.10:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn-Ag.

Tempo (min)	Taxa da reação (mol/g · min)	C <sub>glicerosol</sub> (mol/L)	ln taxa	ln C <sub>glicerosol</sub>	$\frac{1}{C_{glicerosol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$5,76 \cdot 10^{-4}$	7,209	-7,459	1,975	0,139
120	$3,86 \cdot 10^{-4}$	6,851	-7,858	1,924	0,146
240	$2,47 \cdot 10^{-4}$	6,458	-8,306	1,865	0,155
480	$1,54 \cdot 10^{-4}$	6,006	-8,776	1,793	0,166

**Tabela A2.11:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn-Co.

Tempo (min)	Taxa da reação (mol/g · min)	C <sub>glicerosol</sub> (mol/L)	ln taxa	ln C <sub>glicerosol</sub>	$\frac{1}{C_{glicerosol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$1,042 \cdot 10^{-3}$	6,360	-6,867	1,850	0,157
120	$5,82 \cdot 10^{-4}$	6,137	-7,449	1,814	0,163
240	$2,96 \cdot 10^{-4}$	6,103	-8,126	1,809	0,164
480	$2,15 \cdot 10^{-4}$	5,120	-8,444	1,633	0,195

**Tabela A2.12:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn-Fe.

Tempo (min)	Taxa da reação (mol/g · min)	C <sub>glicerosol</sub> (mol/L)	ln taxa	ln C <sub>glicerosol</sub>	$\frac{1}{C_{glicerosol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$3,67 \cdot 10^{-4}$	7,592	-7,911	2,027	0,132
120	$2,05 \cdot 10^{-4}$	7,512	-8,491	2,016	0,133
240	$2,37 \cdot 10^{-4}$	6,533	-8,349	1,877	0,153
480	$1,52 \cdot 10^{-4}$	6,038	-8,790	1,798	0,166

**Tabela A2.13:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn-Li.

Tempo (min)	Taxa da reação ( <i>mol/g · min</i> )	C <sub>glicérol</sub> ( <i>mol/L</i> )	ln taxa	ln C <sub>glicérol</sub>	$\frac{1}{C_{glicérol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$3,35 \cdot 10^{-4}$	7,650	-8,001	2,035	0,131
120	$4,20 \cdot 10^{-4}$	6,727	-7,774	1,906	0,149
240	$2,79 \cdot 10^{-4}$	6,225	-8,185	1,828	0,161
480	$1,73 \cdot 10^{-4}$	5,736	-8,663	1,747	0,174

**Tabela A2.14:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn-Mn.

Tempo (min)	Taxa da reação ( <i>mol/g · min</i> )	C <sub>glicérol</sub> ( <i>mol/L</i> )	ln taxa	ln C <sub>glicérol</sub>	$\frac{1}{C_{glicérol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$7,67 \cdot 10^{-4}$	6,861	-7,173	1,926	0,146
120	$5,55 \cdot 10^{-4}$	6,235	-7,497	1,830	0,160
240	$3,57 \cdot 10^{-4}$	5,652	-7,937	1,732	0,177
480	$1,95 \cdot 10^{-4}$	5,406	-8,540	1,688	0,185

**Tabela A2.15:** Dados para Análise dos Métodos Integral e Diferencial – Cu-Zn-Rh.

Tempo (min)	Taxa da reação ( <i>mol/g · min</i> )	C <sub>glicérol</sub> ( <i>mol/L</i> )	ln taxa	ln C <sub>glicérol</sub>	$\frac{1}{C_{glicérol}}$
0	-	8,262	-	2,112	0,121
60	$6,10 \cdot 10^{-4}$	7,147	-7,401	1,967	0,140
120	$4,56 \cdot 10^{-4}$	6,598	-7,694	1,887	0,152
240	$2,97 \cdot 10^{-4}$	6,093	-8,122	1,807	0,164
480	$2,26 \cdot 10^{-4}$	4,953	-8,393	1,600	0,202

**Tabela A2.16:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,000	1,961	1,69E-05	4,33E-01	0,001	-	3,185	62,387	2,12E-04	1,224	-	1,961	0,000
Cu-Zn-Ag	0,016	1,983	1,11E-05	1,24E-02	0,016	0,178	2,245	13,216	7,37E-04	0,273	1659	1,987	0,226
Cu-Zn-Co	0,004	1,739	1,66E-05	6,25E-02	0,004	0,039	3,136	80,284	1,73E-04	1,402	35512	1,738	0,071
Cu-Zn-Fe	0,008	1,793	1,09E-05	2,40E-02	0,008	0,000	2,216	23,573	4,67E-04	0,431	5324	1,793	0,000
Cu-Zn-Li	0,022	2,067	1,27E-05	9,70E-03	0,022	0,000	2,504	21,133	4,90E-04	0,459	2008	2,067	0,000
Cu-Zn-Mn	0,002	2,139	1,47E-05	1,10E-01	0,002	2,028	2,854	33,424	3,49E-04	0,717	34860	2,139	0,000
Cu-Zn-Rh	0,000	1,987	1,78E-05	1,83E+00	0,000	-	3,309	66,474	2,00E-04	1,321	-	1,987	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$



