



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

Ludmila Oliveira Borsoni

**CONVERSÃO DE ETANOL COM O USO DE
CATALISADORES HIDROXIAPATITA
SUBSTITUÍDOS COM NÍQUEL E COBRE**

**ETHANOL CONVERSION OVER
HYDROXYAPATITE-BASED CATALYSTS
SUBSTITUTED WITH NICKEL AND COPPER**

Campinas

2018

Ludmila Oliveira Borsoni

**CONVERSÃO DE ETANOL COM O USO DE
CATALISADORES HIDROXIAPATITA
SUBSTITUÍDOS COM NÍQUEL E COBRE**

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA LUDMILA
OLIVEIRA BORSONI, E ORIENTADA PELO
PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA.

Campinas

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2040-7580>

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

B648c Borsoni, Ludmila Oliveira, 1991-
Conversão de etanol com o uso de catalisadores hidroxiapatita substituídos com níquel e cobre / Ludmila Oliveira Borsoni. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

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

1. Etanol. 2. Hidroxiapatita. 3. Hidrocarbonetos. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Ethanol conversion over hydroxyapatite-based catalysts substituted with nickel and copper

Palavras-chave em inglês:

Ethanol

Hydroxyapatite

Hydrocarbons

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Gustavo Doubek

Sandra Bizarria Lopes Villanueva

Data de defesa: 31-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ludmila Oliveira Borsoni e aprovada em 31 de julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores*:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP – Orientador

Prof. Dr. Gustavo Doubek

Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP – Membro

Profa. Dra. Sandra Bizarria Lopes Villanueva

Faculdade de Engenharia de Sorocaba/FACENS – Membro

*A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos os que dele se beneficiarão, através do estudo da Ciência. Em especial dedico à minha família e a Deus, que me deram a força que necessitava.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente prezo por agradecer a Deus pela oportunidade do dom da vida, que me proporciona a cada manhã. Agradeço aos meus pais, pelo cuidado de uma vida inteira com extrema dedicação, compreensão, confiança e amor. Vocês são a minha grande motivação.

Em quase dez anos de UNICAMP, minha segunda casa, só tenho a agradecer a um dos meus ídolos como professor que, durante toda a trajetória, esteve presente e sempre disponível para retirar as minhas incessantes dúvidas e por abrir as portas da Ciência para minha vida. Obrigada pela confiança no meu trabalho, professor Gustavo.

Grata sou também por todos os figurantes desta jornada, aos funcionários da FEQ, pelo auxílio no dia a dia, retribuindo com um trabalho impecável e o sorriso contagiante em um simples bom-dia de cada dia. Ao Sr. Levi, agradeço pelos ensinamentos práticos e por me socorrer com as manutenções de tubulações. Ao Éder e à Mara quero agradecer pela segurança que me passavam sempre que eu me dirigia à vocês e pela presença de vocês em todos os momentos. Vocês foram de grande inspiração para mim nesta caminhada.

Gratidão aos amigos e colegas de laboratório, pelos ensinamentos e paciência. Ao sempre presente Henrique que, com a sua excelência em pesquisa e grandeza no ensino contribuiu e muito para o andamento desta pesquisa. Aos colegas que, mesmo distantes, ensinaram-me os detalhes e trejeitos das linhas de reação em fase gasosa no LEPAC: William, Juan, Natália, Sergio e Nathália. à Kathlen, minha parceira de empreitada, obrigada pela sua presença diária e por nos fortalecermos a cada dia de trabalho. Essa experiência, sem o auxílio destes não poderia ter sido tão bem concluída.

Aos grandes amigos – *os brothers* – agradeço pela compreensão da necessidade de faltar aos nossos encontros, por conta da árdua missão de ser mestranda. Obrigada por doarem este amor tão incondicionalmente.

Ao meu amor, parceiro Anderson, obrigada por completar os meus dias nesse último ano. Agradeço pelas várias horas semanais que me acompanhava nas idas ao laboratório de madrugada ou finais de semana. Sua compreensão e motivação foram a força de que tanto necessitava no correr dos dias de Mestrado.

Por fim, agradeço ao órgão de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

“A verdadeira força não reside nos braços, mas no espírito”.

(Bruce Lee)

“Com muito esforço se faz um Campeão, mas com muita paciência se nasce um Mestre”.

(Gustavo Cruz)

RESUMO

A conversão catalítica do etanol vem sendo amplamente estudada na obtenção de outros compostos, como álcoois, aldeídos, éteres, olefinas e até mesmo hidrocarbonetos. Na classe das apatitas, o mineral hidroxiapatita se destaca na conversão do etanol como catalisador. Seu caráter bifuncional favorece reações catalisadas por sítios ácidos e também básicos. Neste estudo foram sintetizadas hidroxiapatitas (HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, substituídas cationicamente com metais de transição de menor raio iônico: Ni^{2+} e Cu^{2+} em quantidades nominais de 5%at. Os sólidos foram sintetizados por coprecipitação com controle de pH pela adição de solução de amônia (NH_4OH), a partir de soluções de nitrato de cálcio tetra-hidratado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; hidrogenofosfato de diamônio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; e nitratos dos metais substituintes, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os resultados de difração de raios-X confirmam a formação de fase pura de HAP. Resultados de FTIR confirmam a presença dos grupos funcionais inerentes à hidroxiapatita, hidroxila e fosfato. Os catalisadores sintetizados possuem valores de superfície compatíveis com os da literatura. TGA confirmou estabilidade térmica dos catalisadores nas condições de síntese e durante a reação. Verificou-se que o balanço de sítios ácidos e básicos se difere conforme a amostra analisada, entretanto não influencia a seletividade dos produtos dentre as reações de desidrogenação, desidratação e de condensação. Para todos os catalisadores, a produção de 1-buteno ocorre de maneira inversa em relação à obtenção de acetaldeído. Este é um grande indicativo de que o 1-buteno é produto do acetaldeído, podendo ser um produto direto ou também produto de reação em série a partir do etanol. Para catalisadores na ausência de níquel há o aumento da produção de 1-buteno conforme o acetaldeído diminui em seletividade. Desta maneira, o níquel apresenta papel importante na seletividade de produtos, pois os catalisadores com Ni invertem o sentido desta tendência. Para todos os casos, o etileno se comporta como um produto de reação paralela, não apresentando nenhum tipo de competição.

Palavras-chave: Etanol, hidroxiapatita, hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Substitution on hydroxyapatite catalysts (HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ was investigated through the inclusion of cations with shorter radii than Ca^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} for the conversion of ethanol to hydrocarbons. Results confirm the formation of HAP as a single phase on X-Ray Diffraction (XRD). Sites balance was different for each sample, showing the strength potential of acid and base sites of HAP. HAP-based catalysts ($\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) were synthesized by coprecipitation method, with the addition of the precursors calcium nitrate, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; diammonium hydrogen phosphate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; and the substitute metals nitrates, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The pH was controlled by a constant addition of ammonia solution. FTIR results confirm the presence of functional groups inherent to HAP, hydroxyl, and phosphate. Characterization results, as surface area and pore dimension, were in accord to the bibliography. Thermogravimetric analyses certified the thermal stability of the solids, during the synthesis and reaction. Beyond the ability of HAP to permit both acid and base reactions, substitution in the structure induces variation in the site's balance, resulting in different products, such as ethylene, acetaldehyde, and 1-butene, showing differently dehydration and dehydrogenation as results. Sites balance were different for each sample, however, this is not the main cause for the products selectivities among dehydration, dehydrogenation and condensation reactions. In all catalysts, the products 1-butene and acetaldehyde are obtained inversely each other. This is a strong indication that 1-butene is a direct product of acetaldehyde or an ethanol product of a chain reaction. For catalysts in absence of nickel the production of 1-butene increases, while acetaldehyde selectivity drops. So, the main factor of significance in those reactions is the presence of Ni, because this metal allows the inversion of this behavior in selectivity. Ethylene is a side product which does not present any influence.

Keywords: Ethanol, hydroxyapatite, hydrocarbons.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Matriz energética brasileira.....	17
Figura 1.2 – Matriz energética de 2016: Brasil vs. Mundo.....	17
Figura 1.3 – Produção mundial de etanol.....	19
Figura 1.4 – Redução de GEE do etanol e suas matérias-primas.....	20
Figura 2.1 – Refinaria tradicional.....	22
Figura 2.2 – Conversão de etanol em outros produtos.....	23
Figura 2.3 – Desidratação de álcoois.....	27
Figura 2.4 – Desidratação intermolecular.....	27
Figura 2.5 – Desidrogenação de álcoois.....	28
Figura 2.6 – Reação de Guerbet.....	28
Figura 2.7 – Etapas de reação de Guerbet a partir de etanol em HAP.....	29
Figura 2.8 – Etapa distintas da conversão de etanol.....	30
Figura 2.9 – Sítios ácidos e básicos da CHAP na conversão do etanol.....	31
Figura 2.10 – HAP (estrutura hexagonal).....	32
Figura 2.11 – Estrutura da HAP e planos.....	33
Figura 4.1 – Sistema para síntese de catalisadores.....	42
Figura 4.2 – Padrão de DRX da HAP.....	44
Figura 4.3 – Etapas de perda de massa em sólidos HAP e similares.....	48
Figura 4.4 – Linha de reação gasosa.....	49
Figura 4.5 – Reator de Quartzo.....	50
Figura 5.1 – Difratoogramas de raios X.....	56
Figura 5.2 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	58
Figura 5.3 – Isoterma de Adsorção.....	61

Figura 5.4 – Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_P.....	62
Figura 5.5 – Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_Ni.....	62
Figura 5.6 – Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_Cu.....	63
Figura 5.7 – Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_NiCu.....	63
Figura 5.8 – Conversão de etanol em HAP_P x tempo	65
Figura 5.9 – Conversão de etanol em HAP_Cu x tempo.....	65
Figura 5.10 – Conversão de etanol em HAP_Ni x tempo.....	66
Figura 5.11 – Conversão de etanol em HAP_NiCu x tempo.....	66
Figura 5.12 – Seletividade de produtos (HAP_P).....	67
Figura 5.13 – Seletividade de produtos (HAP_Ni).....	68
Figura 5.14 – Seletividade de produtos (HAP_Cu).....	68
Figura 5.15 – Seletividade de produtos (HAP_NiCu)	69
Figura 5.16 – Seletividade de etileno vs. T	71
Figura 5.17 – Seletividade de acetaldeído vs. T.....	71
Figura 5.18 – Seletividade de 1-buteno vs. T.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Conversão Catalítica de Etanol.....	21
Tabela 2.1 – Catalisadores heterogêneos utilizados na conversão de etanol.....	24
Tabela 2.2 – Lista de abreviaturas para apatitas e razão Ca:P	34
Tabela 2.3 – Bandas de adsorção da HAP em FT-IR.....	35
Tabela 2.4 – Caracterização dos sólidos HAP.....	36
Tabela 2.5 – Substituições em catalisadores do tipo HAP.....	37
Tabela 2.6 – Raios iônicos.....	38
Tabela 4.1 – Catalisadores e precursores.....	41
Tabela 4.2 – Parâmetros de operação do cromatógrafo.....	50
Tabela 4.3 – Parâmetros de Operação	50
Tabela 4.4 – Cronograma de ensaios.....	51
Tabela 4.5 – Fatores de correção para componentes em CG-FID	54
Tabela 5.1 – Parâmetros de rede HAP pura.....	57
Tabela 5.2 – Parâmetros de rede HAP pura.....	57
Tabela 5.3 – Fisissorção de N ₂	60
Tabela 5.4 – Razão de sítios ácidos e básicos.....	64
Tabela 5.5 – Comportamento da Seletividade	72

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xii
SUMÁRIO	xiii
CAPÍTULO 1 - Introdução	16
CAPÍTULO 2 - Revisão bibliográfica	22
Trabalhos anteriores	25
Mecanismos de reação	26
Forma estrutural da HAP	32
Substituições na estrutura	36
CAPÍTULO 3 – Objetivo	39
CAPÍTULO 4 – Metodologia.....	40
Síntese de Catalisadores	40
Caracterização	43
Difração de Raios X (DRX)	43
Fisissorção de N ₂	45
Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD – NH ₃).....	46
Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD – CO ₂)	46
Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	46
Análise termogravimétrica (TGA)	47

Testes Catalíticos.....	48
Instalações Experimentais.....	48
Limpeza da linha reacional.....	51
Pré-tratamento de sólidos (PT).....	51
Estabilização de alimentação / Teste em branco (BRA).....	51
Ensaio catalítico (RC).....	52
Identificação e calibração de produtos.....	52
Cálculos.....	53
Seletividade, conversão e rendimento.....	53
Taxa de reação.....	54
CAPÍTULO 5 - Resultados e discussão	56
Propriedades dos Catalisadores	56
Difração de Raios-X.....	56
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	57
Análise Termogravimétrica	59
Fisissorção de Nitrogênio (BET).....	59
Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	61
Ensaio Catalítico.....	64
Conversão de etanol.....	64
Seletividade	67
Cinética – proposta de ajuste cinético.....	74
CAPÍTULO 6 – Conclusões e sugestões para futuros trabalhos	75
Conclusões	75
Caracterizações.....	75
Ensaio Catalítico	76
Sugestões para futuros trabalhos	77
CAPÍTULO 7 – BIBLIOGRAFIA	7-1
CAPÍTULO 8 – ANEXOS.....	8-1
A. Revisão - Síntese de Catalisadores	8-1
B. Caracterização.....	8-3

C.	Resultados - BET Cálculos	8-15
1.	SÍTIOS BÁSICOS	8-15
2.	SÍTIOS ÁCIDOS	8-16
D.	Resultados - Gráficos de Seletividade vs. Tempo	8-17
i.	HAP_P.....	8-17
ii.	HAP_Ni.....	8-19
iii.	HAP_Cu.....	8-20
iv.	HAP_NiCu	8-22

CAPÍTULO 1 - Introdução

O atual cenário da indústria consiste majoritariamente na produção de produtos e geração de energia oriunda de fontes fósseis, como carvão mineral, petróleo e gás natural. O seu uso se distribui na produção de combustíveis líquidos ou sólidos, energia elétrica ou também produtos industriais de uma maneira geral.

Dentre as desvantagens do seu uso, as fontes fósseis emitem grande quantidade de gases poluentes e/ou promotores do efeito estufa, além de possuir uma reserva esgotável (Energy Informative, 2018) (Conserve Energy Future, 2018). Além disso, por se tratar de tecnologias sólidas e bem estruturadas ao longo dos anos, o processamento de fontes fósseis para qualquer que seja o uso: produtos, combustível e eletricidade, são as grandes responsáveis à real flutuação do preço destes produtos e serviços a nível mundial, já que se unem inclusive a políticas públicas de desenvolvimento das economias através de subsídios governamentais (Conserve Energy Future, 2018).

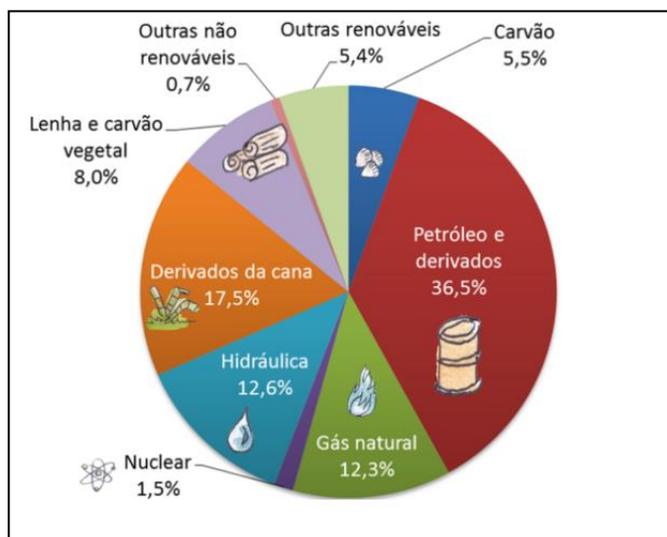
Todavia existem outras formas de exploração, sendo estas de origem renovável com a promessa de não mitigar o meio ambiente. Como por exemplo tem-se o uso da força das águas e ventos em energia elétrica, conversão de biomassa também em energia e combustível.

Em constante expansão, o Brasil hoje conta com parques eólicos nas regiões Nordeste e Sul. Em relação a hidrelétricas, o país apresenta diversas usinas com potencial bastante elevado, tendo como referência atual a usina de Itaipu, hoje operada pela Itaipu Binacional, que abastece tanto o Brasil como o Paraguai (ITAIPU BINACIONAL, 2018). Embora o setor de Bioenergia no Brasil seja bem consolidado com a tecnologia alcooleira da cultura de cana-de-açúcar, recentemente a indústria de pellets vem se desenvolvendo no país com sua utilização em fornos e caldeiras. A indústria conta com seus maiores produtores nas regiões Sul e Sudeste (ABIB).

