



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Kathlen Carla Eiko Saito Yokoo

**CONVERSÃO DE ETANOL, ACETATO DE ETILA E ACETONA EM
CATALISADOR DO TIPO HIDROXIAPATITA**

Campinas

2019

Kathlen Carla Eiko Saito Yokoo

**CONVERSÃO DE ETANOL, ACETATO DE ETILA E ACETONA EM
CATALISADOR DO TIPO HIDROXIAPATITA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Supervisor/Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença.

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA KATHLEN CARLA EIKO SAITO YOKOO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA.

Campinas
2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 132112/2017-5

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Y77c Yokoo, Kathlen Carla Eiko Saito, 1992-
Conversão de etanol, acetato de etila e acetona em catalisador do tipo hidroxapatita / Kathlen Carla Eiko Saito Yokoo. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Etanol. 2. Acetona. 3. Hidroxapatita. 4. Bio-óleo. 5. Ésteres. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Conversion of ethanol, ethyl acetate and acetone over hydroxyapatite

Palavras-chave em inglês:

Ethanol

Acetone

Hydroxyapatite

Bio-oil

Esters

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Raphael Soeiro Suppino

Márcio Henrique dos Santos Andrade

Data de defesa: 22-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Kathlen Carla Eiko Saito Yokoo e aprovada em 22 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
FEQ/UNICAMP

Dr. Márcio Henrique dos Santos Andrade
BRASKEM

A 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.

AGRADECIMENTOS

Ao Heraldo, por ter me apoiado em todos os momentos. Seu incentivo, companheirismo e paciência foram minha motivação.

À minha avó, pelo amor e pelo incentivo em todas as minhas escolhas. Sua dedicação me fez chegar até aqui.

Ao professor Gustavo Paim Valença, pela oportunidade de compor o grupo de pesquisa no LEPAC, pelo incentivo, pelo apoio e pela dedicação em cada etapa deste trabalho.

Ao meu pai, minha família e amigos que apoiaram e incentivaram meu trabalho.

Aos integrantes do LEPAC, Henrique, Ludmila, Albert, Valéria e João. Agradeço os momentos de aprendizado, dificuldades e alegrias. Em especial ao Henrique, pela amizade, pelos ensinamentos, pela paciência e disponibilidade.

Aos novos e grandes amigos, Thaynara, Julcelly, Carol, Felipe, Daniel, Mara, Éder e todos que estiveram presentes nessa jornada pelo companheirismo e os bons momentos juntos.

A Fabiane, Rosângela e Márcia pela ajuda nas questões administrativas e financeiras durante o mestrado.

Ao Sr. Levi, Emerson e a equipe de infraestrutura pela ajuda na montagem e manutenção da linha reacional e demais equipamentos.

A todos os funcionários da FEQ/UNICAMP que de alguma forma me apoiaram nesta jornada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

*“O sucesso é a soma de pequenos esforços
repetidos dia após dia”*

Robert Collier

RESUMO

Combustíveis renováveis têm conquistado um papel importante no contexto ambiental e socioeconômico mundial. O bio-óleo possui grande potencial para ser usado como bicomcombustível, mas devido ao elevado teor de oxigênio é necessário refinar o bio-óleo por desoxigenação catalítica. Esse trabalho se propôs a investigar a aplicação do catalisador hidroxiapatita (HAP) na conversão catalítica de moléculas plataforma do bio-óleo (etanol, acetato de etila e acetona). O catalisador foi sintetizado pelo método de precipitação química em meio básico. Após calcinação, o sólido foi caracterizado pelas seguintes análises: difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), adsorção de N₂ a 77 K e dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂ e NH₃. A análise físico-química indicou a formação de HAP e a presença de sítios ácidos e básicos capazes de atuar como um catalisador bifuncional. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo, a 250, 300 e 350 °C, concentrações de reagente de 109, 145 e 180 mmHg e fluxo de gás de arraste (N₂) de 60 mL min⁻¹. Os produtos da reação foram identificados por cromatógrafo a gás acoplado a detector do tipo FID. As reações foram conduzidas de modo a apresentar conversões abaixo de 10 %, de forma que fosse possível considerar o reator de leito fixo como reator diferencial. Foram identificados produtos C₂ a C₆ na conversão de etanol. A HAP foi eficiente para reação de acoplamento de etanol via mecanismo de Guerbet, por meio de reações de condensação aldólica, desidrogenação e desidratação. Já nas reações de acetato de etila, foram identificados etanol, etileno, propeno, 2-propanol e acetona como produtos. Na conversão de acetato de etila sobre HAP foi observado que ocorrem reações em série e paralelo por meio de desidratação e descarboxilação. Por fim, na conversão de acetona foram identificados óxido de mesitila (MO), DAA (diacetona álcool), MIBK (metil isobutil cetona) e outros produtos pesados. Verificou-se que reações de acoplamento e desidratação ocorrem na conversão catalítica de acetona sobre HAP. A temperatura de reação e a relação de sítios ácidos e básicos fracos e médios do catalisador é um fator determinante para seletividade dos produtos. A HAP pode ser considerada um catalisador potencial para reações de desoxigenação como desidratação, desoxigenação e descarboxilação.

Palavras-chave: etanol; acetato de etila; acetona; hidroxiapatita; bio-óleo

ABSTRACT

Renewable fuels have been playing an important role in the global environmental and socio-economic context. Bio-oil has great potential to be used as bio-fuel, but due to the high oxygen content it is necessary a bio-oil upgrading to biofuel by catalytic deoxygenation. The aim of this work is to investigate the application of hydroxyapatite (HAP) in the catalytic conversion of bio-oil platform molecules (ethanol, ethyl acetate and acetone). The catalyst was synthesized by basic precipitation method. The catalyst was synthesized by precipitation method. After heat treatment, the solid was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), N₂ adsorption at 77 K and programmed temperature desorption (TPD) of CO₂ and NH₃. The physical chemical analysis indicated the formation of HAP and the presence of acid and basic surface sites being able to act as a bifunctional catalyst. The catalytic tests were performed in a fixed bed reactor at 250, 300 and 350 °C, reactant pressures of 109, 145 and 180 mmHg and carrier gas flow (N₂) of 60 mL min⁻¹. The reaction products were identified by a GC-FID. The reactions were conducted in order to present conversions below 10%, so that it was possible to consider the fixed bed reactor as a differential reactor. Products C₂ to C₆ were identified at ethanol conversion. HAP was efficient for ethanol coupling reaction via Guerbet reaction, through aldol condensation, dehydrogenation and dehydration reactions. In addition, ethanol, ethylene, propene, 2-propanol and acetone were identified as products for ethyl acetate conversion. In the conversion of ethyl acetate over HAP, series and parallel reactions occur through dehydration and decarboxylation. Finally, in the conversion of acetone mesityl oxide (MO), DAA (diacetone alcohol), MIBK (methyl isobutyl ketone) and other heavy products were identified. It has been found that acetone coupling and dehydration reactions occur in the conversion of acetone over HAP. The reaction temperature and the ratio of weak acid and base sites of the catalyst is a determining factor for product selectivity. HAP can be considered a potential catalyst for deoxygenation reactions such as dehydration and decarboxylation.

Keywords: ethanol; ethyl acetate; acetone; hydroxyapatite; bio-oil

LISTA DE FIGURAS

Figura1 - Consumo de energia primária por combustível.....	16
Figura 2 - Arranjo dos íons no eixo c da HAP	23
Figura 3 - Rotas de formação de hidrocarbonetos a partir da conversão do etanol..	29
Figura 4 - Mecanismo de reação para formação do 1-butanol a partir do etanol	30
Figura 5 - Sequência de etapas para formação do 1,3-butadieno a partir do etanol.	31
Figura 6 - Formação do etileno a partir do etanol.....	31
Figura 7 - Formação de éter etílico a partir do etanol.....	32
Figura 8 - Mecanismo de formação do 1-butanol na reação de conversão do etanol (a) ativação do etanol (formação de aldeídos); (b) condensação de aldol; (c) desidratação de aldol; d) hidrogenação do aldeído insaturado.....	33
Figura 9 - Condensação aldólica da acetona	35
Figura 10 - Aparato experimental para síntese da HAP (a) banho termostático; (b) balão de três bocas; (c) pHmetro	38
Figura 11- Fluxograma da linha reacional	42
Figura 12 - Curva termogravimétrica da HAP.....	48
Figura 13 - Difratoograma da HAP	49
Figura 14 - Espectro de infravermelho do catalisador HAP.....	50
Figura 15 - Isotermas de adsorção- dessorção de N ₂ da HAP	51
Figura 16 - Curva de distribuição de tamanho de poros.....	52
Figura 17 - Perfil de dessorção de NH ₃ para determinação de sítios ácidos.....	53
Figura 18 - Perfil de dessorção de CO ₂ para determinação de sítios básicos.....	53
Figura 19 - Conversão do etanol sobre catalisador HAP	54
Figura 20 - Efeito da temperatura de reação.....	55
Figura 21 - Seletividade dos produtos na conversão de etanol sobre HAP a 108 mmHg	58
Figura 22 - Conversão de etanol com o tempo e seletividade dos produtos – 250 °C	61
Figura 23 - Conversão de etanol com o tempo e seletividade dos produtos – 300 °C	62
Figura 24 - Conversão de etanol com o tempo e seletividade dos produtos – 350 °C	63
Figura 25 - Relação da conversão do etanol com HAP com WHSV a 350 °C	64

Figura 26 - Conversão do acetato de etila sobre catalisador HAP	66
Figura 27 - Efeito da temperatura de reação.....	67
Figura 28 - Seletividade dos produtos na conversão de acetato de etila sobre HAP a 110 mmHg.....	70
Figura 29 - Conversão de acetato de etila com o tempo e seletividade dos produtos a 250 °C	72
Figura 30 - Conversão de acetato de etila com o tempo e seletividade dos produtos a 300 °C	73
Figura 31 - Conversão de acetato de etila com o tempo e seletividade dos produtos a 350 °C	74
Figura 32 - Relação da conversão com a pressão parcial de acetona.....	77
Figura 33 - Efeito da temperatura de reação.....	78
Figura 34 - Seletividade dos produtos na conversão de acetona sobre HAP a 180 mmHg.....	80
Figura 35 - Conversão de acetona com o tempo e seletividade dos produtos a 250 °C	82
Figura 36 - Conversão de acetona com o tempo e seletividade dos produtos a 300 °C	83
Figura 37 - Conversão de acetona com o tempo e seletividade dos produtos a 350 °C	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Rendimentos obtidos para diferentes tipos de pirólise de madeira	20
Tabela 2 - Conversão do etanol a partir de diversos catalisadores em diferentes temperaturas	24
Tabela 3 - Efeito da temperatura e do tempo de contato na seletividade conversão de etanol em HAP (Ca / P 1,64).....	25
Tabela 4 - Comparativo entre gasolina e outros biocombustíveis	28
Tabela 5 - Parâmetros de operação para etanol.....	44
Tabela 6 - Parâmetros de operação para acetato de etila	44
Tabela 7 - Parâmetros de operação para acetona	44
Tabela 8 - Parâmetros de operação do cromatógrafo.....	44
Tabela 9 - Parâmetros cristalográficos da HAP.....	49
Tabela 10 - Distribuição de sítios ácidos e básicos na HAP (%).....	53
Tabela 11 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão do etanol a 15%vol....	55
Tabela 12- Seletividade dos produtos obtidos na conversão do etanol a 20%vol.....	56
Tabela 13 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão do etanol a 25%vol....	56
Tabela 15 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetato de etila a 15%vol.	68
Tabela 16 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetato de etila a 20%vol.	68
Tabela 17 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetato de etila a 25%vol.	68
Tabela 18 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetona a 15%vol.	78
Tabela 19 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetona a 20%vol.	79
Tabela 20 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetona a 25%vol.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett a Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
DAA	Álcool diacetona
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HAP	Hidroxiapatita
LEPAC	Laboratório para Estudos de Processos de Adsorção e Catálise
KRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração
MIBK	Metil isobutil cetona
MO	Óxido de mesitila
S _{BET}	Área Superficial Específica
TGA	Análise Termogravimétrica
TOR	Taxa de giro
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
XRD	Difração de Raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	19
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1 PIRÓLISE.....	20
2.2 BIO-ÓLEO.....	21
2.3 Hidroxiapatita (HAP).....	21
2.3.1 Estrutura	22
2.3.2 Síntese	23
2.4 ETANOL.....	24
2.4.1 Seletividade dos produtos na conversão de etanol em HAP	25
2.4.2 Butanol	27
2.4.3 Mecanismos de reação do etanol	28
2.5 ACETATO DE ETILA	34
2.6 ACETONA.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 REAGENTES E MATERIAIS	37
3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR.....	37
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	38
3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	38
3.3.2 Difração de raios-X (XRD)	38
3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	
40	
3.3.4 Fisissorção de N ₂	40
3.3.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	41

3.4	SISTEMA REACIONAL.....	42
3.4.1	Instalação experimental.....	42
3.4.2	Ensaio catalítico.....	45
3.4.3	Estudo da conversão de etanol, acetato de etila e acetona.....	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA.....	48
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	48
4.1.2	Difração de raios-X(XRD).....	48
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IT).....	50
4.1.4	Fisissorção de N ₂	51
4.1.5	Dessorção a temperatura programada de CO ₂ e NH ₃	52
4.2	TESTES CATALÍTICOS COM ETANOL.....	54
4.2.1	Efeito da pressão parcial de etanol.....	54
4.2.2	Efeito da temperatura de reação.....	55
4.2.3	Seletividade.....	55
4.2.4	Mecanismo de reação.....	65
4.3	TESTES CATALÍTICOS COM ACETATO DE ETILA.....	66
4.3.1	Efeito da pressão parcial de acetato de etila.....	66
4.3.2	Efeito da temperatura de reação.....	67
4.3.3	Seletividade.....	67
4.3.4	Mecanismo de reação para conversão do acetato de etila.....	75
4.4	TESTES CATALÍTICOS COM ACETONA.....	76
4.4.1	Efeito da pressão parcial de acetona.....	76
4.4.2	Efeito da temperatura de reação.....	77
4.4.3	Seletividade.....	78
4.4.4	Mecanismo de reação para conversão de acetona.....	85
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	87

5.1	Sugestões para trabalhos futuros	88
6.	REFERÊNCIAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

A economia mundial está crescendo e é previsto que o PIB mundial mais do que duplicará em 2040. Essa prosperidade crescente leva a um aumento na demanda global de energia, sendo que a demanda industrial representa cerca de metade do aumento no consumo de energia, enquanto que o crescimento na demanda de transporte diminui drasticamente (BP, 2018).

As economias emergentes são responsáveis por 58,1 % do consumo de energia no mundo. Espera-se que a economia mundial dobre nos próximos 20 anos, com crescimento de 3,4 % ao ano. Este fato deve se principalmente aos países emergentes, como a China e a Índia que são responsáveis por mais da metade desse aumento. Uma visão geral do consumo de energia primária por combustível até 2035 é apresentada na Figura1 (BP, 2017).

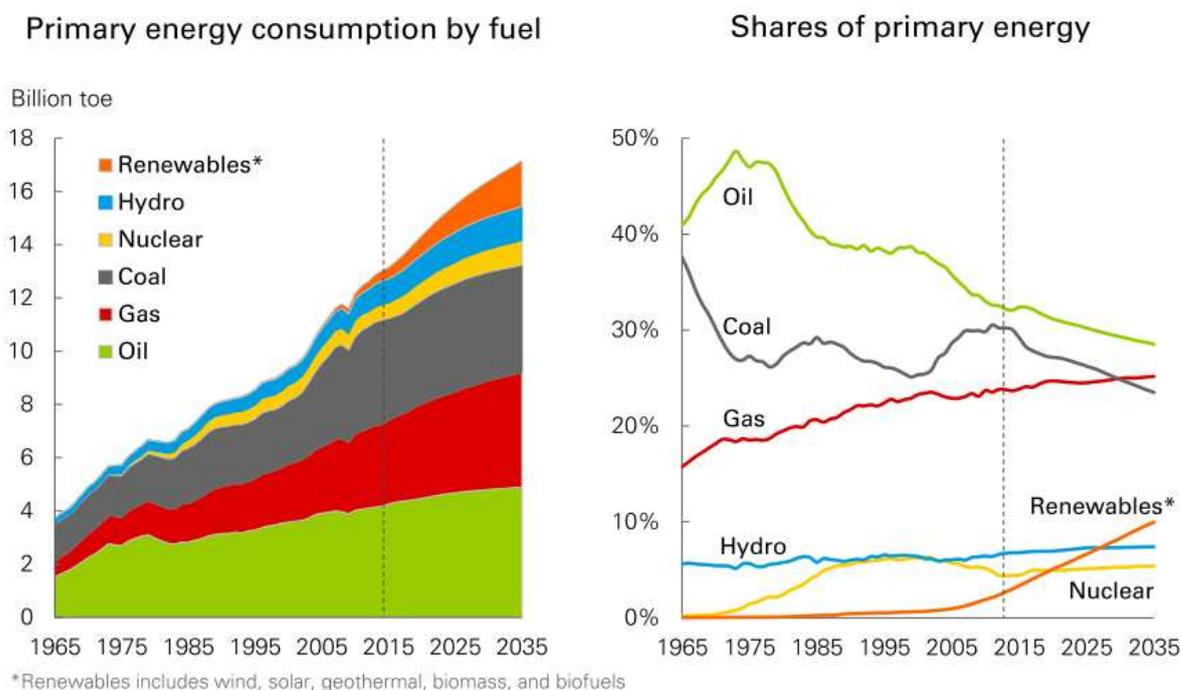


Figura1 - Consumo de energia primária por combustível

Fonte: BP (2017).

O principal combustível utilizado no mundo atualmente é o petróleo, porém, o cenário energético mundial está mudando. Nota-se uma transição gradual de consumo de combustíveis fósseis para renováveis devido as crescentes preocupações ambientais (BP, 2016). Estima-se que o consumo de combustíveis

renováveis aumente para 10% em 2035, ante 3% em 2015 (BP, 2017).

As fontes de energias renováveis, como a biomassa, têm conquistado um papel importante no contexto ambiental e socioeconômico. O desenvolvimento de biocombustíveis tem sido impulsionado pelas políticas de governo como países da Europa, Brasil e Estados Unidos (SU; ZHANG; SU, 2015).

Um dos principais processos de conversão da biomassa é a pirólise rápida para obtenção do bio-óleo (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). O bio-óleo possui diversas aplicações, por exemplo, geração de calor/energia para caldeiras, fornos, motores e turbinas. Além disso, diversos produtos químicos podem ser extraídos para aplicação na indústria química, agroindústria, fertilizantes, aromatizantes alimentícios entre outros (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Porém, o bio-óleo apresenta um alto teor de oxigênio (aproximadamente 35% para o bio-óleo da pirólise rápida), o que reduz seu conteúdo energético, apresenta baixa estabilidade térmica e química, corrosividade e elevado teor de água (MORGAN et al., 2012; XIAO et al., 2018). Tratamentos catalíticos podem ser realizados para melhorar a qualidade do bio-óleo como combustível (BULUSHEV; ROSS, 2011). Muitos autores tem estudado a desoxigenação catalítica do bio-óleo (EIBNER et al., 2017; ROGERS; ZHENG, 2016; SANNA; ANDRÉSEN, 2012; XIAO et al., 2018). Na pirólise catalítica de biomassa são realizadas reações de descarbonilação, descarboxilação, desidratação, oligomerização, isomerização e desidrogenação e o oxigênio é removido na forma de CO, CO₂ e H₂O (REZAEI; SHAFAGHAT; DAUD, 2014).

Nesse contexto, devido a iminente necessidade de melhora da atividade catalítica para a desoxigenação do bio-óleo, compostos modelo estão sendo estudados para avaliar os mecanismos de reação para produção de hidrocarbonetos interessantes para indústria química. Este trabalho busca avaliar a conversão de algumas moléculas plataforma, são elas: etanol, acetato de etila e acetona.

A conversão de etanol está sendo amplamente estudada devido a produção de diversos hidrocarbonetos oxigenados e não oxigenados pelo acoplamento via mecanismo de Guerbet em catalisadores bifuncionais (GUERRERO, 2015; OGO et al., 2012; TSUCHIDA et al., 2008a, 2008b). Já o acetato de etila é uma molécula utilizada para estudo de conversão de ésteres, e posteriormente, estudo da pirólise catalítica de óleos vegetais (PHUNG et al., 2013). Enquanto que a conversão de

acetona é uma das reações mais importantes na química orgânica em que novas ligações C-C são formadas (BEJ; THOMPSON, 2004).

No presente trabalho, o catalisador utilizado é a hidroxiapatita (HAP), no qual, apresenta sítios ácidos e básicos na superfície. Assim, o presente estudo tem caráter exploratório, buscando avaliar o comportamento de um catalisador bifuncional, como a HAP, na conversão de etanol, acetato de etila e acetona para produção de hidrocarbonetos, avaliando a seletividade dos produtos com a temperatura e pressão parcial de cada reagente.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da hidroxiapatita (HAP) na conversão de etanol, acetato de etila e acetona.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- a) Sintetizar catalisadores HAP conforme patente INPI (BR-10-2015-009832-4) desenvolvida no LEPAC/DEPro/FEQ/UNICAMP;
- b) Realizar a caracterização físico-química do catalisador HAP através das seguintes técnicas analíticas: adsorção de N₂ a 77 K, dessorção a temperatura programada (TPD), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR);
- c) Realizar os testes catalíticos com etanol, acetato de etila e acetona com o catalisador HAP sintetizado e caracterizar os produtos da reação, utilizando a técnica de cromatografia gasosa.
- d) Relacionar a seletividade para produtos com a temperatura e pressão parcial de cada composto.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi organizado conforme os seguintes capítulos: no Capítulo I foi apresentada uma introdução do tema e os objetivos deste trabalho no cenário energético mundial.

O capítulo II, Revisão da Literatura, apresenta uma breve revisão sobre a pirólise e o bio-óleo. Em seguida, são destacados diversos trabalhos sobre a conversão catalítica do etanol para obtenção de diversos hidrocarbonetos oxigenados e não oxigenados importantes para indústria química e petroquímica. Dentro deste contexto, a HAP apresentou grande potencial para conversão de etanol para 1-butanol devido a suas propriedades ácidas e básicas. Além disso, esse capítulo apresenta os principais mecanismos de reação propostos por alguns autores. E também, foi destacado os principais trabalhos já realizados para conversão de acetato de etila e acetona, e ainda, foram demonstrados os catalisadores avaliados e os principais produtos obtidos.

No capítulo III, Materiais e Métodos, são descritos os materiais e a metodologia utilizada para preparação e caracterização do catalisador HAP. Em seguida, foram relatados detalhes sobre o roteiro dos ensaios catalíticos.

No capítulo IV, Resultados e Discussões, são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização do catalisador sintetizado neste trabalho. Os dados são discutidos e comparados com trabalhos anteriores para melhor compreensão das propriedades do catalisador e relacionar com os resultados obtidos nos testes reacionais. Neste capítulo também são apresentados os resultados da conversão catalítica de etanol, acetato de etila e acetona. Os resultados obtidos são relacionados com as propriedades do catalisador sintetizado e com a literatura.

Por fim, no capítulo V, Considerações Finais e Sugestões, são destacadas as principais conclusões do trabalho e algumas propostas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PIRÓLISE

Vários processos de conversão da biomassa em combustíveis renováveis estão sendo estudadas (BALAT et al., 2009; BRIDGWATER, 2003; MANZER, 2010; NANDA et al., 2014; SATARI; KARIMI; KUMAR, 2019). Um destes processos é chamado pirólise.

A pirólise consiste na degradação térmica da biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio. O resultado é uma mistura de compostos sólidos, gasosos e líquidos. O composto líquido escuro e viscoso obtido é chamado de bio-óleo e é considerado um combustível líquido renovável que pode ser usado para produção de inúmeras substâncias químicas (GUEDES et al., 2010; TORRI, 2013). Segundo BRIDGWATER (2003), a partir de diferentes temperaturas e tempos de residência do processo de pirólise é possível obter distribuições variadas de sólido, líquido e gás conforme apresentado na Tabela 1. O processo de pirólise rápida fornece até 75 % em massa de bio-óleo, 12 % de carvão e 13 % de produto gasoso, a partir da queima em temperaturas de aproximadamente 500 °C e tempo de residência baixo - segundos ou até mesmo frações de segundo. A elevada porcentagem de produto líquido torna a pirólise rápida um processo muito interessante para obtenção do bio-óleo.

Tabela 1- Rendimentos obtidos para diferentes tipos de pirólise de madeira

Processo	Condições operacionais	Líquido (% massa)	Sólido (% massa)	Gás (% massa)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa (400°C)	30	35	35
	Tempo de residência longo (horas/dias)			
Pirólise rápida	Temperatura moderada (500°C) Tempo de residência baixo (1s)	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada (800°C) Tempo de residência longo	5	10	85

Fonte: BRIDGWATER (2003).

2.2 BIO-ÓLEO

O líquido produzido na pirólise chamada de bio-óleo é uma emulsão de compostos oxigenados e água, já sua coloração pode variar de marrom escuro até tons avermelhados (BALDASSIN, 2015). O bio-óleo contém mais de 400 compostos diferentes, incluindo ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (BALAT et al., 2009; MA et al., 2015).

O bio-óleo é um combustível que pode substituir o óleo combustível ou o diesel em muitas aplicações, como caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de eletricidade (MEIER et al., 2013).

Porém, o bio-óleo possui algumas desvantagens em relação aos combustíveis líquidos fósseis. São elas: elevado teor de oxigênio e água, acidez alta, instabilidade química e menor poder calorífico (ALMEIDA, 2008; TORRI, 2013). Devido a estas desvantagens, o bio-óleo deve ser melhorado para ser mais compatível com os atuais combustíveis e infraestrutura (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

Atualmente, as técnicas de melhoramento de bio-óleo incluem hidrodessoxigenação (CHENG et al., 2017; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2003), craqueamento catalítico (FERMOSO et al., 2017; MANTE; AGBLEVOR; MCCLUNG, 2011; PAASIKALLIO et al., 2017; TANG et al., 2008) e reforma a vapor (QUAN; XU; ZHOU, 2017), principalmente a fim de reduzir o teor de oxigênio.

2.3 Hidroxiapatita (HAP)

Catalisadores básicos (NDOU; PLINT; COVILLE, 2003), zeólitas (INABA et al., 2006; NASH et al., 2016; RAMASAMY; WANG, 2013) e metais suportados (TSODIKOV et al., 2014; XIA et al., 2018) foram relatados para converter etanol em butanol e outros hidrocarbonetos. Porém, o catalisador mais investigado é a hidroxiapatita (HAP) porque produz 1-butanol com seletividades razoáveis (~70%) a conversão de etanol entre 10 e 15% (OGO; ONDA; YANAGISAWA, 2011; SILVESTER et al., 2015; TSUCHIDA et al., 2008a). Além disso, é um catalisador que possui propriedades ácidas e básicas que podem ser modificadas com variação nas razões molares Ca/P (TSUCHIDA et al., 2008a) ou com substituição de íons Ca^{+2} (OGO et al., 2012).

A fórmula da HAP estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, sendo que a razão Ca/P é igual a 1,67. Ademais, a configuração da HAP permite tolerar, em certo grau, a perda ou a substituição de íons durante a formação dos cristais, e assim obter facilmente uma composição não estequiométrica (ELLIOTT; WILSON; DOWKER, 2002).

A HAP é o principal constituinte mineral natural dos ossos e dentes. Devido a suas propriedades de biocompatibilidade e osteointegração é utilizado em implantes e próteses (EANES, 1980). Na ortopedia, ela é usada em revestimentos de próteses metálicas promovendo a interligação entre o implante e o tecido vivo. Já na área odontológica, é muito utilizada para evitar perda óssea e na recuperação de áreas com reabsorção óssea. Devido a sua afinidade por proteínas, a HAP também é utilizada como adsorvente em cromatografia líquida. Além disso, na área ambiental, a HAP apresenta alta capacidade de remoção de metais pesados em águas e solos (COSTA et al., 2009; ELLIOTT; WILSON; DOWKER, 2002; FULMER; MARTIN; BROWN, 1992). Em estudos mais recentes, a HAP vem sendo empregada como catalisador para reações em cadeia de álcoois primários para hidrocarbonetos oxigenados e não-oxigenados (GUERRERO, 2015; TSUCHIDA et al., 2006, 2008a, 2008b).

2.3.1 Estrutura

A célula unitária hexagonal da HAP possui 10 íons Ca^{+2} situados em dois sítios não equivalentes. No sítio I, quatro íons Ca^{+2} estão alinhados no eixo c e cada íon Ca^{+2} é coordenado com nove átomos de oxigênio provenientes dos ânions PO_4^{3-} . Já no sítio II, seis íons Ca^{+2} formam triângulos equiláteros perpendiculares à direção c. Os íons Ca^{+2} estão hepta-coordenados por átomos de oxigênio, sendo seis deles dos ânions PO_4^{3-} e um do OH^- . Os íons OH^- são muito grandes para ajustar-se entre os triângulos de íons Ca^{+2} do sítio II, por isso, ocupam posições acima ou abaixo do triângulo de cálcio, como pode ser observado na Figura 2 (COSTA et al., 2009; ELLIOTT; WILSON; DOWKER, 2002; OPRE et al., 2005).

A estrutura da HAP permite substituições catiônicas e aniônicas permitindo certo grau de perda ou substituição de íons durante a formação do cristal formando a HAP não estequiométrica. Íons bivalentes maiores como Pb^{2+} podem substituir Ca^{2+} do sítio II, enquanto cátions menores (Zn^{2+}) substituem íons Ca^{2+} do sítio I. Os íons

OH⁻ podem ser substituídos por F⁻, Cl⁻, ½ CO₃²⁻, enquanto as posições vazias de PO₄³⁻ podem ser repostas HPO₄²⁻, AsO₄³⁻, VO₄³⁻, SiO₄⁴⁻ e CO₃²⁻ (GUERRA-LÓPEZ et al., 2001).

Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita (OPRE et al., 2005). Por exemplo, a HAP com níquel que produz uma redução na cristalinidade e diminui a estabilidade térmica (GUERRA-LÓPEZ et al., 2001).

As substituições podem alterar as características da HAP, já que as propriedades ácido/base da HAP dependem dos íons Ca⁺², assim, a propriedade básica do catalisador deriva da presença de íons Ca⁺², e a propriedade ácida deriva da deficiência em íons Ca⁺² (TSUCHIDA et al., 2006).