**Tabela A2.17:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,033	1,939	1,75E-05	7,62E-03	0,033	0,000	3,241	67,152	1,95E-04	1,335	3899	1,939	0,000
Cu-Zn-Ag	0,041	1,207	1,48E-05	5,65E-03	0,041	0,000	2,830	134,444	1,12E-04	1,664	3932	1,207	0,000
Cu-Zn-Co	0,033	1,386	1,65E-05	7,56E-03	0,033	0,000	3,089	122,789	1,20E-04	1,735	5218	1,386	0,000
Cu-Zn-Fe	0,041	1,343	1,29E-05	5,19E-03	0,041	0,000	2,515	87,266	1,61E-04	1,213	2848	1,343	0,000
Cu-Zn-Li	0,034	1,647	1,44E-05	6,76E-03	0,034	0,000	2,773	68,385	1,95E-04	1,160	3329	1,647	0,000
Cu-Zn-Mn	0,036	1,416	1,19E-05	5,59E-03	0,036	0,000	2,360	66,661	2,01E-04	0,980	2597	1,416	0,000
Cu-Zn-Rh	0,019	1,665	1,92E-05	1,38E-02	0,019	0,000	3,489	109,619	1,31E-04	1,844	9487	1,665	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.18:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,000	0,538	1,54E-05	4,34E-01	0,001	-	2,960	450	3,86E-05	2,423	-	0,538	0,000
Cu-Zn-Ag	0,035	0,580	1,15E-05	5,69E-03	0,035	0,000	2,292	295	5,72E-05	1,746	4909	0,580	0,000
Cu-Zn-Co	0,000	0,712	1,37E-05	4,35E-01	0,001	-	2,688	277	6,09E-05	1,976	-	0,712	0,000
Cu-Zn-Fe	0,000	0,374	1,57E-05	4,34E-01	0,001	-	3,007	704	2,53E-05	2,634	-	0,374	0,000
Cu-Zn-Li	0,000	0,747	1,35E-05	4,35E-01	0,001	-	2,655	255	6,57E-05	1,909	-	0,747	0,000
Cu-Zn-Mn	0,000	0,475	1,62E-05	1,84E+00	0,000	-	3,081	549	3,20E-05	2,607	-	0,475	0,000
Cu-Zn-Rh	0,051	0,864	1,82E-05	1,87E+00	0,000	99,731	3,375	290	5,71E-05	2,511	4784	0,864	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.19:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,000	2,123	1,78E-05	4,33E-01	0,001	-	3,307	55,797	2,30E-04	1,185	-	2,123	0,000
Cu-Zn-Ag	0,000	2,441	1,25E-05	4,36E-01	0,000	-	2,496	2,272	3,75E-03	0,056	-	2,440	0,009
Cu-Zn-Co	0,000	2,615	1,44E-05	4,35E-01	0,001	-	2,811	7,506	1,20E-03	0,197	-	2,615	0,000
Cu-Zn-Fe	0,000	1,682	8,55E-06	4,39E-01	0,000	-	1,803	7,164	1,35E-03	0,121	-	1,682	0,000
Cu-Zn-Li	0,000	2,208	1,15E-05	4,37E-01	0,000	-	2,330	5,555	1,64E-03	0,123	-	2,208	0,000
Cu-Zn-Mn	0,000	1,977	1,52E-05	1,84E+00	0,000	-	2,934	48,398	2,61E-04	0,957	-	1,977	0,000
Cu-Zn-Rh	0,000	2,794	1,52E-05	4,34E-01	0,001	-	2,931	4,903	1,75E-03	0,138	-	2,793	0,002

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.20:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,000	2,747	1,53E-05	1,84E+00	0,000	-	2,944	7,174	1,24E-03	0,197	-	2,747	0,000
Cu-Zn-Ag	0,000	2,398	1,26E-05	4,36E-01	0,000	-	2,516	4,933	1,80E-03	0,119	-	2,398	0,000
Cu-Zn-Co	0,007	3,464	2,11E-05	3,85E-02	0,007	0,001	3,758	8,490	9,73E-04	0,301	4118	3,464	0,000
Cu-Zn-Fe	0,026	1,869	1,73E-05	9,88E-03	0,026	0,000	3,214	71,971	1,86E-04	1,371	5268	1,869	0,000
Cu-Zn-Li	0,000	3,546	2,18E-05	4,30E-01	0,001	-	3,847	8,501	9,83E-04	0,302	-	3,546	0,000
Cu-Zn-Mn	0,000	3,425	1,97E-05	1,83E+00	0,000	-	3,575	4,390	1,83E-03	0,150	-	3,425	0,000
Cu-Zn-Rh	0,017	1,734	1,69E-05	1,51E-02	0,017	0,000	3,168	82,708	1,68E-04	1,451	8684	1,734	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.21:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,079	2,310	2,15E-05	3,58E-03	0,079	0,000	3,735	61,702	1,99E-04	1,504	1813	2,310	0,000
Cu-Zn-Ag	0,060	1,960	1,9E-05	4,42E-03	0,060	0,000	3,420	74,481	1,76E-04	1,520	2426	1,960	0,000
Cu-Zn-Co	0,094	2,758	2,43E-05	3,14E-03	0,094	0,000	4,067	47,467	2,37E-04	1,403	1393	2,758	0,000
Cu-Zn-Fe	0,094	1,999	2,25E-05	3,05E-03	0,094	0,000	3,846	92,383	1,44E-04	1,941	1958	1,999	0,000
Cu-Zn-Li	0,080	2,626	2,36E-05	3,62E-03	0,080	0,000	3,989	51,936	2,24E-04	1,444	1696	2,626	0,000
Cu-Zn-Mn	0,084	1,842	1,89E-05	3,17E-03	0,084	0,000	3,388	83,975	1,58E-04	1,631	1838	1,842	0,000
Cu-Zn-Rh	0,000	2,169	2,12E-05	1,82E+00	0,000	-	3,780	74,274	1,80E-04	1,611	-	2,169	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.22:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,000	1,545	1,78E-05	4,32E-01	0,001	-	3,549	130	1,15E-04	2,005	-	1,545	0,000
Cu-Zn-Ag	0,000	2,285	1,18E-05	4,37E-01	0,000	-	2,375	3,903	2,27E-03	0,090	-	2,285	0,000
Cu-Zn-Co	0,000	2,877	1,75E-05	4,33E-01	0,001	-	3,266	13,532	6,97E-04	0,390	-	2,877	0,000
Cu-Zn-Fe	0,000	2,316	1,24E-05	4,36E-01	0,000	-	2,478	7,003	1,31E-03	0,163	-	2,316	0,000
Cu-Zn-Li	0,000	2,474	1,58E-05	4,34E-01	0,001	-	3,022	22,142	4,77E-04	0,548	-	2,474	0,000
Cu-Zn-Mn	0,000	2,115	1,62E-05	1,84E+00	0,000	-	3,085	45,908	2,70E-04	0,971	-	2,115	0,000
Cu-Zn-Rh	0,000	2,604	1,71E-05	1,83E+00	0,000	-	3,213	23,364	4,52E-04	0,609	-	2,604	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.23:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,011	3,420	2,13E-05	2,42E-02	0,011	0,000	3,771	10,267	8,21E-04	0,363	3074	3,420	0,000
Cu-Zn-Ag	0,000	3,624	2,14E-05	4,31E-01	0,001	-	3,798	4,789	1,65E-03	0,174	-	3,624	0,000
Cu-Zn-Co	0,000	4,061	2,5E-05	4,28E-01	0,001	-	4,239	4,395	1,70E-03	0,179	-	4,061	0,000
Cu-Zn-Fe	0,024	3,459	2,3E-05	1,18E-02	0,024	0,000	3,973	14,857	5,90E-04	0,538	2125	3,459	0,000
Cu-Zn-Li	0,000	4,457	2,8E-05	4,26E-01	0,115	-	4,457	0,002	2,67E-03	0,115	-	4,457	0,002
Cu-Zn-Mn	0,050	3,847	2,34E-05	5,82E-03	0,050	0,000	4,000	3,964	5,11E-04	0,202	308	3,847	0,000
Cu-Zn-Rh	0,000	3,158	2,16E-05	1,82E+00	0,000	-	3,822	21,005	4,73E-04	0,664	-	3,158	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$