De uma maneira geral o Brasil é notadamente um país com grande potencial de aproveitamento das fontes renováveis existentes a fim de se renovar a sua matriz energética, pois conta com espaço e condições favoráveis (SCOLARI, 2005). Sua

distribuição atual já se encontra próxima aos 50 % do total da matriz energética (Figura 1.1).

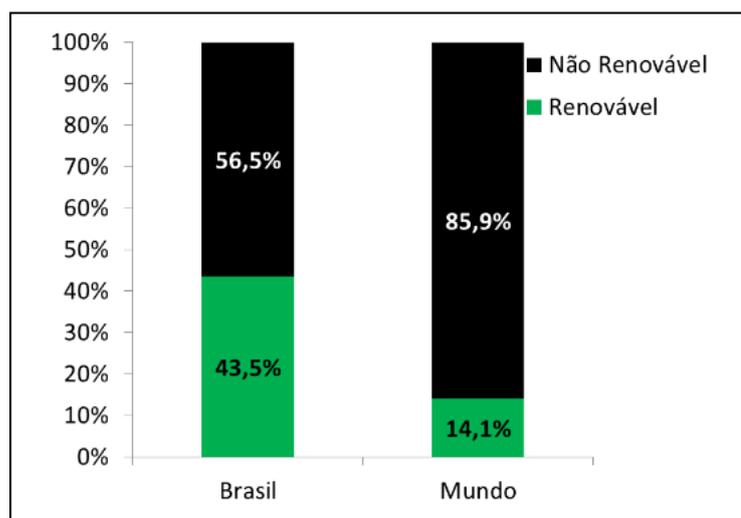
Figura 1.1 – Matriz energética brasileira



Fonte: (EPE, 2016)

Esses valores são bastante promissores e coloca o país como referência no uso de fontes renováveis no setor energético, quando comparado ao cenário mundial (Figura 1.2).

Figura 1.2 – Matriz energética de 2016: Brasil vs. Mundo



Fonte: (EPE, 2016)

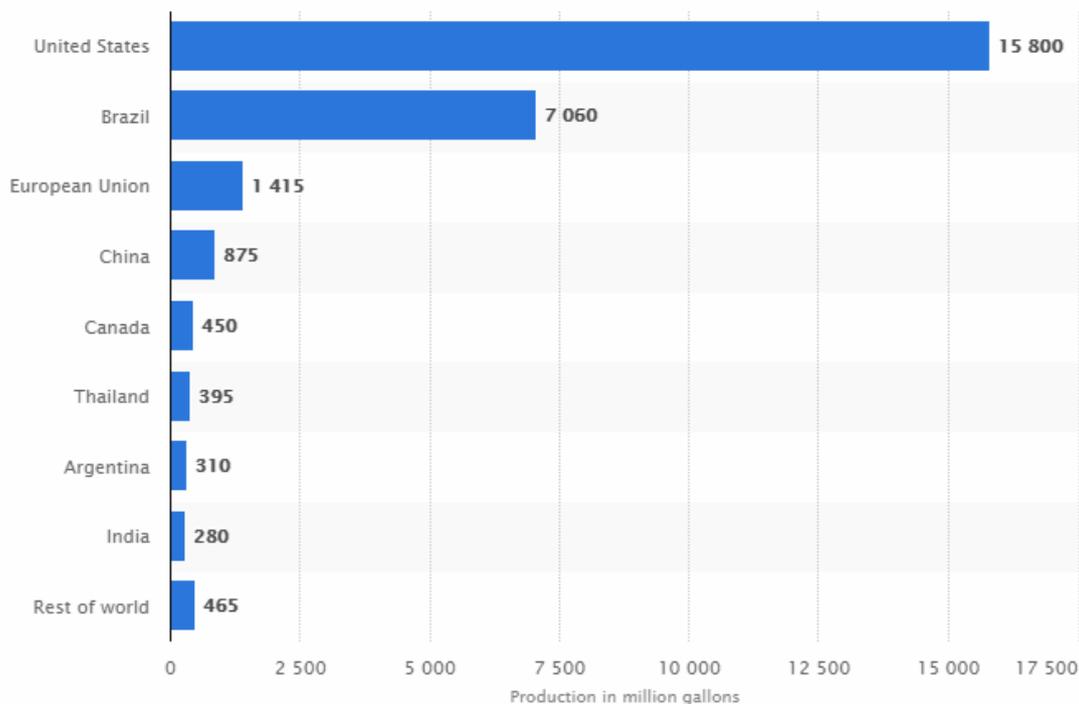
Em se tratando de produção de combustíveis e produtos, a biomassa se assemelha ao contexto do petróleo e outras fontes fósseis. Dessa forma, o potencial de

substituição de produtos de plataformas petroquímicas se apresenta de forma evidente pela biomassa e seu estudo é amplamente desenvolvido por todo o mundo, através de rotas químicas, biológicas ou mesmo termoquímicas.

Sendo assim, em face de promover a substituição das fontes fósseis para produtos da refinaria tradicional, se faz necessário utilizar compostos de origem vegetal. Através da biomassa é possível tanto gerar eletricidade, como é o caso das usinas sucroalcooleiras na cogeração de energia, como também produzir combustíveis e outros materiais. Atualmente a matriz energética brasileira apresenta uma participação da biomassa totalizando 25 %, (Figura 1.1).

A indústria sucroalcooleira detém um know-how bem fortalecido em sua área de produção, o que faz o Brasil ser referência mundial na produção de etanol. O país possui solo adequado em toda a extensão do cultivo de cana-de-açúcar, além de possuir áreas próprias ao plantio ainda não exploradas. Todos esses fatores fazem do Brasil o maior produtor da cultura de cana-de-açúcar com processamento de mais de 730 mil toneladas/ano, seguido pela Índia com aproximadamente 340 mil toneladas. (WORLDATLAS, 2018).

O etanol vem constantemente sendo utilizado como combustível de automóveis, principalmente no território brasileiro, em que já era utilizado desde 1931 como aditivo para a gasolina (PORTAL BRASIL, 2014). Entretanto, desde a década de 70, com a criação do programa do governo *Pró-álcool*, o seu uso como combustível cresceu significativamente. Visto o valor de custo reduzido em função da ampla produção do setor sucroalcooleiro, o país se destaca na produção do mesmo, perdendo apenas para os EUA, que o ultrapassou na última década (Figura 1.3).

Figura 1.3 – Produção mundial de etanol

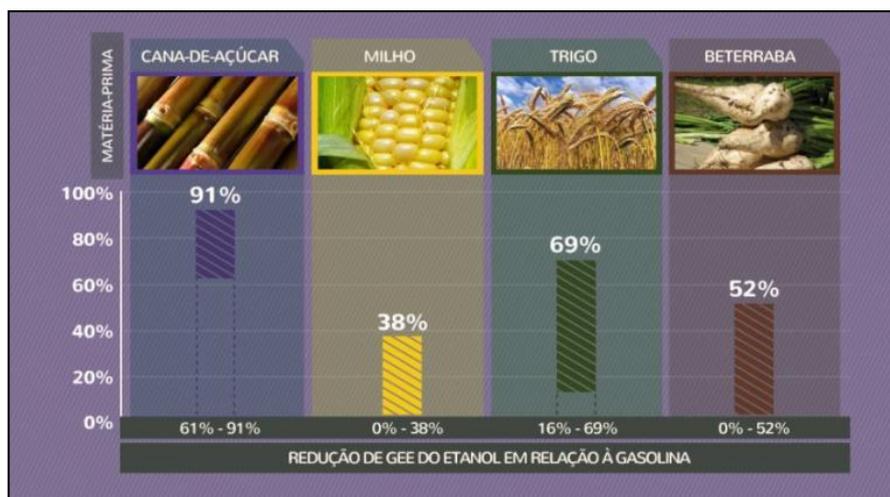
Fonte: (STATISTA, 2018)

Desta maneira, o etanol se mostra ser um produto abundante, limitado apenas por políticas públicas de comercialização e/ou retenção da produção nas unidades produtoras conforme flutuação do mercado de açúcar em valores.

Além de ser da substituição do uso da biomassa em termos de fornecimento de energia, a fonte renovável contribui com níveis reduzidos de emissões atmosféricas, contribuindo positivamente para a temática ambiental à que a sociedade está imersa.

O desafio de redução de emissões estabelecida pela Política Nacional será suprido entre 30 e 40 % somente pelo setor canavieiro (UNICA, 2018). E, segundo diretiva para energias renováveis da União Européia (RFS2), o etanol canavieiro se encontra como pioneiro na redução dos gases de efeito estufa (GEE) em relação às outras matérias-primas mais conhecidas (Figura 1.4).

Figura 1.4 – Redução de GEE do etanol e suas matérias-primas



Fonte: (UNICA, 2017)

A geração de biocombustíveis vem cada vez mais substituindo os combustíveis tradicionais, como é o caso da gasolina, diesel, carvão e GNV (gás natural veicular). Desta forma o etanol brasileiro apresenta um potencial considerável a ser utilizado: não somente como combustível, mas também como matéria-prima na produção de novos produtos (GALLO et al., 2014).

A cadeia de produção a partir de etanol é então promissora, visto sua disponibilidade e, do ponto de vista catalítico, apresenta diversas formas de proporcionar processos de produção de grande parte da base da indústria atual (KAEDING; BUTTER, 1980). Por conta da presença do grupo hidroxila e, por ser uma molécula de tamanho reduzido (C2), atua na produção de olefinas leves, utilizadas em grande quantidade como intermediárias de processos de refinaria, substituindo matérias-primas fósseis, como o metanol (SUN; WANG, 2014). Os produtos produzidos a partir de olefinas são geralmente plásticos, fibras, além de outros produtos (GALLO et al., 2014).

Diversos são os trabalhos desenvolvidos com etanol como matéria-prima para a produção de outros compostos (Tabela 1.1). Diferentes catalisadores foram utilizados, como óxidos, sílica, zeólitas, hidrotalcitas e hidroxiapatitas (HAP), que são o foco do presente trabalho.

Tabela 1.1 - Conversão Catalítica de Etanol

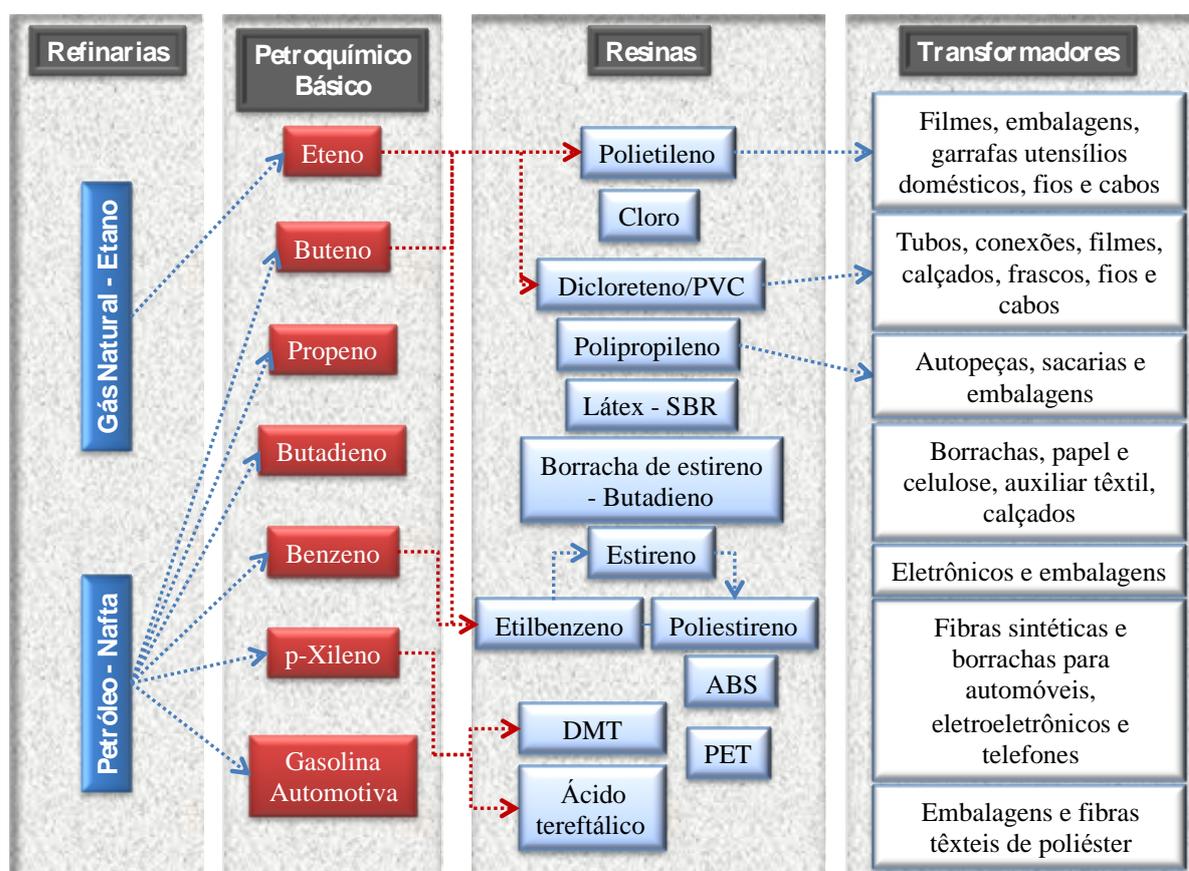
CATALISADOR	Principal produto	Referência
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ / modificado La ₂ O ₃	Álcoois superiores (C4+)	(JORDISON; LIRA; MILLER, 2015)
HAP	"Biogasolina" - (C6-C10)	(TSUCHIDA et al., 2008a)
HAP	n-butanol	(TSUCHIDA et al., 2006)
HAP / HAP-CO ₃	Álcoois, etileno e acetaldeído	(SILVESTER et al., 2015)
MgO / SiO ₂	1,3-butadieno	(ZHU; WANG; TAN, 2017)
TiO ₂ / HAP / MgO	Acetaldeído	(YOUNG; HANSPAL; DAVIS, 2016)
MgO	1,3-butadieno	(TAIFAN; BUČKO; BALTRUSAITIS, 2017)
H-ZSM-5	Acetaldeído, etileno e buteno	(VAN DER BORGHT et al., 2016)
HAP / HAP_Cu	Aromáticos (C8)	(MOTEKI; ROWLEY; FLAHERTY, 2016)
NiMgAlO (hidrotalcita)	n-butanol	(SUN et al., 2017)
CHAP	HC's C2-C24	(LOVÓN-QUINTANA, RODRIGUEZ-GUERRERO, VALENÇA, 2016)

As HAP possui propriedades interessantes de comportamento bivalente, proporcionando tanto sítios ácidos, como básicos, dependendo entretanto da sua síntese para a quantificação dos mesmos, seja por métodos diferentes ou substituintes diferentes (TSUCHIDA et al., 2006).

CAPÍTULO 2 - Revisão bibliográfica

O etanol é uma das principais matérias-primas provenientes da biomassa que possuem grande potencial de conversão a outros produtos (WERPY; PETERSEN, 2004) (Figura 2.1).

Figura 2.1 - Refinaria tradicional

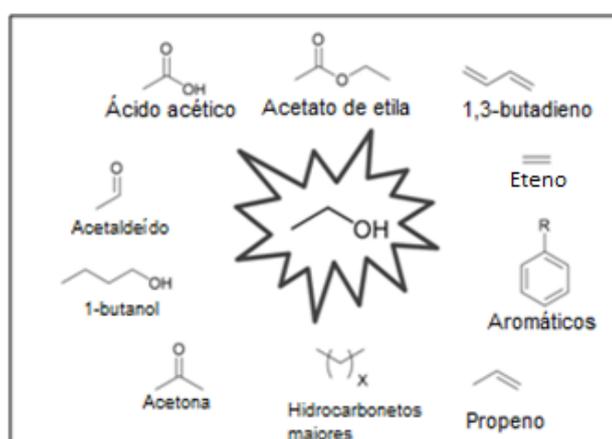


Fonte: (GUERRERO, 2015)

Uma das formas de se converter o etanol a produtos de maior valor agregado no uso industrial se faz por rotas catalíticas, sejam homogêneas ou heterogêneas. Embora os sistemas de reação homogênea possam apresentar altos valores de seletividade e rendimento, conforme relatado na revisão de AITCHSON *et al.* (2016), sistemas reacionais entre diferentes fases (sistemas heterogêneos) apresentam vantagens como separação das fases da reação e o conseqüente reaproveitamento de catalisadores. (AITCHISON; WINGAD; WASS, 2016).