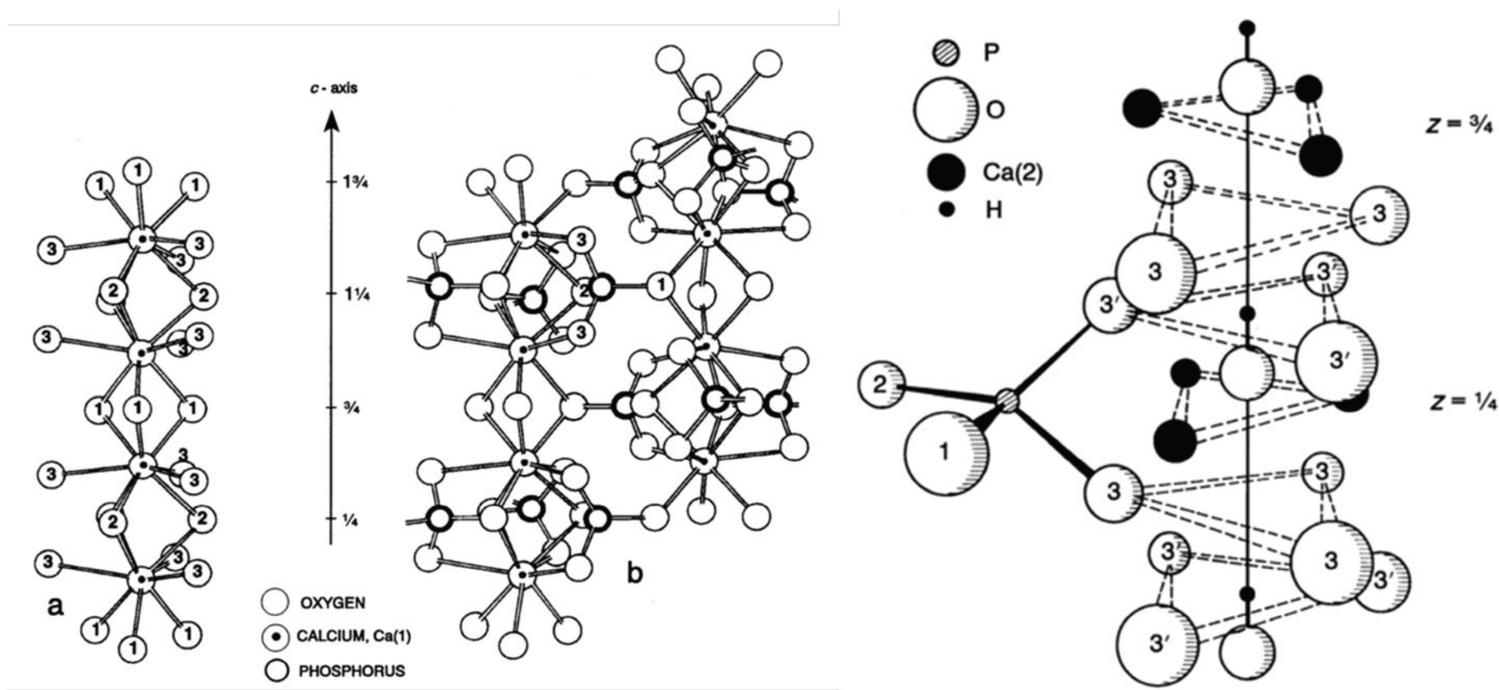


Figura 2 - Arranjo dos íons no eixo c da HAP

Fonte: ELLIOTT; WILSON; DOWKER (2002).

2.3.2 Síntese

A HAP pura ou substituída geralmente é sintetizada pelo método da precipitação a partir de soluções aquosas de (i) nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂·4H₂O) e hidrogenofosfato de di-amônio (NH₄)₂HPO₄ (GUERRERO, 2015;

TSUCHIDA et al., 2006, 2008a, 2008b); (ii) hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e ácido ortofosfórico (H_3PO_4) (SANTOS et al., 2004), óxido de cálcio (CaO) e ácido ortofosfórico (KOLMAS et al., 2011). A razão molar Ca/P e a densidade de sítios ácidos e básicos podem ser controladas pelo pH da mistura por meio da solução de hidróxido de amônio (NH_4OH).

2.4 ETANOL

Dentre os compostos presentes no bio-óleo pode-se destacar o etanol. O etanol é potencialmente uma molécula de plataforma promissora para a produção de uma variedade de produtos químicos com valor agregado, devido aos recentes avanços na conversão catalítica do etanol para uma ampla gama de produtos químicos e combustíveis (SUN; WANG, 2014).

O etanol é largamente utilizado como combustível e aditivo devido a sua capacidade de emissão de CO_2 menor que o dos combustíveis fósseis, porém, quanto maiores os teores de água e etanol na gasolina, maior a taxa de corrosão dos componentes metálicos dos veículos (JAFARI et al., 2011). Dessa forma, novas propostas de energias renováveis estão sendo estudadas. Uma delas é a produção de hidrocarbonetos a partir do etanol, via catálise heterogênea. O etanol pode ser convertido em moléculas de valor agregado, como etileno, propeno, 1,3-butadieno, 1-butanol, acetato de etila, acetaldeído e ácido acético. Além de benzeno, tolueno, xileno e etil benzeno (ALVES et al., 2012; GALLO; BUENO; SCHUCHARDT, 2014).

Neste contexto, a crescente demanda por estes hidrocarbonetos e consumo de energias renováveis impulsionaram o desenvolvimento de novos catalisadores para conversão do etanol em produtos de valor agregado conforme ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Conversão do etanol a partir de diversos catalisadores em diferentes temperaturas

Catalisador	Principais produtos	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Referência
HAP (Ca/P 1,64)	n-butanol	400	14,7	76,3	TSUCHIDA et al. (2006)
HAP (Ca/P 1,59)	Etileno	387	20	87,3	TSUCHIDA et al. (2008a)
HAP (Ca/P 1,67)	1-butanol	272	10	70,7	TSUCHIDA et al. (2008a)
HZSM-5	Etileno	300	95	93,7	ZHANG et al. (2008)
Sr-HAP (Sr/P 1,70)	1-butanol	300	11,3	86,4	OGO et al. (2012)

Pd5 MgAlO	1-butanol	473 K	3,8	72,7	MARCU et al. (2013)
MgO-SiO ₂	1,3-Butadieno	400	53	27,5	OCHOA et al. (2016)
CuTaSiBEA	Butadieno	325	88	73	KYRIENKO et al. (2017)
PMO	1-butanol	320	56	22	SUN et al. (2017)
CHAP	C ₄ a C ₁₈₊	500	~99	~97	LOVÓN-QUINTANA; RODRIGUEZ-GUERRERO; VALENÇA (2017)
Cu/Ni	1-butanol	310 °C	56	22	SUN et al. (2017)
HAP CO ₃	1-butanol	350 °C	14	71	SILVESTER et al. (2015)
HAP	1-butanol	633 K	4,9	72	HANSPAL et al. (2017)

2.4.1 Seletividade dos produtos na conversão de etanol em HAP

Dentre os diversos catalisadores em estudo para conversão do etanol, a HAP tem mostrado interesse devido a sua elevada seletividade para 1-butanol. A Tabela 3 mostra a distribuição dos produtos obtidos a partir da conversão de etanol em HAP com razão molar Ca/P de 1,64 de 300 a 450 °C e dois tempos de contato, 0,45 e 1,78s.

Tabela 3 - Efeito da temperatura e do tempo de contato na seletividade conversão de etanol em HAP (Ca / P 1,64)

Temperatura (°C)	300	300	350	400	450
Tempo de contato	0,45	1,78	1,78	1,78	1,78
Conversão (%)	4,2	14,7	26,1	57,4	95,3
CH ₄	0,1	traços	traços	traços	0,2
C ₂ H ₄	2,5	0,6	1,6	3,6	6,1
CH ₃ CHO	11,5	1,7	3,0	2,3	1,3
C ₃ H ₆	0,1	traços	0,2	0,5	1,5
C ₄ H ₈	2,0	0,4	0,8	2,3	6,2
C ₄ H ₈ O	0,4	0,2	0,7	1,3	1,4
n-C ₄ H ₉ OH	61,4	76,3	68,8	44,8	6,0
C ₆ - produtos	5,0	8,6	10,1	13,7	5,6

Fonte: Adaptado de TSUCHIDA et al. (2006).

Nota-se apenas traços de metano, indicando que o etanol não foi decomposto a temperaturas de 300-450 °C. Verificou-se que a seletividade do etileno, dado tempo de contato fixo de 1,78 s, aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, a seletividade ao acetaldeído, catalisada nos sítios básicos da HAP, tende a diminuir

com um aumento nas temperaturas acima de 350 ° C, sugerindo que o acetaldeído é um intermediário de reação. Apenas quantidades muito pequenas dos produtos C₃ propileno, acetona e 1-propanol foram detectadas. Isto sugere que a síntese de propileno resulta da oligomerização e subsequente decomposição de olefinas (TSUCHIDA et al., 2006).

Em outro estudo, TSUCHIDA et al. (2008b) avaliaram a HAP não estequiométrica a diferentes temperaturas de reação. Para 400 °C e HAP de razão Ca/P=1,64, a seletividade a olefinas de C₂ a C₈, dienos de C₄ a C₈ e aromáticos, com base na massa de carbono, foi 5,3 %, 6,8 % e 2,0 %, respectivamente. A seletividade de produtos C₅₊ foi de 24,5% e para produtos de C₆ a C₉ - faixa na qual estão presentes os principais componentes da gasolina – foi de 19,4 %. Já para 500 °C, a seletividade para olefinas de C₂ a C₈, dienos de C₄ a C₈ e aromáticos, foi de 30,2 %, 22,5 % e 20,9 %, respectivamente. Já a seletividade para produtos C₅₊ foi maior, 65,2 % e para produtos de C₆ a C₉ foi de 43,6 %. Dessa forma, foi notado que os produtos obtidos dependem fortemente da temperatura de reação.

E ainda, TSUCHIDA et al. (2008a) verificou que, para conversão de 20% do etanol, a seletividade de etileno foi de 83,7% para HAP com Ca/P = 1,59 (considerado um catalisador ácido); 57,0 % para CaO; 22,9 %, para β-TCP; 20,8 % para MgO; 16,7 % para HAP com Ca/P = 1,62; 1,0 % para HAP com Ca/P = 1,65 e 0,6 % para HAP com Ca/P = 1,67. Já a seletividade para 1-butanol foi de 69,8% na HAP de Ca/P = 1,67 (catalisador básico) e indetectável na HAP com Ca/P 1,59. Foi notado por TSUCHIDA et al. (2008a) que a seletividade está correlacionada com as propriedades ácidas e básicas do catalisador.

Catalisadores HAP com baixa razão molar de Ca / P são relatados como tendo uma grande quantidade de sítios ácidos e pequena quantidade sítios básicos. Os resultados mostram que este catalisador é considerado um catalisador ácido e alta seletividade ao etileno pela desidratação do etanol. Já a HAP com alta razão molar Ca / P apresenta alta seletividade ao acetaldeído, o que sugere que a HAP com alta relação Ca / P possui um grande número de sítios básicos e funciona como catalisador de desidrogenação. Além disso, a HAP com relação molar Ca/P próximo à estequiometria apresenta elevada densidade de sítios ácidos e básicos (TSUCHIDA et al., 2006). Estudos recentes mostraram que o equilíbrio adequado de sítios ácidos-base fracos na superfície da HAP permite o acoplamento efetivo do etanol (via

Guerbet) levando à alta seletividade do n-butanol(HANSPAL et al., 2015; HILL et al., 2015).

GUERRERO (2015) também observou que a distribuição dos hidrocarbonetos obtidos varia de acordo com as densidades de sítios ácidos e básicos presentes na superfície do catalisador e da temperatura de reação. Para temperaturas de 450 °C para FAP (fluorapatita) foram obtidas misturas de hidrocarbonetos oxigenados e não oxigenados, constituídos de aromáticos > cetonas > álcoois > olefinas, já para CHAP (carbonato hidroxiapatita) a 500 °C obteve-se aromáticos > cetonas > olefinas > álcoois. Além disso, foi notado que quanto maior o número de sítios ácidos, maior é o rendimento a hidrocarbonetos na faixa de C₁-C₄, já para hidrocarbonetos na faixa de C₅-C₁₈ o rendimento aumenta para densidade de sítios básicos maiores. Dessa forma, é possível obter hidrocarbonetos oxigenados (álcoois, aldeídos, ésteres, éteres, cetonas e fenóis) e não oxigenados (aromáticos, dienos, olefinas e parafinas) que podem ser usados na indústria química e petroquímica.

2.4.2 Butanol

A conversão catalítica do bioetanol em combustíveis de valor agregado e produtos químicos, como o butanol, tem atraído interesse crescente nos últimos anos, devido às desvantagens do etanol como um aditivo de combustível para gasolina(JIN et al., 2011). O etanol tem apenas 70% da densidade de energia da gasolina, pode ser corrosivo aos motores e absorve água rapidamente, o que causa problemas na separação e no transporte do combustível (CHAKRABORTY et al., 2015).

Neste contexto, o n-butanol é considerado como um biocombustível altamente desejável no futuro (WU et al., 2017). O butanol é um combustível de mistura de transporte interessante porque tem uma menor pressão de vapor, menor solubilidade na água e menor corrosividade que o etanol (SUN et al., 2017). Como o butanol é menos corrosivo que o etanol, pode ser transportado em dutos e também, é mais seguro devido elevado ponto de ebulição de 117 °C (etanol: 78,4 °C) e ponto de fulgor 29 °C (etanol: 13 °C) (HARVEY; MEYLEMANS, 2011). O NHOC (*net heat of combustion*) do butanol é 83% o valor da gasolina, comparado com 65 e 48% para o etanol e o etanol, respectivamente (CHAO; ROSSINI, 1965).

Além disso, o butanol tem características semelhantes à da gasolina em termos

de densidade de energia (29,2 vs. 32 MJ/ L), razão ar-combustível (11,1 vs. 14,6), calor de vaporização (0,43 vs. 0,36 MJ/ L), número de octanas de pesquisa (96 vs. 91-99) e o número de octanas do motor (78 vs. 81-89), o que torna um provável substituto da gasolina (DÜRRE, 2007; GHAZIASKAR; XU, 2013). Na Tabela 4 é demonstrado um comparativo entre a gasolina, etanol e butanol.

Tabela 4 - Comparativo entre gasolina e outros biocombustíveis

Combustível	Valor calórico (MJ/L)	Razão ar/combustível	<i>Research octane number</i>
Gasolina	32,5	14,6	91-99
Etanol	21,2	3,0	129
Butanol	29,2	11,2	96

Fonte: DÜRRE (2007).

Devido a estas características muitos estudos estão sendo desenvolvidos para obtenção de n-butanol a partir da conversão catalítica do etanol (MARCU et al., 2013; SILVESTER et al., 2015; SUN et al., 2017; TSUCHIDA et al., 2006).

2.4.3 Mecanismos de reação do etanol

A reação de síntese de álcoois superiores a partir de álcoois menores é conhecido com reação de Guerbet (TSUCHIDA et al., 2008a). O mecanismo de reação amplamente aceito para reação de Guerbet foi primeiramente proposto por Veibel e Neilsen, no qual, um álcool é desidrogenado para formar um aldeído, que então sofre acoplamento de aldol, com a re-hidrogenação do produto dando um álcool de cadeia mais longa (VEIBEL; NIELSEN, 1967). O etanol é convertido principalmente por desidrogenação, condensação aldólica e desidratação conforme Figura 3 (DI COSIMO et al., 1998, 2000).

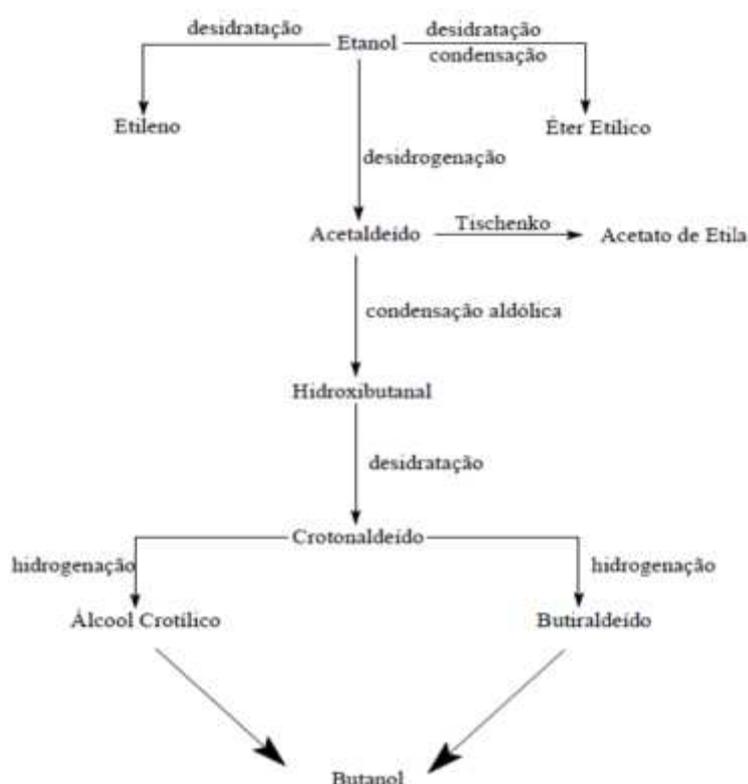


Figura 3 - Rotas de formação de hidrocarbonetos a partir da conversão do etanol

Fonte: DI COSIMO et al. (2000).

O mecanismo de Guerbet consiste em uma sequência de etapas de desidrogenação, condensação aldólica e transferência de hidrogênios (HO; SHYLESH; BELL, 2016; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013). Primeiramente, o etanol é desidrogenado a acetaldeído, em seguida, o acetaldeído passa por uma condensação aldólica para formar crotonaldeído (2-butenal). O crotonaldeído é hidrogenado para formar 2-buten-1-ol e butanal, e por fim, mais uma etapa de hidrogenação é formado o 1-butanol. Muitos estudos propuseram que o acoplamento de etanol para formar 1-butanol ocorre via mecanismo de Guerbet (HO; SHYLESH; BELL, 2016; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; OGO et al., 2012; SILVESTER et al., 2015; TSUCHIDA et al., 2008a; YOUNG; DAVIS, 2018). O mecanismo de Guerbet para formação de 1-butanol a partir do etanol é ilustrado na Figura 4.

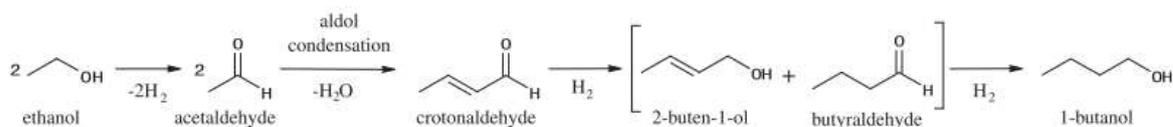


Figura 4 - Mecanismo de reação para formação do 1-butanol a partir do etanol

Fonte: OGO; ONDA; YANAGISAWA (2011).

O butanol formado pode reagir com outra molécula de butanol ou etanol para formar 2-etil-1-butanol, 1-hexanol, 2-etil-1-hexanol e outros álcoois superiores (JORDISON; LIRA; MILLER, 2015).

Enquanto que outros autores sugerem um simples mecanismo de abstração de hidrogênio para formação de 1-butanol. Na abstração de prótons, um próton é extraído do carbono beta de uma molécula de etanol, que produz um nucleófilo que ataca outra molécula de etanol. O produto acoplado desidrata para formar 1-butanol e água (NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; YANG; MENG, 1993).

Já os dienos são sintetizados através da reação de Lebedev em sítios ácidos e básicos do catalisador (ANGELICI et al., 2015; CHIEREGATO et al., 2015; TSUCHIDA et al., 2006). Apesar da dificuldade de determinar os mecanismos da obtenção do 1,3-butadieno a partir do etanol, pode se afirmar cinco etapas principais: 1) formação de acetaldeído a partir de etanol; (2) condensação aldólica do acetaldeído a acetaldol; (3) desidratação de acetaldol em crotonaldeído; (4) reação Meerwein – Ponndorf – Verley entre crotonaldeído e etanol para obter álcool crotil e acetaldeído; e (5) desidratação de álcool crotil para 1,3-butadieno (MAKSHINA et al., 2012). As etapas para formação do 1,3-butadieno a partir do etanol são ilustradas na Figura 5.

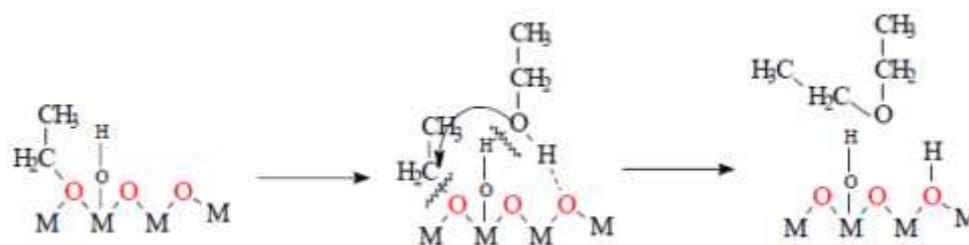


Figura 7 - Formação de éter etílico a partir do etanol

Fonte: KNOZINGER (1993).

Estudos recentes mostraram que o equilíbrio adequado de sítios ácidos-base fracos na superfície da HAP permite o acoplamento efetivo do etanol pela Guerbet, levando à alta seletividade do n-butanol (BEN OSMAN et al., 2016; HANSPAL et al., 2015; HILL et al., 2015). Em estudos com catalisador MgO , de basicidade relativamente forte, o etanol retido é adsorvido a temperaturas mais altas em comparação com a HAP, o que é consistente com a ideia de que o acoplamento da Guerbet é facilitado por catalisadores bifuncionais de ácido base fracos (HANSPAL et al., 2015).

Foi proposto por TSUCHIDA et al. (2008a) o mecanismo de reação para síntese de hidrocarbonetos a partir do etanol com uso da HAP não estequiométrica como catalisador. Neste mecanismo, os álcoois da Guerbet são sintetizados via condensação aldólica de dois aldeídos gerados pela desidrogenação do álcool. A síntese de 1-butanol a partir de etanol sobre HAP é mostrado na Figura 8. Por adsorção dissociativa de etanol na fase de vapor, um intermediário etóxido é adsorvido em sítios de ácido de Lewis, e hidrogênio tipo próton é adsorvido em sítios básicos de Bronsted. O etóxido é então dissociado em um intermediário de aldeído e um hidrogênio semelhante ao hidreto (a). Em seguida, um dos dois intermediários aldeídos vizinhos é decomposto em um enolato (intermediário carbanião), que reage com o outro intermediário aldeído para formar aldol (condensação aldólica) (b). O aldeído insaturado é então gerado por desidratação do aldol (c) e, finalmente, o 1-butanol é sintetizado via hidrogenação do aldeído insaturado (redução de hidreto) (d), absorvendo hidrogênio gerado por adsorção dissociativa durante etapas (a) e (b).

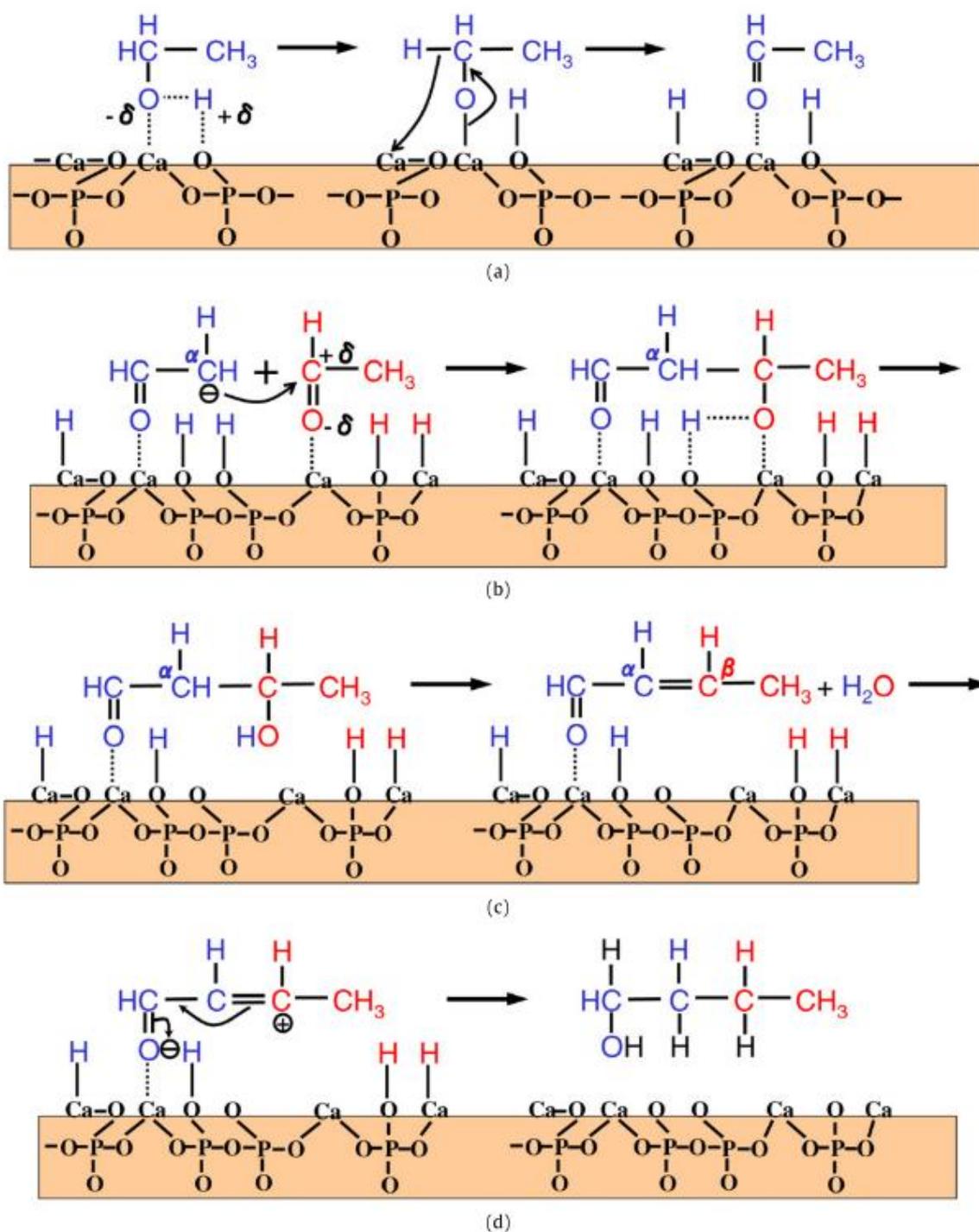


Figura 8 - Mecanismo de formação do 1-butanol na reação de conversão do etanol (a) ativação do etanol (formação de aldeídos); (b) condensação de aldol; (c) desidratação de aldol; (d) hidrogenação do aldeído insaturado

Fonte: TSUCHIDA et al. (2008a).

2.5 ACETATO DE ETILA

O acetato de etila (EAc) é um importante solvente orgânico amplamente usado na indústria química (ZENG et al., 2012). É produzido na industrialmente de diversas formas: esterificação do ácido acético com etanol por catalisadores ácidos (GURAV; BOKADE, 2010; LAI et al., 2008; WU; CHEN, 2004), pelo mecanismo de Tishchenko: EAc é sintetizado a partir do acetaldeído (SEKI; NAKAJO; ONAKA, 2006); reação do ácido acético com etileno na presença de catalisador heteropoliácido (KAMIYA et al., 2008).

Poucos estudos foram relatados na conversão de acetato de etila (PHUNG et al., 2013, 2014). O interesse nos ésteres está relacionado em desenvolver catalisadores seletivos para a conversão de óleos vegetais em combustíveis líquidos e também, refino do bio-óleo (CHIARAMONTI et al., 2015; DEMIRBAS, 2010; SUBSADSANA; SANGDARA; RUANGVIRIYACHAI, 2017; TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011). Em ambos os casos, os ésteres devem ser decompostos, permitindo a desoxigenação do líquido pela remoção do CO₂ (PHUNG et al., 2014).

A partir da conversão do acetato de etila produtos como metano, CO, CO₂, etileno, etanol, ácido acético, acetona, entre outros são obtidos. O comportamento catalítico na conversão de acetato de etila foi investigado com as propriedades ácido-básico de diferentes catalisadores. Na conversão do acetato de etila, ocorre primeiro o craqueamento do grupo éster, e como uma etapa sucessiva, ocorre a cetonização do ácido acético. Já catalisadores de ácidos de Bronsted tendem favorecer a oligomerização sucessiva do eteno, resultando em compostos mais pesados e na formação de coque e a desativação progressiva do catalisador. Já catalisadores com somente sítios de Lewis são recomendados para produção de acetona a partir da acetona de etila. (PHUNG et al., 2013, 2014).

2.6 ACETONA

A conversão da acetona em hidrocarbonetos é um processo complexo que ocorre via aldolização e desidratação da acetona, seguida de ciclização, aromatização e craqueamento, entre outras reações (CRUZ-CABEZA et al., 2012).

Uma das mais populares reações de acoplamento C-C em química orgânica é a condensação aldólica da acetona e tem sido amplamente estudada nas últimas décadas porque muitos produtos dessa reação têm uma ampla gama de aplicações em química fina, indústrias de celulose e plástico (BEJ; THOMPSON, 2004; LI; XI; LU, 2015; PENG et al., 2016).

A condensação acetona é um processo industrial importante para a síntese de álcool diacetona (DAA), óxido mesitila (MO) e metil isobutil cetona (MIBK) (SALVAPATI; RAMANAMURTY; JANARDANARAO, 1989). A conversão de acetona via condensação aldólica é ilustrada na Figura 9.

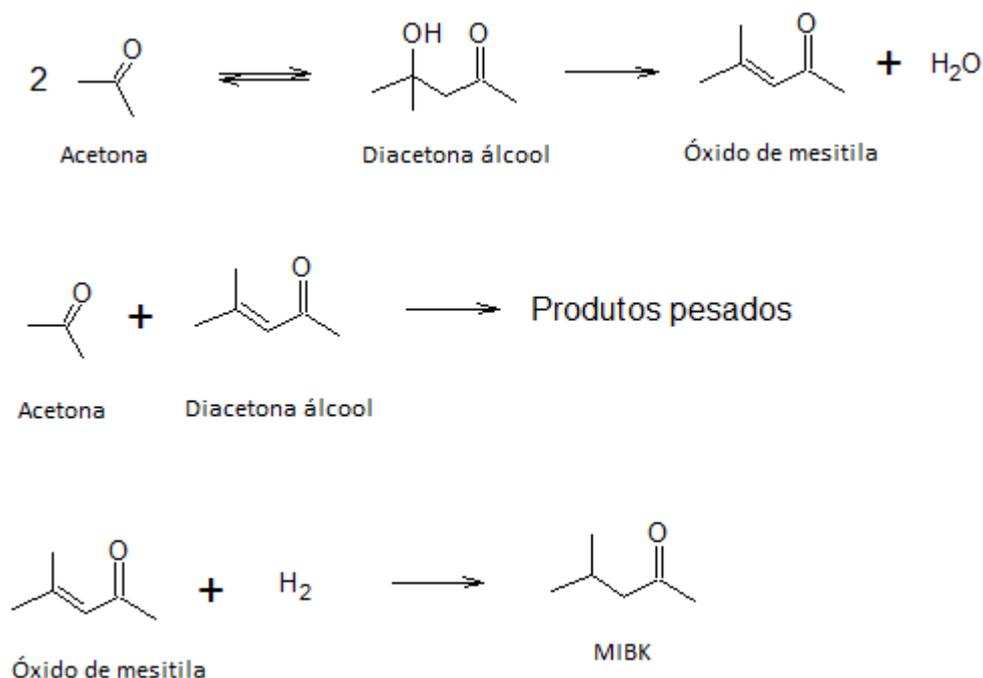


Figura 9 - Condensação aldólica da acetona

Fonte: Adaptado de THOTLA; AGARWAL; MAHAJANI (2007).

Dentre os produtos da reação de acoplamento da acetona, o MIBK (metil isobutil cetona) é um composto utilizado principalmente como solvente em tintas, resinas e revestimentos (principalmente nitrocelulose, vinil e acrílico), e também, como um agente de extração na produção de antibióticos e óleos lubrificantes (NIKOLOPOULOS; JANG; SPIVEY, 2005).

Outro composto interessante é o álcool diacetona (DAA). É um composto industrialmente importante com várias aplicações industriais, como solvente em

processos de purificação e um componente de misturas de solventes para lacas e diluentes de nitrocelulose, acrílico e acetato de celulose, compostos de limpeza, desengordurantes, auxiliares de decapagem para têxteis e goma e removedores de resina em limpadores de carburador de automóveis.

O óxido mesitila (MO) é também um composto útil com várias aplicações, sendo o mais importante o precursor para a produção do solvente popular, metil isobutil cetona (MIBK). A hidrogenação de MO em condições adequadas dá MIBK em altos rendimentos (O'KEEFE et al., 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado o método de síntese e caracterização da HAP. Em seguida, são apresentados os ensaios catalíticos da reação de etanol, acetona e acetato de etila utilizando a HAP como catalisador.