**Tabela A2.24:** Valores de  $k_1$  e  $k_2$  encontrados a partir das Equações 7.6 7.7 e 7.8 – Modelo I.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C													
Catalisador	[B] mol/L	[E] mol/L	$k_1(s^{-1})$	$k_2^{eqB}(L/mol \cdot s)$	[B]*	Desvio (%)	[E]*	Desvio (%)	$k_2^{eqE}(L/mol \cdot s)$	[B]**	Desvio (%)	[E]**	Desvio (%)
Cu-Zn	0,078	4,261	2,73E-05	3,87E-03	0,078	0,000	4,424	3,829	1,31E-03	0,242	208	4,261	0,000
Cu-Zn-Ag	0,083	3,530	2,33E-05	3,50E-03	0,083	0,000	3,960	12,197	6,20E-04	0,513	519	3,530	0,000
Cu-Zn-Co	0,076	4,510	3,09E-05	4,10E-03	0,076	0,000	4,795	6,326	9,30E-04	0,361	378	4,510	0,000
Cu-Zn-Fe	0,101	3,726	2,61E-05	2,98E-03	0,101	0,000	4,263	14,406	5,31E-04	0,638	530	3,726	0,000
Cu-Zn-Li	0,057	4,343	2,93E-05	5,38E-03	0,057	0,000	4,651	7,097	9,09E-04	0,365	542	4,343	0,000
Cu-Zn-Mn	0,088	4,351	2,92E-05	3,51E-03	0,088	0,000	4,613	6,022	9,45E-04	0,350	298	4,351	0,000
Cu-Zn-Rh	0,000	3,339	2,44E-05	1,85E+00	0,000	-	4,172	24,935	4,05E-04	0,833	-	3,339	0,000

$k_2^{eqB} = k_2$  obtido a partir da equação 7.7

$k_2^{eqE} = k_2$  obtido a partir da equação 7.8

\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqB}$

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização da constante  $k_2^{eqE}$



**Tabela A2.25:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	0	1,961	3,00E-01	1,00E-06	1,69E-05	9,48E-01	5,87E-03	5,61E-02	-	3,241	65,275
Cu-Zn-Ag	1,55E-02	1,983	3,00E-01	1,00E-06	1,11E-05	9,14E-01	7,56E-03	1,85E-02	19,096	2,308	16,405
Cu-Zn-Co	3,94E-03	1,739	3,00E-01	1,00E-06	1,66E-05	9,45E-01	6,07E-03	2,01E-02	409	3,199	83,926
Cu-Zn-Fe	7,94E-03	1,793	3,00E-01	1,00E-06	1,09E-05	9,19E-01	7,21E-03	1,73E-02	118	2,273	26,769
Cu-Zn-Li	2,18E-02	2,067	3,00E-01	1,00E-06	1,27E-05	9,17E-01	7,49E-03	2,05E-02	5,958	2,584	25,004
Cu-Zn-Mn	2,05E-03	2,139	3,00E-01	1,00E-06	1,47E-05	9,39E-01	6,20E-03	1,87E-02	813	2,909	36,025
Cu-Zn-Rh	0	1,987	3,00E-01	1,00E-06	1,78E-05	9,49E-01	5,77E-03	2,00E-02	-	3,366	69,356

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.26:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	0,033	1,939	3,00E-01	1,00E-06	1,75E-05	9,26E-01	7,09E-03	7,10E-02	112	3,345	72,536
Cu-Zn-Ag	0,041	1,207	9,90E-02	1,00E-06	1,48E-05	3,05E-01	4,53E-03	4,19E-02	1,645	2,989	147
Cu-Zn-Co	0,033	1,386	1,60E-01	1,00E-06	1,65E-05	4,96E-01	5,24E-03	3,26E-02	0,074	3,214	131
Cu-Zn-Fe	0,041	1,343	9,30E-02	1,00E-06	1,29E-05	2,84E-01	4,67E-03	4,14E-02	0,520	2,672	98,974
Cu-Zn-Li	0,034	1,647	1,40E-01	1,00E-06	1,44E-05	4,31E-01	5,21E-03	3,36E-02	0,812	2,902	76,202
Cu-Zn-Mn	0,036	1,416	1,10E-01	1,00E-06	1,19E-05	3,34E-01	5,11E-03	3,61E-02	0,620	2,498	76,402
Cu-Zn-Rh	0,019	1,665	3,00E-01	1,00E-06	1,92E-05	9,40E-01	6,30E-03	2,33E-02	21,395	3,575	114

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.27:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	0	0,538	3,00E-01	1,00E-06	1,54E-05	9,48E-01	6,24E-03	5,53E-02	-	3,015	460
Cu-Zn-Ag	3,49E-02	0,580	1,20E-01	1,00E-06	1,15E-05	3,64E-01	5,40E-03	3,40E-02	2,396	2,422	317
Cu-Zn-Co	0	0,712	3,00E-01	1,00E-06	1,37E-05	9,41E-01	6,47E-03	1,83E-02	-	2,741	284
Cu-Zn-Fe	0	0,374	3,00E-01	1,00E-06	1,57E-05	9,49E-01	6,22E-03	1,96E-02	-	3,064	719
Cu-Zn-Li	0	0,747	3,00E-01	1,00E-06	1,35E-05	9,40E-01	6,49E-03	1,82E-02	-	2,708	262
Cu-Zn-Mn	0	0,475	3,00E-01	1,00E-06	1,62E-05	9,51E-01	6,14E-03	1,98E-02	-	3,138	560
Cu-Zn-Rh	5,14E-02	0,864	8,10E-02	1,00E-06	1,82E-05	2,53E-01	3,90E-03	5,14E-02	0,065	3,520	307