A catálise heterogênea é feita a partir do contato com a superfície do catalisador, em seus poros, atribuindo propriedade de poder possuir diferentes tipos de sítios, ácidos e/ou básicos, que podem ter papel importante com relação à seletividade na obtenção de produtos (ELLIOTT, W., & DOWKER, 2002). Desta maneira, os resultados de obtenção de produtos podem ser mais facilmente manipulados, em benefício de se produzir combustíveis com cadeias maiores. A Figura 2.2 mostra as diferentes funções a que o etanol pode se converter.

Figura 2.2 – Conversão de etanol em outros produtos



Fonte: (GALLO et al., 2014)

Os produtos podem ser de uso direto, como é o caso dos solventes ou atuar como intermediários na produção de outros insumos, como o acetaldeído na produção de n-butanol, decorrente da reação de condensação (OGO et al., 2012).

O que difere a obtenção de um produto sobre o outro são as condições termodinâmicas, reacionais e também o tipo de catalisador envolvido. Alguns exemplos de obtenção dos produtos e seus respectivos catalisadores estão listados pela Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Catalisadores heterogêneos utilizados na conversão de etanol

Catalisador	Principal produto	Referência
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ / modificado La ₂ O ₃	Álcoois superiores (C4+)	(JORDISON; LIRA; MILLER, 2015)
HAP	"Biogasolina" - (C6-C10)	(TSUCHIDA et al., 2008a)
HAP	n-butanol	(TSUCHIDA et al., 2006)
HAP / HAP-CO ₃	Álcoois, etileno e acetaldeído	(SILVESTER et al., 2015)
MgO / SiO ₂	Butadieno	(ZHU; WANG; TAN, 2017)
TiO ₂ / HAP / MgO	Acetaldeído	(YOUNG; HANSPAL; DAVIS, 2016)
MgO	1,3-butadieno	(TAIFAN; BUČKO; BALTRUSAITIS, 2017)
H-ZSM-5	Acetaldeído, etileno e buteno	(VAN DER BORGHT et al., 2016)
HAP / HAP_Cu	Aromáticos (C8)	(MOTEKI; ROWLEY; FLAHERTY, 2016)
NiMgAlO (hidrotalcita)	n-butanol	(SUN et al., 2017)
HAP	butanol	(HO; SHYLESH; BELL, 2016)
FAP / CHAP	Hidrocarbonetos de alto peso molecular (C1 - C24)	(LOVÓN-QUINTANA; RODRIGUEZ-GUERRERO; VALENÇA, 2017)

A reação de conversão de etanol com uso de catalisadores heterogêneos tem sido estudada recentemente através de catalisadores dos tipos hidrotalcitas, hidroxiapatitas, peneiras moleculares e zeólitas variadas (SUN; WANG, 2014). E os aspectos mais interessantes dos catalisadores para as reações são a questão da acidez e basicidade, além da sua combinação em catalisadores ditos bifuncionais, onde ambos os tipos sítios participam da reação.

Essa flexibilidade se dá pelo fato de o catalisador conter tanto sítios básicos quanto sítios ácidos em sua estrutura, permitindo que possa ocorrer mais de um tipo de reação ao mesmo tempo, sendo necessário apenas que os sítios estejam disponíveis (BEN OSMAN et al., 2016b; ELLIOTT, 1994). Recentemente, um dos catalisadores que mais tem sido utilizado em vista de sua robustez e diversidade na promoção de diversos tipos de reações é a hidroxiapatita (HAP) (TSUCHIDA et al., 2008b).

Sabe-se também que o balanço de sítios ácidos e básicos e inclusive a força e densidade dos mesmos influenciam no comportamento do mecanismo reacional (SCHMAL, 2009). Dessa forma, com o estudo aprofundado do resultado das modificações em catalisadores, diversos processos de obtenção de produtos tendem a ser barateados

e melhor selecionados de acordo com as opções de catalisadores e suas requisições, como temperatura de processo e outras condições relacionadas.

Na seção a seguir faz-se um apanhado geral de trabalhos encontrados na literatura para conversão de etanol envolvendo catalisadores do tipo da HAP e suas modificações.

Trabalhos anteriores

Compostos apatitas dopadas com Sb e Mn são utilizadas nos tubos de luz fluorescente, entretanto as apatitas microcristalinas apresentam um potencial para atuar como lasers e também como catalisadores para reações de desidrogenação e desidratação de álcoois (HARMAN, 2009)(PARRIS; ARMOR, 1991).

Trabalhos anteriores obtiveram bons resultados de seletividade na conversão do etanol para butanol com reações de uma etapa direta (TSUCHIDA et al., 2008b) ou compostos de cadeias ainda maiores, na faixa de C6 - C10 (TSUCHIDA et al., 2008a).

Neste estudo de obtenção do 1-butanol, a HAP foi utilizada para a reação de Guerbet a 300 °C e foi estudada a interferência da variação da razão molar Ca/P nos resultados reacionais. Foi constatado que o balanço de sítios ácidos e básicos varia de acordo com a razão molar Ca/P na hidroxiapatita pura ou também da razão $M^{(2+)}/P$, quando HAP é substituída ou impregnada pelo metal M. O valor mais alto de seletividade foi obtido para o n-butanol, seguido por outros compostos como 1,3-butadieno e acetaldeído (TSUCHIDA et al., 2006, 2008b, 2008a).

Outros resultados da mesma reação foram obtidos com catalisadores HAP substituídos, que mostraram bons resultados de seletividade para 1-butanol (OGO; ONDA; YANAGISAWA, 2011). Nesse estudo, a substituição de cálcio na estrutura da hidroxiapatita foi realizada pelo metal bivalente Sr. Os autores também mostram o estudo da substituição do grupo fosfato por VO_4 , que na verdade favorece a desidratação do etanol e, portanto, existe uma redução da seletividade a 1-butanol pelo catalisador do tipo HAP (OGO et al., 2012; OGO; ONDA; YANAGISAWA, 2011).

Estudos recentes sobre a conversão de etanol sobre HAP detalham a diferença das reações de desidrogenação e reações de acoplamento, na obtenção de acetaldeído e butanol, respectivamente. Os critérios de justificativa para a diferença entre as reações são os sítios promotores do catalisador e a o fator da adsorção competitiva no mesmo (BEN OSMAN et al., 2016a; HO; SHYLES; BELL, 2016).

Recentemente uma patente do presente grupo de pesquisa foi submetida com o título “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”, cujos resultados de rendimento e seletividade para a produção de compostos combustíveis de maior peso molecular são de extremamente importância para a contribuição para a comunidade científica, enaltecendo o valor dos catalisadores apatitas, fluorapatita (FAP e CHAP) e também da sua síntese, desenvolvida pelo laboratório LEPAC/UNICAMP. Vale ressaltar que os produtos obtidos tiveram poder calorífico próximo ao dos de diesel e gasolina (LOVÓN-QUINTANA, RODRIGUEZ-GUERRERO, VALENÇA, 2016).

Mecanismos de reação

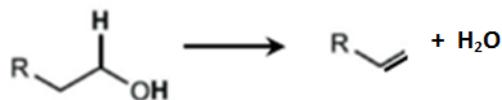
Nas reações de conversão do etanol acontecem basicamente três tipos de reações, que são explicadas pelos mecanismos de desidrogenação, desidratação ou por reações de acoplamento, em que moléculas são unidas através de mais de uma etapa de reação para a formação de outra.

A seguir explica-se o mecanismo de cada uma delas através da teoria de ácido e base de Lewis, onde ácido recebe o par de elétrons (reagente eletrófilo) enquanto que a forma doadora dos elétrons se trata da base (reagente nucleófilo).

1. Desidratação de álcoois

A desidratação de álcoois ocorre na presença de sítios ácidos (DI COSIMO et al., 1998) e pode acontecer de duas formas distintas: intra ou intermolecular.

A intramolecular é formado um alceno, como ilustra a Figura 2.3.

Figura 2.3 - Desidratação de álcoois

Para a reação de etanol forma-se, então, o etileno. Uma equação da taxa utilizada para ajuste de dados cinéticos costuma ser como descreve Equação 2.1 (MILLER; KIRK, 1962).

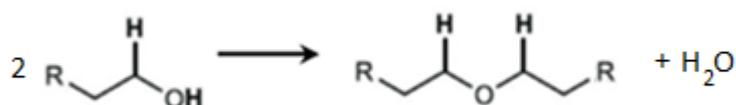
$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k \text{ Pet}}{1 + K \text{ Pet}} \quad (2.1)$$

Em que,

Pet : Pressão de etanol;

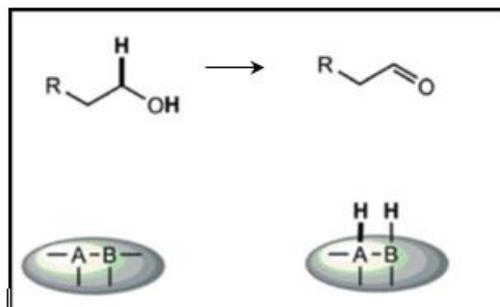
k, K: constantes da taxa e de adsorção.

No caso da reação intermolecular, duas moléculas de etanol interagem entre si formando o éter etílico ou dietiléter (Figura 2.4).

Figura 2.4 - Desidratação intermolecular

II. Desidrogenação

Para a ocorrência da desidrogenação é necessário que sejam retiradas duas espécies de hidrogênio, uma em sua forma ácida H^+ e outra como nucleófilo ($\text{H}\bullet$), que atacará o sítio ácido disponível no catalisador. Dessa forma, um aldeído é formado, como ilustra a Figura 2.5.

Figura 2.5 - Desidrogenação de álcoois

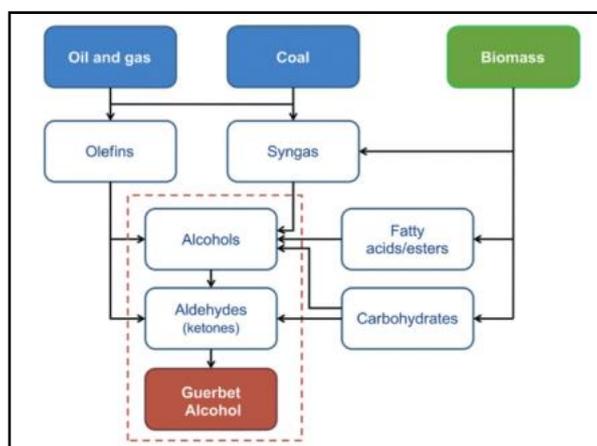
Fonte: Adaptada de (GABRIËLS et al., 2015)

Este tipo de reação ocorre na presença de sítios básicos (DI COSIMO et al., 1998) e, para a reação com etanol, o acetaldeído é formado. A equação suposta para descrever a cinética deste tipo de reação é tida pela Equação 2.2 de Franckaerts e Froment (1964), com as devidas aproximações. Sendo os índices Et para etanol e Ac, acetaldeído.

$$r_{H_2O} = \frac{k P_{Et}}{(1 + K_{Et} P_{Et} + K_{Ac} P_{Ac})^2} \quad (2.2)$$

Reações de acoplamento

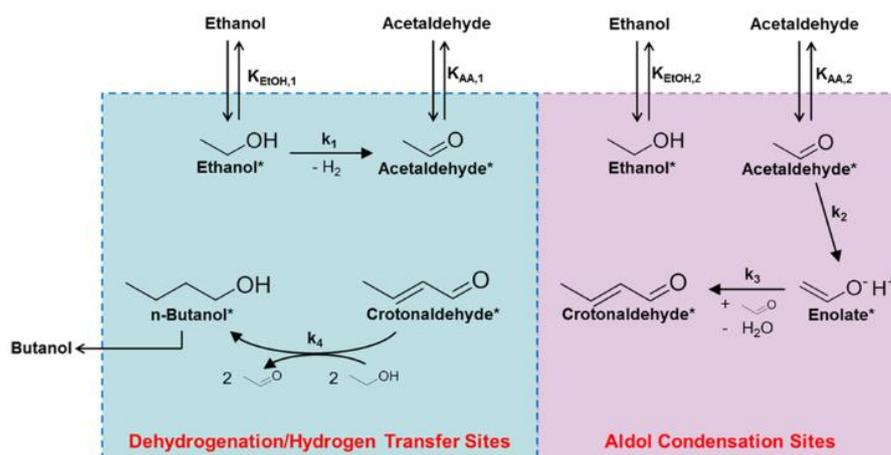
Um exemplo de reação de acoplamento bastante estudada na conversão de álcoois durante o último século é a Reação de Guerbet. Atualmente a reação vem sendo bastante utilizada na valorização da biomassa, conforme mostrado pela revisão de Gabriëls e colaboradores (2015), (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Reação de Guerbet

Fonte: (GABRIËLS et al., 2015)

A reação de Guerbet entretanto ocorre por meio de etapas para a produção de álcoois superiores. Por se tratar de reações que necessitam de ambos os sítios ácidos e básicos, desidratação e desidrogenação, a HAP tem se destacando bastante por causa de sua natureza intrínseca neste sentido (Figura 2.7).

Figura 2.7 – Etapas de reação de Guerbet a partir de etanol em HAP



Fonte: (HO; SHYLES; BELL, 2016)

Para a desidrogenação são então utilizados os sítios Ca-O e, para que haja a condensação do acetaldeído em crotonaldeído são necessários os pares Ca-O/PO₄³⁻. Em seguida é feita a transferência de hidrogênio entre etanol e crotonaldeído para a formação de butanol.

O modelo de Langmuir proposto por Ho, Shylesh e Bell (2016) apresenta a seguinte equação da taxa de conversão para o etanol para produção de acetaldeído (Equação 2.3) e, para butanol, (Equação 2.4).

$$r_{AA} = \frac{k_1 K_{EtOH,1} P_{EtOH}}{1 + K_{EtOH,1} P_{EtOH}} \quad (2.3)$$

$$r_{Bu} = \frac{k_2 K_{AA,2} P_{AA}}{1 + K_{EtOH,2} P_{EtOH}} \quad (2.4)$$

Onde,

AA: Acetaldeído

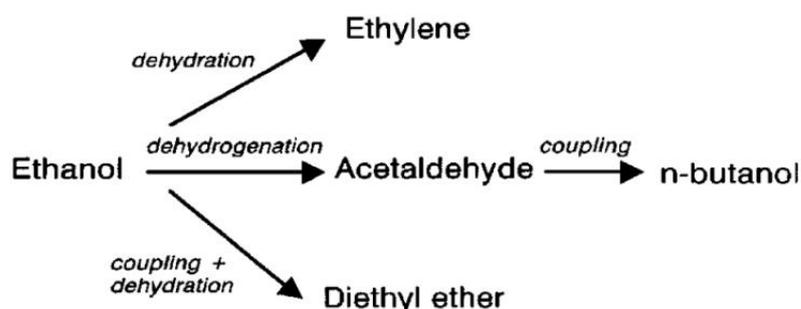
Bu: Butanol

EtOH: Etanol

E os índices _{1,2} relativos às etapas 1 e 2 (v. Figura 2.7).

Todas as três reações fazem parte da conversão do etanol ao mesmo tempo e naturalmente concorrem entre si na etapa de adsorção de acordo com os sítios ativos que possuírem (Figura 2.8).

Figura 2.8 - Etapa distintas da conversão de etanol



Fonte: (DI COSIMO et al., 1998)

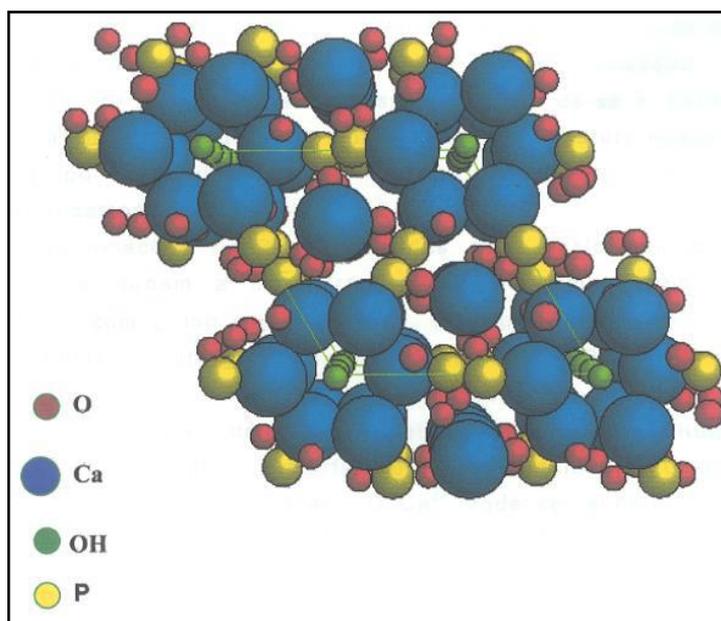
Os sítios dos catalisadores interferem na reação e a estrutura de cada catalisador se difere entre si justamente pela disposição dos sítios ácidos ou básicos. O trabalho realizado por Silvester e colaboradores (2015) foi o de analisar a relevância de cada sítio da hidroxiapatita carbonatada (CHAP) em seus diversos tipos de substituições. A Figura 2.9 mostra um resumo do papel dos sítios ácidos e básicos, possibilidades de reações existentes na conversão do etanol de acordo com a atuação da natureza dos sítios.