3.1 REAGENTES E MATERIAIS

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza
Nitrato de cálcio tetra-hidratado	Ca (NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	100 %
Hidrogenofosfato de di-amônio	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Merck	≥ 99%
Solução de amoníaco 25 %	NH ₄ OH	Merck	-
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Merck	≥ 99,9%
Acetona	C ₃ H ₆ O	Sigma	≥ 99,8 %
Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	Merck	≥ 99,5 %

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

A HAP foi preparada conforme patente depositada no INPI (BR-10-2015-009832-4) desenvolvida no LEPAC/DEPro/FEQ/UNICAMP por meio da técnica de precipitação química (VALENÇA; GUERRERO; LOVON, 2015). Primeiramente foram preparadas soluções precursoras de íons Ca⁺² (1,0 M de Ca (NO₃)₂.4H₂O) e íons PO₄⁻³ [0,6 M de (NH₄)₂HPO₄]. A solução precursora de Ca⁺² foi colocada em um balão de três bocas. Em seguida, a solução precursora de PO₄⁻³ foi gotejada a uma vazão de 1ml/min, sob agitação constante e aquecida em banho termostaticado a 50 °C. Durante a reação, o pH foi mantido constante a 10,5 com a adição de solução de hidróxido de amônio. Após 2h, a solução permaneceu em repouso por 24h. Em seguida, a amostra foi lavada com água deionizada e etanol absoluto e filtrada a vácuo. O sólido precipitado e filtrado foi seco em estufa a 80 °C por 12h. Por fim, o material foi pulverizado e selecionado nas peneiras entre 100 mesh e 200 mesh. O sólido foi calcinado a 700 °C, durante 2h com rampa de aquecimento de 5 °C/min. O

aparato experimental utilizado é demonstrado na Figura 10.

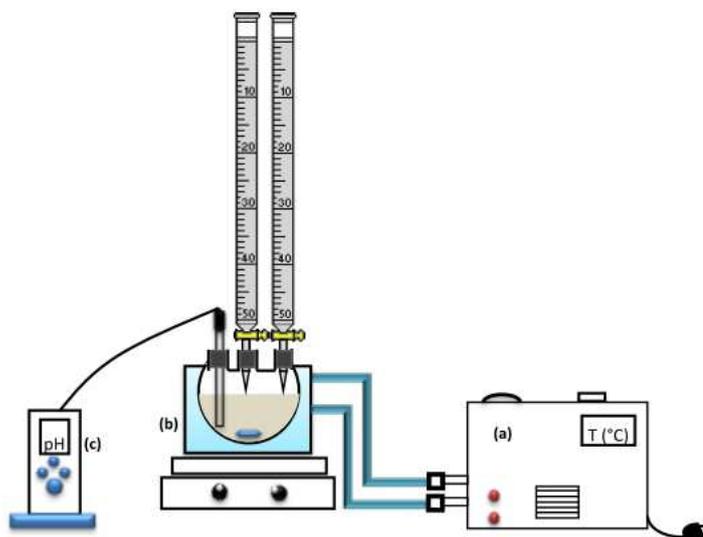


Figura 10 - Aparato experimental para síntese da HAP (a) banho termostático; (b) balão de três bocas; (c) pHmetro

Fonte: GUERRERO (2015)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A caracterização do catalisador foi avaliada pelas seguintes técnicas:

3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A partir da análise de TGA é possível observar o comportamento térmico do catalisador, no qual é possível avaliar a perda de massa da amostra em função da temperatura (KNÖZINGER, 2008 *apud*BRASIL, 2017).

A análise foi realizada no LRAC/FEQ/Unicamp no analisador termogravimétrico SHIMDZU TGA-50Me uma balança microanalítica (Mettler Toledo, modelo MX5). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, fluxo de ar sintético de 50 mL/min a partir da temperatura ambiente até temperatura de 800°C.

3.3.2 Difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X é utilizada para determinação das fases cristalinas de

materiais sólidos. Na maioria dos sólidos (cristais), os átomos são ordenados em planos cristalinos separados por distância da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg conforme Equação (3.1)(ALBERS et al., 2002).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Sendo,

n: número inteiro;

λ : comprimento de onda dos raios incidentes;

d: distância interplanar;

θ : ângulo de difração.

Esta análise foi realizada no LRAC/DEPro/FEQ/Unicamp no difratômetro Philips Analytical modelo X'Pert PW3050efonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. A faixa de análise foi de 20° a 50° (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 1,8 s. O tamanho dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer conforme Equação (3.2).

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda \cdot \beta^{-1} \cdot \cos\theta^{-1} \quad (3.2)$$

Sendo,

D_{hkl} : tamanho do cristalito [nm];

K: fator de forma ($K = 0,9$);

λ : comprimento de onda de $\text{CuK}\alpha_1$ [nm];

β : largura do pico a meio altura [radianos];

θ : valor da posição do pico no eixo $2\theta/2$ [radianos].

A indexação dos picos foi realizada pelo X'PertHighScore, versão (2.1b), utilizando o banco de dados International Center for Diffraction Data (ICDD).

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica utiliza a radiação na faixa do infravermelho, no qual, são gerados modos de vibração para distinguir a presença de grupos funcionais na superfície da amostra, em que, é possível observar bandas de hidroxilas, carbonatos e fosfatos (REHMAN; BONFIELD, 1997). O equipamento utilizado foi o Nicolet 6700 FT-IR disponível no LRAC/FEQ/UNICAMP. O teste consistiu em misturar a amostra com brometo de potássio na razão aproximadamente 1:10 e prensar sob pressão de 15 kg.cm⁻² para formar uma pastilha. A análise foi realizada em modo de transmitância, na faixa de infravermelho entre 400 e 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.

3.3.4 Fisissorção de N₂

A área superficial específica total do sólido foi obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O volume e o diâmetro médio dos poros foram determinados pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

O N₂ (77 K) é adsorvido fisicamente em cada pressão e a partir do volume de N₂ utilizado no ensaio, determina-se o volume de N₂ necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada pela equação 3.3.

$$\frac{p/p_0}{V_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)p}{CV_m p_0} \quad (3.3)$$

Sendo,

p: pressão do gás na temperatura do experimento;

p₀: pressão de saturação do gás na temperatura do experimento;

C = constante relacionada ao calor de adsorção em monocamada e ao calor de condensação do adsorbato nas demais camadas;

V_a: volume total de gás adsorvido;

V_m: volume de gás adsorvido na monocamada.

De acordo com a equação 3.3, nota-se que há uma relação linear entre

$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)}$ e $\frac{p}{p_0}$ sendo possível obter V_m . Dada uma equação de retay = ax + b, temos que $a = \frac{(C-1)}{CV_m}$ e $b = \frac{1}{CV_m}$. Através do volume da monocamada é possível obter a área específica da amostra pela Equação 3.4.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{V_{N_2} m} \quad (3.4)$$

Sendo,

S_{BET} : área superficial específica;

V_m : volume de gás adsorvido na monocamada;

N_A : número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ moléculas/mol);

A_{N_2} : área da seção transversal de uma molécula de N_2 adsorvida ($0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$);

V_{N_2} : volume molar do N_2 ;

m = massa da amostra analisada.

A análise de fisissorção de N_2 a 77 K foi analisada no Micromeritics ASAP 2020 (“Accelerated Surface Area and Porosimetry”) disponível no LEPAC/DEPro/FEQ/Unicamp. Foi utilizado aproximadamente 200 mg de sólido tratado previamente em vácuo a 350 °C durante 4h.

3.3.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A análise de TPD pode ser descrita como a medida da taxa de dessorção de moléculas adsorvidas com a temperatura. É uma técnica muito utilizada na determinação de propriedades ácidas / básicas de materiais sólidos (RAKIC; DAMJANOVIC, 2013). A molécula sonda para determinar sítios básicos e ácidos foram CO_2 e NH_3 , respectivamente.

Esta análise foi realizada no LEPAC/DEPro/FEQ/Unicamp no equipamento Micromeritics Auto Chem II 2920. A análise do sólido calcinado a 700 °C foi realizada conforme as etapas a seguir:

- a) tratamento térmico até 400 °C sob fluxo de He;
- b) redução da temperatura para 35 °C (TPD- CO_2) ou 50 °C (TPD- NH_3);

- c) fluxo de CO_2 ou NH_3 pelo sólido por 30 minutos;
- d) purga com He do excesso de CO_2 ou NH_3 por 30 minutos;
- e) aquecimento da amostra a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $700\text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de 20 minutos;

3.4 SISTEMA REACIONAL

3.4.1 Instalação experimental

Os testes catalíticos foram realizados em fluxo contínuo, fase gasosa e a pressão ambiente. A Figura 11 ilustra o fluxograma da linha reacional.

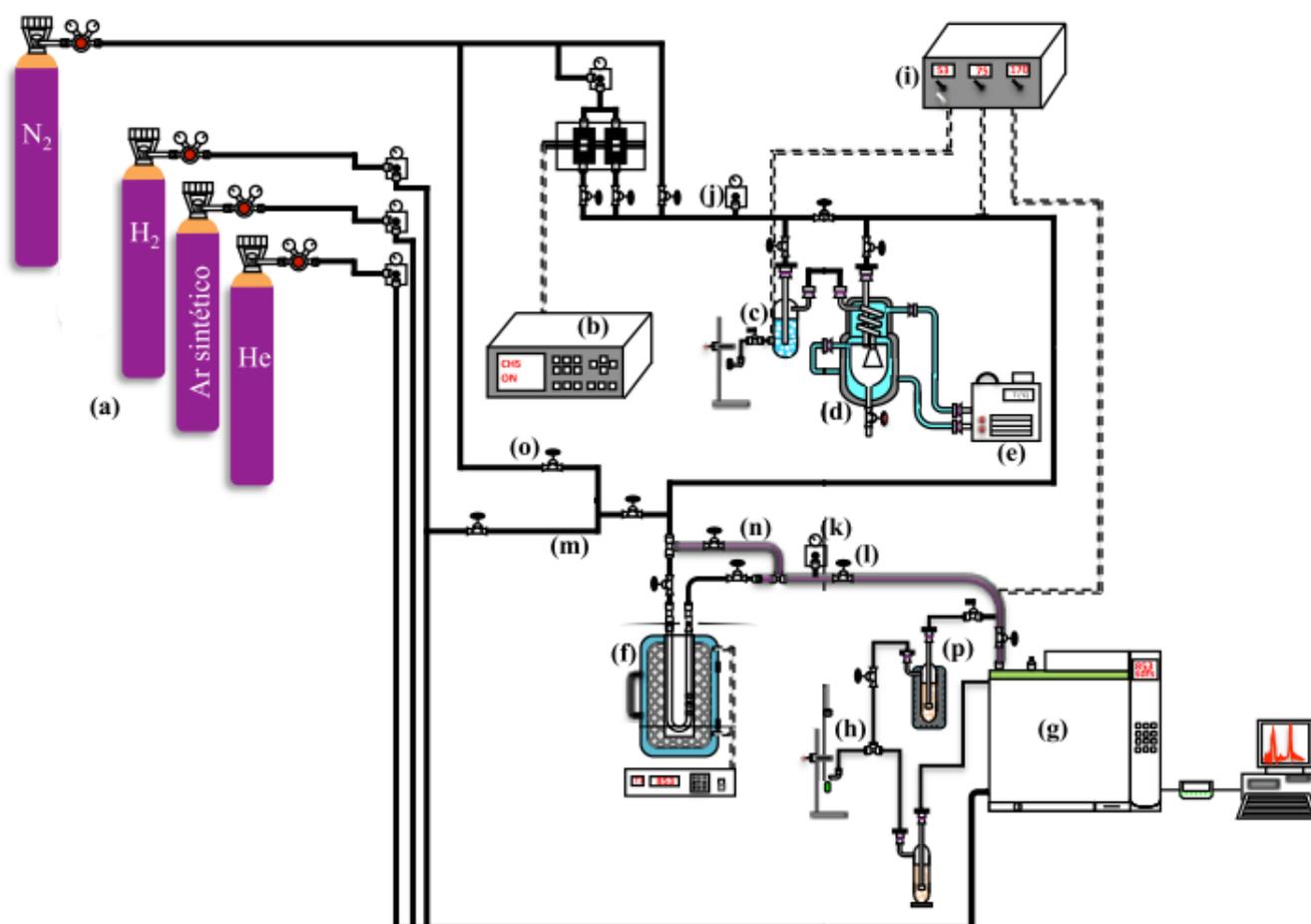


Figura 11- Fluxograma da linha reacional

Fonte: (GUERRERO, 2015)

A linha reacional apresenta os seguintes componentes:

- (a) entrada dos gases nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), hélio (He) e ar sintético (20% O₂ e 80% N₂), todos fornecidos pela White Martins (Praxair Inc., 99,999%);
- (b) controlador de fluxo (MKS Instruments, 247D-4);
- (c) alimentação de reagente e borbulhador;
- (d) condensador;
- (e) banho termostático (QUIMIS, Q214S2);
- (f) reator tubular em U de quartzo;
- (g) cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, 7890A) com detector FID e coluna DB1 (J&W 125-106J:300 °C, 60 m x 530 µm x 1 µm);
- (h) medidor de fluxo de gás;
- (i) controlador de temperatura (AUTONIC, TC4S – 14R BIV-J/KPT100) com três termopares tipo J6 (40 mm, 3 m);
- (j) válvula reguladora de alta pressão (Swagelok);
- (k) manômetro;
- (l) válvula agulha (Whitey);
- (m) linhas de gás com tubos de cobre de 1/4" e 1/8";
- (n) resistência elétrica e isolamento de fibra cerâmica suportando até 1000 °C (Jung) e fitas de aramida (Aramtex, KV – 1091A - 50,80 mm);
- (o) válvulas e acessórios (Swagelok); e
- (p) coldtrap a temperatura de 0 °C.

O sistema de saturação de gases, constituído por borbulhador e condensador, possibilita a admissão dos reagentes líquidos como gases saturados no reator.

O borbulhador é aquecido por resistência elétrica e a temperatura do condensador é controlada pelo banho termostático. As temperaturas do borbulhador e do banho para cada reagente foram definidas para que as concentrações dos reagentes fossem iguais a 15, 20 ou 25% (vol.). O cálculo das pressões parciais de cada reagente é apresentado no Anexo A. Os valores operacionais em cada reação são mostradas nas Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 5 - Parâmetros de operação para etanol

Etanol %vol.	P _{etanol} (mmHg)	T _{borbulhador} (°C)	T _{banho} (°C)
15%	108	41	36
20%	148	47	42
25%	184	52	46,3

Tabela 6 - Parâmetros de operação para acetato de etila

Acetato de etila %vol.	P _{acetato de etila} (mmHg)	T _{borbulhador} (°C)	T _{banho} (°C)
15%	110	33	28
20%	145	39	34
25%	180	44	39

Tabela 7 - Parâmetros de operação para acetona

Acetona %vol.	P _{acetona} (mmHg)	T _{borbulhador} (°C)	T _{banho} (°C)
15%	110	14	9
20%	146	20	15
25%	180	25	19,5

As tubulações de cobre são aquecidas por resistência elétrica, isoladas por lã de vidro e fita aramida para evitar a condensação do reagente e dos produtos. Antes do reator a temperatura da linha é de 90 °C e após o reator a linha é aquecida até 130 °C.

Ademais, o reator utilizado é tubular em “U” de quartzo. A partir do fluxímetro de bolhas na saída do cromatógrafo é possível medir a vazão de gás de arraste N₂.

As análises de GC-FID foram realizadas em um cromatógrafo Agilent 7890A e coluna DB-1 (60 m x 530 mm x 1 mm). Os parâmetros de operação do cromatógrafo utilizados para separar os produtos das reações são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de operação do cromatógrafo

Parâmetro	Valor / Gás
Gás de arraste da coluna	He
Fluxo de gás da coluna	6 mL min ⁻¹
Temperatura FID	300 °C
Fluxo H ₂ (FID)	30 mL min ⁻¹
Fluxo ar sintético (FID)	300 mL min ⁻¹
Makeup N ₂	10 mL min ⁻¹
Temperatura da válvula de injeção	250 °C
Split	5:1
Temperatura do forno	35 °C (4 min) – 5 °C/min – 100 °C

3.4.2 Ensaio catalítico

Em todos os ensaios, o reator foi carregado com 80 mg de catalisador. O leito catalítico foi preparado utilizando lã de quartzo para sustentar e evitar que o catalisador fosse arrastado pelo gás de arraste. Os ensaios catalíticos foram realizados nas quatro etapas descritas a seguir.

Na primeira etapa foi realizado o pré-tratamento do sólido com objetivo de retirar umidade. Ainda com o sistema de saturação desligado, passou-se um fluxo de N_2 (60 mL min^{-1}) pelo reator. Nesta etapa, a amostra foi aquecida no forno a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300°C e mantido por 60 minutos.

Na segunda etapa, ocorre a estabilização do sistema de saturação. Primeiramente, o fluxo de N_2 é desviado para o by-pass. Nesta etapa o reator permanece sob atmosfera inerte estática por 90 minutos na temperatura da reação. Em seguida, o fluxo de gás de arraste é desviado para o borbulhador e condensador por 90 minutos. As temperaturas de reação estudadas foram: 250, 300 e 350°C . As pressões parciais de cada reagente foram de 15, 20 e 25% (vol.).

Na terceira etapa, foram injetadas amostras de gás de arraste saturado com reagente no cromatógrafo. Nesta etapa foi obtida a quantidade inicial de etanol em cada reação.

Na quarta etapa, o fluxo com gás de arraste com reagente saturado foi desviado para o reator para iniciar a reação. O tempo de reação para primeira injeção no cromatógrafo foi de 30 minutos e as amostragens foram realizadas a cada 17 min. A amostra permaneceu cerca de 6h em cada ensaio.

3.4.3 Estudo da conversão de etanol, acetato de etila e acetona

A identificação dos produtos obtidos na conversão de cada reagente foi realizada injetando padrões no cromatógrafo por detector por ionização de chamas (FID) e comparando o tempo de reação de cada produto com o cromatograma obtido em cada reação. A quantificação dos diversos componentes identificados foi realizada por meio de fatores resposta por meio do cálculo do ECN (número efetivo de carbono) (SCANLON; WILLIS, 1985).

Fator resposta em relação a massa é dada por:

$$F_{R-wt} = \frac{MM_i \cdot ECN_{ref}}{MM_{ref} \cdot ECN_i} \quad (3.5)$$

O fator resposta relativo a massa pode ser convertido para fator resposta molar:

$$F_{R-molar} = F_{R-wt} \cdot \frac{MM_{ref}}{MM_{comp}} \quad (3.6)$$

A área corrigida é dada por:

$$A_i = \frac{\text{área do pico do produto } i}{\text{fator de resposta do produto } i} \quad (3.7)$$

A fração molar do componente i é dado por:

$$x_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \quad (3.8)$$

A seletividade (S) é dada por:

$$S = \frac{x_i}{\sum_0^n x_n} \quad (3.9)$$

Os valores de seletividade apresentados durante o trabalho são referentes a média das últimas 5 injeções realizadas pelo cromatógrafo.

A conversão da reação (X) é dada pela Equação (3.10):

$$X = 1 - \frac{A_{EtOH \text{ entra}}}{A_{EtOH \text{ sai}}} \quad (3.10)$$

Os valores de conversão apresentados durante este trabalho são referentes a média dos últimos das últimas 5 injeções realizadas pelo cromatógrafo

As conversões foram mantidas abaixo ou aproximadamente 10%, a fim de evitar efeitos difusionais. Dessa forma, foi possível considerar o reator de leito fixo

como reator diferencial. Assim, a taxa global de reação pode ser dada Equação 3.11

$$W = \frac{F_{a0} \cdot x_a}{-r_a} \quad (3.11)$$

Sendo que,

W é a massa do catalisador [g];

F_{a0} é o fluxo molar inicial do reagente a [mol s⁻¹];

x_a é a conversão do reagente i [%] e

-r_a é a taxa global de reação [mol s⁻¹ g⁻¹];

A taxa de giro (s⁻¹) foi determinada por:

$$TOR = \frac{-r_a}{S_{BET} \cdot \text{Sítios totais}_{fracos+médios}} \quad (3.12)$$

Sendo que,

-r_a é a taxa global de reação [mol s⁻¹ g⁻¹];

S_{BET} é a área superficial específica;

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

A seguir são apresentadas as análises de caracterização do catalisador.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA identificou um estágio de perda de massa e está relacionada com a perda de água adsorvida na superfície e poros (WANG; DORNER-REISEL; MÜLLER, 2004). A decomposição térmica da HAP é ilustrada na Figura 12.

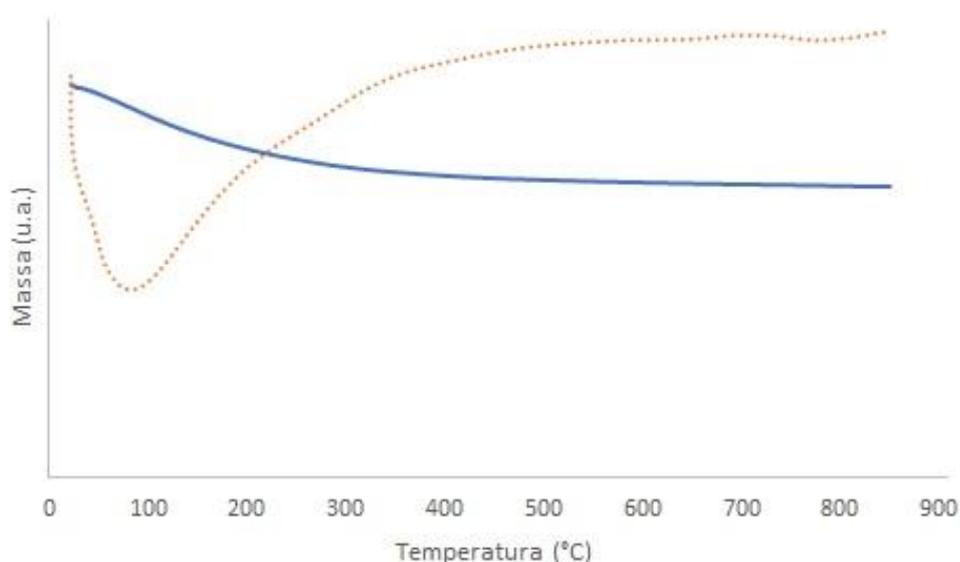


Figura 12 - Curva termogravimétrica da HAP

4.1.2 Difração de raios-X(XRD)

Os difratogramas das seis sínteses realizadas (HAP-1, HAP-2, HAP-3, HAP-4, HAP-5 e HAP-6) e amostra final HAP (junção de todos os sólidos) são apresentados na Figura 13. Os difratogramas apontaram a formação de uma única fase de HAP e correspondência com a base de dados ICDD pela ficha PDF 01-089-6439 (Anexo B). Os sinais observados nos difratogramas de raios-X para todos os sólidos são

atribuídos à estrutura cristalina hexagonal-dipiramidal da HAP estequiométrica. Não foi observada a presença de fases agregadas ou impurezas.

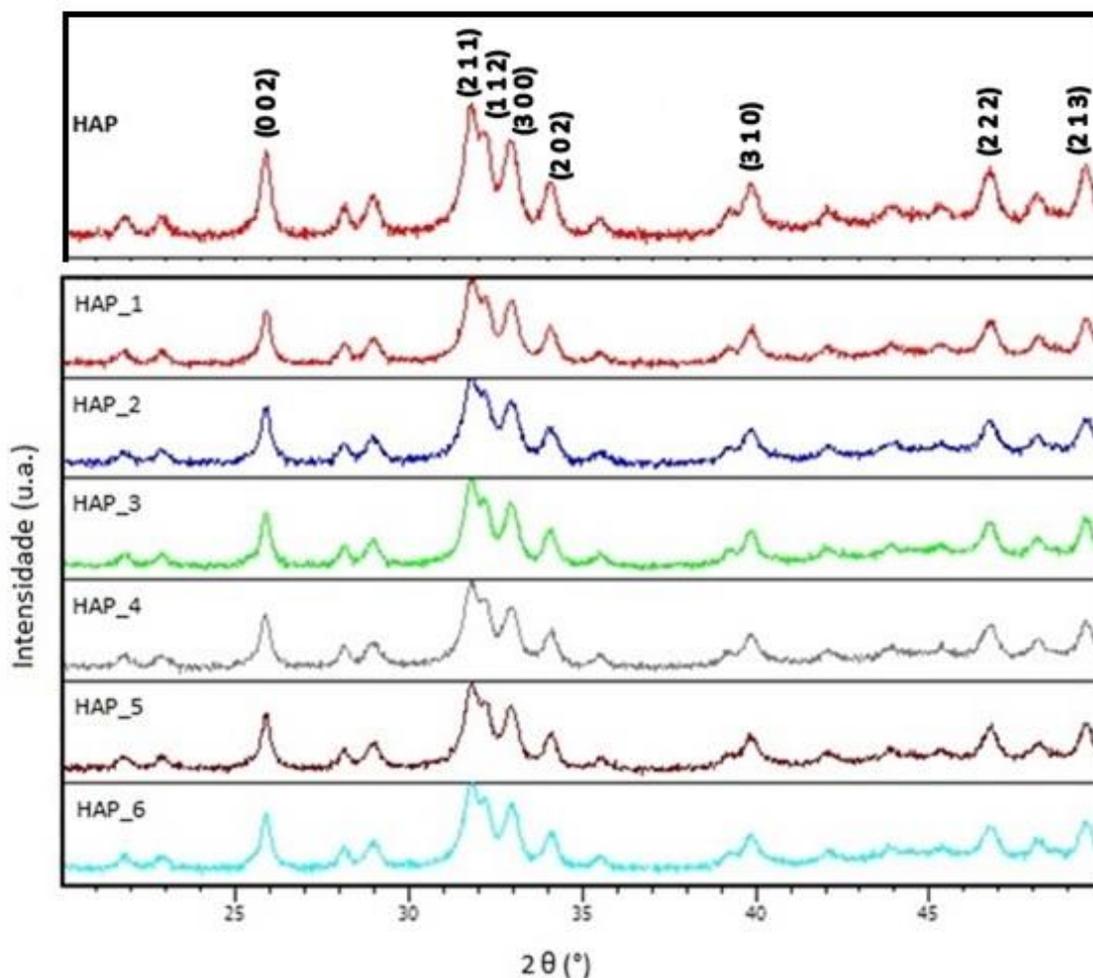


Figura 13 - Difratoograma da HAP

Os parâmetros de rede calculados e o tamanho médio de cristalino da amostra são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros cristalográficos da HAP

Amostra	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Tamanho de cristalito (nm)
HAP (presente estudo)	9,4098±0,0106	6,8767±0,0085	527,3±1,357	19,0
HAP (GUERRERO, 2015)	9,4300	6,8810	530,10	19,1
Ficha 01-089-6439	9,4172	6,8799	528,39	-

Os valores obtidos estão de acordo com estudos anteriores (GUERRERO, 2015) e com a ficha PDF de referência. É possível afirmar que foi obtida HAP conforme patente depositada no INPI (BR 10 2015 009832).

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IT)

O espectro de FTIR para HAP na região de 4000-400 cm^{-1} é apresentado na Figura 14.

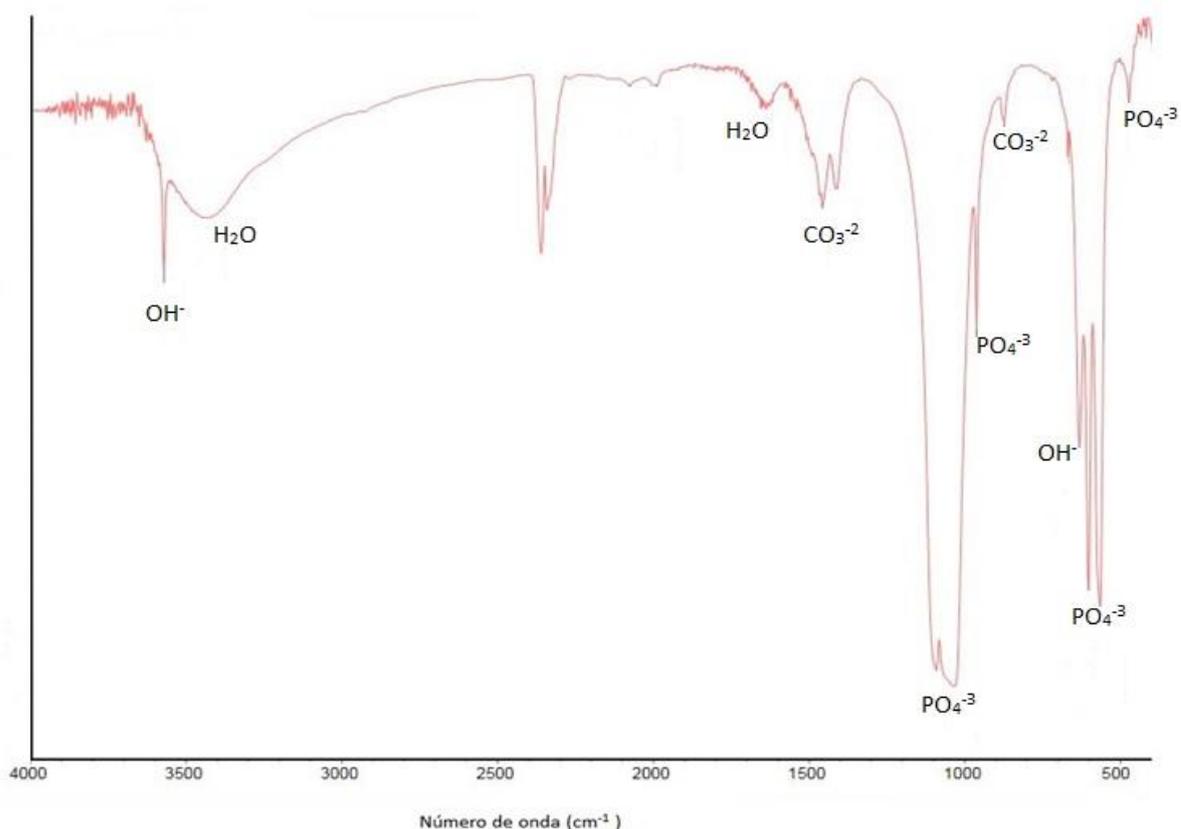


Figura 14 - Espectro de infravermelho do catalisador HAP

Na Figura 14, duas bandas relacionadas à vibração de água absorvida podem ser observadas. Uma banda larga entre 3800 e 2600 cm^{-1} e outra a 1637 cm^{-1} . As bandas correspondentes ao grupo CO₃⁻² (possivelmente provenientes do ar durante a preparação do catalisador) foram detectadas em 1457 e 1412 cm^{-1} correspondente a ν_3 . Uma pequena banda em 873 cm^{-1} foi atribuída a ν_2 vibrações de alongamento dos grupos carbonato. As bandas intensas em 1457 e 1412 cm^{-1} correspondem ao carbonato tipo A (DIALLO-GARCIA et al., 2014).

Os picos característicos do grupo PO₄⁻³ apresentam quatro modos de vibração de alongamento assimétrico: ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 . A banda correspondente ao grupo funcional PO₄⁻³ modo vibracional ν_1 foi observado em 962 cm^{-1} . Outros modos vibracionais foram observados em 473 cm^{-1} para ν_2 , 1091 e 1033 cm^{-1} para ν_3 , 566 e 602 cm^{-1} para

v4. Grupos funcionais OH⁻ foram observados em 632 cm⁻¹ e 3571 cm⁻¹ (FATHI; MOHAMMADI ZHRANI, 2009; ISHIKAWA et al., 2000; KOLMAS et al., 2011; LOVÓN-QUINTANA; RODRIGUEZ-GUERRERO; VALENÇA, 2017; UYSAL; SEVERCAN; EVIS, 2013).

4.1.4 Fisissorção de N₂

O catalisador HAP apresentou isoterma do tipo IV segundo a classificação IUPAC, conforme ilustrado na Figura 15. Observa-se primeiramente a formação da monocamada, multicamada e por fim, o aparecimento de histerese a pressões relativas altas ($P/P_0 > 0,8$). A formação de uma alça de histerese está associada à condensação capilar comumente observada em materiais mesoporosos. A forma do loop de histerese corresponde ao tipo H3 que não exibe nenhuma adsorção limitada a elevados valores de P/P_0 . Este tipo de histerese indica a presença de poros tipo fenda (LOVÓN-QUINTANA; RODRIGUEZ-GUERRERO; VALENÇA, 2017; MARTUNUS; OTHMAN; FERNANDO, 2011; SING, 1982).