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.28:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	0,00	2,123	3,00E-01	1,00E-06	1,78E-05	9,49E-01	5,75E-03	5,70E-02	-	3,365	58,509
Cu-Zn-Ag	0,00	2,441	3,00E-01	1,00E-06	1,25E-05	9,31E-01	6,44E-03	1,71E-02	-	2,546	4,296
Cu-Zn-Co	0,00	2,615	3,00E-01	1,00E-06	1,44E-05	9,38E-01	6,11E-03	1,82E-02	-	2,863	9,512
Cu-Zn-Fe	0,00	1,682	3,00E-01	1,00E-06	8,55E-06	9,08E-01	7,38E-03	1,45E-02	-	1,845	9,649
Cu-Zn-Li	0,00	2,208	1,50E-01	1,00E-06	1,15E-05	4,63E-01	5,01E-03	2,49E-02	-	2,401	8,778
Cu-Zn-Mn	0,00	1,977	3,00E-01	1,00E-06	1,52E-05	9,43E-01	6,08E-03	1,88E-02	-	2,988	51,121
Cu-Zn-Rh	0,00	2,794	3,00E-01	1,00E-06	1,52E-05	9,40E-01	5,98E-03	1,85E-02	-	2,984	6,816

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.29:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	0	2,747	3,00E-01	1,00E-06	1,53E-05	9,41E-01	5,97E-03	5,31E-02	-	2,998	9,111
Cu-Zn-Ag	0	2,398	3,00E-01	1,00E-06	1,26E-05	9,32E-01	6,42E-03	1,72E-02	-	2,565	7,003
Cu-Zn-Co	7,14E-03	3,464	3,00E-01	1,00E-06	2,11E-05	9,45E-01	5,44E-03	2,16E-02	201	3,827	10,478
Cu-Zn-Fe	2,55E-02	1,869	2,50E-01	1,00E-06	1,73E-05	7,76E-01	6,16E-03	2,55E-02	0,106	3,313	77,227
Cu-Zn-Li	0	3,546	3,00E-01	1,00E-06	2,18E-05	9,50E-01	5,16E-03	2,08E-02	-	3,907	10,200
Cu-Zn-Mn	0	3,425	3,00E-01	1,00E-06	1,97E-05	9,50E-01	5,37E-03	2,02E-02	-	3,633	6,079
Cu-Zn-Rh	1,65E-02	1,734	3,00E-01	1,00E-06	1,69E-05	9,37E-01	6,50E-03	2,19E-02	32,869	3,247	87,274

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.30:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	7,86E-02	2,310	3,00E-01	1,00E-06	2,15E-05	9,04E-01	8,57E-03	0,102	29,468	3,915	69,510
Cu-Zn-Ag	6,02E-02	1,960	6,20E-02	1,00E-06	1,9E-05	1,94E-01	3,46E-03	0,061	1,536	3,651	86,276
Cu-Zn-Co	9,40E-02	2,758	3,50E-02	1,00E-06	2,43E-05	1,10E-01	2,56E-03	0,094	0,389	4,423	60,352
Cu-Zn-Fe	9,43E-02	1,999	3,40E-02	1,00E-06	2,25E-05	1,07E-01	2,63E-03	0,095	0,327	4,202	110
Cu-Zn-Li	8,04E-02	2,626	4,40E-02	1,00E-06	2,36E-05	1,39E-01	2,80E-03	0,081	0,416	4,295	63,565
Cu-Zn-Mn	8,41E-02	1,842	3,80E-02	1,00E-06	1,89E-05	1,19E-01	2,94E-03	0,084	0,023	3,705	101
Cu-Zn-Rh	0	2,169	3,00E-01	1,00E-06	2,12E-05	9,55E-01	5,40E-03	0,021	-	3,841	77,085

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.31:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	0	1,545	3,00E-01	1,00E-06	1,95E-05	9,54E-01	5,64E-03	5,97E-02	-	3,609	133
Cu-Zn-Ag	0	2,285	3,00E-01	1,00E-06	1,18E-05	9,28E-01	6,59E-03	1,67E-02	-	2,423	6,012
Cu-Zn-Co	0	2,877	3,00E-01	1,00E-06	1,75E-05	9,46E-01	5,68E-03	1,95E-02	-	3,322	15,492
Cu-Zn-Fe	0	2,316	3,00E-01	1,00E-06	1,24E-05	9,31E-01	6,47E-03	1,71E-02	-	2,527	9,132
Cu-Zn-Li	0	2,474	1,50E-01	1,00E-06	1,58E-05	4,72E-01	4,46E-03	2,82E-02	-	3,103	25,408
Cu-Zn-Mn	0	2,115	3,00E-01	1,00E-06	1,62E-05	9,45E-01	5,93E-03	1,92E-02	-	3,140	48,515
Cu-Zn-Rh	0	2,604	3,00E-01	1,00E-06	1,71E-05	9,46E-01	5,76E-03	1,95E-02	-	3,269	25,506

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.32:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	1,14E-02	3,420	3,00E-01	1,00E-06	2,13E-05	9,42E-01	5,57E-03	6,36E-02	456	3,846	12,459
Cu-Zn-Ag	0	3,624	3,00E-01	1,00E-06	2,14E-05	9,49E-01	5,19E-03	2,07E-02	-	3,858	6,438
Cu-Zn-Co	0	4,061	3,00E-01	1,00E-06	2,5E-05	9,50E-01	4,83E-03	2,15E-02	-	4,301	5,927
Cu-Zn-Fe	2,42E-02	3,459	3,00E-01	1,00E-06	2,3E-05	9,36E-01	5,80E-03	2,46E-02	1,826	4,068	17,591
Cu-Zn-Li	0	4,457	3,00E-01	1,00E-06	2,8E-05	9,49E-01	4,57E-03	2,19E-02	-	4,635	3,998
Cu-Zn-Mn	4,96E-02	3,847	9,40E-02	1,00E-06	2,34E-05	2,94E-01	3,63E-03	4,94E-02	0,345	4,189	8,881
Cu-Zn-Rh	0	3,158	3,00E-01	1,00E-06	2,16E-05	9,51E-01	5,24E-03	2,09E-02	-	3,882	22,906