Forma estrutural da HAP

A HAP é um composto mineral de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e é encontrada nos compostos inorgânicos em ossos e dentes no organismo humano, representando cerca de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes (DE JONG, 1926; EANES, 1980).

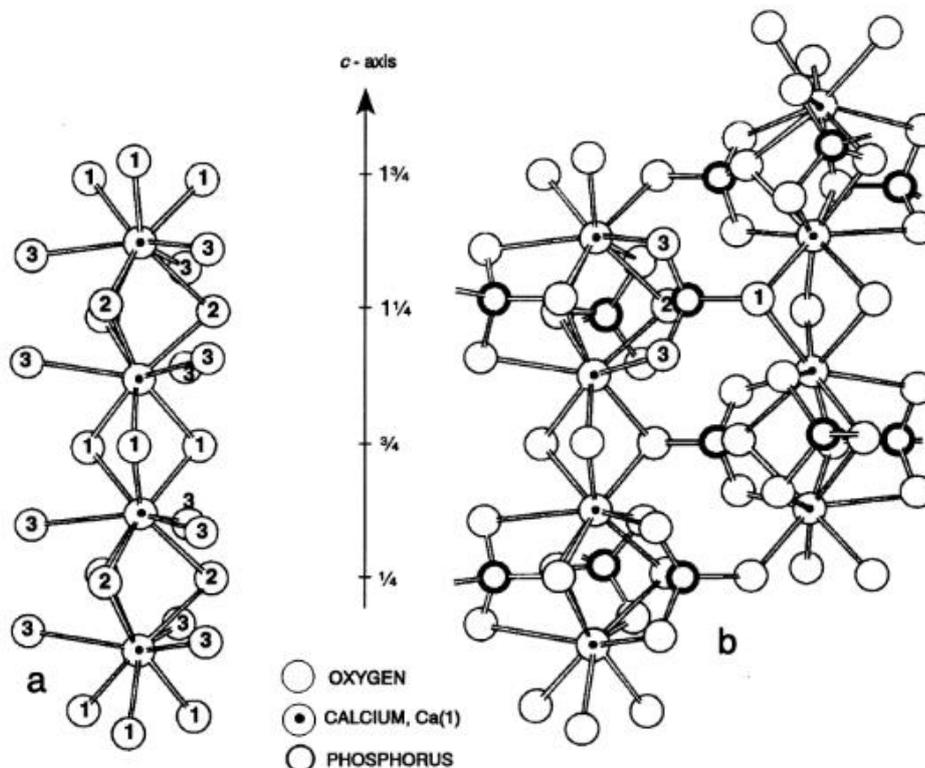
A estrutura da molécula é hexagonal e se encontra ilustrada pela Figura 2.10 e os planos de distribuição são orientados em dois eixos, para melhor entendimento (Figura 2.11).

Figura 2.10 – HAP (estrutura hexagonal)



Fonte: (KAY; YOUNG; POSNER, 1964)

Figura 2.11 - Estrutura da HAP e planos



* Os átomos de oxigênio estão enumerados de acordo com o plano ao qual fazem parte, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ e etc.

Fonte: (ELLIOTT; WILSON; DOWKER, 2002)

Uma descrição para melhor entendimento da estrutura foi feita por Mavropoulos (1999).

“A célula unitária hexagonal da HAP contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca I) e seis no sítio II (Ca II). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as HAP’s que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza” (MAVROPOULOS, 1999).

Mavropoulos (1999) fez uso da HAP natural e também sinterizada em remediações de efluentes para a remoção de Pb.

Os sólidos derivados da HAP assumem diferentes denominações em relação à sua estrutura embora apresentem o mesmo tipo de estrutura hexagonal (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Lista de abreviaturas para apatitas e razão Ca:P

Nome	Abreviatura	Fórmula Química	Ca:P
Fosfato de Cálcio Amorfo	ACP	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,20-2,20
Fosfato de Cálcio Anidro	DCPA	CaHPO_4	1,00
Monihidrogenio Fosfato de Cálcio			
Dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato Octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
β -Fosfato Tricálcico	β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
α -Fosfato Tricálcico	α -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Hidroxiapatita Deficiente em Cálcio	CDHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ $0 \leq x \leq 1$	1,5-1,67
Hidroxiapatita	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato Tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00
Pirofosfato de Cálcio	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<1,50
Oxiapatita	OAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67

Fonte: (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012)

Em se tratando da forma HAP, a substituição realizada no sólido também é classificada de acordo com o tipo de substituição. Sólidos do tipo A-HAP sofrem substituição no grupo hidroxila diretamente por carbonatos, enquanto que “B” indica substituição no grupo fosfato por íons de compensação (SHI, 2006).

Os sólidos deste tipo podem ser facilmente identificados segundo a caracterização por banda de absorção, a FT-IR (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Bandas de adsorção da HAP em FT-IR

Grupos funcionais	Bandas de adsorção cm^{-1} (referência)	Descrição
CO_3^{2-}	873; 1450; 1640 (MEEJO; et al., 2006) 1650 (RAYNAUD, et al, 2002) 870 e 880; 1460 e 1530 (RATNER, 2002))	Substituição com íons fosfato, formação de B-HAP
OH-	3500 (MEEJO; et al., 2006) 630 e 3540 (DESTAINVILLE et al., 2003; HAN et al., 2006) 3570 e 3420 (HAN et al., 2006) 1650 (RAYNAUD, et al, 2002)	Certificação da presença de HAP
H_2O adsorvida	2600 - 3600 (MEEJO; et al., 2006)	Conforme tratamento, banda pode ser reduzida
HPO_4^{2-}	875; (DESTAINVILLE et al., 2003; HAN et al., 2006)	Caracteriza CDHA
	880 (KWON et al., 2003)	Referente a HAP não-estequiométrica
PO_4^{3-}	460 (DESTAINVILLE et al., 2003; HAN et al., 2006)	v2
	560 - 600 (DESTAINVILLE et al., 2003; HAN et al., 2006)	v4
	602 e 655 (HAN et al., 2006)	
	960 (DESTAINVILLE et al., 2003; HAN et al., 2006)	v1
	1020 - 1120 (DESTAINVILLE et al., 2003; RAYNAUD et al., 2002) 1040 (HAN et al., 2006) 1000 - 1100 ((MOBASHERPOUR et al., 2007)	v3
NO_3^-	830 e 1380 (DESTAINVILLE et al., 2003; RAYNAUD et al., 2002)	Resíduo de síntese, desaparecimento durante calcinação

v - variação do momento dipolo para cada termo vibracional

O sólido escolhido para este trabalho apresenta características de superfície de áreas de adsorção (S_{BET}) relativamente pequenas e poros grandes (V_P e D_P). A razão Ca:P é importante para indicar se o sólido é estequiométrico. No caso, 1,67 seria o valor da estequiométrica, entretanto a HAP pode apresentar valores diferentes, entre 1,30 e 1,70 (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Caracterização dos sólidos HAP

Catalisador	Referência	BET (m ² /g)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	Ca:P	[Ác. Lewis]*
HAP	(TSUCHIDA et al., 2008a)	33		1,64	
HAP	(TSUCHIDA et al., 2006)	30-50		1,50- 1,70	
HAP	(SILVESTER et al., 2015)	114		1,69	
HAP	(YOUNG; HANSPAL; DAVIS, 2016)	35		1,66	
HAP (variados Ca:P)	(RODRIGUES et al., 2014)	45	0,40	1,49	47
		57		1,55	-
		59		1,62	-
		63		1,67	82
		65		1,70	-
		73		1,69	69

*umol Lewis g⁻¹

O comportamento ácido ou básico em catalisadores do tipo HAP está diretamente ligação à razão Ca:P, quanto maior a razão mais básico o catalisador é e, quanto menor, mais ácido. Isso pode ser verificado como no caso da conversão de etanol, pois quando os valores Ca:P são maiores existe a tendência de se produzir 1-butanol e, quando menores, a reação de desidratação é favorecida, na formação de etileno (TSUCHIDA et al., 2006).

Substituições na estrutura

Catalisadores substituídos isomorficamente por metais em região catiônica têm seu aspecto em sua forma molecular podendo ser expresso por $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, onde Me indica as espécies dos metais de transição utilizados sozinhos ou em pares equimolares, $\text{Me(I)}_{0,5x}\text{Me(II)}_{0,5x}$.

Substituições na estrutura podem contribuir na alteração da estrutura cristalina de diversas maneiras, seja pela alteração dos parâmetros de rede a e c , cristalinidade e morfologia e influenciar, conseqüentemente, o seu caráter ácido ou básico, atuando na cinética de reações (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Substituições em catalisadores do tipo HAP

Espécie	Fórmula	Substituição	Contribuições	Catálise	Referência
Sr ²⁺	Ca _{10-x} Sr _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂		Predominantemente básico		(OGO et al., 2012)
Mo	Ca _{10-x} Mo _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂ CaMoO ₄	0,05 - 0,5 w% > 0,5 w%	Estrutura permanecida Fase secundária (óxido). Aumento de cristalinidade e condutividade elétrica.		(ABUTALIB; YAHIA, 2017)
Zn ²⁺	Ca _{10-x} Zn _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	até 15 mol%	Alteração parâmetros de rede a partir de 5 mol% .		(MIYAJI; KONO; SUYAMA, 2005)
Zn ²⁺	Ca ₃ Zn ₆ (PO ₄) ₆ .2H ₂ O HAP + Grafeno	0, 1, 5, 10 e 20 mol%	Formação de fase secundária Alteração da estrutura a partir de 5% mol . Zn ²⁺ << Ca ²⁺ (0,074 << 0,106 nm)		(YUAN et al., 2017)
Ce ²⁺ , Ni ²⁺	Ce _x Ni _{2,5} /Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	0,1 - 0,3 mol%	Caráter básico	Oxidação parcial de metano e propano. Com o aumento da substituição priorizou-se produção de H ₂ reduzindo. Presença de Ni induz formação de coque. Conversão de caráter básico	(KWAK et al., 2008)
Ni, Cu, Co e Fe	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂		Inclusão de Ni aumentou a atividade do catalisador, além de aumentar a seletividade a hidrogênio, com inibição à metanação em baixa temperatura (400 °C).	Reação de deslocamento de água (WGS reaction)	(IRIARTE-VELASCO et al., 2018)
Ni ²⁺		5,7 w%	Catalisador substituído com Ni é mais facilmente regenerado e apresenta pouca desativação.	Reforma “seca” de metano	(REGO DE VASCONCELOS et al., 2018)
Mg ²⁺	Ca _{10-x-y} Mg _x (HPO ₄) _y (PO ₄) _{6-y} (OH) _{2-y}	0,25 - 2 mol%	> 1 mol% - mudança de estrutura e diminuição de sítios básicos Mg:P baixa demais para permitir compensação, resultando deficiência catiônica global ((Ca+Mg):P<1,63)		(DIALLO-GARCIA et al., 2011)
	OCP e β-TCP				(DIALLO-GARCIA et al., 2011)
Sr ²⁺	em obtenção*		Catalisadores básicos, implicando em OH como sítios básicos ativos	Conversão de MBOH - próprio para avaliação de superfície básica de óxidos	(DIALLO-GARCIA et al., 2011)
Cu ²⁺	Ca _{10-x} Cu _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	0,5 – 20mol%	Substituição <5% sem alteração na estrutura		(SHANMUGAM; GOPAL, 2014)

As substituições são predominantemente realizadas com metais de mesma valência que a do metal substituído (Ca^{2+}) (Tabela 2.5). De fato, substituições com espécies de outras valências tendem a distorcer a estrutura original, além de se ter de tomar cuidado durante o preparo para que se mantenha o mesmo número de oxidação, para casos onde se tem mais de uma valência para o elemento (DOMASHEVSKAYA et al., 2014). Percebe-se também que os trabalhos relacionados com as substituições relatam alterações na estrutura em sua maioria a partir de 5 mol%.

De todas as espécies bivalentes ($2+$) de estrutura hexagonal, desconsiderou-se espécies ou muito densas, supostamente pouco mais difícil de se manusear, como Pb por exemplo ou exemplos raros, como SB^{2+} ou Yb^{2+} . Desta maneira eram possíveis se utilizar espécies dessa lista: Mg^{+2} , Eu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pt^{+2} , Ti^{+2} (SHANNON, 1976).

Os metais Ni e Cu além de serem mais abundantes e, assim, possuírem preços mais acessíveis, ambos representariam espécies de raio iônico menor que o Ca^{2+} (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 – Raios iônicos

Espécie	Raio catiônico
Ca^{+2}	144 pm
Ni^{+2}	87 pm
Cu^{+2}	83 pm
Fonte: (SHANNON, 1976)	

Visto que já se tem uso de espécies com raios maiores, como é o caso do Sr^{2+} e Mn^{2+} , Ni e Cu se apresentam como uma boa opção para se explorar o entendimento da função raio iônico em HAP (CHLALA et al., 2016; OGO et al., 2012).

O uso do metal Ni se destaca bem em catalisadores, pois costuma promover alta atividade em baixas temperaturas (BERDNT, 2016; IRIARTE-VELASCO et al., 2018; SARASWAT; PANT, 2013).

Outrossim, além do uso destes metais individualmente, foi evidenciado entretanto que ambos os metais, se contidos no mesmo suporte, podem alterar características superficiais, chegando ao caso inclusive de formar fortes ligas entre si,

contribuindo na formação de espécies mais estáveis. Em resultados catalíticos, foi favorecida a desidrogenação do etanol (SUN et al., 2017).

Quando o metal Cu é adicionado a catalisadores coprecipitados de Ni, é favorecida a distribuição metálica desses componentes, contribuindo para a atividade e propriedades estruturais (LÁZARO et al., 2007).

CAPÍTULO 3 – Objetivo

Objetivo Geral

- Realizar reações de conversão de etanol de forma inédita, fazendo-se uso de catalisadores de HAP substituídos com metais Ni e Cu, individualmente, bem como em combinação.

Objetivos Específicos

- Sintetizar os sólidos derivados da HAP.
- Caracterizar os sólidos com técnicas físico-químicas de análise estrutural (DRX, FT-IR), de estabilidade térmica (TGA), propriedades texturais (BET) e de distribuição e quantificação de sítios (TPD-CO₂ e NH₃);
- Avaliar a influência da substituição parcial dos íons Ca²⁺ por Ni²⁺ e Cu²⁺ nas propriedades estruturais e morfológicas da hidroxiapatita;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores nos resultados de seletividade para reações de desidratação, desidrogenação e de condensação;

CAPÍTULO 4 – Metodologia

Síntese de Catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados conforme a técnica de precipitação química, em meio básico. Foram sintetizados a HAP pura e outros de mesma estrutura. As substituições parciais do cátion Ca^{2+} foram realizadas pelos íons bivalentes de níquel e cobre em quantidades estequiométricas. As substituições foram feitas em 5%_{at}, pré-determinada como sendo uma quantidade considerada segura para a obtenção de fases puras do sólido de acordo com os resultados obtidos na literatura (SHANMUGAM; GOPAL, 2014).

Nomeou-se os catalisadores como sendo HAP_P o catalisador de referência, ou seja, sem substituições. HAP_Ni, HAP_Cu e HAP_NiCu de acordo com os metais utilizados na substituição catiônica do Ca^{2+} , respectivamente Ni, Cu e ambos.

A síntese foi feita a partir de soluções aquosas de nitrato de cálcio tetra-hidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck], hidrogenofosfato de di-amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 99%, Merck] e os nitratos de cobre e níquel como precursores dos metais substituintes: [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], ambos de pureza 99,5%. Durante a síntese o pH da mistura reagente se manteve controlado por meio de uma solução aquosa de amônia [NH_4OH , 25%, Merck].

Apesar de ter sido utilizada a receita do catalisador patenteada (LOVÓN-QUINTANA, RODRIGUEZ-GUERRERO, VALENÇA, 2016), uma revisão das sínteses encontra-se disponível em [Anexo A](#).

A quantidade de precursores para se conseguir produzir 5 g de cada um dos sólidos é resumida pela Tabela 4.1. Foi estabelecida a substituição nominal de cada elemento metálico em 5%, de maneira a garantir que não se alterasse a estrutura cristalina de HAP.