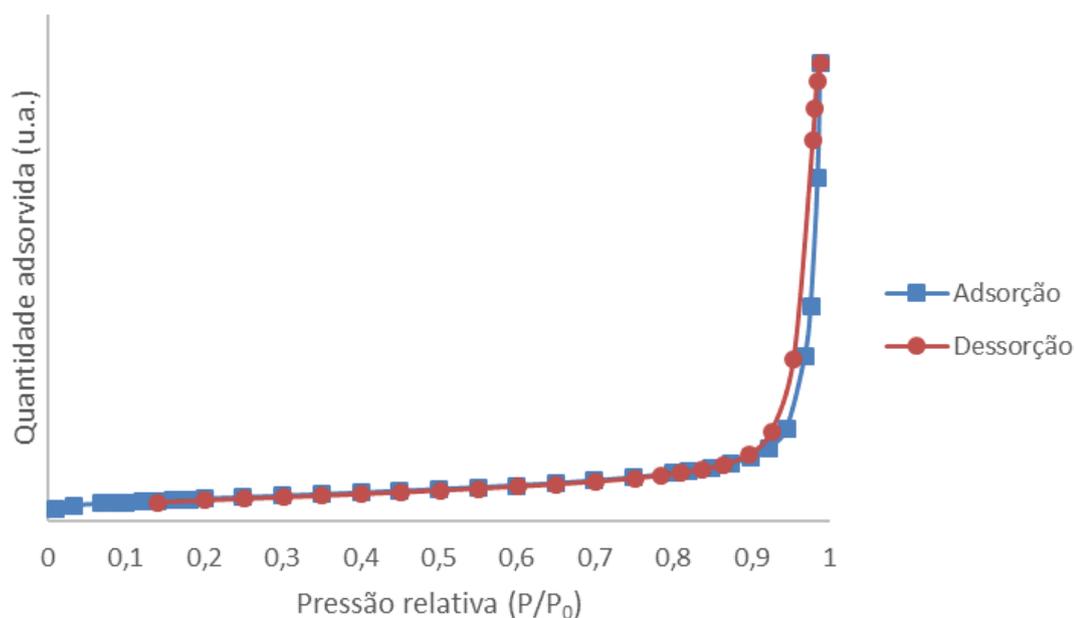


Figura 15 - Isotermas de adsorção- dessorção de N₂ da HAP

A partir do método BET e BJH, a área superficial específica foi de 30,4m²g⁻¹, o volume 0,28 cm³g⁻¹ e diâmetro médio de poros 34,1 nm.

Além disso, apesar do tamanho médio dos poros da HAP ($\approx 34,1\text{nm}$) corresponder à faixa de materiais mesoporosos (2–50 nm), foi observado que o material apresenta uma pequena fração de macroporos ($> 50\text{ nm}$) e uma distribuição de tamanho de poro bimodal caracterizada por um pico estreito a $\sim 2,35\text{nm}$ e um pico largo a $\sim 31,79\text{nm}$. A curva de distribuição dos poros do sólido é apresentada na Figura 16.

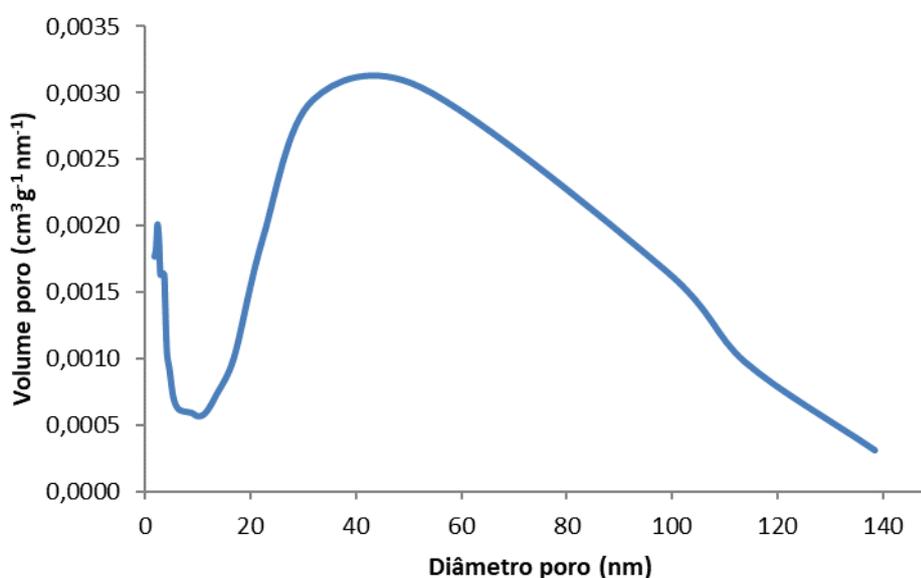


Figura 16 - Curva de distribuição de tamanho de poros

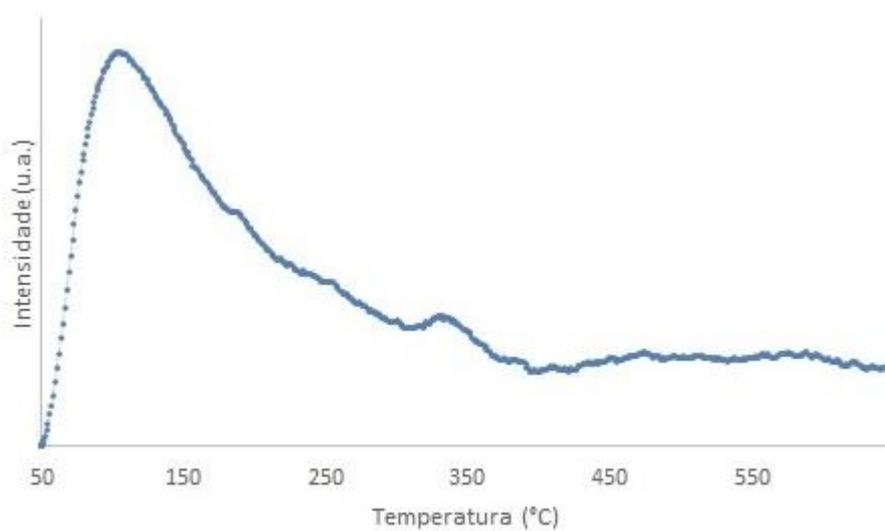
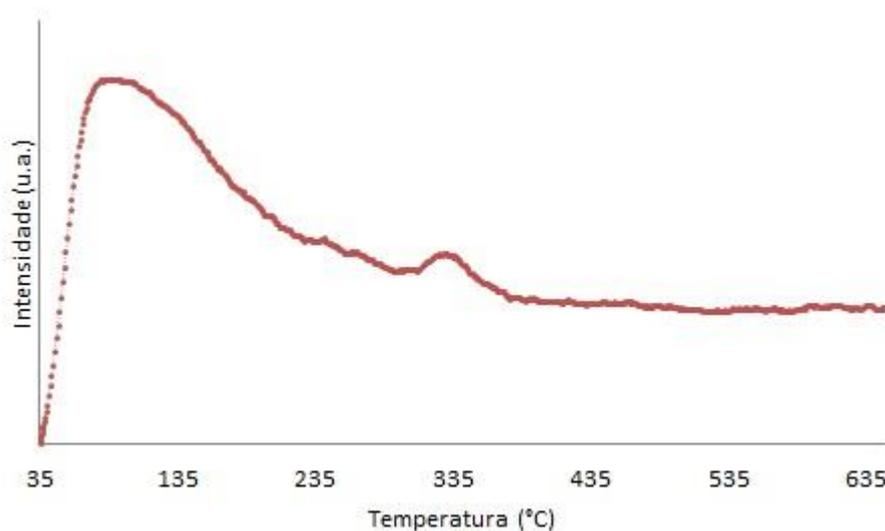
4.1.5 Dessorção a temperatura programada de CO₂ e NH₃

A distribuição de sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador HAP é ilustrada na Tabela 10. Foram considerados sítios fracos até 230 °C, médios de 230 a 400 °C e fortes acima de 400 °C. Nota-se que a razão de sítios básicos/ácidos totais é 1,58, indicando que há uma maior quantidade de sítios básicos, porém, a razão de sítios básicos/ácidos médios e fracos é aproximadamente 1, indicando um equilíbrio entre sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador. Sabe-se que o acoplamento de etanol via mecanismo de Guerbet é facilitado por catalisadores bifuncionais de ácido-base fracos (HANSPAL et al., 2015).

Tabela 10 - Distribuição de sítios ácidos e básicos na HAP (%)

Sítios básicos				Sítios ácidos				B/A total	B/A médios +fracos
Fracos	Médios	Fortes	$\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2}$	Fracos	Médios	Fortes	$\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$		
40,77	15,49	43,74	15,44	46,25	30,45	23,30	9,73	1,59	1,16

Os perfis de dessorção de NH_3 e CO_2 são ilustrados nas Figura 17 e Figura 18, respectivamente.

**Figura 17 - Perfil de dessorção de NH_3 para determinação de sítios ácidos****Figura 18 - Perfil de dessorção de CO_2 para determinação de sítios básicos**

A partir das Figura 17 e Figura 18 é possível identificar três regiões de dessorção a medida que a temperatura da análise é gradativamente aumentada. Podem-se relacionar os picos de dessorção com a intensidade de interação do NH_3 com os sítios ácidos e interação do CO_2 com os sítios básicos. Os perfis de dessorção de NH_3 e CO_2 com o tempo estão no Anexo C.

4.2 TESTES CATALÍTICOS COM ETANOL

4.2.1 Efeito da pressão parcial de etanol

Na Figura 19 é ilustrada a relação da conversão com a pressão parcial do etanol.

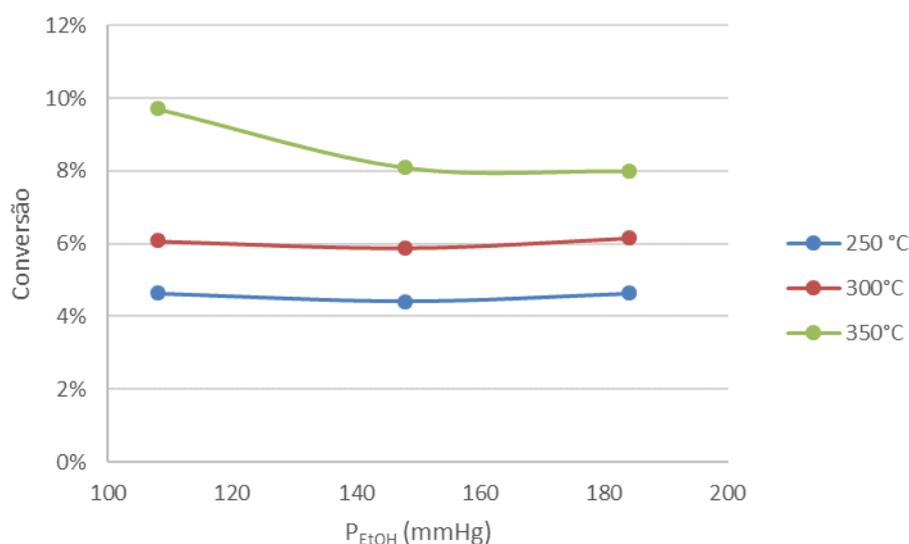


Figura 19 - Conversão do etanol sobre catalisador HAP

A temperatura constante, a conversão não apresentou variações significativas com o aumento da pressão parcial. A 250 °C, a conversão de etanol variou de 4,41 a 4,63 % com a pressão parcial de etanol de 108 a 184 mmHg. Já a 300 °C, a conversão foi de 5,89 a 6,16 %, enquanto que a 350 °C, a conversão variou de 8,00 a 9,70%. Como a variação da conversão com o aumento da concentração inicial de reagente não varia significativamente, isso pode ser um indicativo de que a ordem de reação é aproximadamente um. Ao calcular o desvio padrão dos pontos, obtemos valores menores que 1,16%.

4.2.2 Efeito da temperatura de reação

A Figura 20 apresenta a conversão de etanol a temperaturas de 250 a 350 °C nas pressões parciais de etanol 108, 148 e 184 mmHg.

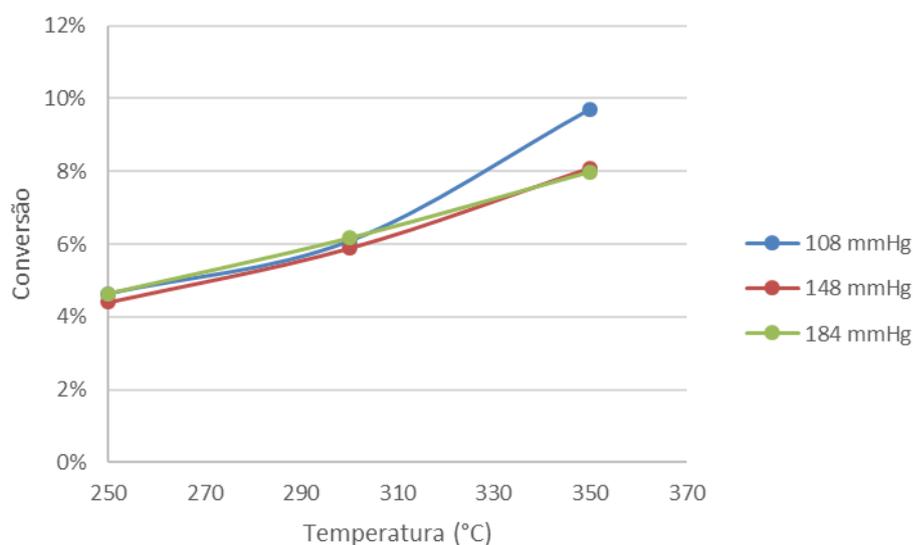


Figura 20 - Efeito da temperatura de reação

Assim como era esperado, ocorre um aumento da conversão com o aumento da temperatura. As temperaturas de reação do presente trabalho foram escolhidas de modo que ocorresse a conversão de etanol em valores abaixo de 10%. A conversão máxima obtida foi de 9,70% a 350 °C e 108 mmHg de etanol.

4.2.3 Seletividade

A distribuição de produtos obtidos na conversão de etanol a várias temperaturas e pressões parciais é apresentada nas Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 11 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão do etanol a 15%vol.

Pressão (mmHg)	108		
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	4,63	6,08	9,70
Seletividade (%mol)			
Etileno	-	0,40	0,38

Acetaldeído	100	54,01	16,71
1,3-butadieno	-	2,86	1,19
Dietil-éter	-	-	0,48
Butanal	-	-	1,03
2-butenal	-	2,59	3,10
1-butanol	-	19,24	49,98
2-buten-1-ol	-	17,72	19,55
2-etil-1-butanol	-	-	1,39
Hexanol	-	-	1,78
Não identificados	-	5,77	4,42

Tabela 12- Seletividade dos produtos obtidos na conversão do etanol a 20%vol.

Pressão (mmHg)		148	
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	4,41	5,89	8,08
Seletividade (%mol)			
Etileno	-	0,27	0,56
Acetaldeído	100	52,18	20,76
1,3-butadieno	-	3,57	1,37
Dietil-éter	-	-	0,75
Butanal	-	-	0,74
2-butenal	-	2,72	3,67
1-butanol	-	18,48	48,34
2-buten-1-ol	-	19,45	17,22
2-etil-1-butanol	-	-	1,07
Hexanol	-	-	1,12
Não identificados	-	6,05	4,40

Tabela 13 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão do etanol a 25%vol.

Pressão (mmHg)		184	
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	4,63	6,16	7,99
Seletividade (%mol)			
Etileno	-	0,62	0,58
Acetaldeído	100	75,29	27,58
1,3-butadieno	-	-	1,12
Dietil-éter	-	-	1,09
Butanal	-	-	0,55
2-butenal	-	-	4,44

1-butanol	-	8,35	32,78
2-buten-1-ol	-	15,74	26,10
2-etil-1-butanol	-	-	0,46
Hexanol	-	-	0,50
Não identificados	-	-	4,80

Os produtos C₂ obtidos foram etileno e acetaldeído. O etileno é formado a partir da desidratação do etanol nos sítios ácidos na superfície da HAP. Já o acetaldeído é obtido pela desidrogenação do etanol em sítios básicos da HAP (TSUCHIDA et al., 2006, 2008b).

Os produtos C₄ obtidos foram 1,3-butadieno, dietil-éter, butanal, 2-butenal, 1-butanol e 2-buten-1-ol. O 2-butenal é formado pela auto-condensação aldólica do acetaldeído. Nota-se uma diminuição do 2-butenal com aumento da conversão, o que indica que o 2-butenal também é um intermediário da reação. O 2-butenal é então hidrogenado para formar butenal e 2-buten-1-ol. Estes produtos também são intermediários da reação. Por fim, em uma etapa de hidrogenação é possível obter 1-butanol (QUESADA et al., 2017; SUN et al., 2017; YOUNG; DAVIS, 2018). A seletividade do 1-butanol aumenta com a conversão. É observado o aumento de butenal com a conversão, indicando que o 1-butanol pode desidrogenar em sítios básicos para formar butenal.

Já os produtos C₆ identificados foram 2-etil-1-butanol e 1-hexanol. A seletividade para produtos C₆ aumenta com o aumento da conversão. Pode-se afirmar que 1-butanol reage com etanol para formar produtos C₆ (JORDISON; LIRA; MILLER, 2015; TSUCHIDA et al., 2006).

A Figura 21 ilustra as seletividades dos produtos a 108 mmHg de etanol em diferentes temperaturas.

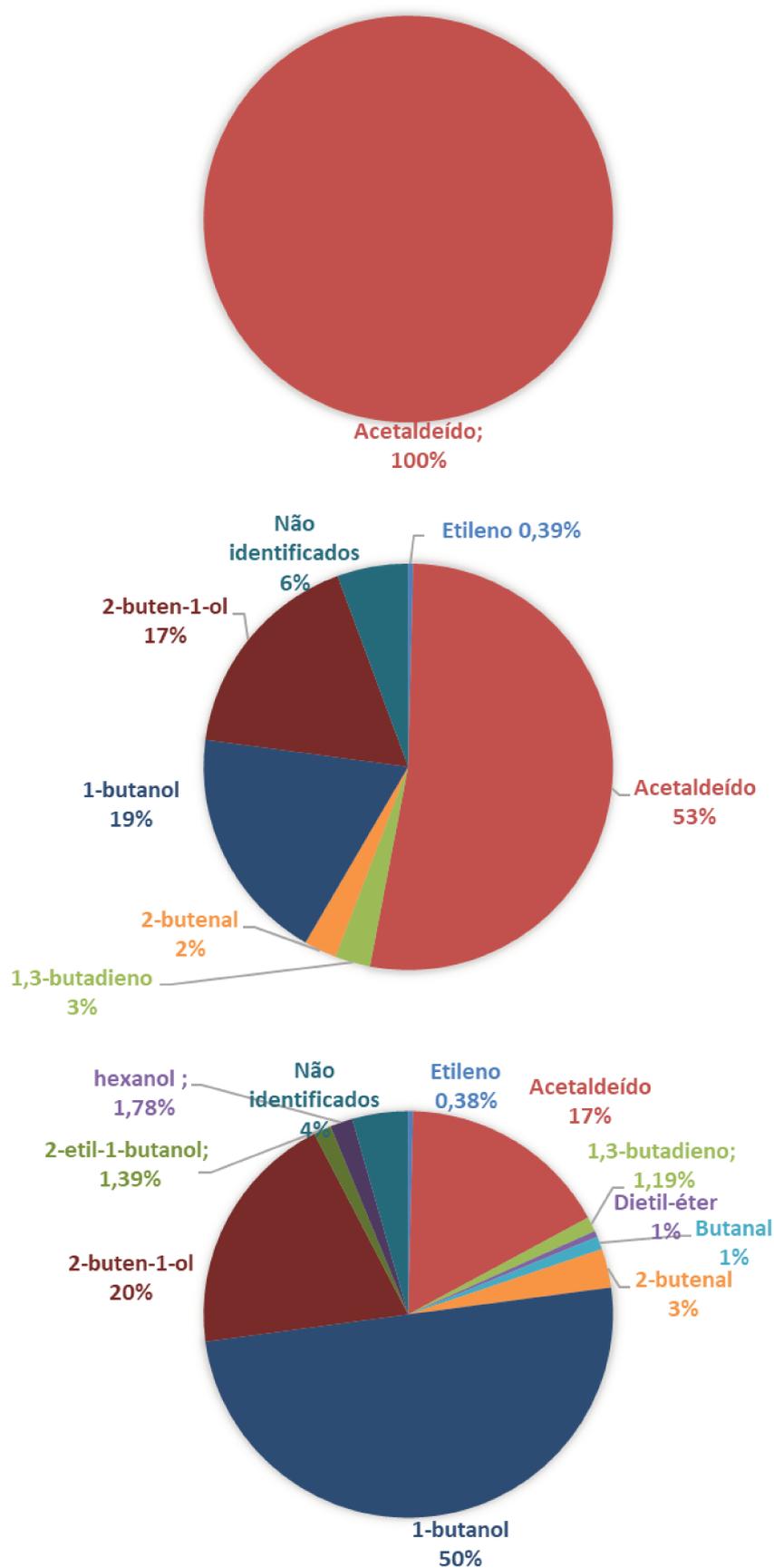


Figura 21 - Seletividade dos produtos na conversão de etanol sobre HAP a 108 mmHg
a) 250 °C; b) 300 °C; c) 350 °C

A 250 °C acetaldeído é o único produto formado em todas as pressões parciais de etanol. A formação de acetaldeído é o primeiro passo do mecanismo de acoplamento de Guerbet. Nesse mecanismo, o etanol é inicialmente desidrogenado nos sítios básicos da hidroxiapatita do tipo Ca-O (HO; SHYLESH; BELL, 2016; SILVESTER et al., 2015). Para uma mesma pressão parcial de etanol verifica-se que a seletividade do acetaldeído diminui com o aumento da conversão de etanol, devido a formação de outros produtos da sequência de Guerbet.

Nas temperaturas de 300 e 350 °C, em todas as pressões parciais, os principais produtos detectados foram 1-butanol, 2-buten-1-ol e acetaldeído. A partir de 300 °C, ocorre condensação aldólica do acetaldeído para formar o 1-butanol. Ademais, é possível observar a formação de produtos intermediários da reação de Guerbet, como 2-butenal e 2-buten-1-ol. A condensação aldólica ocorre nos sítios $\text{Ca}^{+2}\text{-PO}_4^{-3}$ da HAP (HO; SHYLESH; BELL, 2016).

A uma mesma pressão parcial de etanol, a seletividade do acetaldeído diminui, enquanto que a seletividade do 1-butanol aumenta, reforçando a hipótese de que o 1-butanol é formado a partir da condensação do acetaldeído. Já a seletividade do 2-buten-1-ol diminui com a conversão, visto que também é um intermediário para formação do 1-butanol.

Para a temperatura de 350 °C, a seletividade de 1-butanol atinge o máximo de 50 % a 9,70 % de conversão e 108 mmHg. Além disso, nota-se a formação de produtos mais pesados como hexanol e 2-etil-1-butanol. Observa-se que a seletividade para produtos C_6 aumenta com a temperatura e a conversão. Isso que sugere um mecanismo de propagação sucessiva, em os produtos C_6 são formados a partir do acoplamento do 1-butanol com etanol. Verificou-se também a presença de dietil-éter e butanal a 350 °C.

As seletividades de etileno e dietil-éter são baixas ($\leq 1\%$), o que está de acordo com fato de que HAP apresentou relação sítios básicos/ácidos = 1. Uma quantidade excessiva de sítios ácidos fortes leva a formação de elevadas quantidades de etileno e dietil-éter (ANGELICI et al., 2014). E também, está em conformidade com a análise de TPD/ NH_3 , que mostrou baixa concentração de sítios ácidos fortes ($\sim 23\%$).

A alta seletividade para 1-butanol obtido na reação de etanol com a HAP é resultado do equilíbrio adequado de pares de sítios ácidos básicos na superfície do catalisador. Este equilíbrio permite todas as etapas da sequência de Guerbet,

incluindo desidrogenação de etanol, condensação de aldol e hidrogenação de aldeído. Isto é consistente com a ideia de que o acoplamento da Guerbet é facilitado por catalisadores bifuncionais ácido-base fracos (HANSPAL et al., 2015; HILL et al., 2015).

Foram avaliadas a estabilidade do sistema por meio da conversão e a seletividade dos produtos durante 6h de reação. Como mostrado nas Figura 22, Figura 23 e Figura 24, foram obtidos 18 pontos durante 6h de reação, sendo que o desvio padrão da conversão de todos os ensaios catalíticos permaneceu abaixo de 0,60%. Assim, observa-se que o catalisador demonstrou boa estabilidade, permanecendo ativo por 6h no fluxo de etanol a temperaturas de 250 a 350 °C.

Nas Figura 23 e Figura 24 são ilustradas na lateral de cada gráfico uma região vertical mais específica para melhor visualização da seletividade dos produtos.

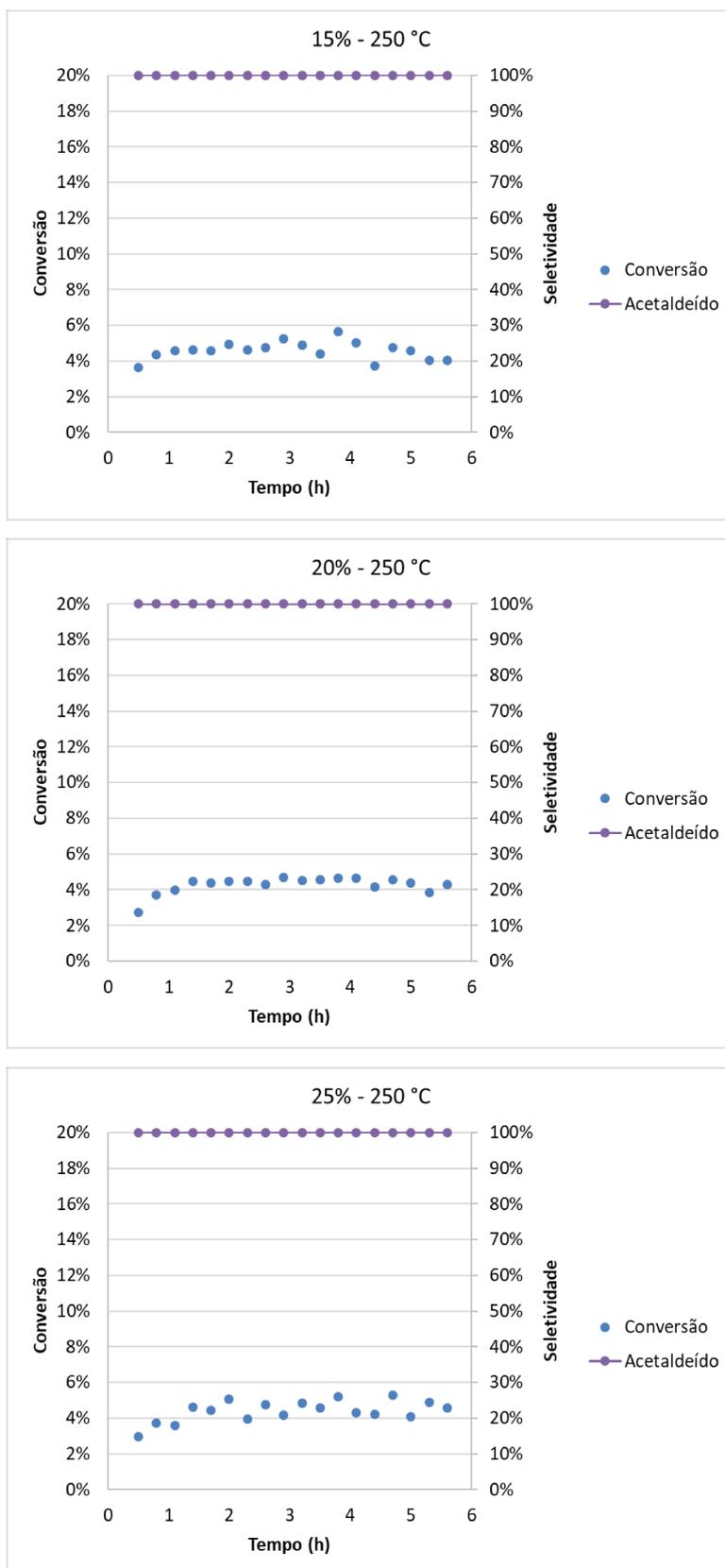


Figura 22 - Conversão de etanol com o tempo e seletividade dos produtos – 250 °C

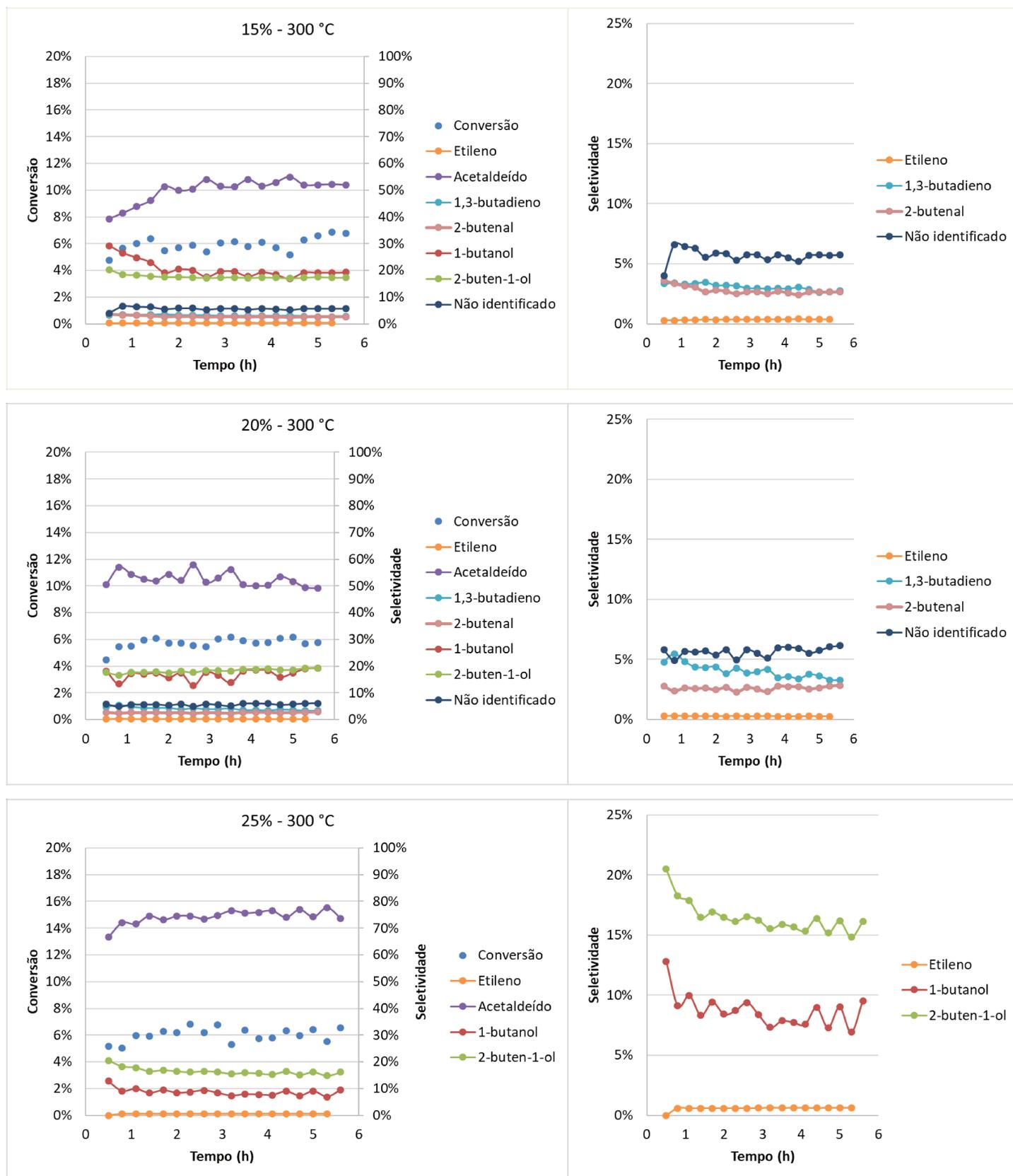


Figura 23 - Conversão de etanol com o tempo e seletividade dos produtos – 300 °C

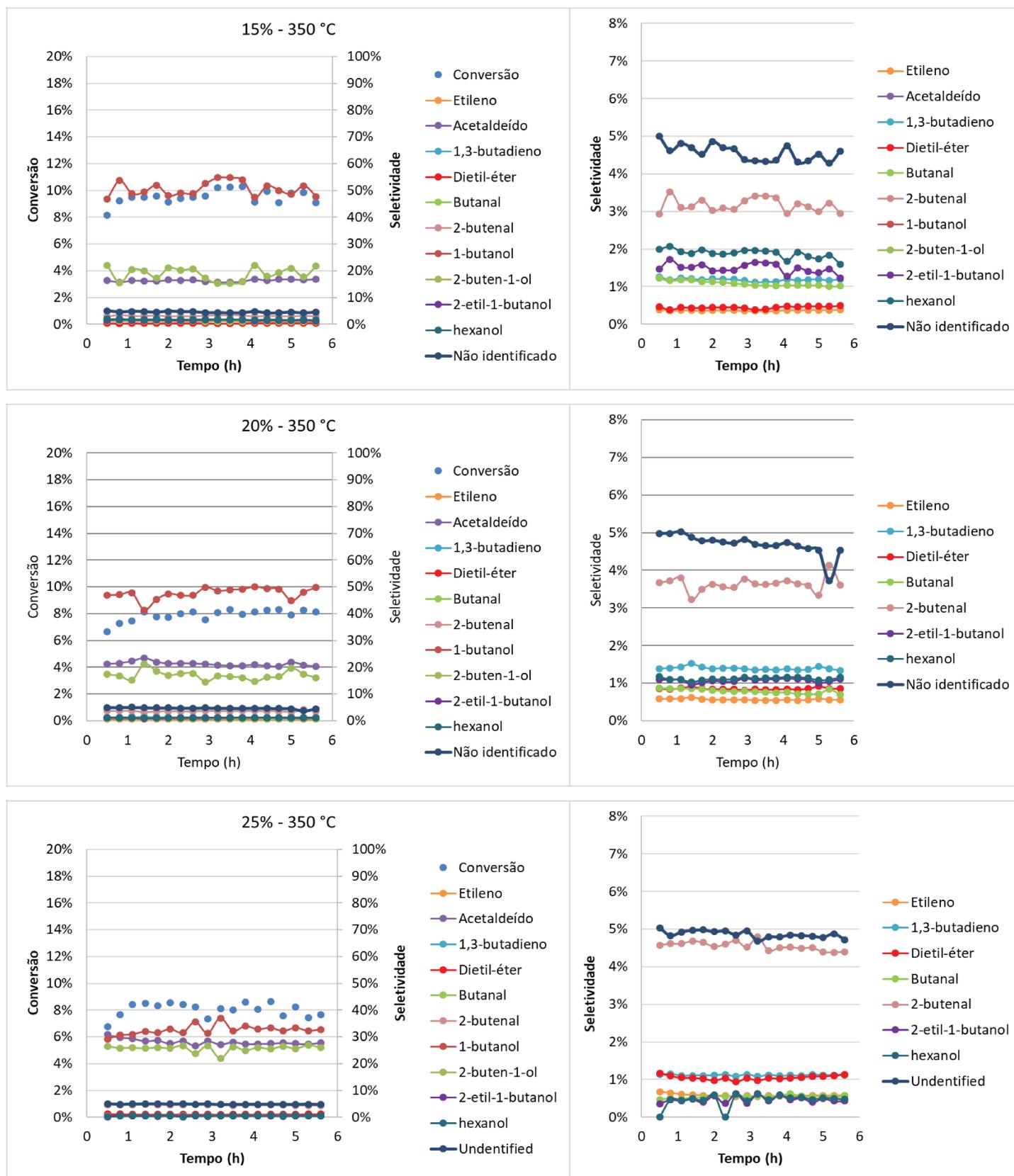


Figura 24 - Conversão de etanol com o tempo e seletividade dos produtos – 350 °C

A relação da velocidade espacial com a conversão do etanol sobre a HAP é ilustrada na Figura 25. A seletividade do 1-butanol atinge o seu pico em $1/\text{WHSV} = 4,2$ min a 9,70% de conversão.