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas



**Tabela A2.33:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.10, 7.11 e 7.12 – Modelo II.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C											
Catalisador	[B]* mol/L	[E]* mol/L	Chute $k_3$	Chute $k_4$	$k_1(s^{-1})$	$k_3(L/mol \cdot s)$	$k_4(s^{-1})$	[B]** mol/L	Desvio (%)	[E]** mol/L	Desvio (%)
Cu-Zn	7,84E-02	4,261	3,00E-01	1,00E-06	2,73E-05	9,05E-01	7,33E-03	0,103	31,405	4,605	8,088
Cu-Zn-Ag	8,29E-02	3,530	3,00E-01	1,00E-06	2,33E-05	9,01E-01	8,29E-03	0,037	55,529	4,148	17,514
Cu-Zn-Co	7,55E-02	4,510	5,20E-02	1,00E-06	3,09E-05	1,64E-01	2,59E-03	0,076	0,191	5,083	12,715
Cu-Zn-Fe	1,01E-01	3,726	3,20E-02	1,00E-06	2,61E-05	1,01E-01	2,40E-03	0,101	0,045	4,645	24,651
Cu-Zn-Li	5,69E-02	4,343	8,20E-02	1,00E-06	2,93E-05	2,57E-01	3,12E-03	0,056	0,937	4,867	12,075
Cu-Zn-Mn	8,78E-02	4,351	4,10E-02	1,00E-06	2,92E-05	1,29E-01	2,46E-03	0,088	0,160	4,945	13,668
Cu-Zn-Rh	0,00E+00	3,339	3,00E-01	1,00E-06	2,44E-05	9,53E-01	4,98E-03	0,022	-	4,234	26,800

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas

**Tabela A2.34:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvioz	[E]**	Desvio
Cu-Zn	5,076	0	1,961	1,69E-05	7,25E-10	1,28E-01	2,76E-02	5,086	0,186	1,222	-	1,961	0,001
Cu-Zn-Ag	6,006	1,55E-02	1,983	1,11E-05	9,83E-11	1,83E-01	8,83E-03	6,007	0,016	0,278	1687	1,983	0,002
Cu-Zn-Co	5,120	3,94E-03	1,739	1,66E-05	4,44E-11	1,34E-03	3,44E-04	5,120	0,011	1,400	35480	1,739	0,001
Cu-Zn-Fe	6,038	7,94E-03	1,793	1,09E-05	1,08E-10	1,00E-01	8,32E-03	6,039	0,017	0,432	5346	1,793	0,001
Cu-Zn-Li	5,736	2,18E-02	2,067	1,27E-05	9,93E-10	2,57E-03	1,69E-04	5,732	0,078	0,533	2350	2,066	0,049
Cu-Zn-Mn	5,406	2,05E-03	2,139	1,47E-05	5,62E-11	5,30E-03	5,82E-04	5,407	0,012	0,713	34653	2,139	0,001
Cu-Zn-Rh	4,953	0	1,987	1,78E-05	7,71E-11	1,92E-02	4,41E-03	4,954	0,021	1,326	-	1,987	0,001

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  (s<sup>-1</sup>);  $k_2$  e  $k_3$  (L/mol · s) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.35:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	4,988	0,033	1,939	1,75E-05	4,33E-12	5,53E-04	9,97E-05	4,988	0,001	1,332	3889	1,939	0,001
Cu-Zn-Ag	5,391	0,041	1,207	1,48E-05	7,88E-10	1,96E-04	7,62E-07	5,400	0,174	1,191	2785	1,205	0,141
Cu-Zn-Co	5,140	0,033	1,386	1,65E-05	5,56E-10	2,07E-04	9,38E-07	5,148	0,139	1,236	3688	1,386	0,062
Cu-Zn-Fe	5,706	0,041	1,343	1,29E-05	9,89E-10	2,18E-04	1,19E-06	5,716	0,185	0,993	2313	1,342	0,066
Cu-Zn-Li	5,455	0,034	1,647	1,44E-05	8,87E-10	1,14E-02	2,73E-03	5,465	0,189	1,157	3320	1,647	0,001
Cu-Zn-Mn	5,865	0,036	1,416	1,19E-05	5,11E-11	4,71E-04	7,77E-05	5,866	0,009	0,980	2596	1,416	0,001
Cu-Zn-Rh	4,753	0,019	1,665	1,92E-05	6,01E-10	1,73E-02	6,61E-03	4,762	0,180	1,844	9488	1,665	0,001

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  (s<sup>-1</sup>);  $k_2$  e  $k_3$  (L/mol · s) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.36:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 20 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	5,302	0	0,538	1,54E-05	1,44E-11	1,21E-04	2,10E-05	5,302	0,003	1,841	-	0,538	0,007
Cu-Zn-Ag	5,936	3,49E-02	0,580	1,15E-05	7,82E-11	1,27E-04	8,78E-05	5,936	0,013	1,737	4883	0,580	0,001
Cu-Zn-Co	5,573	0	0,712	1,37E-05	2,13E-11	1,23E-04	6,93E-05	5,573	0,004	1,946	-	0,712	0,002
Cu-Zn-Fe	5,254	0	0,374	1,57E-05	9,55E-11	1,05E-04	2,38E-05	5,255	0,022	2,002	-	0,374	0,010
Cu-Zn-Li	5,606	0	0,747	1,35E-05	3,43E-11	1,50E-04	1,62E-05	5,606	0,007	1,472	-	0,747	0,004
Cu-Zn-Mn	5,181	0	0,475	1,62E-05	6,66E-11	1,34E-04	1,34E-05	5,182	0,016	1,759	-	0,475	0,009
Cu-Zn-Rh	4,887	5,14E-02	0,864	1,82E-05	7,17E-11	1,33E-04	2,60E-05	4,888	0,020	2,053	3893	0,864	0,004

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  ( $s^{-1}$ );  $k_2$  e  $k_3$  ( $L/mol \cdot s$ ) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.37:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	4,954	0	2,123	1,78E-05	1,77E-10	2,23E-02	4,30E-03	4,957	0,048	1,191	-	2,123	0,001
Cu-Zn-Ag	5,765	0	2,441	1,25E-05	8,98E-09	3,24E-02	2,15E-04	5,857	1,590	0,053	-	2,441	0,003
Cu-Zn-Co	5,450	0	2,615	1,44E-05	1,73E-10	9,40E-02	2,33E-03	5,452	0,037	0,190	-	2,615	0,002
Cu-Zn-Fe	6,459	0	1,682	8,55E-06	2,71E-10	2,63E-02	6,24E-04	6,461	0,032	0,121	-	1,682	0,001
Cu-Zn-Li	5,931	0	2,208	1,15E-05	6,25E-11	5,99E-03	8,42E-05	5,932	0,010	0,122	-	2,208	0,001
Cu-Zn-Mn	5,328	0	1,977	1,52E-05	2,48E-11	1,11E-03	1,54E-04	5,328	0,006	0,952	-	1,977	0,001
Cu-Zn-Rh	5,331	0	2,794	1,52E-05	2,58E-11	1,96E-02	3,01E-04	5,331	0,006	0,135	-	2,794	0,002