Tabela 4.1 – Catalisadores e precursores

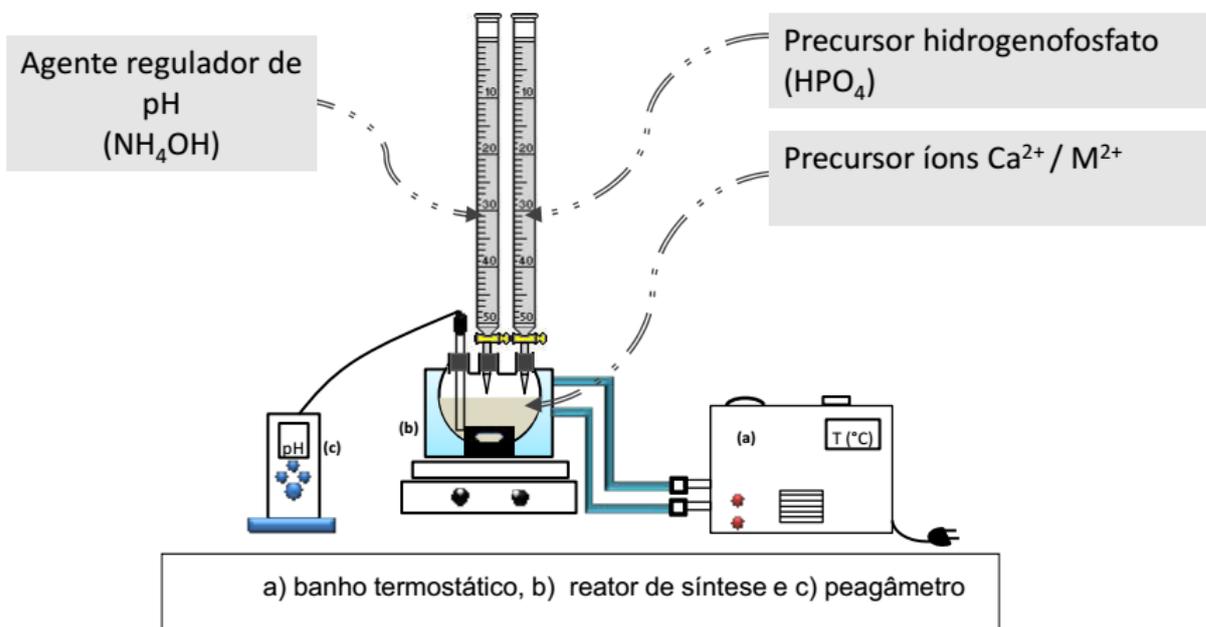
Catalisadores	Precursores (g)			
	I) Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	II) Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	III) Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	IV) (NH ₄) ₂ HPO ₄
HAP_P	11,8717	-	-	3,9841
HAP_Cu	11,1477	-	0,5974	3,9380
HAP_Ni	11,1741	0,7208	-	3,9473
HAP_NiCu	11,1608	0,3600	0,2990	3,9426

a) **HAP – hidroxiapatita**

A HAP [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] foi sintetizada para que fosse estabelecida uma referência para avaliação dos outros catalisadores. As comparações foram efetuadas e se encontram em sessão posterior (Resultados e Discussão) a partir dos resultados dos métodos de caracterização, além de se comparar os resultados de testes catalíticos na conversão de etanol.

A síntese da HAP pura foi desenvolvida no laboratório LEPAC/DEPro/FEQ/UNICAMP e está depositada como patente no INPI (BR-10-2015-009832-4). Inicialmente foram preparadas soluções aquosas dos precursores dos íons Ca⁺²[Ca(NO₃)₂·4H₂O, 1,0 M, Merck] e PO₄³⁻ [(NH₄)₂HPO₄, 0,6 M, Merck]. A seguir foi colocada a solução precursora de Ca²⁺ em um balão de três bocas a ser aquecida em um banho termostatizado a 50 °C. Adicionou-se à solução uma solução precursora de íons fosfato com vazão de 1 mL min⁻¹, sob agitação constante. Durante a reação controlou-se o pH em 10,5 através da adição de uma solução de hidróxido de amônio. Após 2 horas resfriou-se o produto formado a temperatura ambiente, que será mantido em repouso por 24 horas. Em seguida o precipitado é separado por filtração e lavado com água deionizada (DD) e etanol absoluto. A filtração se fez com o uso de um funil de *Büchner* e papel de filtro quantitativo sob a ação de uma bomba a vácuo. Secou-se a pasta úmida obtida em estufa, com ar estático a 80 °C por 12 horas. Por fim, o material obtido foi triturado e classificado em peneira de 100 mesh (abertura de 0,149 mm). A calcinação do sólido foi feita em mufla, com ar estático a 700 °C por 2 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C min⁻¹. O sistema utilizado para a síntese dos catalisadores está representado pela Figura 4.1.

Figura 4.1 – Sistema para síntese de catalisadores



Fonte: Adaptado de Guerreiro, (2015)

a) Substituição com o metal Ni

Para o preparo de catalisadores HAP substituídos com níquel foram utilizados os reagentes nitrato de cálcio hidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck], hidrogenofosfato de di-amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 99%, Merck] e nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99,5%, Merck] como reagentes e amônia aquosa [NH_4OH , 25%, Merck] para ajuste do pH.

A síntese dos catalisadores de níquel seguiu os moldes da síntese de HAP patentada, em que se foi alterado apenas a solução de precursores catiônicos. A solução preparada continha cálcio e níquel com as suas devidas proporções estequiométricas, de acordo com a porcentagem de substituição pré-determinada a 5%_{at}, ou seja, a fórmula molecular do sólido deve ser teoricamente $[\text{Ca}_{9,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. O restante dos procedimentos permaneceu inalterado.

b) Substituição com Cu

Para a síntese deste sólido foram utilizados também os reagentes nitrato de cálcio hidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck] e hidrogenofosfato de di-amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,

99%, Merck]. Para fornecimento do íon substituinte foi utilizados nitrato de cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 99,5%, Merck].

Foram preparadas soluções de precursores à temperatura ambiente, sendo uma de precursor de cálcio e cobre em quantidades estequiométricas e a outra, do precursor de fosfato. A solução de fosfato foi adicionada lentamente à solução de nitrato de cálcio e cobre sob agitação constante. Após o tempo de agitação, a mistura permaneceu em repouso por tempo suficiente à deposição do precipitado. Após o repouso, o precipitado foi filtrado em funil de *Büchner* sob a ação de uma bomba a vácuo. Em seguida, o sólido foi lavado com água deionizada, a fim de se eliminar quaisquer resquícios de fonte alcalina no material. Em seguida foi feita a secagem do sólido, com posterior calcinação, também ao modo da patente.

c) Substituição de Ni/Cu

À mesma maneira foi sintetizado o catalisador HAP com substituição do cátion Ca^{2+} pelos dois metais estudados, tendo como fórmula molecular teórica a seguinte: $[\text{Ca}_{9,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$.

Caracterização

Para a verificação da influência da substituição proposta, foram averiguados parâmetros de estrutura, como porosidade, área superficial, dimensão de partícula e grau de cristalinidade, bem como os seus parâmetros de cela.

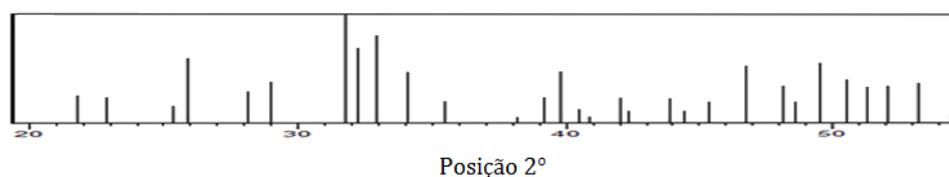
Já para se avaliar questões de interação com a superfície foram analisadas as diferentes propriedades texturais de isotermas de adsorção e dessorção, além da quantificação e natureza dos sítios catalíticos existentes.

Difração de Raios X (DRX)

A fim de se verificar quais fases cristalográficas foram formadas durante a síntese dos sólidos, foram conduzidos ensaios de difração de raios X. A técnica é capaz de fornecer dados que nos permitam verificar a formação da estrutura desejada, como também o tamanho dos cristalitos ou ainda a dispersão dos metais substituintes. As

verificações se baseiam na comparação com o banco de dados das fichas dos padrões cristalográficos (PDF, Powder Diffraction File™) do ICDD (International Centre for Diffraction Data, Pensilvânia/EUA), conteúdos do software acoplado ao equipamento. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp, cujo padrão utilizado como referência encontra-se ilustrado (Figura 4.2).

Figura 4.2 - Padrão de DRX da HAP



Fonte: ICDD nº PDF 01-089-64390 (WILSON; ELLIOTT; DOWKER, 1999)

A técnica utilizada é capaz de incidir raios-X no cristal da amostra, fazendo com que exista a difração, segundo a Lei de Bragg (Equação 4.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Sendo:

n = número inteiro;

λ = comprimento de onda da radiação;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração entre o feixe de raios-X e o plano da reflexão ($2\theta/2$).

Os dados de DRX referentes às amostras de HAP já calcinadas foram obtidos pelo difratômetro PANalytical X'pert-MPD, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com faixa de análise entre 20° e 55° , velocidade de $0,04^\circ/\text{s}$, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. O procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LRAC/ FEQ/ UNICAMP). E o software utilizado para leitura de dados foi o X'Pert HighScore, versão 2.1b.

Os parâmetros de rede foram calculados com o programa CRLSQ, disponibilizado pelo Prof. Dr. Thomas Scheller, Universidade Federal do Pará (UFPA). Foram validados os valores para a geometria hexagonal (Equação 4.2) e para a geometria isométrica (Equação 4.3) (CULLITY, 1956).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (4.3)$$

Sendo h, k e l valores representativos para a definição dos planos geométricos.

Assim, calculou-se o tamanho dos cristalitos pela Equação de Scherrer (Equação 4.4), utilizando o valor da meia altura (FWHM) do pico mais intenso, valor obtido após a difração para cada amostra.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.4)$$

Sendo:

D = tamanho médio dos cristais;

K = fator de forma adimensional (adotado por 0,9);

λ = comprimento da onda da radiação

β = largura no pico em sua meia altura (rad);

θ = ângulo de difração.

Fisissorção de N₂

Foram determinados a área superficial específica, volume específico e tamanho de poros através da técnica de adsorção física de nitrogênio. Propriedades texturais foram avaliadas igualmente.

Os métodos utilizados nesta análise foram o BET, desenvolvido pelos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller (1938) para a determinação da área

superficial e *t-plot*, de Lippens *et al.* (1964) para a determinação dos outros parâmetros estruturais de porosidade. A caracterização foi desenvolvida no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise - LEPAC.

Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD - NH₃)

A análise é feita em equipamento com um detector TCD acoplado. Inicialmente, a amostra analisada encontrava-se submetida à ação de um fluxo de gás adsorvente e, em seguida, foi realizado um aumento da temperatura no sistema a fim de provocar a dessorção do gás. Essa ação é feita à temperatura programada e a quantidade de gás dessorvido é monitorada de maneira constante. Por se tratar do gás NH₃, que é de natureza básica, o mesmo tem um grande potencial de se adsorver em sítios ácidos disponíveis do catalisador. Segundo Schmal (2009) a força de adsorção, que seria proporcional à força ácida, varia em função da temperatura de dessorção.

Ainda em função da variação de temperatura pode se atribuir três diferentes intensidades das forças ácidas no mesmo material e a sua quantificação se dá de maneira gráfica através da integral sob a curva obtida no gráfico do próprio aparelho após a leitura do detector TCD.

Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD - CO₂)

Analogamente, a análise de TPD de CO₂ determina o teor de basicidade, determinando assim a presença dos sítios básicos na amostragem, já que a molécula de CO₂ é de caráter ácido e se adsorve em sítios básicos. O experimento é conduzido nos mesmos moldes que o de determinação das forças ácidas pela dessorção de amônia e a trata-se da mesma instalação no LEPAC.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A caracterização FT-IR apresenta as absorvâncias de frequência de Infravermelho (IV), cujas bandas identificadas permitem determinar quais os grupos funcionais estão presentes na amostra, de acordo com a faixa de absorvância de cada um deles nos moldes padrão do banco de dados específico.

Esse tipo de análise nos permite averiguar características intrínsecas de cada sólido. A HAP apresenta bandas de hidroxila, bem como de fosfato e outros compostos utilizados em substituições aniônicas, como é o caso do carbonato ou fluoretos.

Os resultados permitem analisar se a substituição ocorreu da maneira correta, além de indicar a presença de umidade na amostra. A análise foi desenvolvida no laboratório LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

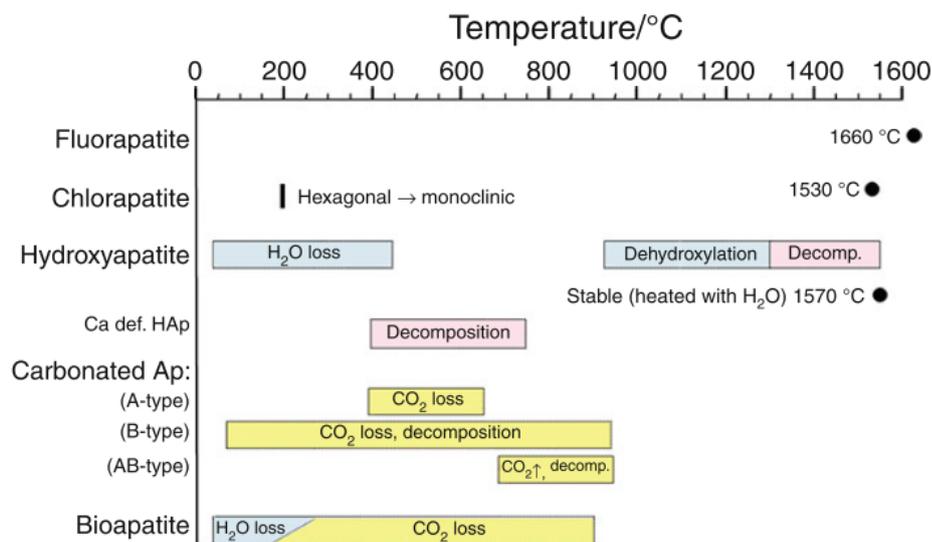
Análise termogravimétrica (TGA)

Por esta análise se estuda o comportamento térmico da amostra, de acordo com a perda de massa da substância com a evolução da temperatura na calcinação. A perda de massa é verificada por etapas, como a perda de água adsorvida dentro dos poros do catalisador, eliminação de resíduos orgânicos ou de síntese.

Ao longo do aquecimento podem existir mudanças de estrutura do sólido pela formação de fases secundárias com decorrente decomposição, bem como pela sua desnaturação. Normalmente se realiza esta técnica anteriormente à calcinação, sugerindo a temperatura correta para preparo do catalisador, removendo compostos não desejados e evitando desativação do sólido. Também se utiliza esta análise para se realizar o balanço de coque nos catalisadores durante a reação.

A análise do processo de termogravimetria para a HAP, juntamente com a interpretação de suas derivadas, pode-se verificar perda de carbonato, desidroxilação, podendo haver também sua decomposição (Figura 4.3).