A seletividade de 1-butanol chega a estabilizar a $1/\text{WHSV} = 4,2$ min, devido ao acoplamento do 1-butanol com etanol para formar produtos C_6 , indicando que 1-butanol é um intermediário da reação para formação de álcoois superiores. A seletividade de 2-etil-1-butanol e hexanol aumentam com a conversão.

A seletividade de acetaldeído, 2-buten-1-ol e 2-butenal diminuem com o aumento da conversão. Isto reforça o fato de que são produtos intermediários da reação.

Em contraste com etileno e acetaldeído, em que a seletividade diminui com o aumento da velocidade espacial, a seletividade de produtos C_6 , mesmo que a baixas seletividades, aumentam com o aumento da velocidade espacial, sugerindo que ocorre a propagação sucessiva de álcoois, assim como foi determinado em estudos anteriores (TSUCHIDA et al., 2006).

A formação de 2-buten-1-ol e butanal deve-se a hidrogenação do 2-butenal. Porém, a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e 108 mmHg, a seletividade de 2-buten-1-ol é muito maior que a do butanal, 19,55 e 1,03%, respectivamente. Acredita-se que a taxa de formação de 2-buten-1-ol é muito maior que a taxa de formação do butanal.

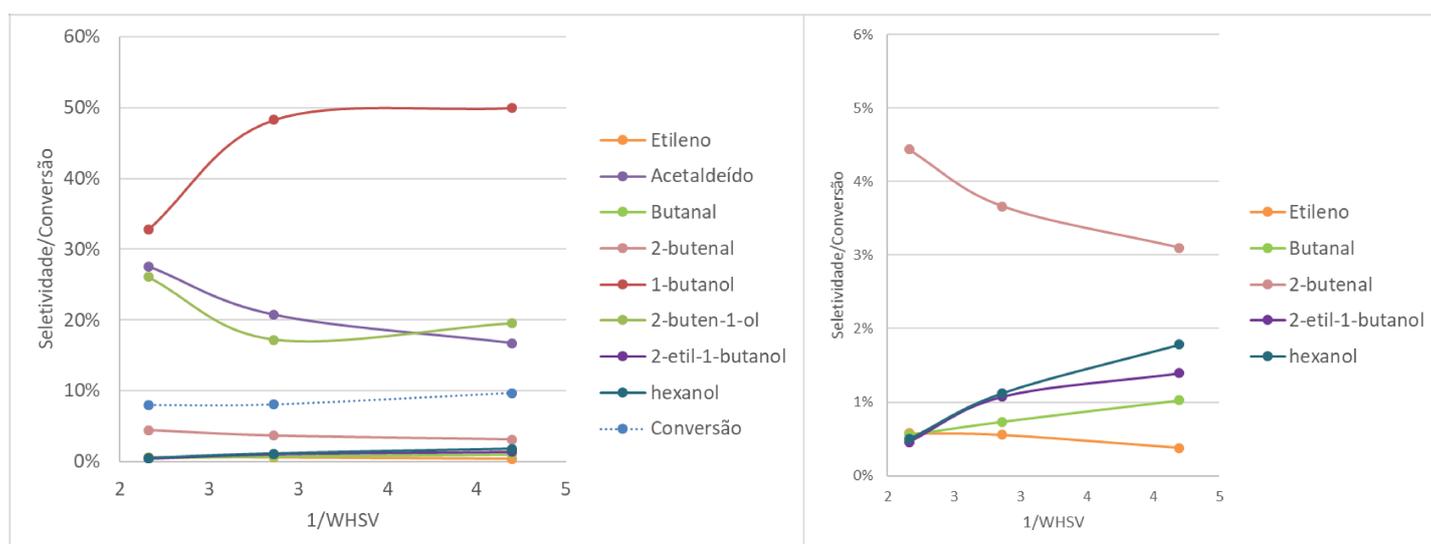


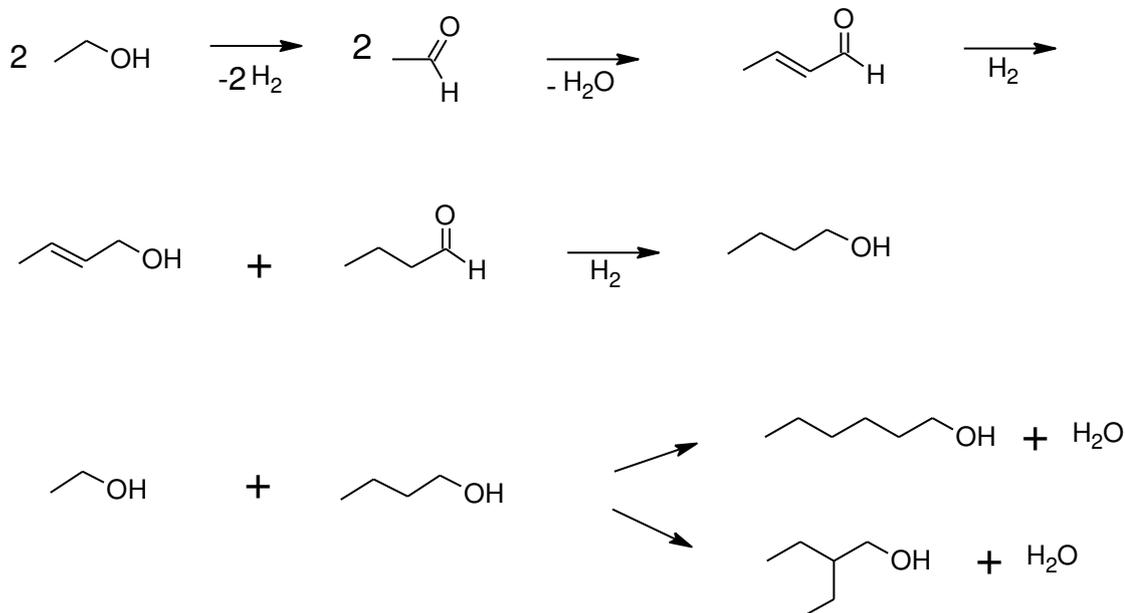
Figura 25 - Relação da conversão do etanol com HAP com WHSV a $350\text{ }^\circ\text{C}$

Os valores de taxas de reação e TOR calculados conforme Eq. 3.11 e 3.12, respectivamente, são apresentadas no Anexo D. E também, alguns cromatogramas são apresentados no Anexo E ilustrando os picos obtidos.

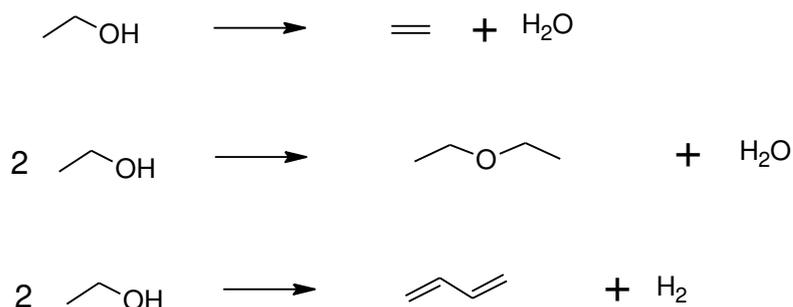
4.2.4 Mecanismo de reação

A partir da conversão do etanol com HAP a 350 °C foram obtidos os seguintes produtos: acetaldeído, 2-butenal, 2-buten-1-ol, 1-butanol, 1,3-butadieno, etileno, butanal, 2-etil-1-butanol, 1-hexanol e dietil-éter. A detecção destes produtos sugere que ocorrem reações paralelas e em série, no qual, ocorre o acoplamento de etanol via mecanismo de Guerbet, assim como foi sugerido por outros autores (HANSPAL et al., 2017; JORDISON; LIRA; MILLER, 2015; TSUCHIDA et al., 2006; YOUNG; DAVIS, 2018). Aproximadamente 5% dos produtos não foram possíveis ser identificados.

O esquema reacional da conversão de etanol avaliada neste trabalho está de acordo com estudos anteriores, dada pela formação de álcoois de Guerbet:



Outras reações em paralelo que ocorrem são formação do etileno, dietil-éter e 1,3-butadieno:



Dessa forma, nota-se que por meio da conversão de acetona, ocorrem reações de desidratação e desidrogenação.

4.3 TESTES CATALÍTICOS COM ACETATO DE ETILA

4.3.1 Efeito da pressão parcial de acetato de etila

A relação da pressão parcial de acetato de etila com a conversão está relacionada na Figura 26 abaixo.

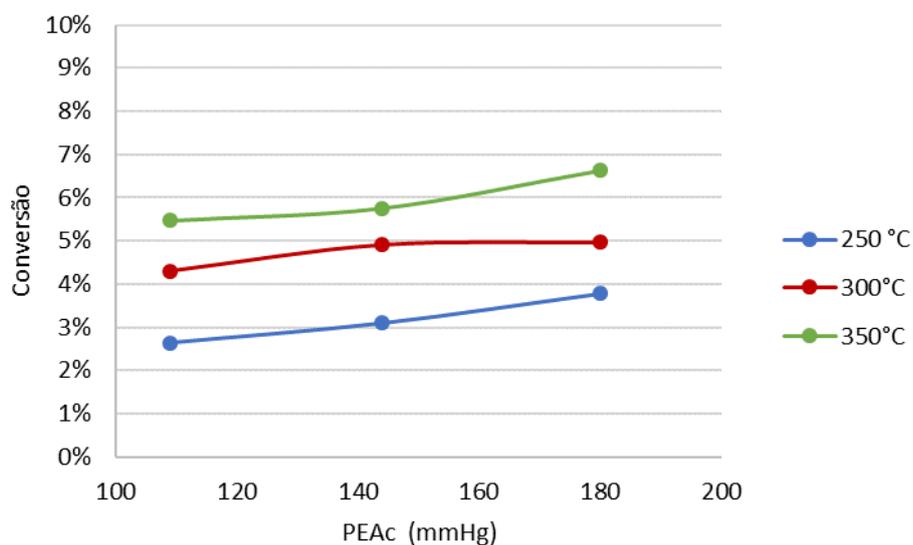


Figura 26 - Conversão do acetato de etila sobre catalisador HAP

A temperatura constante, a conversão não apresentou variações grandes com o aumento da pressão parcial. A 250 °C, a conversão do acetato de etila variou de 2,6 a 3,8 % com a pressão parcial de acetato de etila de 109 a 180 mmHg. Já a 300 °C,

a conversão foi de 4,3 a 5,0 %, enquanto que a 350 °C, a conversão variou de 5,5 a 6,6%. Como a variação da conversão com o aumento da concentração inicial de reagente não varia significativamente, isso pode ser um indicativo de que a ordem de reação é aproximadamente um. Ao calcular o desvio padrão dos pontos, obtemos valores menores que 0,58%.

4.3.2 Efeito da temperatura de reação

A Figura 27 apresenta a conversão de acetato de etila a temperaturas de 250 a 350 °C nas pressões de 109, 144 e 180 mmHg.

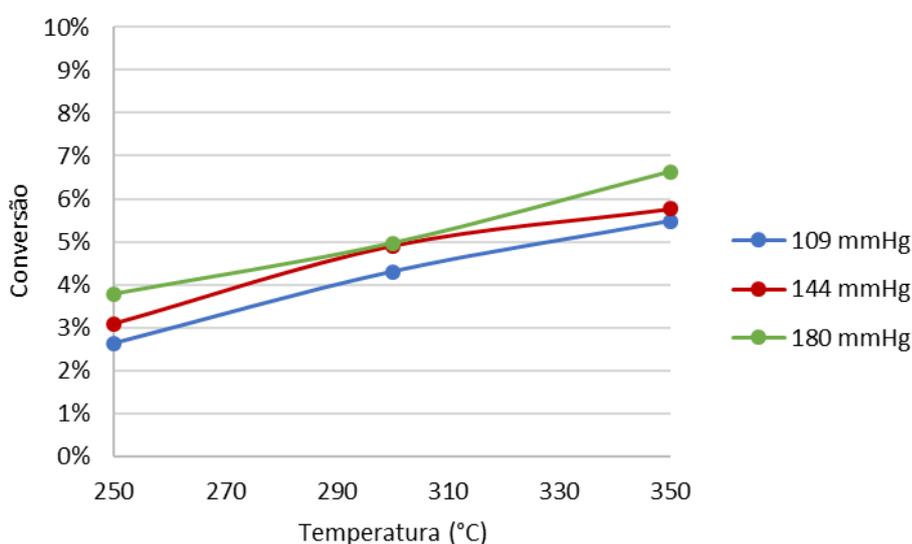


Figura 27 - Efeito da temperatura de reação

Assim como era esperado, ocorre um aumento da conversão com o aumento da temperatura. As temperaturas de reação do presente trabalho foram escolhidas de modo que ocorresse a conversão de etanol em valores abaixo de 10%. A conversão máxima obtida foi de 6,62 % a 350 °C e 180 mmHg de acetato de etila.

4.3.3 Seletividade

A partir das Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16 é possível avaliar a distribuição de produtos obtidos na conversão de acetato de etila sobre a HAP a várias temperaturas e pressões parciais.

Na temperatura de reação a 250 °C é possível observar elevada seletividade para etanol, acima de 99 % em todas as pressões parciais de acetato de etila avaliadas. Enquanto que somente traços de etileno foram detectados. Para reações de 300 e 350 °C, a seletividade do etanol diminui devido a formação de novos produtos reacionais. Além dos produtos C₂, foi observada a formação de produtos C₃, como propeno, acetona e 2-propanol.

Tabela 14 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetato de etila a 15%vol.

Pressão (mmHg)	110		
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	2,63	4,30	5,47
Seletividade (%mol)			
Etileno	0,36	2,03	10,92
Propeno	-	1,31	5,91
Etanol	99,64	92,17	75,55
Acetona	-	2,32	1,42
2-propanol	-	2,18	6,20

Tabela 15 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetato de etila a 20%vol.

Pressão (mmHg)	145		
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	3,09	4,90	6,00
Seletividade (%mol)			
Etileno	0,34	2,17	10,26
Propeno	-	1,55	5,17
Etanol	99,66	91,40	76,76
Acetona	-	2,30	1,52
2-propanol	-	2,59	6,29

Tabela 16 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetato de etila a 25%vol.

Pressão (mmHg)	180		
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	3,78	4,96	6,62
Seletividade (%mol)			
Etileno	0,30	1,83	10,05

Propeno	-	1,45	4,62
Etanol	99,70	89,44	78,79
Acetona	-	1,84	1,49
2-propanol	-	5,44	5,04

A Figura 28 ilustra as seletividades dos produtos a 110 mmHg de acetato de etila em diferentes temperaturas. Como observado na Tabela 14, a 250 °C somente etanol e traços de etileno são detectados. Estudos anteriores propuseram o mecanismo de hidrólise do acetato de etila, no qual são obtidos etanol e ácido acético (YAMABE; TSUCHIDA; HAYASHIDA, 2005). Porém, no presente estudo ácido acético não foi detectado. Uma possível interpretação seria que o ácido acético está adsorvido no catalisador e por isso, não foi detectado no FID. De forma que o etanol é formado a partir da quebra do acetato de etila na superfície da HAP, onde o etanol é catalisado no sítio ácido de Bronsted.

Em seguida, o etanol é convertido em etileno e água nos sítios ácidos do catalisador (TSUCHIDA et al., 2006). Supõe-se que a água formada restitui o hidrogênio na superfície do catalisador usada para converter acetato de etila em etanol. Após a quebra da molécula de acetato de etila, como etapa sucessiva, ocorre a cetonização do ácido acético. A partir do ácido acético é formado acetona, CO₂e água. E então, pela acetona forma-se o 2-propanol e em seguida, o propeno.

A conversão de acetato de etila aumenta com o aumento da temperatura, porém, a seletividade do etanol diminui com a temperatura de reação. Este resultado está de acordo com o estudo de LU et al. (2016), pois com aumento da temperatura, mais produtos reacionais são formados. Isto é um indicativo que o etanol é um intermediário da reação. E ainda, a seletividade de etileno aumenta com aumento da temperatura. Visto que a seletividade do etanol diminui com aumento da seletividade do etileno, isto sugere que o etileno vem da desidratação do etanol nos sítios ácidos do catalisador.

A 110 mmHg, a seletividade a acetona é de 2,32% a 300 °C e cai para 1,42% a 350 °C assim como observado na Figura 28. Um comportamento semelhante é observado para outras pressões parciais de acetona. Visto que a seletividade da acetona diminui com o aumento da conversão, pode ser sugerido que a acetona também é um intermediário da reação. Ocorre um aumento da seletividade de

propeno e 2-propanol com o aumento da conversão.

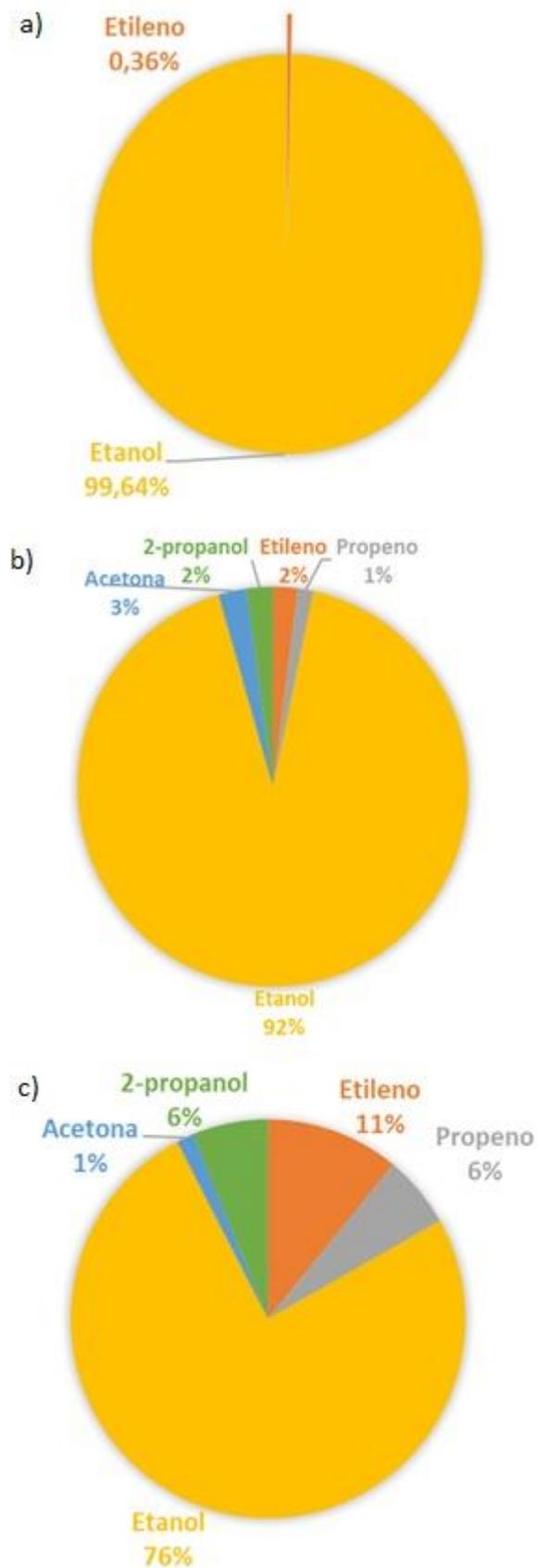


Figura 28 - Seletividade dos produtos na conversão de acetato de etila sobre HAP a 110 mmHg

a) 250 °C; b) 300 °C; c) 350 °C

As Figura 29, Figura 30 e Figura 31 ilustram as conversões de acetato de etila e seletividade dos produtos com o tempo. Todas as reações apresentaram conversões abaixo de 10 %, dessa forma é possível considerar o reator de leito fixo como reator diferencial. A maior conversão obtida foi de 6,62 % a 350 °C e 180 mmHg de acetato de etila.

Foi avaliada a estabilidade do sistema por meio da conversão e a seletividade dos produtos. Como mostrado nas Figura 29, Figura 30 e Figura 31 foram obtidos 18 pontos durante 6h de reação, sendo que o desvio padrão da conversão de todos os ensaios catalíticos permaneceram abaixo de 0,70 % . Assim, o catalisador demonstrou boa estabilidade, permanecendo ativo por 6h no fluxo de acetato de etila a temperaturas de 250 a 350 °C.

Nas Figura 30 e Figura 31 são ilustradas na lateral de cada gráfico uma região vertical mais específica para melhor visualização da seletividade dos produtos. Nota-se um aumento da seletividade de etileno, propeno, acetona e 2-propanol com o tempo.

Assim como foi mostrado nas Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16, nas temperaturas de 300 e 350 °C em todas as pressões parciais, etanol e etileno foram os principais produtos obtidos. Além disso, pequenas quantidades de acetona, propeno e 2-propanol também foram detectadas.

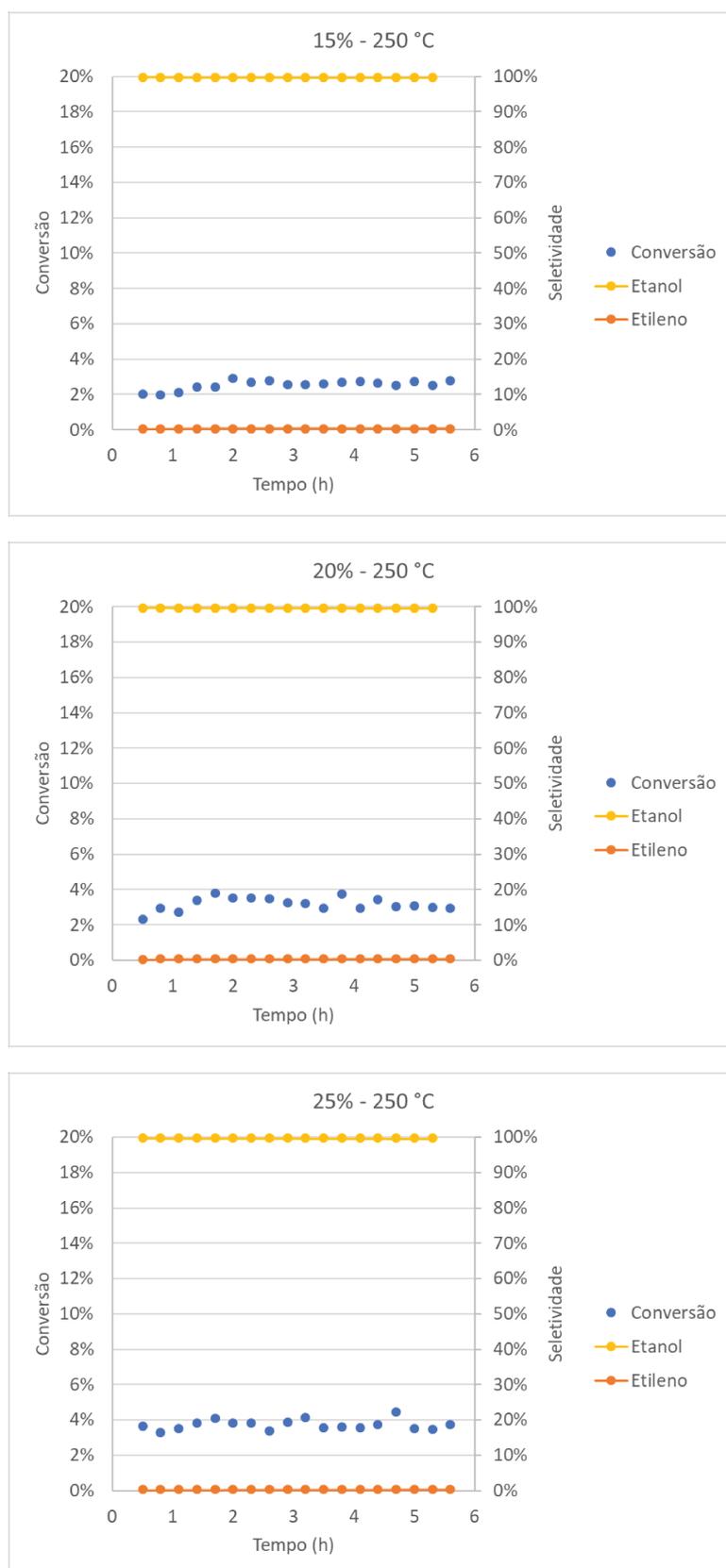


Figura 29 - Conversão de acetato de etila com o tempo e seletividade dos produtos a 250 °C

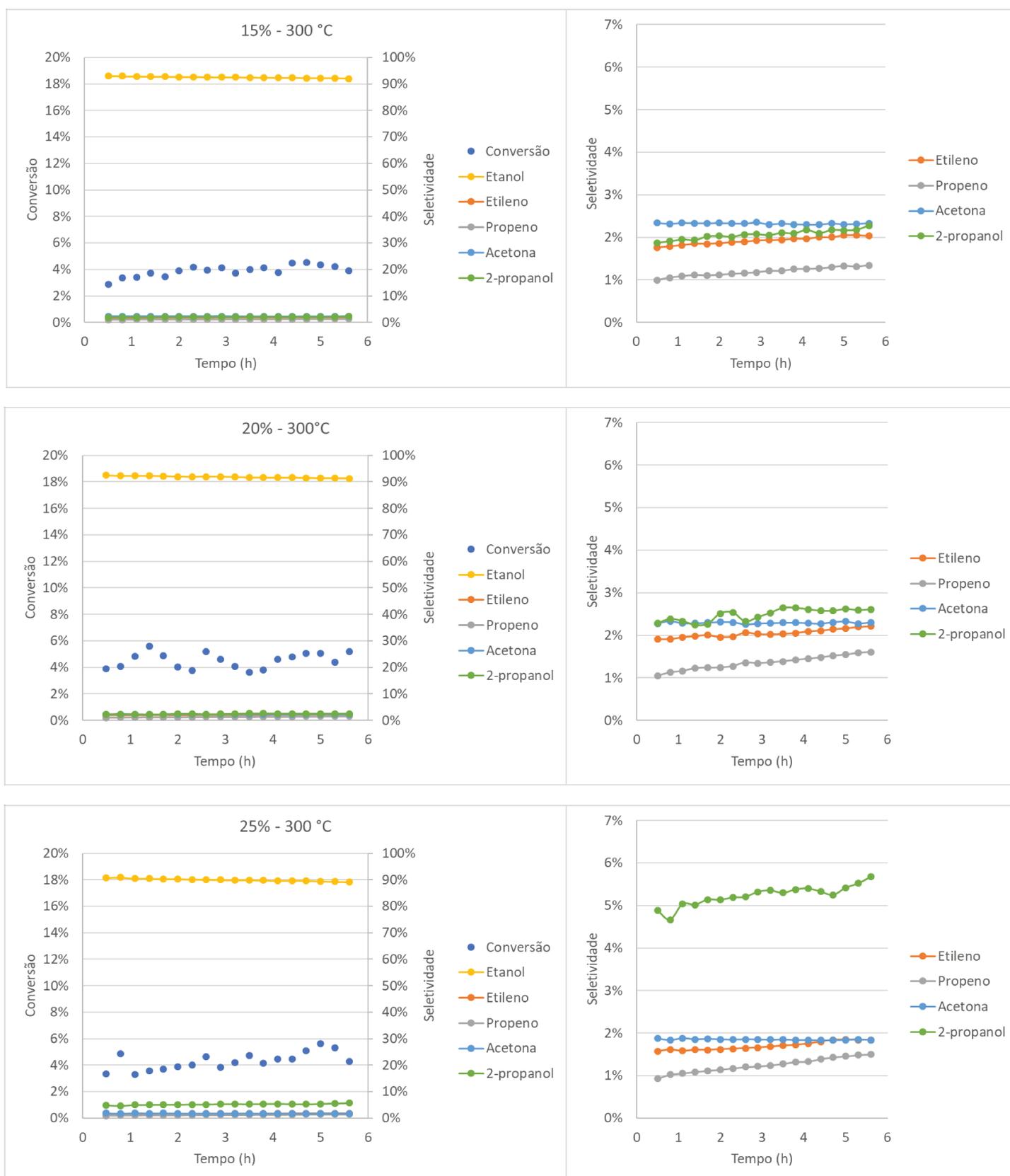


Figura 30 - Conversão de acetato de etila com o tempo e seletividade dos produtos a 300 °C