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  ( $s^{-1}$ );  $k_2$  e  $k_3$  ( $L/mol \cdot s$ ) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.38:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	5,317	0	2,747	1,53E-05	2,05E-11	1,07E-02	2,37E-04	5,318	0,005	0,197	-	2,747	0,001
Cu-Zn-Ag	5,746	0	2,398	1,26E-05	5,97E-11	4,49E-02	7,27E-04	5,746	0,011	0,117	-	2,398	0,002
Cu-Zn-Co	4,497	7,14E-03	3,464	2,11E-05	6,12E-13	3,38E-03	7,44E-05	4,497	0,000	0,298	4079	3,464	0,002
Cu-Zn-Fe	5,022	2,55E-02	1,869	1,73E-05	1,46E-11	3,04E-03	7,45E-04	5,022	0,004	1,373	5276	1,869	0,001
Cu-Zn-Li	4,414	0	3,546	2,18E-05	6,52E-11	2,71E-02	7,85E-04	4,415	0,023	0,306	-	3,546	0,002
Cu-Zn-Mn	4,686	0	3,425	1,97E-05	7,23E-11	1,07E-02	1,38E-04	4,688	0,022	0,152	-	3,425	0,002
Cu-Zn-Rh	5,077	1,65E-02	1,734	1,69E-05	3,26E-11	1,28E-03	3,41E-04	5,077	0,008	1,450	8678	1,734	0,001

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  ( $s^{-1}$ );  $k_2$  e  $k_3$  ( $L/mol \cdot s$ ) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.39:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 30 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	4,449	7,86E-02	2,310	2,15E-05	1,05E-11	1,03E-02	2,30E-03	4,449	0,004	1,504	1814	2,310	0,002
Cu-Zn-Ag	4,781	6,02E-02	1,960	1,9E-05	6,57E-11	2,83E-03	7,34E-04	4,782	0,019	1,522	2428	1,960	0,001
Cu-Zn-Co	4,101	9,40E-02	2,758	2,43E-05	8,00E-11	5,57E-03	9,53E-04	4,102	0,032	1,400	1390	2,758	0,002
Cu-Zn-Fe	4,321	9,43E-02	1,999	2,25E-05	6,68E-11	1,88E-02	6,29E-03	4,322	0,024	1,941	1957	1,999	0,002
Cu-Zn-Li	4,192	8,04E-02	2,626	2,36E-05	1,06E-11	4,62E-04	5,68E-05	4,192	0,004	1,446	1699	2,626	0,001
Cu-Zn-Mn	4,790	8,41E-02	1,842	1,89E-05	4,67E-11	1,70E-03	4,92E-04	4,790	0,014	1,626	1833	1,842	0,001
Cu-Zn-Rh	4,482	0	2,169	2,12E-05	9,17E-11	1,36E-02	3,46E-03	4,483	0,031	1,606	-	2,169	0,002

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  (s<sup>-1</sup>);  $k_2$  e  $k_3$  (L/mol · s) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.40:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 200 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	4,712	0	1,545	1,95E-05	8,24E-11	2,25E-03	9,81E-04	4,714	0,025	2,005	-	1,545	0,001
Cu-Zn-Ag	5,887	0	2,285	1,18E-05	4,50E-11	4,00E-02	5,45E-04	5,887	0,008	0,095	-	2,285	0,002
Cu-Zn-Co	4,995	0	2,877	1,75E-05	1,76E-10	5,43E-02	2,54E-03	4,998	0,047	0,394	-	2,877	0,002
Cu-Zn-Fe	5,783	0	2,316	1,24E-05	4,23E-12	5,64E-03	1,10E-04	5,783	0,001	0,165	-	2,316	0,001
Cu-Zn-Li	5,239	0	2,474	1,58E-05	8,06E-10	3,69E-02	2,79E-03	5,249	0,191	0,546	-	2,474	0,001
Cu-Zn-Mn	5,176	0	2,115	1,62E-05	7,46E-10	2,34E-03	3,40E-04	5,186	0,183	0,965	-	2,115	0,001
Cu-Zn-Rh	5,049	0	2,604	1,71E-05	7,14E-10	6,24E-02	5,01E-03	5,058	0,186	0,608	-	2,604	0,001

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  ( $s^{-1}$ );  $k_2$  e  $k_3$  ( $L/mol \cdot s$ ) e Desvio é dado em (%)



**Tabela A2.41:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 215 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	4,479	1,14E-02	3,420	2,13E-05	9,54E-11	3,50E-02	1,28E-03	4,481	0,032	0,368	3123	3,420	0,002
Cu-Zn-Ag	4,463	0	3,624	2,14E-05	8,46E-11	8,89E-02	1,48E-03	4,465	0,029	0,177	-	3,624	0,004
Cu-Zn-Co	4,022	0	4,061	2,50E-05	1,14E-11	1,18E-02	1,57E-04	4,022	0,005	0,180	-	4,060	0,002
Cu-Zn-Fe	4,264	2,42E-02	3,459	2,30E-05	1,62E-11	3,92E-03	1,87E-04	4,264	0,006	0,543	2143	3,459	0,002
Cu-Zn-Li	3,690	0	4,457	2,80E-05	9,80E-10	4,71E-02	4,00E-04	3,707	0,469	0,116	-	4,457	0,005
Cu-Zn-Mn	4,212	4,96E-02	3,847	2,34E-05	6,07E-12	5,14E-03	6,90E-05	4,212	0,002	0,203	310	3,847	0,002
Cu-Zn-Rh	4,440	0	3,158	2,16E-05	7,53E-11	1,26E-02	8,96E-04	4,441	0,026	0,668	-	3,158	0,002

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  ( $s^{-1}$ );  $k_2$  e  $k_3$  ( $L/mol \cdot s$ ) e Desvio é dado em (%)

**Tabela A2.41:** Valores de  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_4$  encontrados a partir das Equações 7.13, 7.15 e 7.16 – Modelo III.