Figura 4.3 – Etapas de perda de massa em sólidos HAP e similares



Fonte: (TÔNSUAADU et al., 2012)

Os ensaios foram desenvolvidos no laboratório LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Testes Catalíticos

Instalações Experimentais

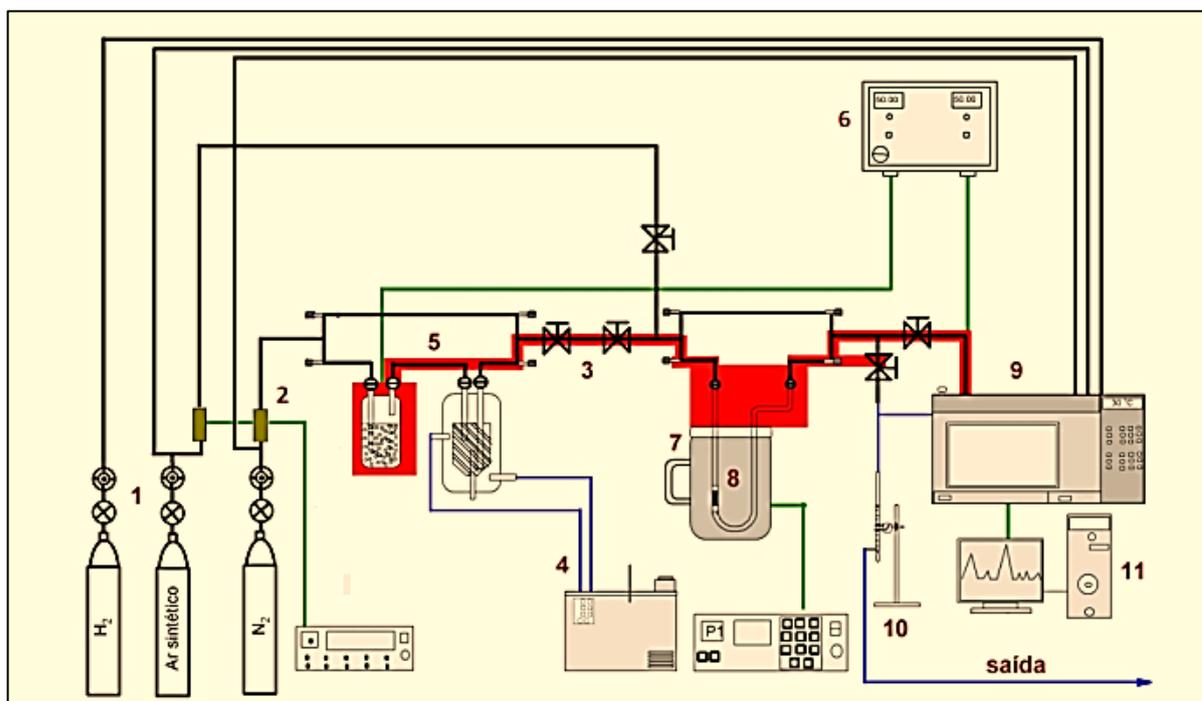
Os testes catalíticos foram conduzidos na linha de reação gasosa do laboratório LEPAC (Figura 4.4.).

A linha reacional, construída com tubo de cobre de ¼”, é composta na entrada por um sistema de alimentação de nitrogênio (99,999%, White Martins) que é utilizado como gás de arraste, através de conjunto de conexões, válvulas e controladores de fluxos mássicos (MKS, 1179A22CS1AV).

O sistema de saturação de etanol é formado por um banho termostático (QUIMIS, Q214M2), borbulhador de vidro de 100 mL e condensador de vidro. Na parte reacional foi instalado um forno de reação (EDG, BIPART.10P) com um reator de quartzo tipo “U” acoplado em seu interior. Um cromatógrafo a gás (Agilent/HP 6890N) ligado a

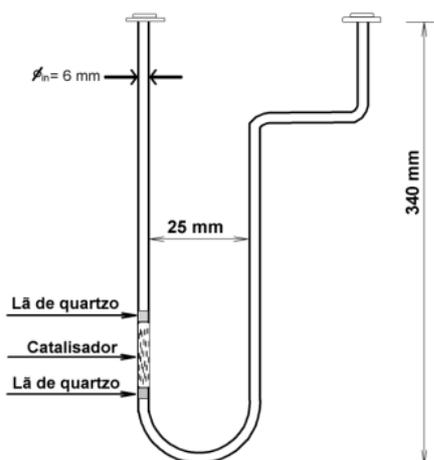
um microcomputador, que se conecta à saída da linha reacional para análise e registro dos dados de reação.

Figura 4.4 – Linha de reação gasosa



Legenda: (—) aquecimento, (—) cabos elétricos, (—) mangueira de silicone, (1) válvulas para controle de saída dos gases, (2) controladores de fluxos mássicos, (3) válvulas abre e fecha para desvio dos fluxos, (4) banho termostático, (5) sistema de alimentação de etanol (borbulhador e saturador), (6) sistema de alimentação de água (borbulhador e saturador), (7) forno de reação, (8) reator de quartzo, (9) controlador de temperatura, (10) cromatógrafo a gás, (11) microcomputador, (12) fluxímetro de bolhas. **Fonte:** Adaptado de (ANJOS, 2015)

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um reator tubular em “U” (Figura 4.5) construído em quartzo, empacotado com lã de quartzo para sustentação do catalisador. A vazão total dos gases e dos produtos de reação foi medida por fluxímetro de bolhas localizado na saída do cromatógrafo. A separação dos produtos foi realizada por uma coluna cromatográfica analítica DB-1 (Agilent, J&W DB-1, 125-10B5) de 105 m de comprimento e 0,530 mm de diâmetro, que se encontra instalada no cromatógrafo Agilent/HP 6890N. Inserido no cromatógrafo, um detector de ionização por chama (FID) foi utilizado com os parâmetros de operação descritos na Tabela 4.2. Para a separação dos produtos, a amostra foi aquecida a 50 °C e, imediatamente, submetida a uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 230 °C e mantida em patamar por 16 minutos. O tempo de resfriamento do forno para a injeção seguinte foi de 6 minutos.

Figura 4.5 – Reator de Quartzo

Fonte: (ANJOS, 2015)

Tabela 4.2 – Parâmetros de operação do cromatógrafo

Parâmetro	Valor / Gás	Parâmetro	Valor / Gás
Gás de arraste da coluna	N ₂	Fluxo H ₂ (FID)	35 mL min ⁻¹
Fluxo da coluna	6 mL min ⁻¹	Fluxo Ar sintético (FID)	300 mL min ⁻¹
Pressão da coluna	0,843 bar	Makeup N ₂ (FID)	5 mL min ⁻¹
Temperatura FID	300 °C	T (válvula de injeção)	250 °C

Diversos ensaios preliminares de condições reacionais para o catalisador HAP_P foram realizados com a prerrogativa de o sistema permanecer com conversão máxima de 10 %. As condições foram preestabelecidas a fim de se manter regime cinético, sem interferência de outros fatores de difusão. Desta maneira as condições operacionais podem ser indicadas para cada ensaio programado (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Parâmetros de Operação

Reação		Alimentação		
T1	260 °C	%vol.*	≈ 17	%
T2	280 °C	T condensação	38	°C
T3	300 °C	T evaporação	50	°C
$m_{catalisador}$	60 mg	P etOH	120,72	mmHg
		F etOH	60	mL min ⁻¹

*valor varia de acordo com a P_{local}

A pressão local (P_{local}) variava entre 0,916 – 0,935 atm, que era responsável pela variação em porcentagem volumétrica de etanol entre 16,99 – 17,34 %. Entretanto a sua

pressão era sempre constante por obedecer a Lei de Antoine, como demonstrado em futura seção (Cálculos > Taxa de reação). Sendo assim, as únicas variáveis manipuladas foram a temperatura de reação e catalisador empregado.

Para cada um dos ensaios se seguiu o cronograma pré-estabelecido (Tabela 4.4), com posterior descrição.

Tabela 4.4 – Cronograma de ensaios

Etapa	Duração (hh:mm)
1) Limpeza	02:00
2) Pré-tratamento (Aquecimento + PT)	02:36
3) Estabilização	01:30
4) Cromatograma BRA	00:22
Tempo total BRA	00:44
5) Cromatograma RC	00:40
Tempo total RC	06:22

PT: Pré-tratamento; BRA: Teste em branco; RC: Ensaio catalítico

Limpeza da linha reacional

Inicialmente foi realizado um aquecimento da linha reacional em 110 °C com purga durante 2 horas com gás inerte (N₂), a fim de se retirar contaminantes que eventualmente são encontrados adsorvidos por toda a linha reacional. Deste modo se evita a contaminação dos sólidos durante o seu pré-tratamento.

Pré-tratamento de sólidos (PT)

Após a etapa de limpeza, o catalisador foi carregado no reator e colocado na linha reacional dentro do forno. Para iniciar o pré-tratamento, o sólido foi exposto a um fluxo de N₂ (White Martins) com vazão de 60 mL min⁻¹ e à temperatura de 400 °C por duas horas. Feito o pré-tratamento o reator foi isolado e resfriado à temperatura de reação, enquanto era feita a estabilização do sistema de alimentação com o reagente.

Estabilização de alimentação / Teste em branco (BRA)

Tendo sido o catalisador tratado em atmosfera inerte, realizou-se a etapa de estabilização do sistema, em que se observou ser alcançada em uma hora e trinta minutos. Neste período é verificado que o reagente alcança a sua saturação.

Após a estabilização da alimentação foi realizado teste em branco, que seria na prática a verificação da quantidade de alimentação de reagente. Desta maneira é constatada a sua estabilidade para então ser possível a reprodução dos ensaios catalíticos quantas vezes fossem necessárias.

Para cada ensaio foram colhidas duas alíquotas durante teste “em branco” para análise online no CG. A corrida para o teste em branco era então de duração de 22 min.

Ensaio catalítico (RC)

No momento em que era coletada a segunda alíquota de BRA, iniciava-se a reação com o desvio do fluxo de gás de arraste saturado com etanol para o reator, entrando-se em contato com o catalisador à temperatura de reação. Ao final do último teste em branco, a primeira injeção no cromatógrafo era realizada, ou seja, após 22 minutos de início da reação. As corridas tinham duração de 40 minutos, totalizando o tempo da rampa de separação, e resfriamento à temperatura inicial de 50 °C.

Identificação e calibração de produtos

A identificação do reagente e dos produtos de reação foi realizada pela injeção dos padrões de cada substância no cromatógrafo a gás, com mesmos métodos e rampa de aquecimento.

A quantificação dos produtos é feita por meio de curvas de calibração que relacionam o número de mols com a área cromatográfica de cada produto. Foram realizadas injeções com amostras padrão em várias concentrações conhecidas para alcançar uma faixa de calibração, próxima às áreas cromatográficas dos produtos obtidos nas reações.

Após ter sido localizado o range de obtenção de cada um dos compostos, eram feitas injeções em triplicata no mínimo. Dessa maneira era obtida uma curva ($y = ax+b$) por regressão linear simples no próprio Excel.

Outra maneira de se quantificar os componentes obtidos é por meio do fator de correção (f_c) para detectores TCD ou FID. Os fatores corrigem a área lida pelos detectores e, por meio da porcentagem em relação à área total dos produtos mais o reagente não reagido, se aproximam da fração molar do componente. A correção neste caso é necessária, pois a área original lida pelo detector não possui precisão para componentes que possuem oxigênio (WALLNER, 2011).

Cálculos

Seletividade, conversão e rendimento

Para estes cálculos é considerada uma equação de reação do tipo $aA + bB \rightarrow \sum x_i$, a fim de se normalizar a análise, já que inúmeros podem ser os produtos obtidos, denominados i . Então se padroniza como se todos os produtos dependessem do mesmo reagente inicial (A), que é o etanol, se comportando como limitante da reação. O reagente B não é contabilizado, pois é considerado em excesso no caso existir, ou seja, em casos de sequência de reações. Os coeficientes a , b e x são os coeficientes estequiométricos de reação.

A conversão do reagente ou X_r é expressa em porcentagem de mols de carbono (Equação 4.5), sendo definida como o fluxo de reagente utilizado ($F_r^0 - F_r^f$) em função da alimentação na entrada.

$$X_r(\%) = \frac{F_r^0 - F_r^f}{F_r^0} \times 100 \quad (4.5)$$

A seletividade dos produtos de reação também é expressa em porcentagem (Equação 4.6) e se dá pela razão do fluxo de mols de carbono n_c de um terminado produto em relação ao fluxo de mols de carbono totais de todos os N produtos na saída do reator.

$$S_i(\%) = \frac{(n_c)_i F_i}{\sum_i^N (n_c)_i F_i} \times 100 \quad (4.6)$$

O rendimento a determinado produto (R_i) é expresso pela razão dos coeficientes estequiométricos do produto A pelo do produto em específico, multiplicado pela razão do fluxo do produto i (F_i) pelo fluxo de reagente alimentado (F_r^0). Para valor em porcentagem se multiplica por 100. Tal expressão é recomendada por Denbigh e Turner (1971) no caso de não haver recuperação de reagentes que não foram utilizados durante a reação, caso contrário se utilizaria o valor de reagente utilizado na reação. O cálculo é mostrado pela Equação 4.7.

$$R_i(\%) = \frac{a}{x} \frac{F_i}{F_r^0} \times 100 \quad (4.7)$$

Taxa de reação

Em se tratando de um estudo cinético das reações de conversão de etanol menor que 10%, pode se aplicar o cálculo de reator diferencial, pela Equação 4.8.

$$-r = \frac{F_{EtOH} X}{W} \quad (4.8)$$

Onde, F_{EtOH} é referente ao fluxo molar de etanol em mL min⁻¹, X a sua conversão em % e W, a massa de catalisador em g.

Durante as reações foram obtidos três produtos principais: etileno (E), acetaldeído (Ac) e 1-buteno (B). E, para a sua quantificação foram utilizado os fatores de correção para detectores de ionização por chama (FID) (DIETZ, 1967; WALLNER, 2011) (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Fatores de correção para componentes em CG-FID

Componente	Fator de correção (fc)
E	1,00
EtOH	0,68
Ac	0,60
B	1,00

Para correção realiza-se o cálculo como mostra a Equação 4.9.

$$A_{corrigida} = A \times fc \quad (4.9)$$

Dessa maneira se fez o balanço de cada um deles, tendo como referência o etanol na saída do reator, calculado pela Equação 4.10.

$$n_{EtOH} = \frac{P_{EtOH} \times V_L}{R \times T} \quad (4.10)$$

Onde,

P_{EtOH} é determinada pela Equação de Antoine:

$$P_{EtOH} = 10^{\{A - B/(C + T_{condensador})\}} \quad [\text{mmHg}]$$

com $A = 8,04494$, $B = 1554,3$, $C = 222,65$

e $T_{condensador}$ em °C.

R = constante universal dos gases ideais
= 62363,7 [mL mmHg mol- K-]

T = temperatura de injeção no CG [K]

V_L = volume do looping [mL]

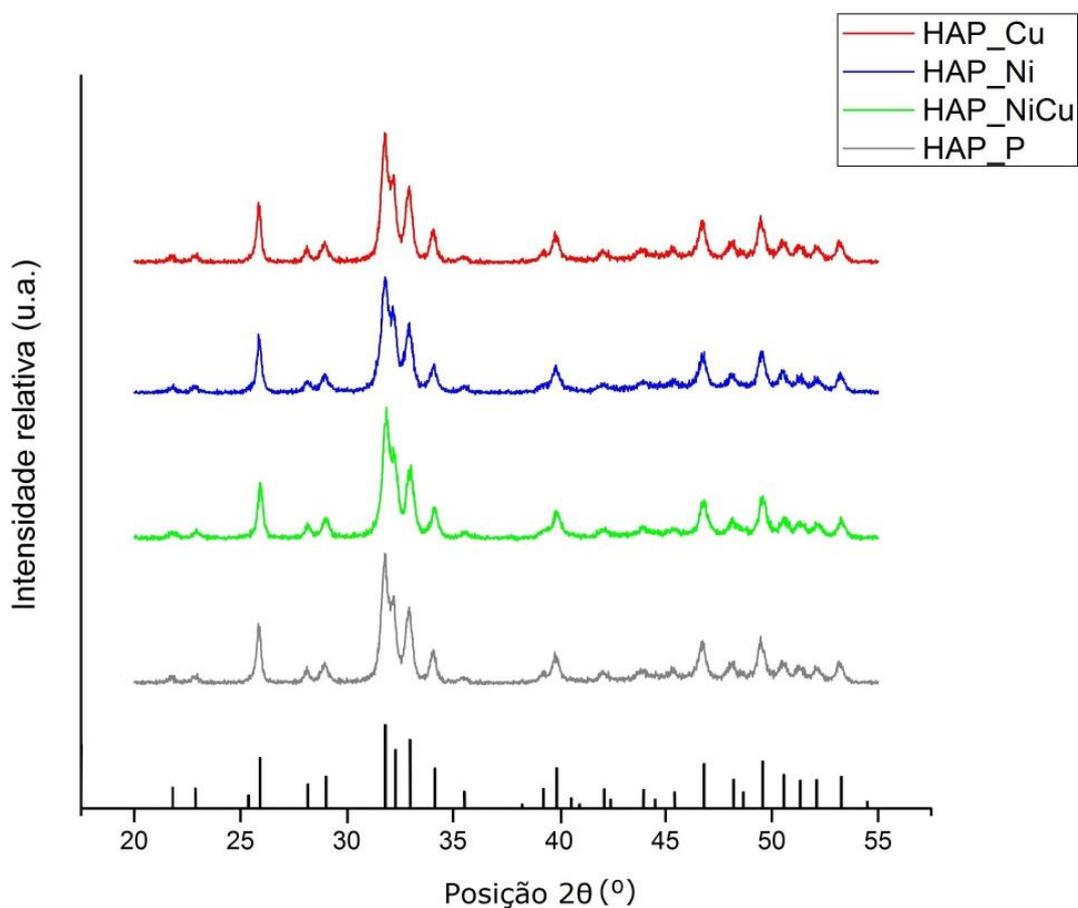
CAPÍTULO 5 - Resultados e discussão

Propriedades dos Catalisadores

Difração de Raios-X

Nos difratogramas utilizados na análise estrutural dos catalisadores (Figura 5.1) são verificados picos principais os de ângulos 2θ iguais a 26, 28, 29, 31,8, 32,2, 32,9, 34,1, 35,5, 39,2, 39,8, 42, 43,9, 45,3, 46,8, 48,2, 49,5, 50,5, 51,3, 52,1 e 53,2 para todos os sólidos. Desta maneira, consta-se que a estrutura do catalisador foi mantida, em fase pura, de acordo com o banco de dados do ICDD (PDF de nº 01-089-6439) tendo como referência o trabalho de caracterização para amostras minerais por Rietveld (WILSON; ELLIOTT; DOWKER, 1999).