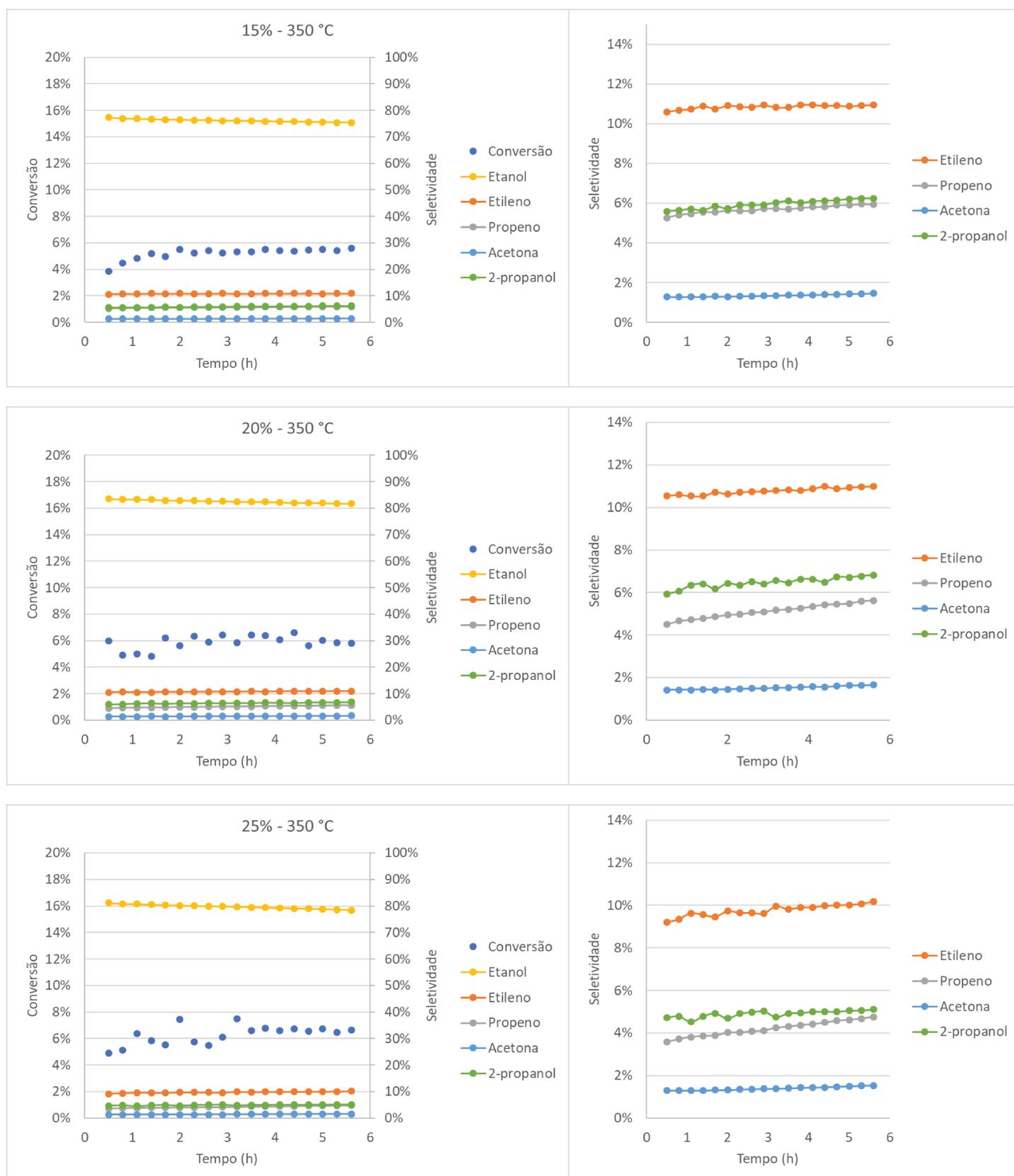
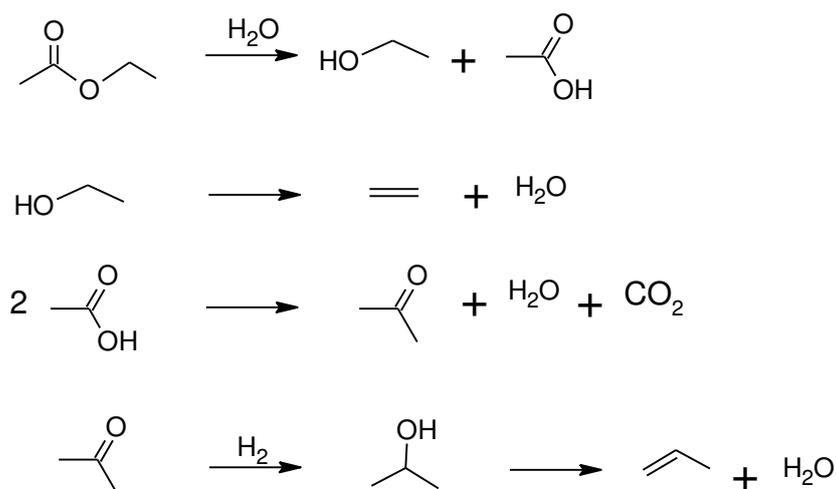


Figura 31 - Conversão de acetato de etila com o tempo e seletividade dos produtos a 350 °C

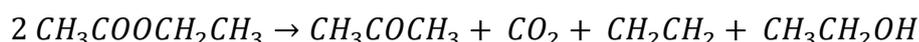
Os valores de taxas de reação e TOR calculados conforme Eq. 3.11 e 3.12, respectivamente, são apresentadas no Anexo D. Observa-se um incremento nos valores de TOR com a temperatura a uma pressão parcial constante. A taxa da reação também aumenta com a temperatura. E também, alguns cromatogramas são apresentados no Anexo E ilustrando os picos obtidos.

4.3.4 Mecanismo de reação para conversão do acetato de etila

Na reação de acetato de etila sobre a HAP, verifica-se a formação de etanol, etileno, propeno, 2 -propanol e acetona nas reações acima de 300 °C. A detecção destes produtos sugere que ocorrem reações paralelas e em série. O seguinte mecanismo de reação é dado conforme estudos anteriores (PHUNG et al., 2013, 2014) para explicar as distribuições finais dos produtos obtidos.



Cetonização do acetato de etila também pode ocorrer pela seguinte reação:

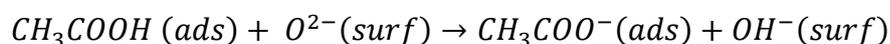


Na superfície da HAP nota-se a presença de sítios básicos OH^- e O^{2-} (DIALLO-GARCIA et al., 2014) e Ca^{+2} e PO-H que tendem a se comportar como sítios ácidos de Lewis e Bronsted, respectivamente (BEN OSMAN et al., 2016). Foi proposto por BEN OSMAN et al. (2016) que uma adsorção preferencial é observada nos sítios PO-H em comparação ao Ca^{+2} , indicando uma baixa acessibilidade do Ca^{+2} , apesar de

ser ácido mais forte em comparação com o PO-H.

Por adsorção dissociativa de acetato de etila na fase vapor, primeiro ocorre a quebra do acetato de etila (PHUNG et al., 2014). Supõe-se que um intermediário etóxido é adsorvido em sítio ácido de Bronsted para formar o etanol. O grupo carbonila reage com a água resultante da desidratação do etanol para formar ácido acético. Como não foi detectada a presença de ácido acético, sugere-se que o ácido acético está adsorvido na superfície do catalisador.

Em estudos anteriores de PHUNG et al. (2013), foi demonstrado que o ácido acético está adsorvido na forma molecular e dissociada,



Sendo “ads” significa espécie adsorvida e “surf” significa superfície do catalisador. Foi sugerido que a reação de cetonização provavelmente envolve principalmente ácido acético adsorvido não dissociado.

E ainda, pode se presumir que a acetona é adsorvida em um sítio ácido de Bronsted para formar 2-propanol. Por fim, o 2-propanol desidrata para formar propeno. Dessa forma, nota-se que por meio da conversão de acetato de etila, ocorrem reações de desidratação e descarboxilação.

4.4 TESTES CATALÍTICOS COM ACETONA

4.4.1 Efeito da pressão parcial de acetona

Na Figura 32 é ilustrada a relação da conversão com a pressão parcial da acetona.

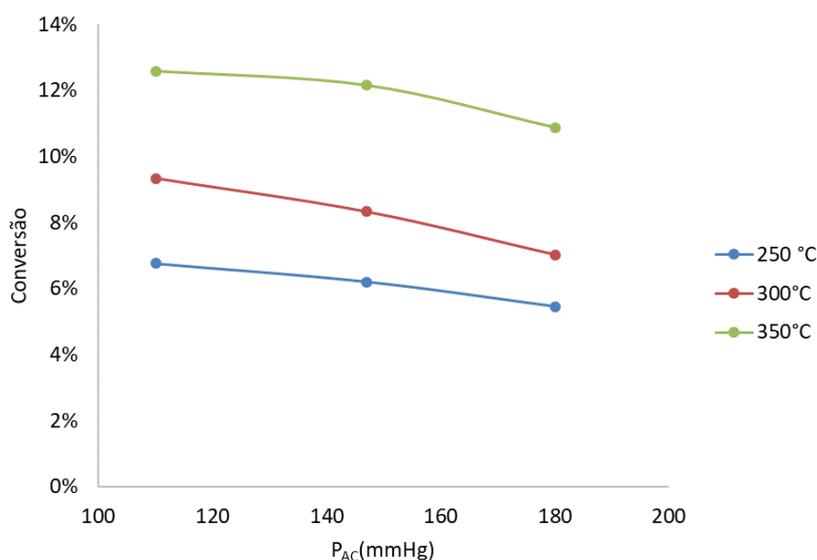


Figura 32 - Relação da conversão com a pressão parcial de acetona

A temperatura constante, a conversão não apresentou variações grandes com o aumento da pressão parcial. A 250 °C, a conversão do acetato de etila variou de 5,45 a 6,76 % com a pressão parcial de acetona de 110 a 180 mmHg. Já a 300 °C, a conversão foi de 7,03 a 9,34 %, enquanto que a 350 °C, a conversão variou de 10,87 a 12,59%. Como a variação da conversão com o aumento da concentração inicial de reagente não varia significativamente, isso pode ser um indicativo de que a ordem de reação é aproximadamente um.

4.4.2 Efeito da temperatura de reação

O efeito da temperatura de reação com a conversão de acetona está ilustrado na Figura 33. Assim como era esperado, ocorre um aumento da conversão com o aumento da temperatura. A pressão de 110 mmHg de acetona, a conversão foi de 6,76 % para 12,59% aumentando a temperatura em 100 °C. Já para pressão de 147 mmHg, a conversão variou de 6,20 a 12,15 %. E para 180 mmHg, a variação foi de 5,45 a 10,87%.

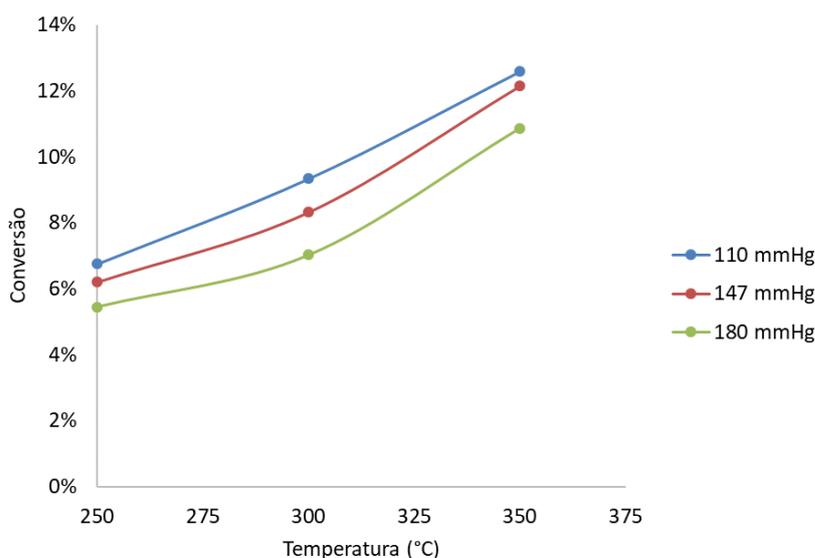


Figura 33 - Efeito da temperatura de reação

4.4.3 Seletividade

A partir das Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19 nota-se que em todas as pressões parciais, na temperatura de reação de 250 °C, somente MO e DAA, são formados. De acordo com estudos anteriores, foi verificado que o DAA é um intermediário para formação do MO (DUAN et al., 2018; FABA; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2013). O DAA é o principal produto detectado, principalmente a baixas temperaturas, com seletividades superiores a 80%. A formação de DAA atinge o máximo de 86,30% a 6,76 % de conversão a 250 °C e 110 mmHg de acetona.

Produtos pesados começam a ser formados a partir de 300 °C. Enquanto que o MIBK é detectado a 350 °C, mesmo que em pequenas quantidades.

Tabela 17 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetona a 15%vol.

Pressão (mmHg)	110		
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	6,76	9,34	12,59
Seletividade (%mol)			
MIBK	-	-	-
MO	13,70	17,32	20,63
DAA	86,30	79,86	74,96
Produtos pesados	-	2,82	4,41

Tabela 18 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetona a 20%vol.

Pressão (mmHg)		146	
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	6,20	8,33	12,15
Seletividade (%mol)			
MIBK	-	-	1,02
MO	14,38	18,10	20,75
DAA	85,62	79,49	72,38
Produtos pesados	-	2,41	5,85

Tabela 19 - Seletividade dos produtos obtidos na conversão de acetona a 25%vol.

Pressão (mmHg)		180	
Temperatura (°C)	250	300	350
Conversão	5,45	7,03	10,87
Seletividade (%mol)			
MIBK	-	-	0,67
MO	14,51	18,42	21,03
DAA	85,49	79,81	73,16
Produtos pesados	-	1,77	5,14

Na Figura 34 são apresentadas as seletividades dos produtos obtidos a 180 mmHg de acetona. A 250°C verifica-se a formação da DAA que é um produto formado a partir da condensação de acetona. Além disso, observa-se a formação de MO. O MO é obtido a partir da desidratação do DAA (DUAN et al., 2018; FABA; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2013).

Já a 300 °C observa-se a presença DAA, MO e produtos pesados. Ocorre uma diminuição da seletividade do DAA. De acordo com estudos anteriores, foi verificado que o DAA é um intermediário para formação do MO (DUAN et al., 2018; FABA; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2013). Isto está de acordo com o fato de que a seletividade do MO aumenta com a diminuição da seletividade de DAA. Além disso, com o aumento da conversão, ocorre o aumento da seletividade de produtos pesados a temperatura de 300 °C. Por fim, a 350 °C nota-se a presença de MIBK (metil isobutil cetona). A 15% vol. não foi possível identificar a presença de MIBK. Nas concentrações de 20 e 25% vol. a seletividade molar do MIBK foi de 1,02 e 0,67%, respectivamente. A seletividade do MO aumenta a temperatura em todas as pressões parciais, indicando que reações de desidratação são favorecidas com aumento da temperatura.

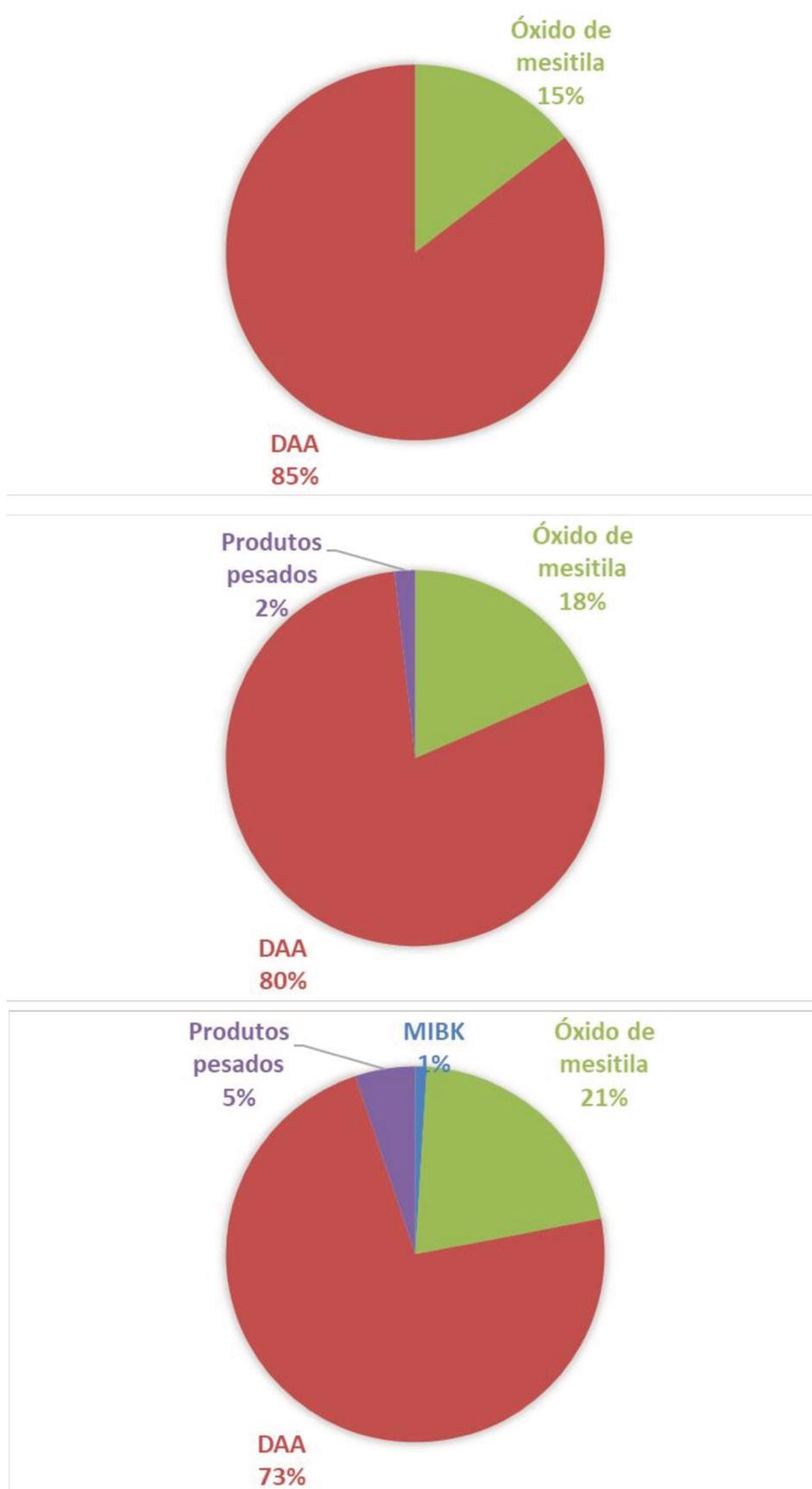


Figura 34 - Seletividade dos produtos na conversão de acetona sobre HAP a 180 mmHg
a) 250 °C; b) 300 °C; c) 350 °C

Para temperatura de reação de 350 °C, não foi possível observar grandes variações nas seletividades dos produtos entre as pressões parciais de acetona estudadas, visto que a conversão também não apresentou grandes variações. A seletividade de DAA a 15, 20 e 25% vol. de acetona foi de 74,96, 72,38 e 73,16 %, respectivamente.

As Figura 35, Figura 36 e Figura 37 ilustram as conversões de acetona sobre HAP e seletividade dos produtos com o tempo. Observa-se que no início as conversões de acetona eram de ~20%, porém, a conversão foi diminuindo com o tempo, até estabilizar a aproximadamente 2-3h de reação. Supõe-se que neste tempo ocorre variações na superfície do catalisador e é um período de formação de coque, portanto, a conversão diminui devido menor densidade de sítios ativos.

Após atingir um equilíbrio, todas as reações apresentaram conversões abaixo ou aproximadamente 10%, dessa forma foi possível considerar o reator de leito fixo como reator diferencial. A maior conversão obtida foi de 12,59% a 350 °C e 15% vol. de acetona. Após 2h de reação, o desvio padrão dos valores de conversão calculados foram abaixo de 0,6%.

Além disso, foram avaliadas a estabilidade do sistema por meio da conversão e a seletividade dos produtos durante 6h de reação. Como mostrado na Figura 35, as seletividades dos produtos permaneceram constantes.

Nas Figura 36, para temperatura de reação de 300 °C, a conversão inicial foi de aproximadamente 15%, porém, após 2,5h de reação a conversão estabilizou em aproximadamente 9,34, 8,33 e 7,03 % para 110, 147 e 180 mmHg, respectivamente. Após 2h de reação, todos os rendimentos e seletividades permaneceram praticamente constantes durante o experimento.

Já na Figura 37, a 350 °C a conversão inicial foi acima de 20 %, porém, após 2,5 h de reação a conversão estabilizou em aproximadamente 12,59, 12,15 e 10,87 % para 110, 147 e 180 mmHg, respectivamente.

Assim como foi mostrado nas Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19, em todas as pressões parciais, DAA foi o principal produto obtido. Além disso, pequenas quantidades de MIBK e produtos pesados também foram detectados. Acredita-se que a conversão de acetona diminui com o tempo devido a deposição de carbono que gradualmente cobrem os sítios da superfície do catalisador.

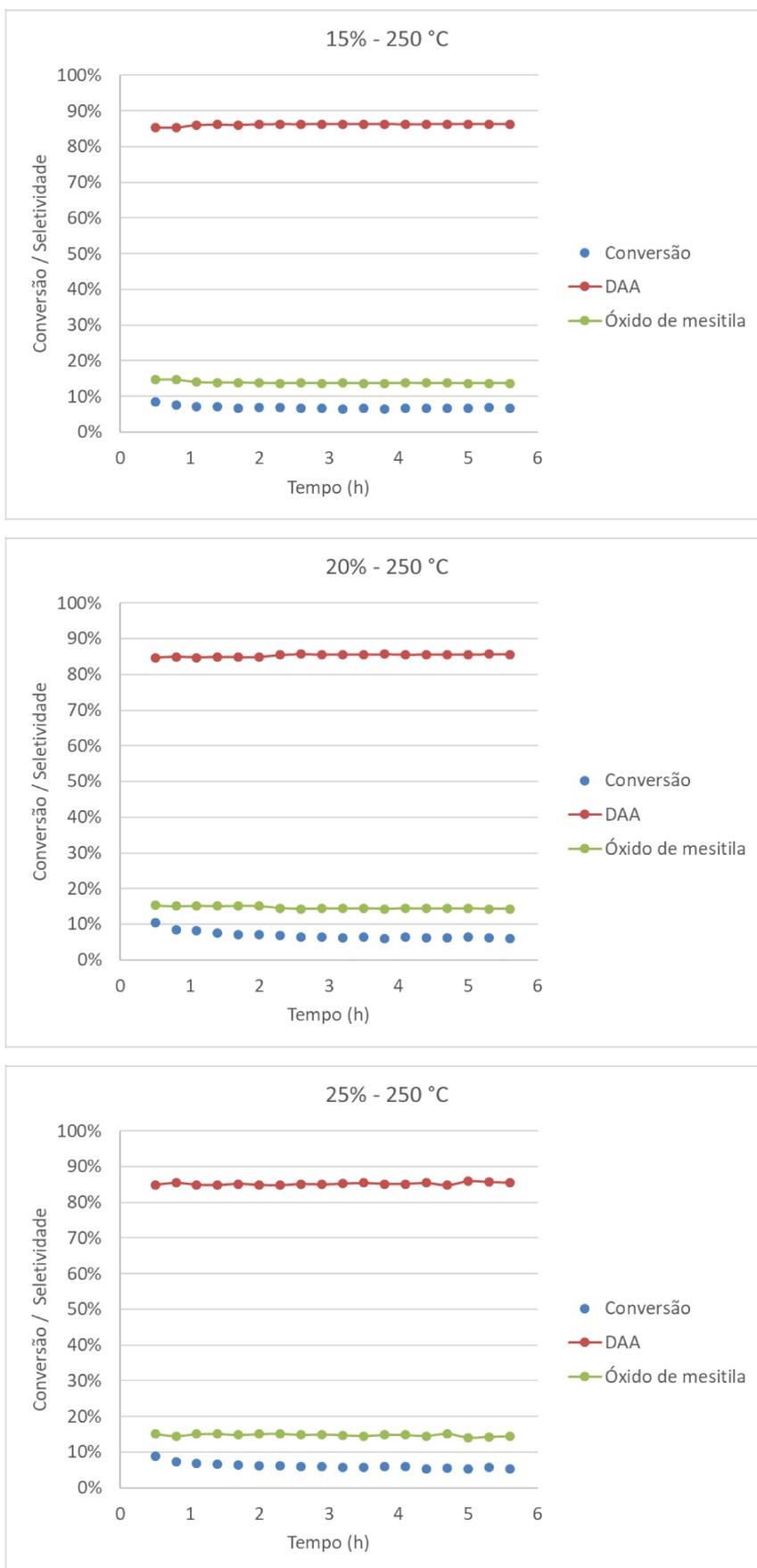


Figura 35 - Conversão de acetona com o tempo e seletividade dos produtos a 250 °C

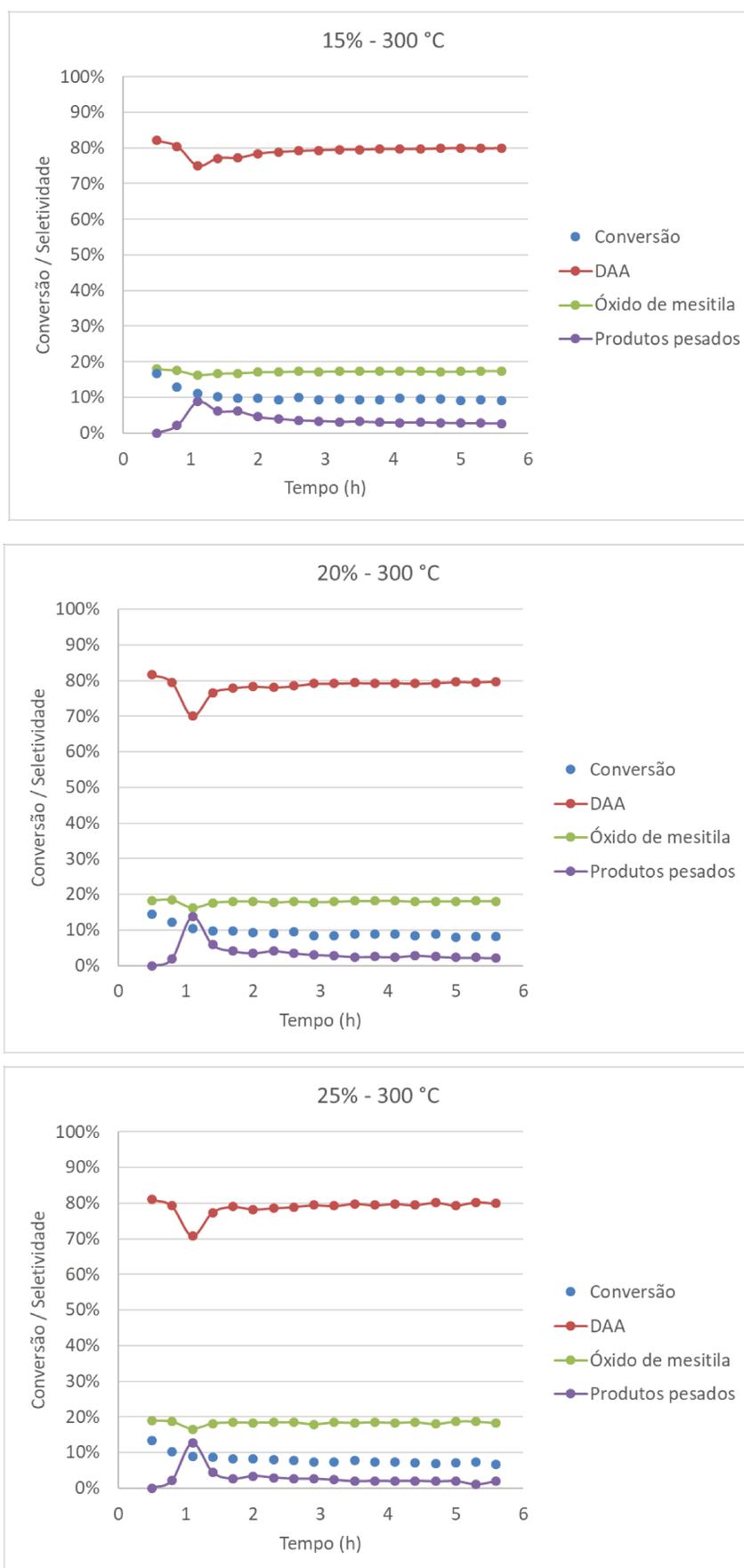


Figura 36 - Conversão de acetona com o tempo e seletividade dos produtos a 300 °C

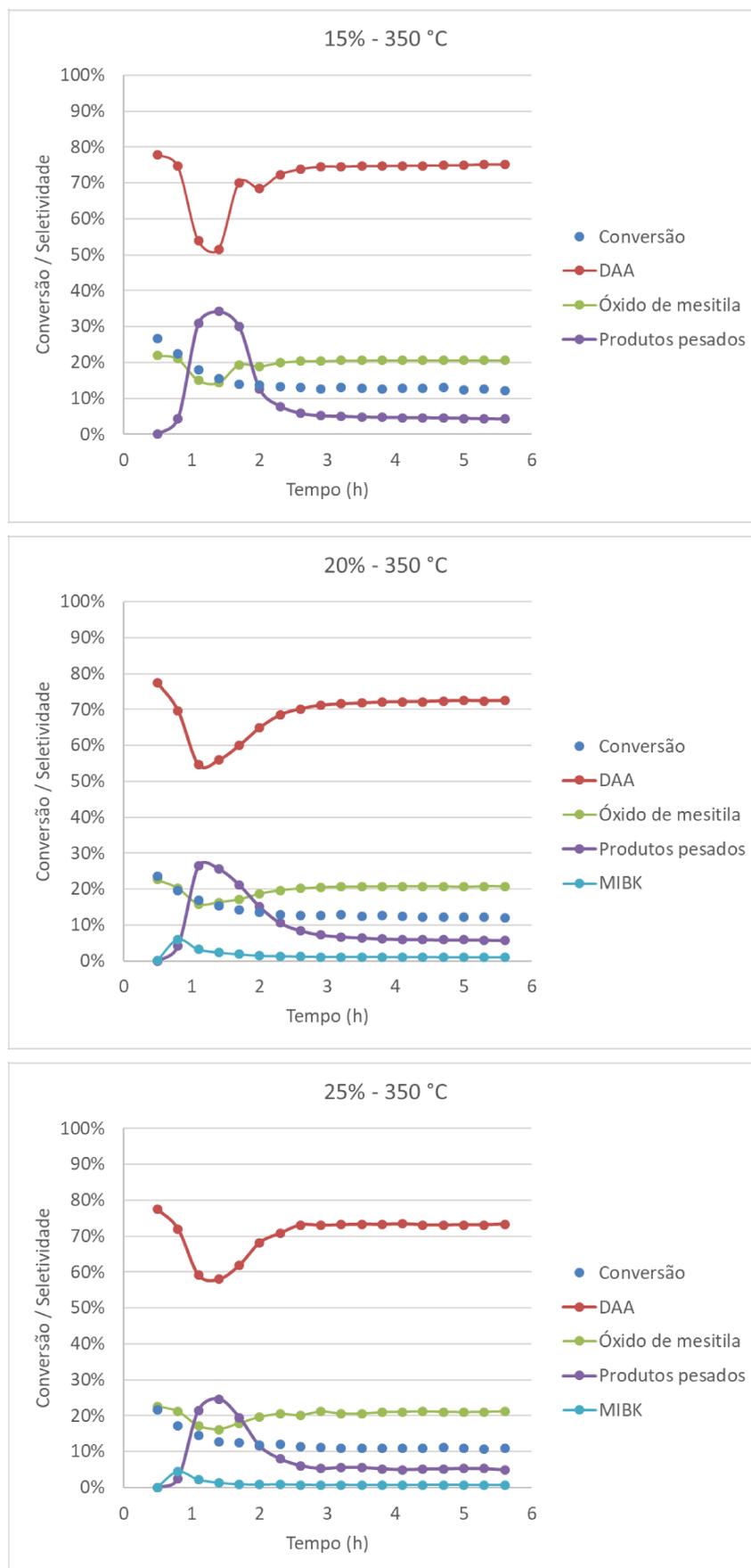
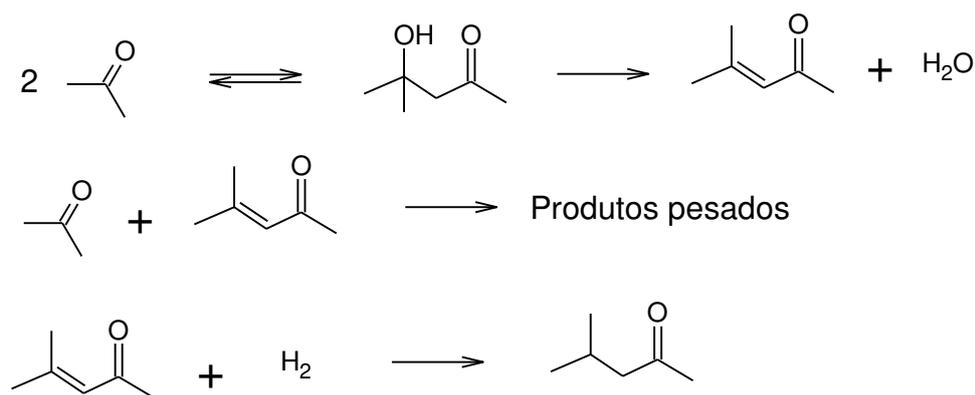


Figura 37 - Conversão de acetona com o tempo e seletividade dos produtos a 350 °C

Os valores de taxas de reação e TOR calculados conforme Eq. 3.11 e 3.12, respectivamente, são apresentadas no Anexo D. Observa-se um incremento nos valores de TOR com a temperatura a uma pressão parcial constante. A taxa da reação também aumenta com a temperatura. E também, alguns cromatogramas são apresentados no Anexo E ilustrando os picos obtidos.