Condição Reacional: 40 kgf/cm <sup>2</sup> e 230 °C													
Catalisador	[A]*	[B]*	[E]*	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	[A]**	Desvio	[B]**	Desvio	[E]**	Desvio
Cu-Zn	3,759	7,84E-02	4,261	2,73E-05	4,00E-11	2,45E-02	4,49E-04	3,760	0,019	0,237	202	4,261	0,002
Cu-Zn-Ag	4,218	8,29E-02	3,530	2,33E-05	2,74E-11	6,27E-03	2,88E-04	4,219	0,010	0,509	513	3,530	0,002
Cu-Zn-Co	3,391	7,55E-02	4,510	3,09E-05	9,45E-11	4,98E-02	1,35E-03	3,393	0,052	0,359	375	4,510	0,002
Cu-Zn-Fe	3,898	1,01E-01	3,726	2,61E-05	3,49E-12	1,90E-03	8,78E-05	3,898	0,002	0,640	531	3,726	0,002
Cu-Zn-Li	3,554	5,69E-02	4,343	2,93E-05	5,09E-11	2,03E-02	5,68E-04	3,555	0,026	0,366	544	4,342	0,002
Cu-Zn-Mn	3,561	8,78E-02	4,351	2,92E-05	6,61E-11	2,97E-02	7,97E-04	3,562	0,034	0,348	296	4,351	0,002
Cu-Zn-Rh	4,090	0	3,339	2,44E-05	3,81E-11	1,13E-02	9,51E-04	4,091	0,015	0,831	-	3,339	0,002

\*Valores de concentração obtidos experimentalmente (mol/L)

\*\*Valores de concentração obtidos a partir da utilização das constantes encontradas (mol/L)

\*\*\*Constantes:  $k_1$  e  $k_4$  ( $s^{-1}$ );  $k_2$  e  $k_3$  ( $L/mol \cdot s$ ) e Desvio é dado em (%)

**APÊNDICE III**

**Equações A3.1:** Resolução das Equações Diferenciais para o Modelo I

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][D]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_2[B][D]$$

$$\frac{dE}{dt} = k_2[B][D]$$

Encontrando [A]:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{dA}{[A]} = -k_1 dt$$

$$\int \frac{dA}{[A]} = \int -k_1 dt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Encontrando [B]:

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][D]$$

$$k_2[D] = k'_2$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k'_2[B]$$

$$\frac{dB}{dt} + k'_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Aplicando-se o método do Fator Integrante:

$$\frac{dy}{dx} + P_{(x)}y = Q_{(x)}$$

$$\mu = e^{\int P_{(x)} dx}$$

$$\mu = e^{\int k'_2 t}$$

$$\mu = e^{k'_2 t}$$

$$\mu \cdot y = \int \mu \cdot Q_{(x)} dx$$

$$e^{k'_2 t} \cdot [B] = \int e^{k'_2 t} \cdot k_1[A]_0 e^{-k_1 t} dt$$

$$e^{k'_2 t} \cdot [B] = k_1[A]_0 \int e^{k'_2 t - k_1 t} dt$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k'_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{C}{e^{k'_2 t}}$$

$$p/[B] = 0 \forall t = 0$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k'_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{C}{e^{k'_2 t}}$$

$$C = -\frac{k_1[A]_0}{k'_2 - k_1}$$

Substituindo:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k'_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{C}{e^{k'_2 t}} \cdot \left( -\frac{k_1[A]_0}{k'_2 - k_1} \right)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k'_2 - k_1)} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k'_2 t} \right)$$

$$\frac{dE}{dt} = k_2[B][D]$$

$$\frac{dE}{dt} = k'_2[B]$$

$$\frac{dE}{dt} = k'_2 \cdot \frac{k_1[A]_0}{(k'_2 - k_1)} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k'_2 t} \right)$$

$$dE = \frac{k'_2 k_1 [A]_0}{(k'_2 - k_1)} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k'_2 t} \right) dt$$

$$[E] = \frac{k'_2 k_1 [A]_0}{(k'_2 - k_1)} \left( \frac{e^{-k'_2 t}}{k'_2} - \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} \right) + C$$

$$p/[E] = 0 \quad \forall t = 0$$

$$C = -\frac{k'_2 k_1 [A]_0}{(k'_2 - k_1)} \left( \frac{1}{k'_2} - \frac{1}{k_1} \right)$$

$$C = [A]_0$$

Substituindo:

$$[E] = \frac{k'_2 k_1 [A]_0}{(k'_2 - k_1)} \left( \frac{e^{-k'_2 t}}{k'_2} - \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} \right) + [A]_0$$

$$[E] = [A]_0 \left( \frac{k'_2 k_1}{(k'_2 - k_1)} \left( \frac{e^{-k'_2 t}}{k'_2} - \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} \right) + \mathbf{1} \right)$$

**Equações A3.2:** Resolução das Equações Diferenciais para o Modelo II

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k_2[B][C]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] - k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C]$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$\frac{dE}{dt} = k_3[B][D] - k_4[E]$$

Determinando [A]

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k_2[B][C]$$

Assumindo que  $k_2[B][C] \ll k_1[A]$ , temos:

$$\frac{dA}{[A]} = -k_1 dt$$

$$\int \frac{dA}{[A]} = \int -k_1 dt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Fazendo o balanço de massa para [E]:

$$[A]_0 + [C]_0 + [D]_0 = [A] + [B] + [C] + [D] + [E]$$

As concentrações de [C] e [D] são consideradas constantes, portanto:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [E]$$

$$[E] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - [B]$$

Encontrando [C]:

$$\frac{dC}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C]$$

$$\frac{dC}{dt} = 0$$

$$[C] = \frac{k_1[A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2[B]}$$

Encontrando [B]:

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] - k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$k_3[D] = k'_3$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B][C] - k'_3[B] + k_4([A]_0 e^{-k_1 t} - [B])$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4[A]_0(1 - e^{-k_1 t}) + k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B][C] - k'_3[B] - k_4[B]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4[A]_0 \left( \frac{k_1}{k_4} e^{-k_1 t} - e^{-k_1 t} + 1 \right) - [B] \left( k_2 \cdot \frac{k_1[A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2[B]} + k'_3 + k_4 \right)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4[A]_0 \left( \frac{k_1}{k_4} e^{-k_1 t} - e^{-k_1 t} + 1 \right) - k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - [B](k'_3 + k_4)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4[A]_0(1 - e^{-k_1 t}) - [B](k'_3 + k_4)$$



$$\frac{dB}{dt} + (k'_3 + k_4)[B] = k_4[A]_0(1 - e^{-k_1 t})$$

Aplicando-se o método do Fator Integrante:

$$\frac{dy}{dx} + P_{(x)}y = Q_{(x)}$$

$$\mu = e^{\int P_{(x)} dx}$$

$$\mu = e^{\int (k'_3 + k_4) t}$$

$$\mu = e^{(k'_3 + k_4) t}$$

$$\mu \cdot y = \int \mu \cdot Q_{(x)} dx$$

$$e^{(k'_3 + k_4) t} \cdot [B] = \int e^{(k'_3 + k_4) t} \cdot k_4[A]_0(1 - e^{-k_1 t}) dt$$

$$e^{(k'_3 + k_4) t} \cdot [B] = k_4[A]_0 \int (e^{(k'_3 + k_4) t} - e^{(k'_3 + k_4 - k_1) t}) dt$$

$$[B] = k_4[A]_0 \left( \frac{1}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right) + \frac{C}{e^{(k'_3 + k_4) t}}$$

$$p/[B] = 0 \forall t = 0$$

$$C = -k_4[A]_0 \left( \frac{1}{k'_3 + k_4} - \frac{1}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