Figura 5.1 – Difratogramas de raios X



Ainda da análise de DRX foram obtidos os valores dos parâmetros de rede A0 e C0 e volume V, apresentando semelhança com os da literatura para o catalisador de HAP pura, HAP_P (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede HAP pura

Catalisador	A0 (nm)	C0 (nm)	V (nm ³)
HAP P	0,94248	0,68896	0,53
HAP P*	0,94172	0,68799	0,52839

*: (WILSON; ELLIOTT; DOWKER, 1999)

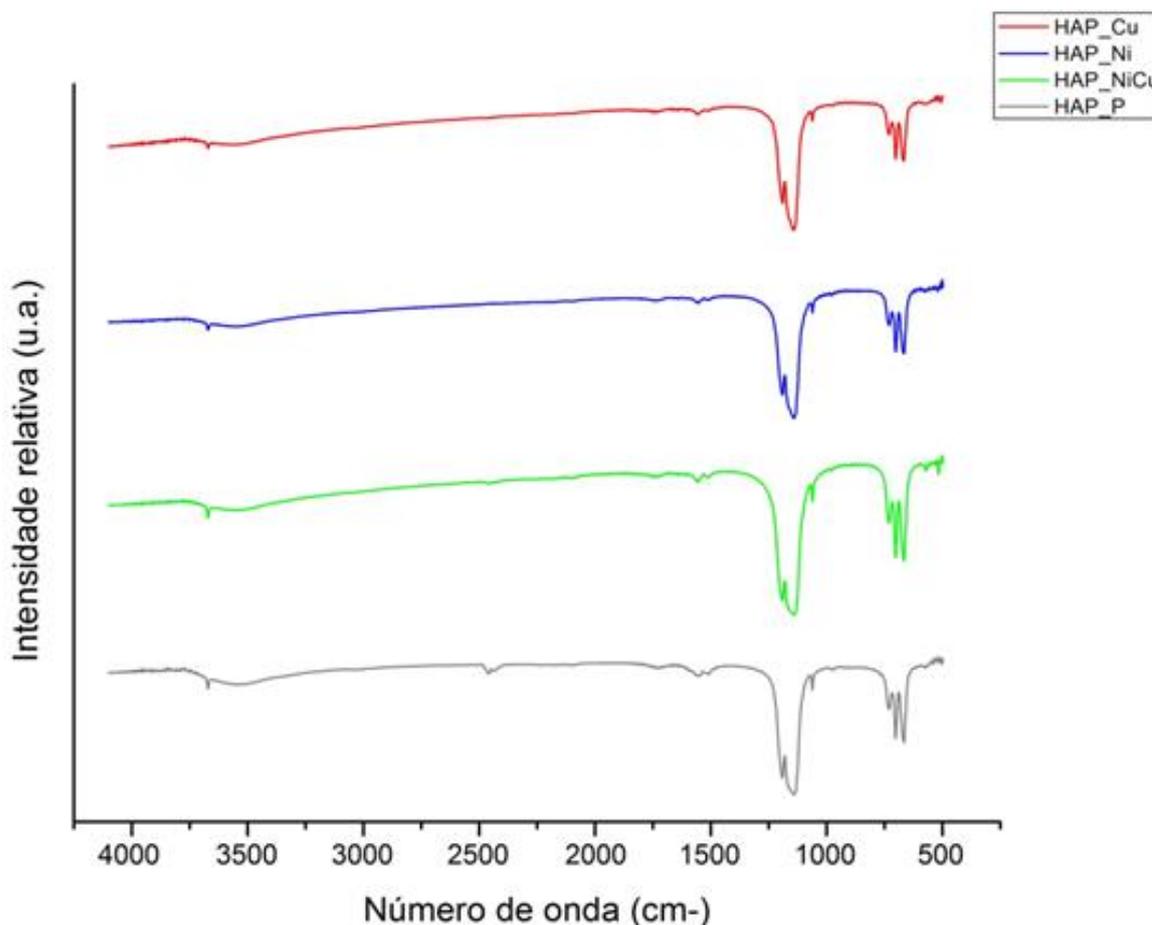
Entre os outros catalisadores se comparou qual a influência das substituições em termos de deslocamento do ângulo θ em relação ao catalisador puro, sem substituição (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Parâmetros de rede HAP pura

Catalisador	2 θ (°)	deslocamento (°)	significado
HAP_P	15,9035	-	-
HAP_Ni	15,8986	-0,0049	aumento da célula
HAP_Cu	15,8874	-0,0161	aumento da célula
HAP_NiCu	15,908	0,0044	diminuição da célula

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho das amostras dos catalisadores sintetizados e calcinados é mostrada separadamente para cada uma das amostras pela Figura 5.2, seguindo a mesma ordem de cores para cada sólido, conforme já apresentada na seção de resultados para DRX.

Figura 5.2 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Fica evidente que todas as amostras apresentam as bandas de absorção inerentes à HAP, como as de hidroxila (OH⁻) e fosfato (PO₄³⁻), que podem ser identificadas pelos ranges de, respectivamente, 3570 e 3432; e 600 - 560 cm⁻¹, como também de 1100 - 1000 cm⁻¹. Nota-se, entretanto, que a amostra HAP_P apresenta um pico “extra”, de valor próximo a 2500 cm⁻¹, tal banda é característica da água (3600 cm⁻¹ - 2600 cm⁻¹), ou seja, pode ter sido adquirida durante manuseio na síntese, pela absorção de umidade presente no meio ambiente.

De acordo com a literatura é natural que os sólidos HAP calcinados a 700 °C apresentem banda referente ao carbonato em 1450 - 1400 cm⁻¹ e também em 873 cm⁻¹, que tende a se diminuir conforme se aumenta a temperatura do tratamento térmico do catalisador (MEEJOO; MANEEPRAKORN; WINOTAI, 2006). Entretanto tal banda vibracional é correspondente ao carbono de fonte da própria atmosfera e não da

inserção de precursores de carbonato, que seriam visualizados nas faixas de bandas de 1640 e 1450 cm^{-1} (MEEJOO; MANEEPRAKORN; WINOTAI, 2006; PAN; DARVELL, 2010).

Não foram formadas fase secundárias β -TCP, pois os picos desta fase estariam localizados nas faixas vibracionais de 947 cm^{-1} , 974 cm^{-1} e de 1120 cm^{-1} , o que é mais comum de se apresentar quando calcinado a 1200 $^{\circ}\text{C}$ (MANJUBALA; SIVAKUMAR, 2001).

Os valores originais do software do equipamento encontram-se no [Anexo B](#).

Análise Termogravimétrica

Foi realizada a análise termogravimétrica para todos os sólidos, sendo que dois deles já se encontravam calcinados: HAP_P e HAP_Cu.

O fato de estarem já calcinadas apenas mostrou que a banda referente à perda de água (desidroxilação) se encontrou praticamente ausente, no caso do sólido HAP_P, ou bem diminuída, no caso do HAP_Cu. O que está de acordo, pois foi perdida água durante a sua calcinação. As derivadas então calculadas mostram que a perda de água ocorreu a 43 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Para todos os casos nota-se que a temperatura utilizada para calcinação foi adequada a fim de não desnaturar os sólidos.

Os resultados analíticos gerados, inclusive suas derivadas encontram-se em [Anexo B](#).

Fisissorção de Nitrogênio (BET)

A partir da análise de fisissorção de N_2 , foram obtidos valores de área superficial (S_{BET}) e tamanho de poros, como volume (V_p) e diâmetro (D_p) para utilizando a aproximação Barret–Joyner–Halenda (BJH) (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Fisissorção de N₂

Amostra	S_{BET} (m²/g)	V_P(cm³/g)	D_P(nm)
HAP_Ni	23	0,15	262
HAP_Cu	23	0,11	191
HAP_P	30	0,16	223
HAP_NiCu	31	0,20	265

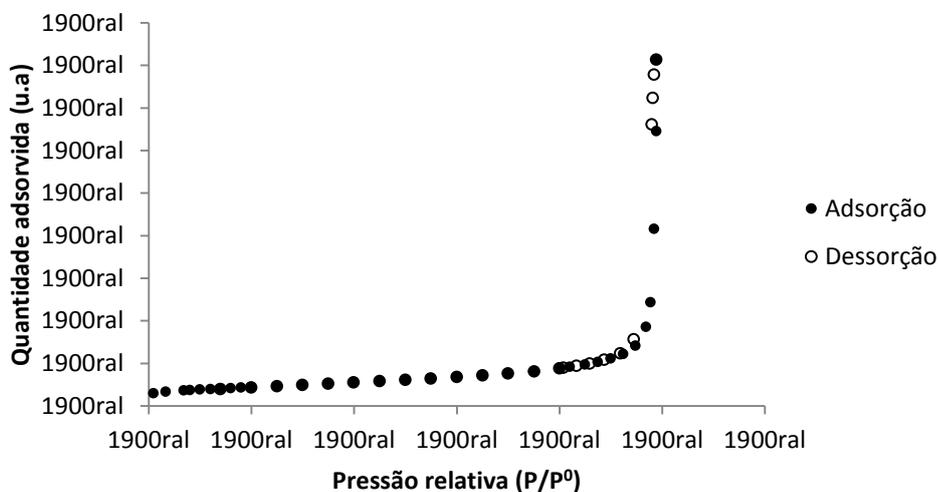
Verifica-se que as áreas pouco variam, havendo a redução da mesma em 20 % apenas no caso dos sólidos substituídos por apenas um metal (HAP_Ni e HAP_Cu) em comparação ao sólido sem substituição alguma (HAP_P) ou permanecendo praticamente inalterada, quando se compara os sólidos HAP_P e HAP_NiCu. Ou seja, aparentemente a substituição monometálica induz redução da área superficial. Entretanto, pode-se perceber que com a inclusão do Cu, para a formação do sólido HAP_NiCu existe o aumento da área superficial (HAP_Ni), o que coincide com o já relatado sobre o comportamento do cobre melhorando a distribuição metálica pela superfície do sólido, em outros catalisadores sintetizados com Ni (LÁZARO et al., 2007).

Em termos de volume, percebe-se uma maior variação, quando levados em consideração os extremos HAP_NiCu e e HAP_Cu. Mais uma vez verifica-se o mesmo comportamento de que substituições de um único metal reduz o tamanho, mas que quando combinados, o volume volta a se destacar. A priori o metal Cu, por ter raio iônico menor, talvez promova uma interação nuclear maior, reduzindo-se assim o volume dos sólidos. Tais parâmetros se equiparam de uma maneira geral com os de HAP_P obtidos pela literatura (TSUCHIDA et al., 2008a), como também para valores de HAP_Cu da literatura (JEMAL et al., 2013), com valores de $V_P < 0,50 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e D_P por volta de 200 nm.

Observa-se, então, que as substituições em baixa quantidade atômica não promoveram alterações muito gritantes nestes parâmetros em ordem de grandeza. E, conseqüentemente, pode-se observar que os resultados das isotermas de adsorção não apresentam diferenças relevantes entre si. De qualquer maneira, este tipo de sólido mostra-se por característica detentor de pequenas áreas e poros de tamanho considerável, que não nos permite uma análise mais completa das isotermas de adsorção.

Todas as isotermas apresentaram-se como do tipo ilustrado (Figura 5.3). Ao final deste documento encontram-se os resultados de todas as amostras no [Anexo B](#).

Figura 5.3 – Isoterma de Adsorção



Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Os valores das quantidades de NH_3 e CO_2 adsorvidas durante a execução da técnica de TPD foram trabalhados pelo software Origin 8®, gerando gráficos por deconvolução do pico resultante, assim pôde-se calcular a área de cada um dos picos dentro de um range específico de temperatura.

Assim, considera-se que os picos contidos em maiores temperaturas são classificados como de força forte, enquanto que os de menor temperatura, sítios fracos e então os intermediários como sendo de força de média. Tentou-se estabelecer a divisão das temperaturas de uma maneira bem próxima entre os sólidos, para que não houvesse propagação de erros na análise (Figuras 5.4- 5.7).

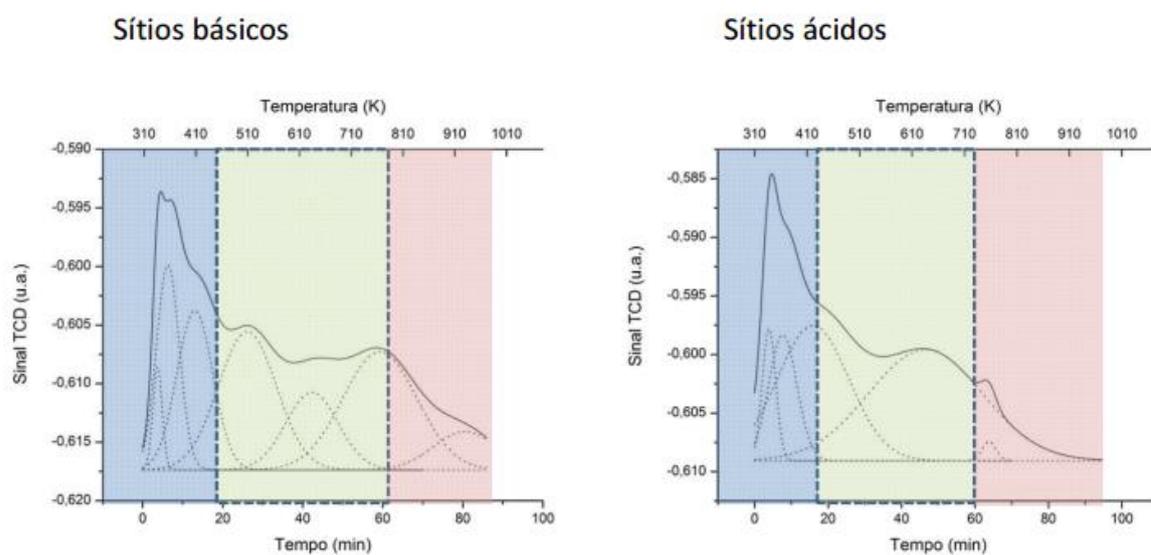
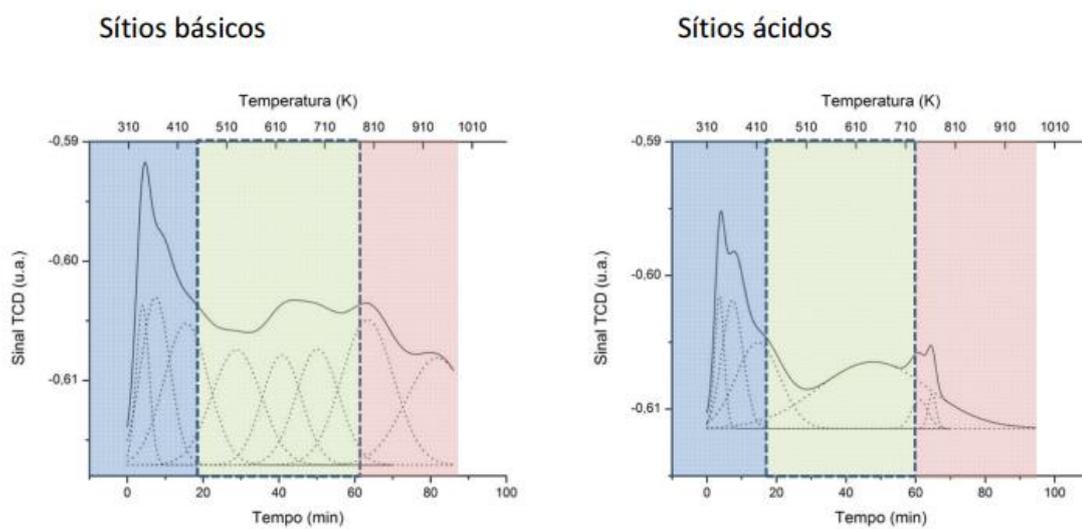
Figura 5.4 - Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_P**Figura 5.5 - Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_Ni**