4.4.4 Mecanismo de reação para conversão de acetona

Na reação de acetona sobre a HAP, verifica-se a formação de DAA, MO, produtos pesados e MIBK. A detecção destes produtos sugere que ocorrem reações paralelas e em série. Propomos mecanismos de reações para explicar as distribuições finais dos produtos conforme ilustrado a seguir:



Para que a condensação da acetona para DAA ocorra são necessários tanto sítios ácidos quanto sítios básicos (HIGASHIO; NAKAYAMA, 1996). Em trabalhos mais recentes, foi proposto que a condensação de acetona ocorre em sítios ácidos e básicos de Lewis (DUAN et al., 2018). Visto que o catalisador deste trabalho é considerado um catalisador bifuncional, sugere-se que a HAP favorece a condensação de acetona. Já a desidratação do DAA para MO ocorre nos sítios ácidos fracos (FABA; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2013). Como visto anteriormente, na análise de TPD, foi notada a presença de elevada concentração de sítios ácidos fracos e médios (76,7%).

Já a formação de MIBK requer sítios ácidos e básicos (MELO et al., 1997). Em estudos mais recentes, foi sugerido que ácidos fortes de Bronsted são requeridos para elevada seletividade de MIBK (LIU et al., 2015). Como na análise de TPD da HAP foi

ilustrado que somente 23 % dos sítios ácidos são fortes, sugere-se que devido à baixa concentração sítios ácidos fortes, a seletividade de MIBK foi baixa.

A partir da reação de MO, forma-se produtos pesados, tais como: diisopropilideno acetona, isoforona, mesitileno, entre outros. Esta etapa requer a presença de sítios básicos fortes e elevadas temperaturas (KRIVTSOV et al., 2014).

Em estudo anterior foi sugerido que as propriedades ácido-base de um catalisador devem ser balanceadas para favorecer as reações de condensação de acetona (NIKOLOPOULOS; JANG; SPIVEY, 2005). No presente trabalho, a partir do estudo da conversão de acetona, pode-se notar que a temperatura e a distribuição de sítios ácidos e básicos influenciam na seletividade dos produtos.

Dessa forma, nota-se que por meio da conversão de acetona, as reações de desoxigenação que ocorrem são reações de desidratação.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado o catalisador HAP conforme patente depositada no INPI(BR-10-2015-009832-4). Foi possível reproduzir o material como proposto pela patente, visto que a análise de XRD permitiu comprovar a formação de uma única fase de hidroxiapatita. A análise de FT-IR também indicou que o sólido sintetizado é a HAP.

A análise de TGA identificou um estágio de perda de massa relativa a perda de água adsorvida na superfície. Já O estudo da morfologia identificou material mesoposoro e com área superficial de $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. E a análise de TPD indicou a razão de sítios básicos/ácidos médios e fracos aproximadamente 1, indicando um equilíbrio entre sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador.

A HAP foi eficiente para reação de acoplamento de etanol via mecanismo de Guerbet. A combinação de sítios ácidos e básicos fracos da HAP foi determinante para obtenção de álcoois de Guerbet. A reação de etanol com HAP apresentou elevada seletividade para 1-butanol (50%) quando comparada com seletividade de outros produtos a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 108 mmHg e $9,70 \%$ de conversão. Os produtos identificados indicam que ocorreram reações em série e paralelo na conversão de etanol. Entre elas, ocorreram reações de condensação, desidrogenação e desidratação.

Além disso, a HAP foi eficaz para conversão de acetato de etila em etanol. Foi obtida elevada seletividade para etanol ($\sim 99\%$) a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 180 mmHg e $3,09\%$ de conversão. Com aumento da temperatura a seletividade de etanol diminui e mais produtos reacionais começam a aparecer. Foi sugerido que primeiramente, o acetato de etila é adsorvido em ácido de Bronsted para formar etanol e ácido acético (adsorvido na superfície) e em seguida, ocorre a cetonização do ácido acético. Foi verificado que ocorrem reações de desoxigenação como desidratação e descarboxilação.

E também, a elevada densidade de sítios fracos e médios favoreceu as reações de condensação de acetona. A seletividade DAA atinge o máximo em $86,30\%$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 110 mmHg e $6,76 \%$ de conversão. A presença de concentração de sítios ácidos fracos e médios favoreceu a desidratação de DAA em MO. Assim, como nas reações anteriores, na conversão de acetona também é possível identificar que ocorre reações

em série. Dentre elas, podemos citar que ocorrem reações de condensação e desidratação.

A temperatura foi um fator importante na seletividade dos produtos obtidos em cada reação e no aumento da conversão. Enquanto que a pressão parcial do reagente não apresentou diferenças significativas. Sugere-se que relação de sítios ácidos e básicos do catalisador é um fator determinante para seletividade dos produtos que podem ser obtidos nas moléculas estudadas neste trabalho.

O catalisador HAP pode ser considerado um excelente catalisador de condensação e desidratação na conversão de etanol e acetona. E na conversão de acetato de etila é um catalisador interessante para reações de desidratação e descarboxilação. Portanto, a HAP pode ser considerada um catalisador potencial para reações de desoxigenação.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para futuros trabalhos, temos:

- Realizar uma triagem com diversos catalisadores com diferentes distribuições de sítios ácido/base fracos fortes, médios e fracos.
- Avaliar sítios ácidos e básicos de Lewis e Bronsted e confirmar qual sítio é mais significativo na reação. Dessa forma será possível avaliar o mecanismo de reação em cada reação de forma mais precisa.
- Estudar novos pontos de temperatura e pressão parcial para avaliar o modelo cinético das reações.

6. REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 46, p. 34–37, 2002.
- ALMEIDA, M. B. B. DE. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. [s.l.] Dissertação (Mestrado) - Escola de Química - UFRJ/RJ, 2008.
- ALVES, I. C. et al. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554–1559, 2012.
- ANGELICI, C. et al. Effect of Preparation Method and CuO Promotion in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene over SiO₂–MgO Catalysts. **ChemSusChem**, v. 7, n. 9, p. 2505–2515, 2014.
- ANGELICI, C. et al. Influence of acid–base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO₂ –MgO materials. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 5, p. 2869–2879, 2015.
- BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.
- BALDASSIN, R. **PIRÓLISE RÁPIDA DE CANA-DE-AÇÚCAR INTEGRAL EM REATOR PILOTO DE LEITO FLUIDIZADO**. [s.l.] Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, Campinas, SP, 2015.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BEJ, S. K.; THOMPSON, L. T. Acetone condensation over molybdenum nitride and carbide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, n. 2, p. 141–150, 2004.
- BEN OSMAN, M. et al. Control of calcium accessibility over hydroxyapatite by post-precipitation steps: Influence on the catalytic reactivity toward alcohols. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 40, p. 27837–27847, 2016.
- BP. Statistical Review of World Energy. **BP Statistical Review of World Energy**, n. June, p. 1–48, 2016.
- BP. BP Energy Outlook - 2017 edition. p. 1–103, 2017.

BP. 2018 **BP Energy Outlook 2018 BP Energy Outlook**. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf>>.

BRASIL, H. F. F. **CONVERSÃO DE COMPOSTO MODELO DE LIGNINA POR ÓXIDOS MISTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]**. [s.l.] Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, Campinas, SP, 2017.

BRIDGWATER, A. .; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Org. Geochem.**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, 1999.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 1–13, 2011.

CHAKRABORTY, S. et al. Highly Selective Formation of n-Butanol from Ethanol through the Guerbet Process: A Tandem Catalytic Approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 45, p. 14264–14267, 2015.

CHAO, J.; ROSSINI, F. D. Heats of Combustion, Formation, and Isomerization of Nineteen Alkanols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 10, n. 4, p. 374–379, 1965.

CHENG, S. et al. Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 150, n. June, p. 331–342, 2017.

CHIARAMONTI, D. et al. Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils: Towards sustainable jet and road fuels. **Energy Procedia**, v. 82, p. 343–349, 2015.

CHIEREGATO, A. et al. On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions. **ChemSusChem**, v. 8, n. 2, p. 377–388, 2015.

COSTA, A C. F. M. et al. Hidroxiapatita : Obtenção , caracterização e aplicações.

- Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 29–38, 2009.
- CRUZ-CABEZA, A. J. et al. Metal-Exchanged β Zeolites as Catalysts for the Conversion of Acetone to Hydrocarbons. **Materials**, v. 5, n. 1, p. 121–134, 2012.
- DEMIRBAS, A. New biorenewable fuels from vegetable oils. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 32, n. 7, p. 628–636, 2010.
- DI COSIMO, J. I. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499–510, 1998.
- DI COSIMO, J. I. et al. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg₂AlO₄ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 190, n. 2, p. 261–275, 2000.
- DIALLO-GARCIA, S. et al. Identification of Surface Basic Sites and Acid–Base Pairs of Hydroxyapatite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12744–12757, jun. 2014.
- DUAN, H. et al. Stability Investigation of a Supported TiO₂–Pd Bifunctional Catalyst over the One-Pot Liquid-Phase Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone and H₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 37, p. 12358–12366, 2018.
- DÜRRE, P. Biobutanol: An attractive biofuel. **Biotechnology Journal**, v. 2, n. 12, p. 1525–1534, 2007.
- EANES, E. D. Crystal growth of mineral phases in skeletal tissues. **Progress In Crystal Growth And Characterization**, v. 3, n. 1, p. 3–15, 1980.
- EIBNER, S. et al. Catalytic deoxygenation of model compounds from flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over activated charcoal-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 517–525, 2017.
- ELLIOTT, J. C.; WILSON, R. M.; DOWKER, S. E. P. Apatite structures. **Advances in X-ray Analysis**, v. 45, n. c, p. 172–181, 2002.
- FABA, L.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed-oxides catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 387–395, 2013.
- FATHI, M. H.; MOHAMMADI ZHRANI, E. Mechanical alloying synthesis and bioactivity evaluation of nanocrystalline fluoridated hydroxyapatite. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 5, p. 1392–1403, 2009.
- FERMOSO, J. et al. Bio-oil production by lignocellulose fast-pyrolysis: Isolating and

- comparing the effects of indigenous versus external catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 167, n. July, p. 563–574, 2017.
- FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 4, p. 299–305, 1992.
- GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.
- GHAZIASKAR, H. S.; XU, C. C. One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bio-ethanol at its sub-/supercritical state. **RSC Advances**, v. 3, n. 13, p. 4271–4280, 2013.
- GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781–786, 2010.
- GUERRA-LÓPEZ, J. et al. Influence of nickel on hydroxyapatite crystallization. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, n. 4, p. 255–261, 2001.
- GUERRERO, J. K. R. **Síntese de hidrocarbonetos de alto peso molecular a partir de etanol sobre catalisadores apatitas**. [s.l.] Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, Campinas, SP, 2015.
- GURAV, H.; BOKADE, V. V. Synthesis of ethyl acetate by esterification of acetic acid with ethanol over a heteropolyacid on montmorillonite K10. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 161–164, 2010.
- HANSPAL, S. et al. Multiproduct steady-state isotopic transient kinetic analysis of the ethanol coupling reaction over hydroxyapatite and magnesia. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1737–1746, 2015.
- HANSPAL, S. et al. Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 352, p. 182–190, 2017.
- HARVEY, B. G.; MEYLEMANS, H. A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 1, p. 2–9, 2011.
- HIGASHIO, Y.; NAKAYAMA, T. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone catalyzed by palladium supported on niobic acid. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1–2, p.

127–131, 1996.

HILL, I. M. et al. DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 17, p. 9186–9197, 2015.

HO, C. R.; SHYLES, S.; BELL, A. T. Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 939–948, 2016.

INABA, M. et al. ETHANOL CONVERSION TO AROMATIC HYDROCARBONS OVER SEVERAL ZEOLITE CATALYSTS Megumu Inaba *, Kazuhisa Murata, Masahiro Saito and Isao Takahara. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, n. 1, p. 135–142, 2006.

ISHIKAWA, T. et al. Fourier transform infrared spectroscopy study of deuteration of calcium hydroxyapatite particles. **Langmuir**, v. 16, n. 26, p. 10221–10226, 2000.

JAFARI, H. et al. EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1181–1187, 2011.

JIN, C. et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4080–4106, 2011.

JORDISON, T. L.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. Condensed-Phase Ethanol Conversion to Higher Alcohols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 44, p. 10991–11000, 2015.

KAMIYA, Y. et al. Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 2, p. 101–113, 2008.

KNOZINGER, H. **Specific poisoning and characterization studies of catalytically active oxide surfaces**, 1993. Disponível em: <<http://books.google.cz/books?id=wnUOzWGQnBkC>>

KOLMAS, J. et al. Incorporation of carbonate and magnesium ions into synthetic hydroxyapatite: The effect on physicochemical properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 987, n. 1–3, p. 40–50, 2011.

KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1588–1600, 2013.

KRIVTSOV, I. et al. A new peroxo-route for the synthesis of Mg-Zr mixed oxides catalysts: Application in the gas phase acetone self-condensation. **Applied Catalysis**

A: General, v. 477, p. 26–33, 2014.

KYRIIENKO, P. I. et al. Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene by the Lebedev Method over MTaSiBEA Zeolites (M = Ag, Cu, Zn). **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2075–2083, 2017.

LAI, I.-K. et al. Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 9–10, p. 1831–1843, set. 2008.

LI, Z.; XI, W.; LU, C. Hydrotalcite-assisted cataluminescence: A new approach for sensing mesityl oxide in aldol condensation of acetone. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 207, n. PartA, p. 498–503, 2015.

LIU, M. et al. Sulfonated graphene oxide supported Pd bifunctional catalyst for one-pot synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with high conversion and selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 85–90, 2015.

LOVÓN-QUINTANA, J. J.; RODRIGUEZ-GUERRERO, J. K.; VALENÇA, P. G. Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 542, n. May, p. 136–145, 2017.

LU, Z. et al. Hydrogenation of ethyl acetate to ethanol over Cu / ZnO / MO_x. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 208–215, 2016.

MA, Z. et al. Overview of catalyst application in petroleum refinery for biomass catalytic pyrolysis and bio-oil upgrading. **RSC Advances**, v. 5, n. 107, p. 88287–88297, 2015.

MAKSHINA, E. V et al. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1, 3-butadiene. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 338–344, 2012.

MANTE, O. D.; AGBLEVOR, F. A.; MCCLUNG, R. Fluid catalytic cracking of biomass pyrolysis vapors. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, n. 4, p. 189–201, 2011.

MANZER, L. E. Recent developments in the conversion of biomass to renewable fuels and chemicals. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15–18, p. 1193–1196, 2010.

MARCU, I. C. et al. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 1, p. 23–30, 2013.

MARTUNUS; OTHMAN, M. R.; FERNANDO, W. J. N. Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, n. 1–3, p. 110–117, 2011.

MEIER, D. et al. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 619–641, 2013.
- MELO, L. et al. Effect of the metallic/acid site (nPt/nA) ratio on the transformation of acetone towards methyl isobutyl ketone. **Catalysis letters**, v. 44, n. 3–4, p. 201–204, 1997.
- MORGAN, T. et al. Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 346–355, 2012.
- NANDA, S. et al. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 157–191, 2014.
- NASH, C. P. et al. Mixed alcohol dehydration over Brønsted and Lewis acidic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 110–124, 2016.
- NDOU, A. S.; PLINT, N.; COVILLE, N. J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, n. 2, p. 337–345, 2003.
- NIKOLOPOULOS, A. A.; JANG, B. W. L.; SPIVEY, J. J. Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 1, p. 128–136, 2005.
- O'KEEFE, W. K. et al. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 15, p. 4131–4140, 2005.
- OCHOA, J. V. et al. An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO–SiO₂ catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process. **Green Chem.**, v. 18, n. 6, p. 1653–1663, 2016.
- OGO, S. et al. 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios. **Journal of Catalysis**, v. 296, p. 24–30, 2012.
- OGO, S.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, n. 1–2, p. 188–195, 2011.
- OPRE, Z. et al. Promoted Ru-hydroxyapatite: Designed structure for the fast and highly selective oxidation of alcohols with oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 2, p. 406–419, 2005.
- PAASIKALLIO, V. et al. Catalytic Fast Pyrolysis: Influencing Bio-Oil Quality with the Catalyst-to-Biomass Ratio. **Energy Technology**, v. 5, n. 1, p. 94–103, 2017.

PENG, W. et al. Mesoporous MgO synthesized by a homogeneous-hydrothermal method and its catalytic performance on gas-phase acetone condensation at low temperatures. **Catalysis Communications**, v. 74, p. 39–42, 2016.

PHUNG, T. K. et al. Catalytic conversion of ethyl acetate and acetic acid on alumina as models of vegetable oils conversion to biofuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 838–848, 2013.

PHUNG, T. K. et al. Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 72–80, 2014.

QUAN, C.; XU, S.; ZHOU, C. Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 40–47, 2017.

QUESADA, J. et al. Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 542, n. May, p. 271–281, 2017.

RAKIC, V.; DAMJANOVIC, L. **Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis**. [s.l.: s.n.]. v. 154

RAMASAMY, K. K.; WANG, Y. Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 65–71, 2013.

REHMAN, I.; BONFIELD, W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, n. 1, p. 1–4, 1997.

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 490–511, 2014.

ROGERS, K. A.; ZHENG, Y. Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights. **ChemSusChem**, v. 9, n. 14, p. 1750–1772, 2016.

SALVAPATI, G. S.; RAMANAMURTY, K. V.; JANARDANARAO, M. Selective catalytic self-condensation of acetone. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 54, n. 1, p. 9–30, 1989.

SANNA, A.; ANDRÉSEN, J. M. Bio-oil deoxygenation by catalytic pyrolysis: New catalysts for the conversion of biomass into densified and deoxygenated bio-oil. **ChemSusChem**, v. 5, n. 10, p. 1944–1957, 2012.

- SANTOS, M. H. et al. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 625–630, 2004.
- SATARI, B.; KARIMI, K.; KUMAR, R. Cellulose solvent-based pretreatment for enhanced second-generation biofuel production: a review. **Sustainable Energy & Fuels**, p. 11–62, 2019.
- SCANLON, J. T.; WILLIS, D. E. Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. v. 23, p. 333–340, 1985.
- SEKI, T.; NAKAJO, T.; ONAKA, M. The Tishchenko Reaction: A Classic and Practical Tool for Ester Synthesis. **Chemistry Letters**, v. 35, n. 8, p. 824–829, 2006.
- SILVESTER, L. et al. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 5, p. 2994–3006, 2015.
- SING, K. S. W. PROVISIONAL INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY SUBCOMMITTEE ON REPORTING GAS ADSORPTION DATA * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of S. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.
- SU, Y.; ZHANG, P.; SU, Y. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 991–1003, 2015.
- SUBSADSANA, M.; SANGDARA, P.; RUANGVIRIYACHAI, C. Effect of bimetallic NiW modified crystalline ZSM-5 zeolite on catalytic conversion of crude palm oil and identification of biofuel products. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 147–158, 2017.
- SUN, J.; WANG, Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1078–1090, 2014.
- SUN, Z. et al. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1738–1746, 2017.
- TANG, Y. et al. One-step hydrogenation-esterification of aldehyde and acid to ester over bifunctional Pt catalysts: A model reaction as novel route for catalytic upgrading

- of fast pyrolysis bio-oil. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3484–3488, 2008.
- TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Production of biofuel from waste cooking palm oil using nanocrystalline zeolite as catalyst: Process optimization studies. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10686–10694, 2011.
- THOTLA, S.; AGARWAL, V.; MAHAJANI, S. M. Aldol condensation of acetone with reactive distillation using water as a selectivity enhancer. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 25, p. 8371–8379, 2007.
- TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp. (hardwood) e Picea abies (softwood) utilizando técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**. [s.l.] Dissertação (Mestrado) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, RS, 2013.
- TSODIKOV, M. V et al. The Direct Ethanol Conversion to Hydrocarbons over Pt-Containing Catalysts. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, n. 1, p. 583–588, 2014.
- TSUCHIDA, T. et al. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 25, p. 8634–8642, 2006.
- TSUCHIDA, T. et al. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca / P ratio of catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 183–189, 2008a.
- TSUCHIDA, T. et al. Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1443–1452, 2008b.
- UYSAL, I.; SEVERCAN, F.; EVIS, Z. Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy of hydroxyapatite co-doped with zinc and fluoride. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7727–7733, 2013.
- VALENÇA, G. P.; GUERRERO, J.; LOVON, J. **Processo de produção de hidrocarbonetos combustíveis a partir de etanol sobre catalisadores tipo apatita, processo de obtenção dos referidos catalisadores, catalisadores assim obtidos, e seus usos**. Brasil BR 10 2015 009832 4, 2015.
- VEIBEL, S.; NIELSEN, J. I. On the mechanism of the Guerbet reaction. **Tetrahedron**, v. 23, n. 4, p. 1723–1733, jan. 1967.
- WANG, T.; DORNER-REISEL, A.; MÜLLER, E. Thermogravimetric and thermokinetic

- investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 4, p. 693–698, 2004.
- WANG, Y. et al. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 280–284, 2012.
- WU, K. C.; CHEN, Y. W. An efficient two-phase reaction of ethyl acetate production in modified ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 1, p. 33–42, 2004.
- WU, X. et al. Catalytic upgrading of ethanol to n -butanol over M-CeO₂ / AC (M = Cu , Fe , Co , Ni and Pd) catalysts. **Catalysis Communications**, v. 100, n. January, p. 15–18, 2017.
- XIA, W. et al. Ethanol conversion reaction over M/ZrO₂(M = Mg, Ca, Sr, and Ba) catalysts: effect of alkaline earth metal introduction. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 124, n. 1, p. 363–374, 2018.
- XIAO, X. et al. The role of oxygen vacancies in biomass deoxygenation by reducible zinc/zinc oxide catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 7, p. 1819–1827, 2018.
- YAMABE, S.; TSUCHIDA, N.; HAYASHIDA, Y. Reaction paths of the water-assisted neutral hydrolysis of ethyl acetate. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 32, p. 7216–7224, 2005.
- YANG, C.; MENG, Z. Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-Butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 142, n. 1, p. 37–44, 1993.
- YOUNG, Z. D.; DAVIS, R. J. Hydrogen transfer reactions relevant to Guerbet coupling of alcohols over hydroxyapatite and magnesium oxide catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 1722–1729, 2018.
- ZENG, G. et al. A green approach to ethyl acetate: Quantitative conversion of ethanol through direct dehydrogenation in a Pd-Ag membrane reactor. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 50, p. 15940–15943, 2012.
- ZHANG, S. P. et al. Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass. **Energy Sources**, v. 25, n. 1, p. 57–65, 2003.
- ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1–3, p. 210–215, 2008.

Anexo A – Cálculo parâmetros operacionais das reações

A pressão parcial de cada reagente foi calculada pela Equação de Antoine.

$$\log P = A - \frac{B}{T + C}$$

A temperatura T utilizada foi a temperatura do banho.

Tabela A.1 - Parâmetros da Equação de Antoine

Composto	A	B	C
Etanol	8,04494	1554,3	222,65
Acetato de etila	7,10179	1244,95	217,90
Acetona	7,13270	1219,97	230,7

A concentração do reagente i em porcentagem volumétrica é dada por:

$$[i] \% vol. = \frac{P_i}{P_{local}}$$

ANEXO B- Ficha cristalográfica PDF 01-089-6439

Name and formula

Reference code:	01-089-6439
Mineral name:	Hydroxylapatite, syn
ICSD name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	$\text{Ca}_{10.132}\text{H}_{3.258}\text{O}_{27.09}\text{P}_{5.958}$
Chemical formula:	$\text{Ca}_{10.132}(\text{PO}_4)_{5.958}(\text{OH})_{3.258}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176
a (Å):	9,4172
b (Å):	9,4172
c (Å):	6,8799
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,23
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	528,39
Z:	1,00
RIR:	1,05

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral ICSD Pattern Calculated (C)
-----------	--

Comments

ICSD collection code:	087670
Test from ICSD:	Calcul. formula slightly deviates from input. Charge sum slightly deviates from zero. At least one TF missing. At least one SOF implausible.

References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>
Structure:	Wilson, R.M., Elliott, J.C., Dowker, S.E.P., <i>Am. Mineral.</i> , 84 , 1406, (1999)

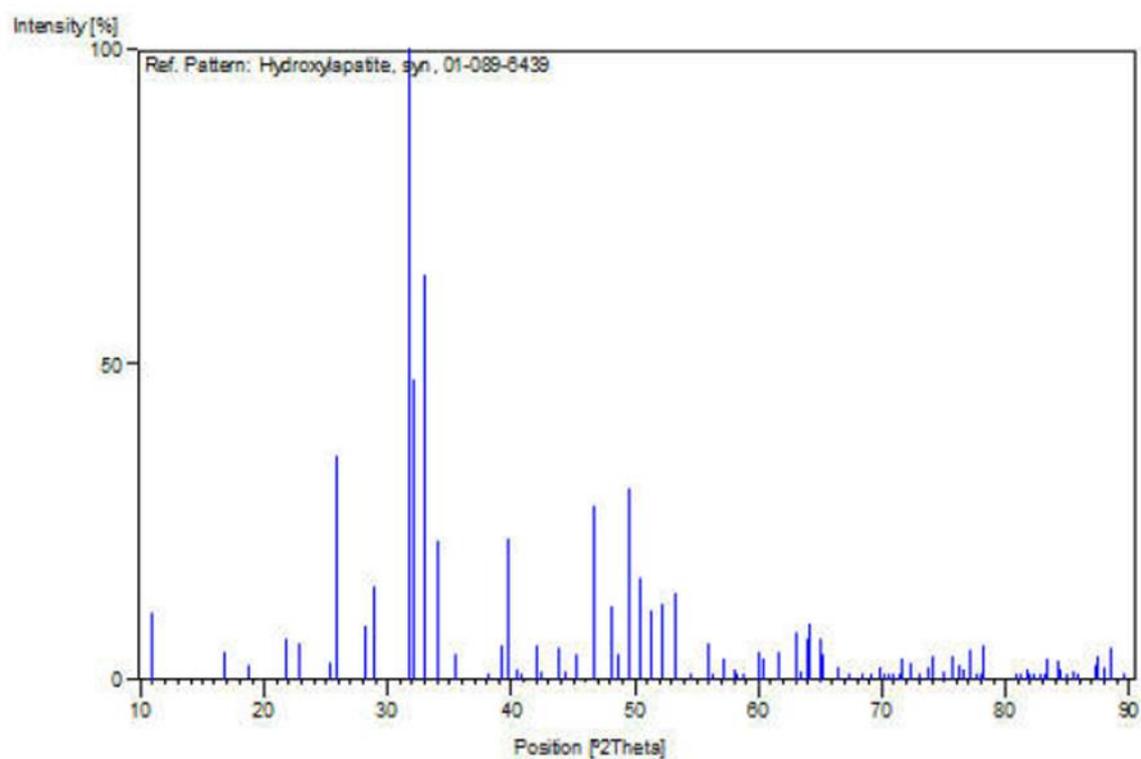
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,15553	10,839	10,5
2	1	0	1	5,25867	16,846	4,3
3	1	1	0	4,70860	18,831	2,3
4	2	0	0	4,07777	21,777	6,4
5	1	1	1	3,88570	22,868	5,8
6	2	0	1	3,50789	25,370	2,5
7	0	0	2	3,43995	25,880	35,5
8	1	0	2	3,16954	28,131	8,5
9	2	1	0	3,08250	28,943	14,6
10	2	1	1	2,81305	31,785	100,0
11	1	1	2	2,77765	32,201	47,6
12	3	0	0	2,71851	32,921	64,2
13	2	0	2	2,62934	34,071	21,9
14	3	0	1	2,52829	35,477	4,0
15	2	2	0	2,35430	38,196	0,3
16	2	1	2	2,29566	39,212	5,6
17	1	3	0	2,26194	39,821	22,4
18	2	2	1	2,22749	40,463	1,7
19	1	0	3	2,20768	40,842	0,4
20	1	3	1	2,14878	42,014	5,5
21	3	0	2	2,13288	42,342	1,3
22	1	1	3	2,06176	43,877	5,2
23	4	0	0	2,03888	44,396	1,3
24	2	0	3	1,99888	45,333	3,8
25	2	2	2	1,94285	46,717	27,6
26	1	3	2	1,88996	48,105	11,7
27	2	3	0	1,87101	48,624	3,9
28	2	1	3	1,83995	49,499	30,3
29	3	2	1	1,80544	50,511	16,0
30	1	4	0	1,77968	51,295	11,0
31	4	0	2	1,75395	52,103	11,9
32	0	0	4	1,71997	53,213	13,7
33	1	0	4	1,68296	54,478	0,8
34	3	2	2	1,64362	55,895	5,6
35	5	0	0	1,63111	56,362	0,1
36	3	1	3	1,61041	57,152	3,5
37	5	0	1	1,58711	58,070	1,7
38	2	0	4	1,58477	58,164	1,0
39	4	1	2	1,58067	58,330	0,8
40	3	3	0	1,56953	58,784	0,8
41	2	4	0	1,54125	59,972	4,2
42	3	3	1	1,53022	60,449	3,2