Substituindo:

$$[B] = k_4[A]_0 \left( \frac{1}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right) - k_4[A]_0 e^{-(k'_3 + k_4)t} \left( \frac{1}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

$$[B] = k_4[A]_0 \left( \frac{1}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} - \frac{e^{-(k'_3 + k_4)t}}{k'_3 + k_4} + \frac{e^{-(k'_3 + k_4 - k_1)t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

$$[B] = k_4[A]_0 \left( \frac{1 - e^{-(k'_3 + k_4)t}}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-(k'_3 + k_4 - k_1)t} - e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

Voltando para [E]:

$$[E] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - [B]$$

$$[E] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - k_4[A]_0 \left( \frac{1 - e^{-(k'_3 + k_4)t}}{k'_3 + k_4} - \frac{e^{-(k'_3 + k_4 - k_1)t} - e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

$$[E] = k_4[A]_0 \left( \frac{1 - e^{-k_1 t}}{k_4} + \frac{1 - e^{-(k'_3 + k_4)t}}{k'_3 + k_4} + \frac{e^{-(k'_3 + k_4 - k_1)t} - e^{-k_1 t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

**Equações A3.3:** Resolução das Equações Diferenciais para o Modelo III

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k_2[B][C]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] - k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C]$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$\frac{dE}{dt} = k_3[B][D] - k_4[E]$$

Determinando [A]

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k_2[B][C]$$

Assumindo [A] e [B] em um primeiro instante:

$$[B] = [A]_o - [A]$$

$$k'_2 = k_2[C]$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k'_2[B]$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k'_2([A]_o - [A])$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k'_2[A]_o - k'_2[A]$$

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k'_2) \left( [A] - \frac{k'_2}{k_1 + k'_2} [A]_o \right)$$

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k'_2)([A] - [A]_{eq})$$

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_o - [A]_{eq}} = e^{-(k_1 + k'_2)t}$$

$$[A] = [A]_{eq} (1 - e^{-(k_1 + k'_2)t}) + [A]_o e^{-(k_1 + k'_2)t}$$

Lembrando que:

$$\frac{[B][C]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{([A]_o - [A]_{eq})[C]}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

$$[A]_{eq} = \frac{k'_2[A]_o}{k_1 + k'_2}$$

Portanto:

$$[A] = \frac{k'_2[A]_o}{k_1 + k'_2} (1 + e^{-(k_1+k'_2)t})$$

Determinando [B]:

$$p/[B] = [A]_o - [A]$$

$$[B] = \frac{k'_2[A]_o}{k_1 + k'_2} (1 - e^{-(k_1+k'_2)t})$$

Determinando [B] via equação da taxa de reação:

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] - k_3[B][D] + k_4[E]$$

$$[E] = [A]_o - [A] - [B];$$

$$k'_2 = k_2[C]$$

$$k'_3 = k_3[D]$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k'_2[B] - k'_3[B] + k_4([A]_o - [A] - [B])$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4[A]_o + [A](k_1 - k_4) - [B](k'_2 + k'_3 + k_4)$$

$$\frac{dB}{dt} + (k'_2 + k'_3 + k_4)[B] = \frac{(k_1 - k_4)k'_2[A]_o}{k_1 + k'_2} \left( \frac{k_1(k'_2 + k_4)}{k'_2(k_1 - k_4)} + \frac{k_1}{k'_2} e^{-(k_1+k'_2)t} \right)$$

Aplicando o método do Fator Integrante, obtemos:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_1 + k'_2} \left( \frac{k'_2 + k_4}{k'_2 + k'_3 + k_4} + \frac{(k_1 - k_4)e^{-(k_1+k'_2)t}}{k'_3 + k_4 - k_1} - \frac{(k'_2 + k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{k'_2 + k'_3 + k_4} - \frac{(k_1 - k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

Determinando [E] via equação da taxa de reação:

$$\frac{dE}{dt} = k_3[B][D] - k_4[E]$$

$$\frac{dE}{dt} + k_4[E] = k'_3[B]$$

$$\frac{dE}{dt} + k_4[E] = \frac{k_1 k'_3 [A]_o}{k_1 + k'_2} \left( \frac{k'_2 + k_4}{k'_2 + k'_3 + k_4} + \frac{(k_1 - k_4)e^{-(k_1+k'_2)t}}{k'_3 + k_4 - k_1} - \frac{(k'_2 + k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{k'_2 + k'_3 + k_4} - \frac{(k_1 - k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{k'_3 + k_4 - k_1} \right)$$

Aplicando o método do Fator Integrante, obtemos:

$$[E] = \frac{k_1 k'_3 [A]_o}{k_1 + k'_2} \left( \frac{k'_2 + k_4}{k_4(k'_2 + k'_3 + k_4)} + \frac{(k_1 - k_4)e^{-(k_1+k'_2)t}}{(k'_3 + k_4 - k_1)(k_4 - k_1 - k'_2)} - \frac{(k'_2 + k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{(k'_2 + k'_3 + k_4)(k'_2 + k'_3)} - \frac{(k_1 - k_4)e^{-(k'_2+k'_3+k_4)t}}{(k'_3 + k_4 - k_1)(k'_2 + k'_3)} \right)$$

**Equações A3.4:** Desenvolvimento da Relação de Polanyi e Semenov

$$RT \ln K = -\Delta_r G$$

$$\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$RT \ln K = -\Delta_r H + T \Delta_r S$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_r H}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S}{R}\right)$$

$$K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

$$[\text{produtos}] = \exp\left(\frac{-\Delta_r H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S}{R}\right) [\text{reagentes}]$$

$$r = kC_A$$

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

$$E_A = \Delta_r H$$

Chegamos então, na relação de Polanyi e Semenov:

$$|\Delta E_A| = \alpha \Delta |\Delta H|$$

$$E_A = E^0 + \alpha \Delta H$$