43	2	4	1	1,50397	61,618	3,1
44	1	2	4	1,50198	61,709	4,3
45	5	0	2	1,47382	63,021	7,4
46	5	1	0	1,46478	63,455	1,2
47	3	0	4	1,45349	64,006	6,6
48	3	2	3	1,44973	64,192	8,8
49	5	1	1	1,43267	65,050	6,6
50	3	3	2	1,42792	65,293	3,8
51	1	4	3	1,40598	66,443	2,1
52	2	2	4	1,38883	67,372	0,1
53	3	1	4	1,36912	68,475	0,4
54	6	0	0	1,35926	69,042	0,3
55	1	0	5	1,35680	69,185	0,2
56	5	1	2	1,34768	69,720	1,9
57	4	3	0	1,34076	70,133	0,3
58	6	0	1	1,33348	70,572	0,1
59	5	0	3	1,32919	70,834	0,2
60	1	1	5	1,32074	71,357	0,3
61	4	3	1	1,31600	71,653	3,2
62	5	2	0	1,30593	72,292	2,8
63	2	0	5	1,30376	72,432	1,6
64	3	3	3	1,29523	72,985	0,2
65	5	2	1	1,28302	73,794	1,9
66	2	4	3	1,27920	74,051	3,7
67	2	3	4	1,26624	74,939	1,1
68	6	0	2	1,26415	75,084	1,0
69	2	1	5	1,25648	75,622	3,8
70	3	4	2	1,24923	76,139	2,2
71	6	1	0	1,24371	76,538	1,5
72	1	4	4	1,23678	77,046	4,5
73	5	1	3	1,23446	77,217	4,3
74	3	0	5	1,22768	77,724	0,3
75	1	6	1	1,22387	78,011	0,9
76	2	5	2	1,22091	78,236	5,6
77	2	2	5	1,18796	80,846	0,3
78	5	0	4	1,18354	81,211	0,4
79	4	4	0	1,17715	81,745	1,6
80	1	3	5	1,17556	81,879	0,7
81	1	6	2	1,16961	82,386	0,6
82	3	5	0	1,16508	82,776	0,6
83	4	4	1	1,16029	83,194	1,0
84	3	3	4	1,15937	83,275	1,0
85	4	3	3	1,15746	83,443	3,3
86	2	4	4	1,14783	84,303	3,1
87	0	0	6	1,14665	84,410	1,7
88	4	0	5	1,14055	84,967	0,1

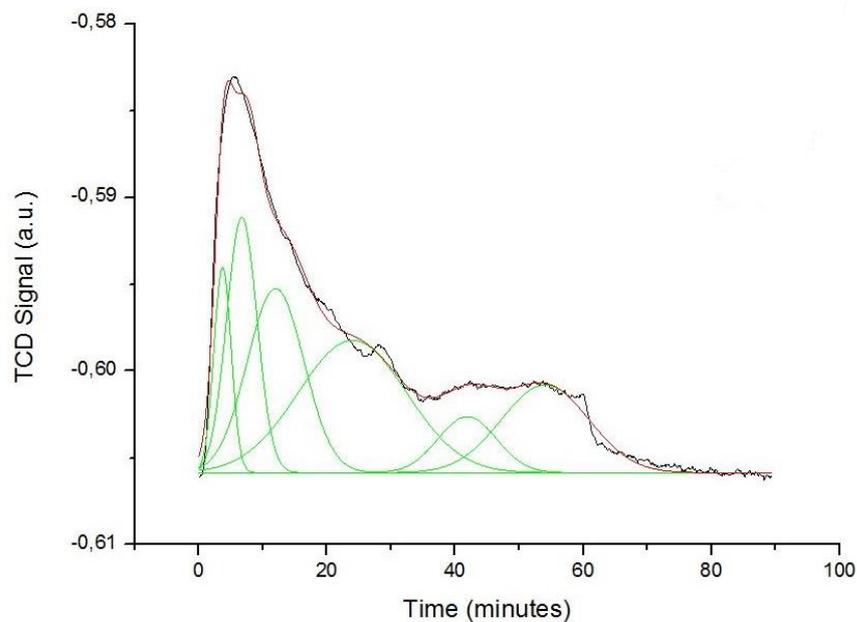
89	5	2	3	1,13483	85,497	1,3
90	2	6	0	1,13097	85,859	0,7
91	5	1	4	1,11518	87,378	2,2
92	1	1	6	1,11409	87,485	3,5
93	2	3	5	1,10849	88,040	2,1
94	3	5	2	1,10350	88,542	5,3
95	1	6	3	1,09328	89,591	0,3

Stick Pattern

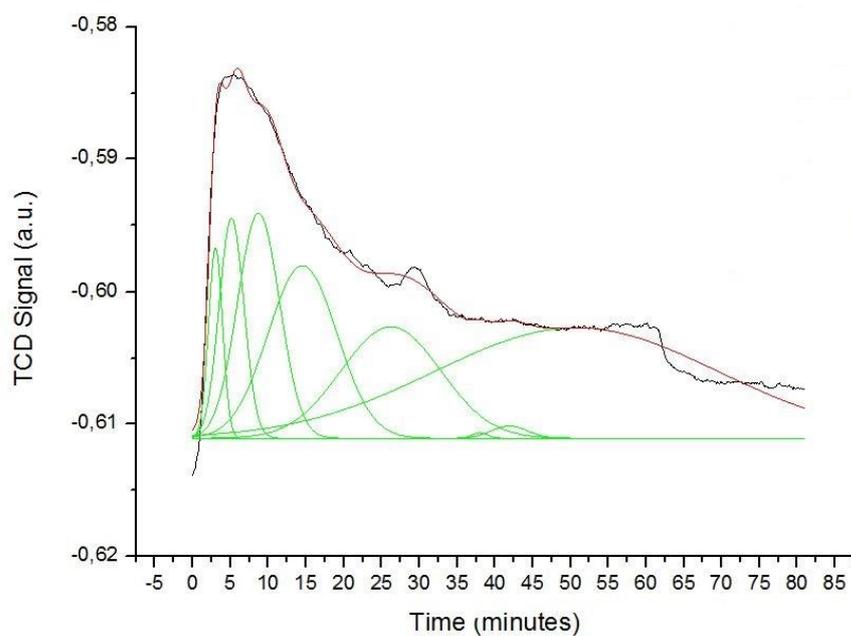


Anexo C - Perfis de dessorção de NH_3 e CO_2

Deconvolução dos picos NH_3



Deconvolução dos picos CO_2



ANEXO D - Tabela de valores da conversão de etanol, acetato de etila e acetona

Tabela D.1 - Resultados da conversão de etanol

Pressão (mmHg)	108 (15%vol.)			148 (20%vol.)			184 (25%vol.)		
Temperatura (°C)	250	300	350	250	300	350	250	300	350
X (%)	4,63	6,08	9,70	4,41	5,89	8,08	4,63	6,16	7,99
F _{A0} (10 ⁻³ molmin ⁻¹)		41			61			80	
1/WHSV (min)		4,20			2,86			2,16	
(-r _a) (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	2,39	3,14	5,01	3,34	4,46	6,12	4,65	6,18	8,02
TOR (s ⁻¹)	0,49	0,64	1,02	0,68	0,91	1,25	0,95	1,26	1,64

Tabela D.2 - Resultados da conversão de acetato de etila

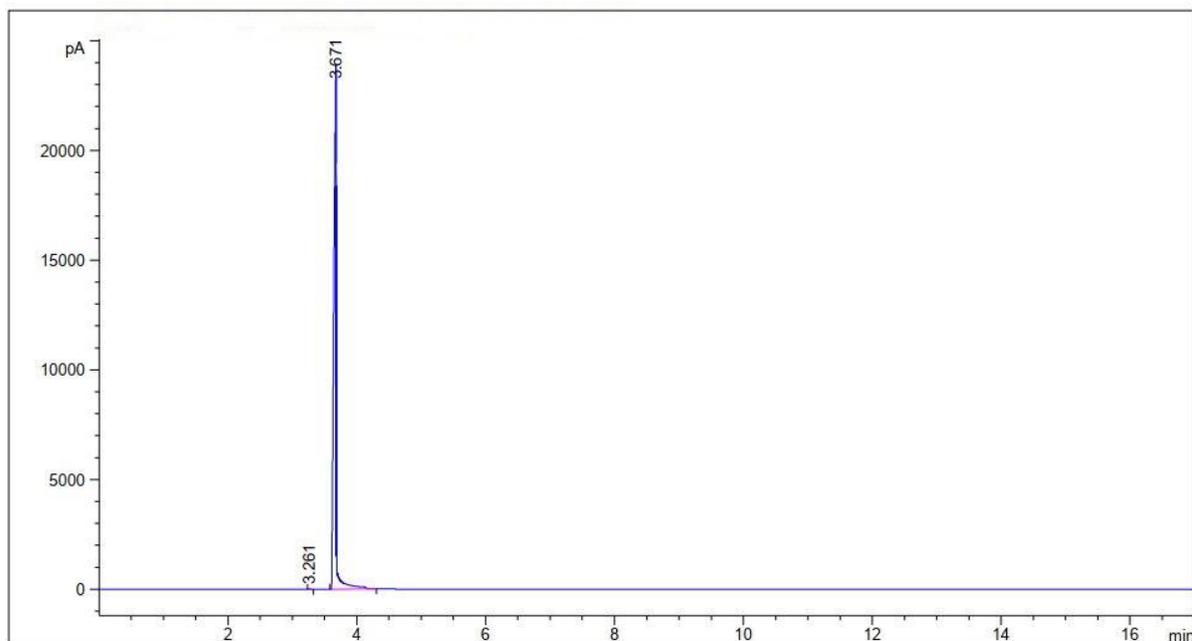
Pressão (mmHg)	109 (15%vol.)			144 (20%vol.)			180 (25%vol.)		
Temperatura (°C)	250	300	350	250	300	350	250	300	350
X (%)	2,63	4,30	5,47	3,09	4,90	6,00	3,78	4,96	6,62
F _{A0} (10 ⁻³ molmin ⁻¹)		42			62			78	
1/WHSV (min)		2,18			1,47			1,17	
(-r _a) (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	1,37	2,24	2,85	2,39	3,79	4,64	3,68	4,83	6,45
TOR (s ⁻¹)	0,28	0,46	0,58	0,49	0,77	0,95	0,75	0,98	1,31

Tabela D.3 - Resultados da conversão de acetona

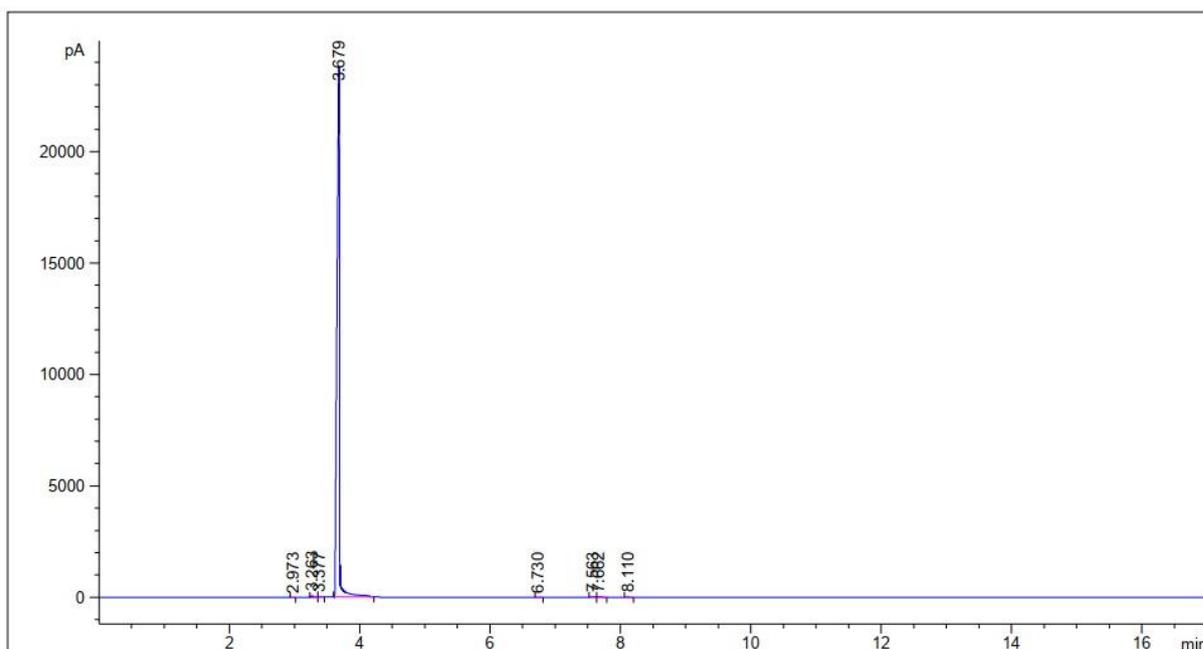
Pressão (mmHg)	110 (15%vol.)			147 (20%vol.)			180 (25%vol.)		
Temperatura (°C)	250	300	350	250	300	350	250	300	350
X (%)	3,76	9,34	12,59	6,20	8,33	12,15	5,45	7,03	10,87
F _{A0} (10 ⁻⁶ mols ⁻¹)		7,03			9,97			1,30	
1/WHSV (s)		196			138			106	
(-r _a) (10 ⁻⁶ mol s ⁻¹ g ⁻¹)	5,94	8,21	11,1	7,73	10,1	15,1	8,87	11,4	17,7
TOR (10 ⁻² s ⁻¹)	1,21	1,67	2,26	1,58	2,11	3,09	1,81	2,33	3,61

ANEXO E - Cromatogramas da conversão de etanol, acetato de etila e acetona

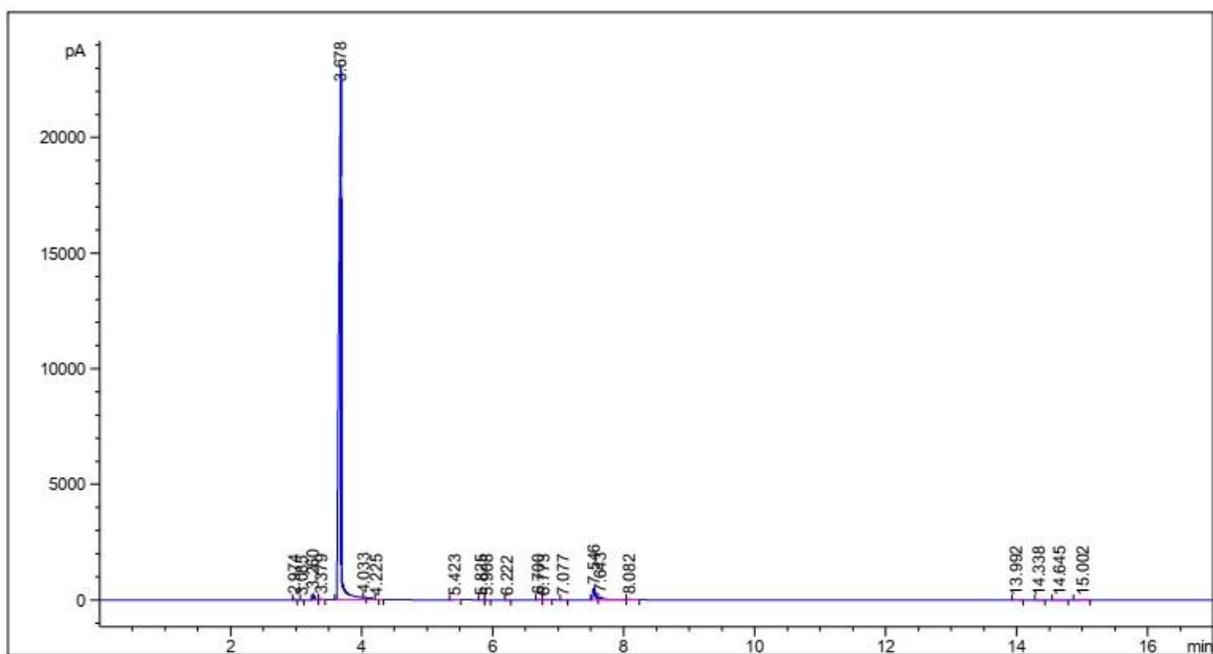
Etanol 15% - 250 °C



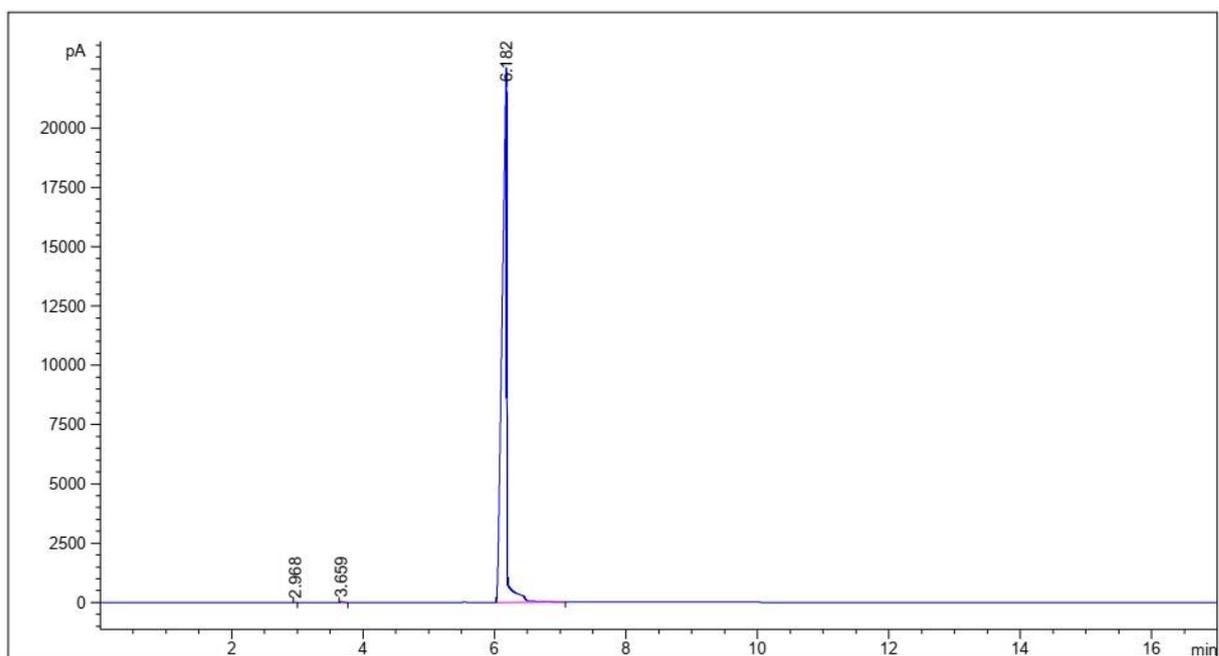
Etanol 15% - 300°C



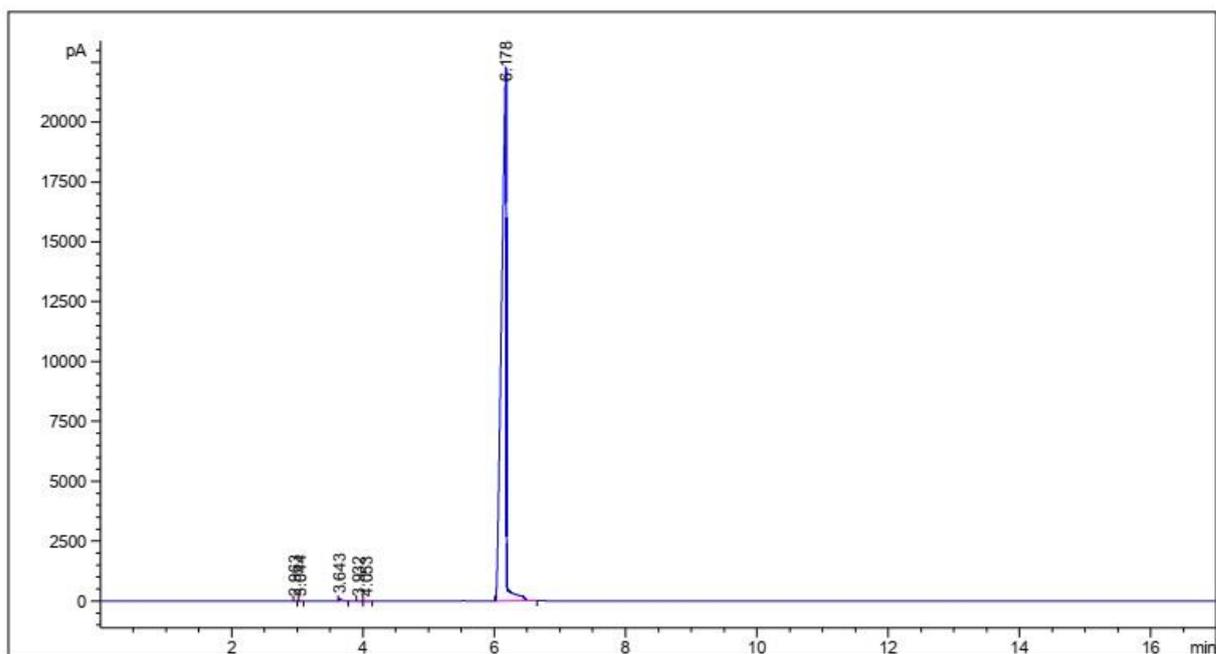
Etanol 15% - 350°C



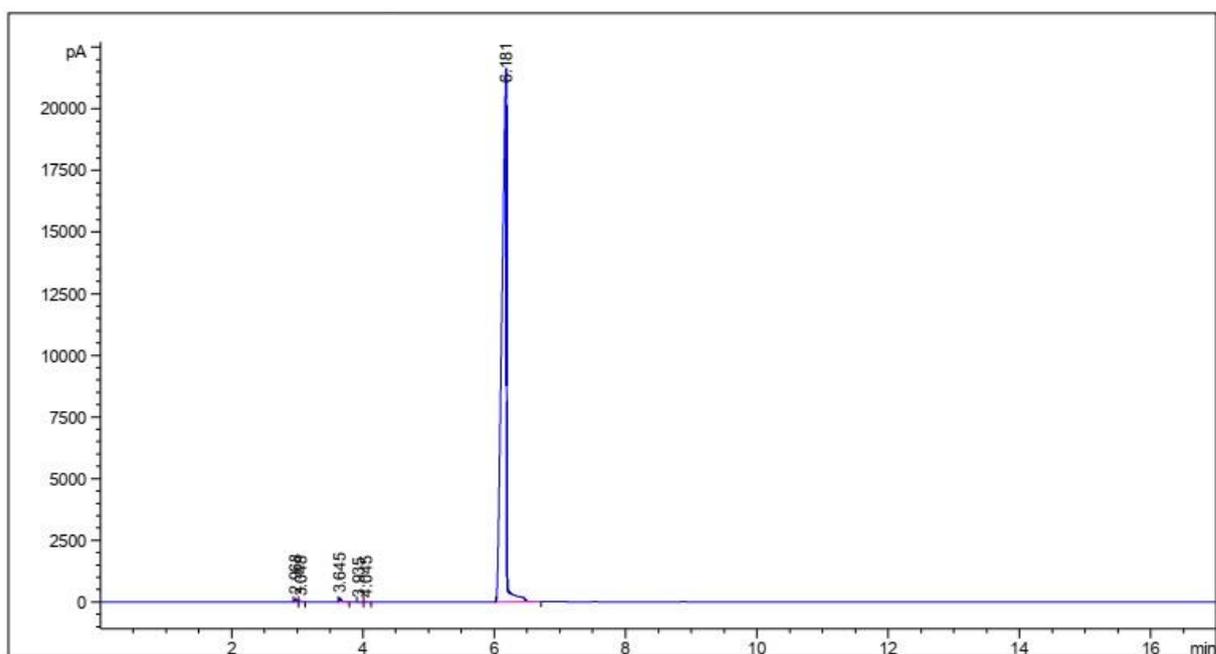
Acetato de etila 15% - 250 °C



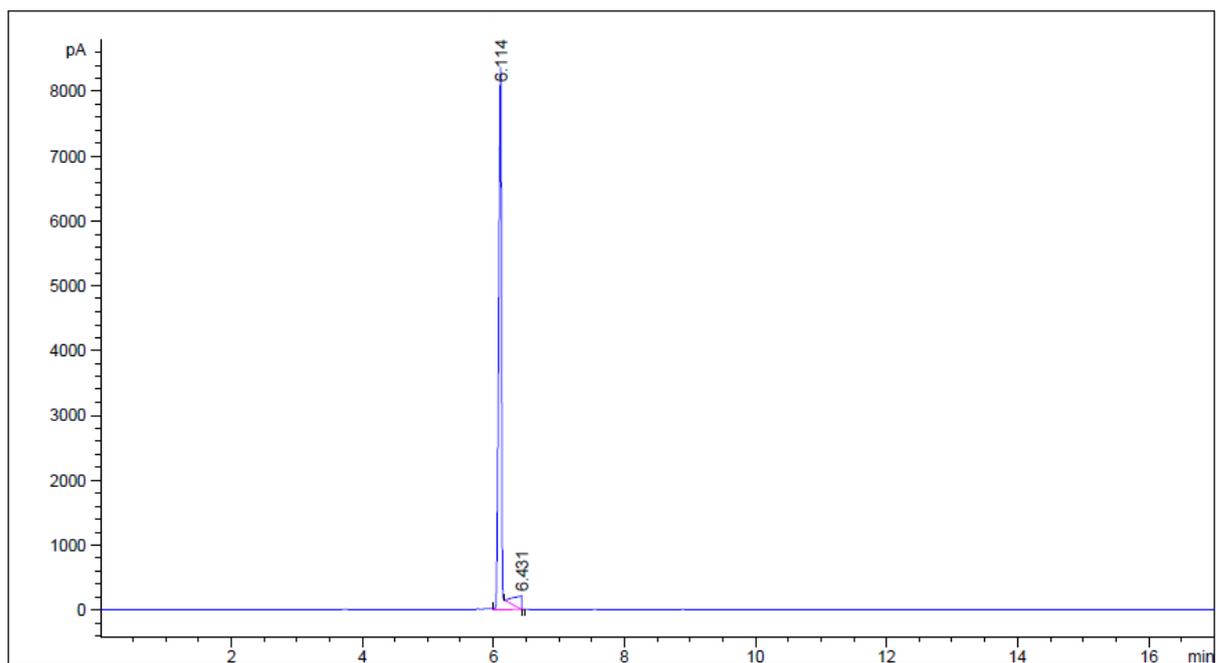
Acetato de etila 15% - 300 °C



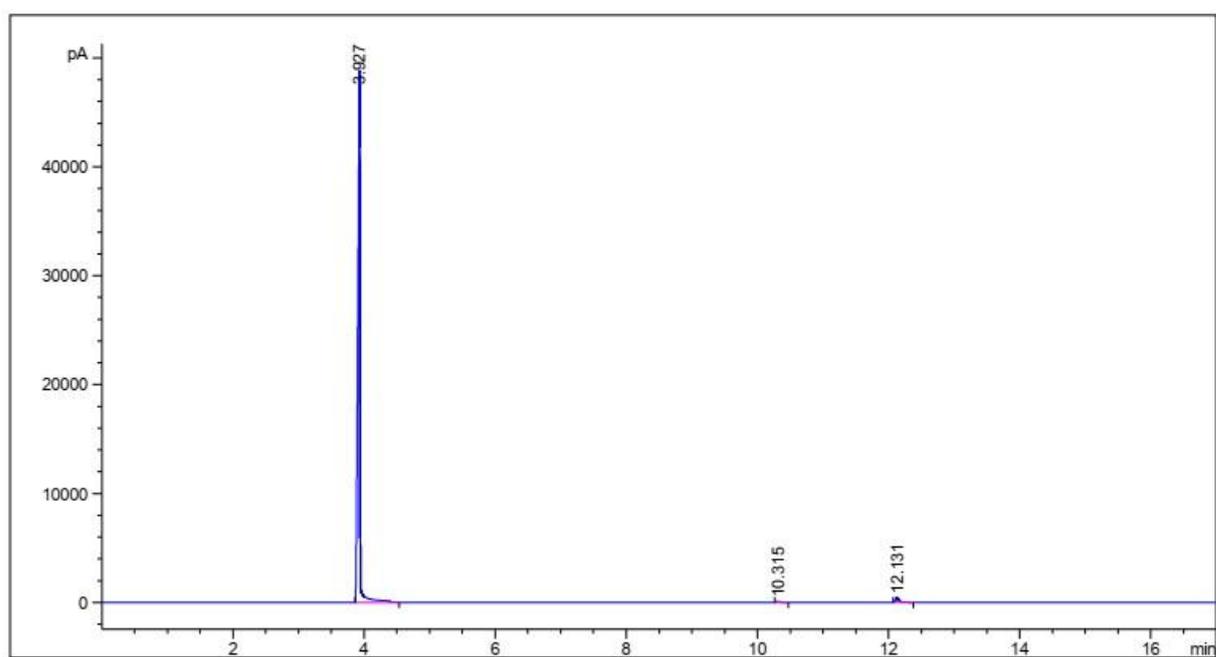
Acetato de etila 15% - 350 °C



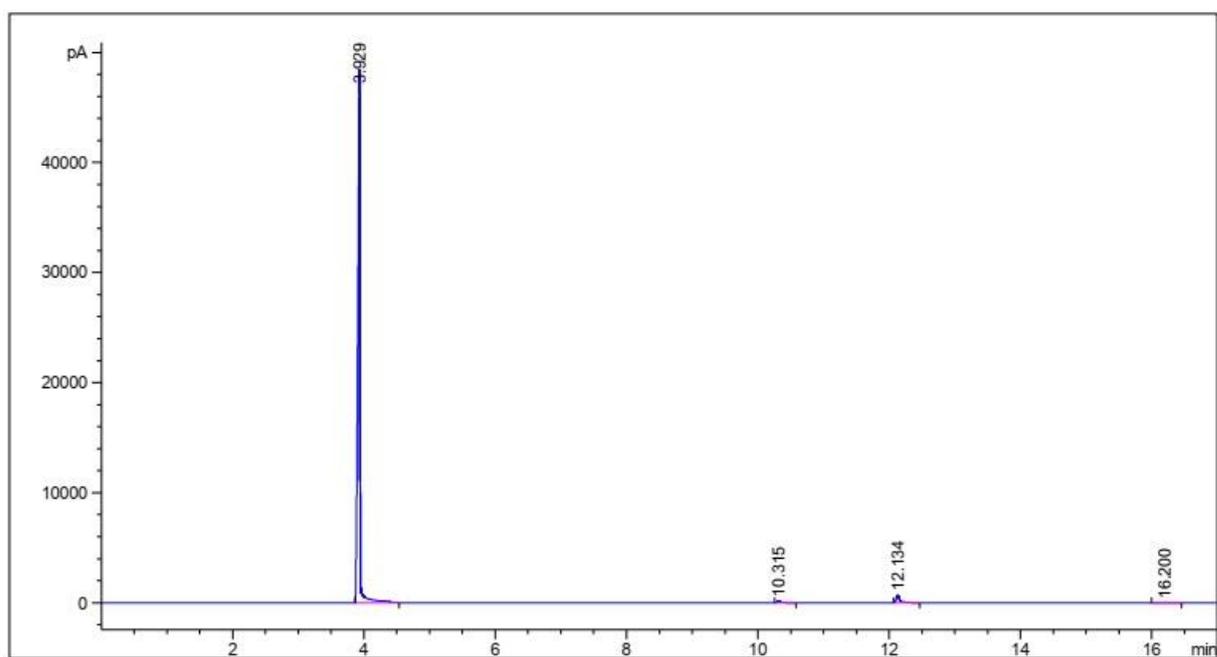
Ácido acético diluído em acetato de etila



Acetona 20% - 250 °C



Acetona 20% - 300 °C



Acetona 20% - 350 °C