Figura 5.6 - Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_Cu

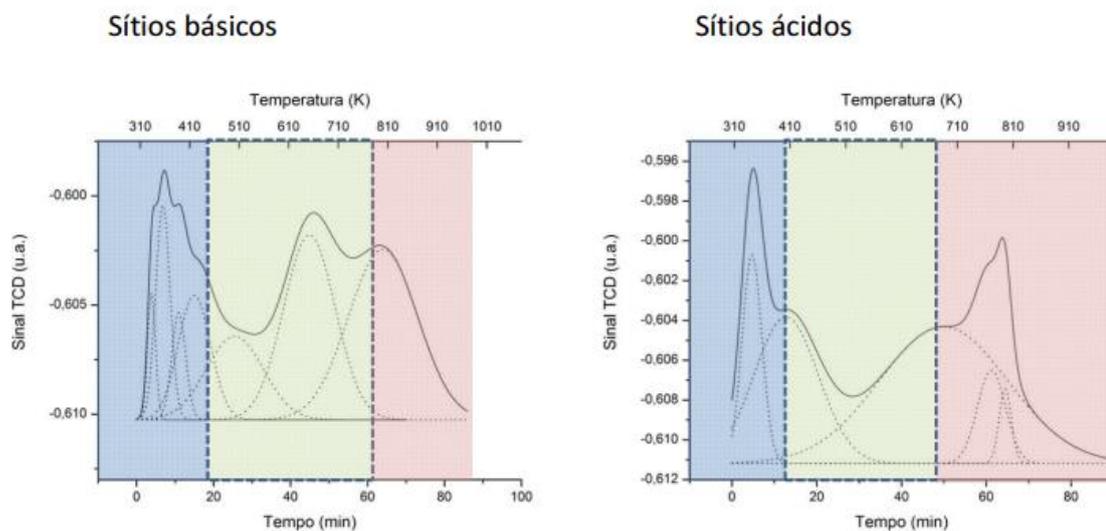
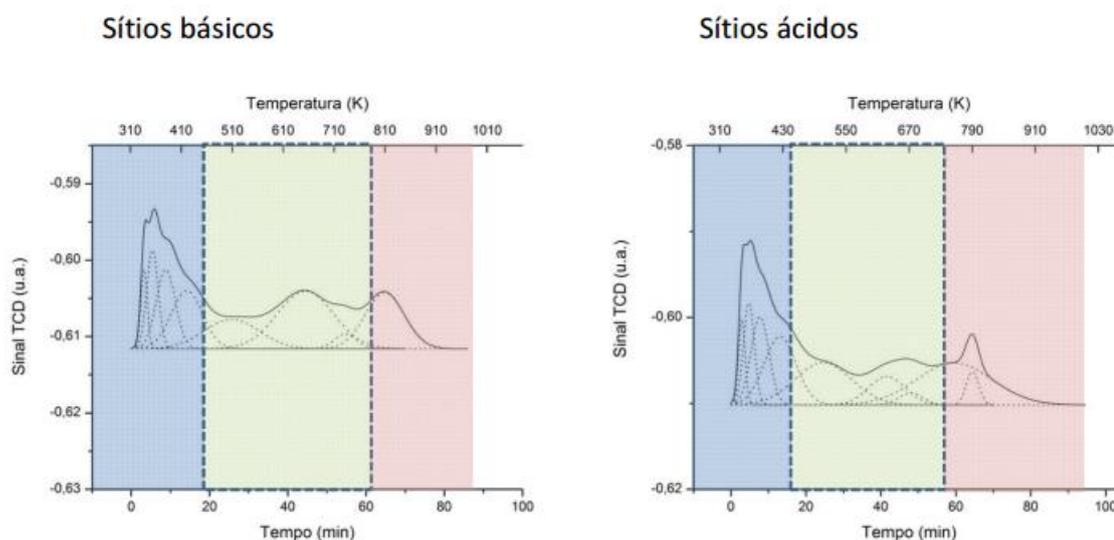


Figura 5.7 - Distribuição de sítios ácidos e básicos – HAP_NiCu



LEGENDA:



Tanto sítios básicos quanto ácidos quando são fortes, somente permitem a dessorção quando em temperaturas mais altas. Por isso, foram considerados apenas os sítios de fraco a moderado para estabelecer a razão ácido-base (Tabela 5.4). A planilha completa com os valores encontra-se em [Anexo B](#).

Tabela 5.4 – Razão de sítios ácidos e básicos

Catalisador	umol NH₃m² (A)	umol CO₂m² (B)	A:B	B:A
HAP	10,58	12,26	0,86	1,16
HAP_Cu	6,45	4,96	1,3	0,77
HAP_Ni	6,09	18,63	0,33	3,06
HAP Ni_Cu	6,72	8,2	0,82	1,22

* considerado apenas valores de sítios de força fraca e média; sítios ácidos (A) e sítios básicos (B)

Estes resultados podem se relacionar às propriedades dos metais antes descritas. Por exemplo, a espécie Cu²⁺ apresenta um raio iônico menor, o que induz possivelmente em uma força mais intensa no seu núcleo. É favorecido então seu caráter ácido.

Como sólido mais básico é evidenciado o HAP_Ni, como apresentado previamente em seção de revisão (Tabela 2.5).

Ensaio Catalítico

Conversão de etanol

Os testes catalíticos apresentaram conversões $\leq 10\%$ para todas as temperaturas, validando-se assim o cálculo dos resultados como reator diferencial (Figuras 5.8 - 5.11). Também foi realizado teste catalítico com catalisadores de menor diâmetro de partícula, descartando-se desta maneira a influência de regimes de difusão.

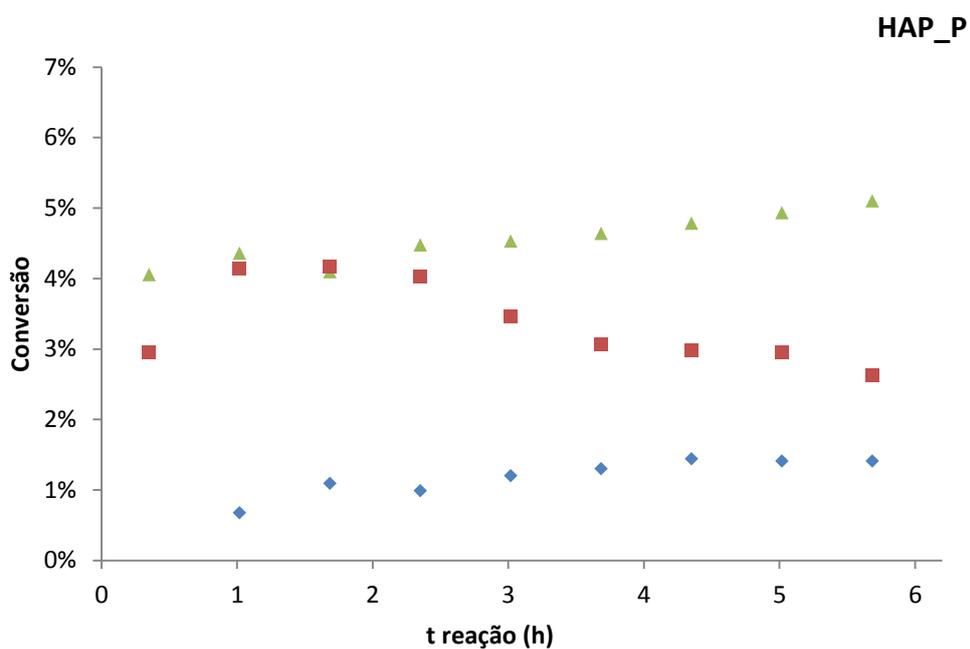
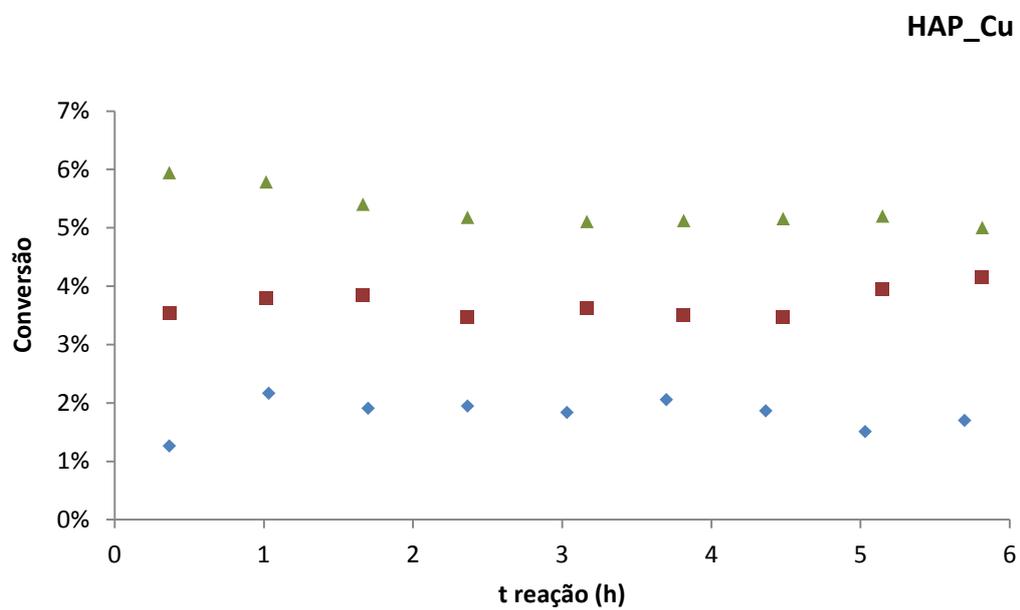
Figura 5.8 – Conversão de etanol em HAP_P x tempo**Figura 5.9** – Conversão de etanol em HAP_Cu x tempo

Figura 5.10 - Conversão de etanol em HAP_Ni x tempo

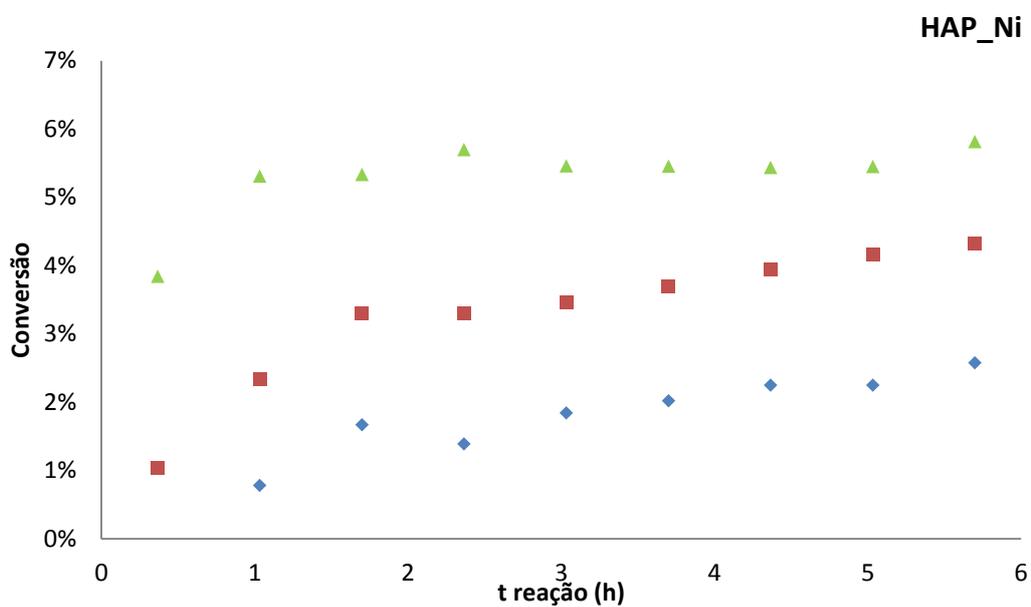
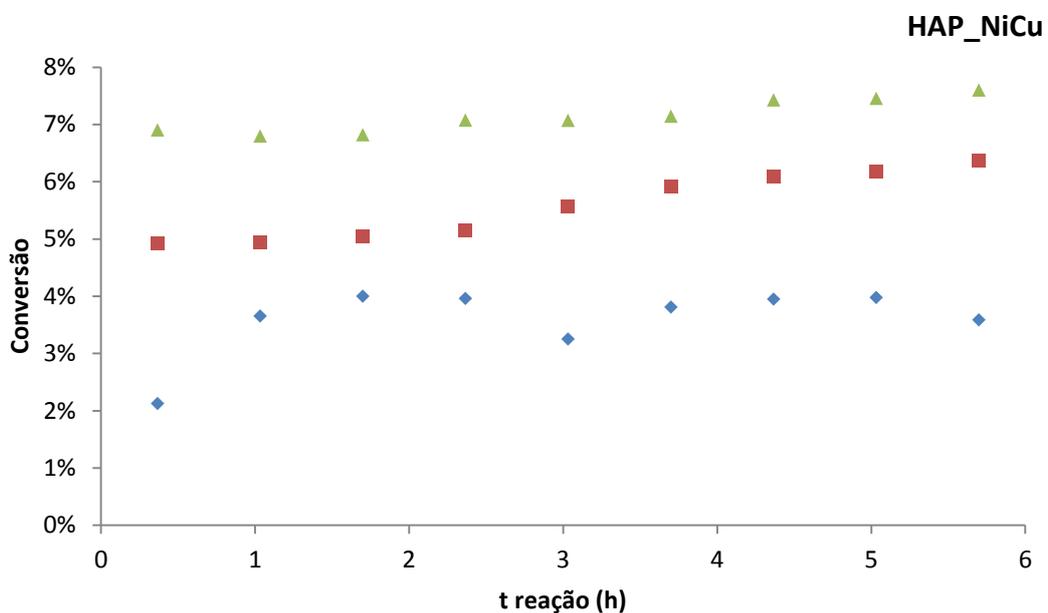


Figura 5.11 - Conversão de etanol em HAP_NiCu x tempo



LEGENDA:



Os valores de conversão encontram-se todos no mesmo patamar, tendo apenas como destaque o catalisador com ambos Ni e Cu, que se mostra como catalisador mais ativo, talvez possa estar relacionado à capacidade do cobre em uniformizar a distribuição dos metais ao longo da superfície, como relatado por Lázaro (2007). Após as primeiras duas horas de reação o sistema ainda não atingira o valor médio, que se dá pelo fato de ainda não ter completado um ciclo catalítico completo, provavelmente pela readequação da superfície dos catalisadores.

Após esse tempo inicial de readequação, verifica-se que a conversão tende a permanecer com valores estáveis, entretanto percebe-se que os catalisadores que contêm Ni é percebida uma leve inclinação, se fosse realizada uma extrapolação. Isso pode estar relacionado à característica do Ni de ser capaz de ativar a superfície, como visto anteriormente (IRIARTE-VELASCO et al., 2018; SARASWAT; PANT, 2013).

Seletividade

A. Apanhado geral da seletividade dos produtos

Inicialmente, apresentam-se os valores das seletividades de acordo com o catalisador em um cenário macro de resultados, a fim de se verificar a tendência da obtenção de cada produto de uma maneira geral (Figuras 5.12 – 5.15).

Figura 5.12 – Seletividade de produtos (HAP_P)

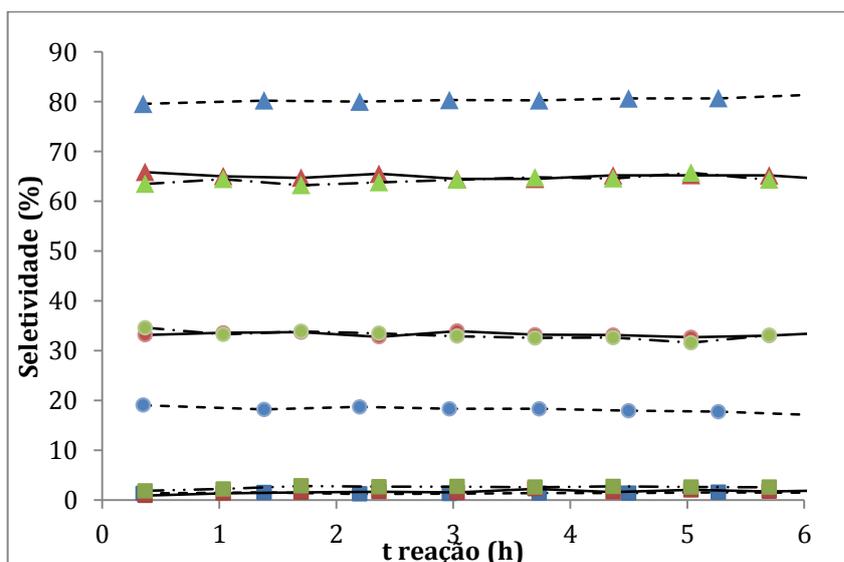


Figura 5.13 - Seletividade de produtos (HAP_Ni)

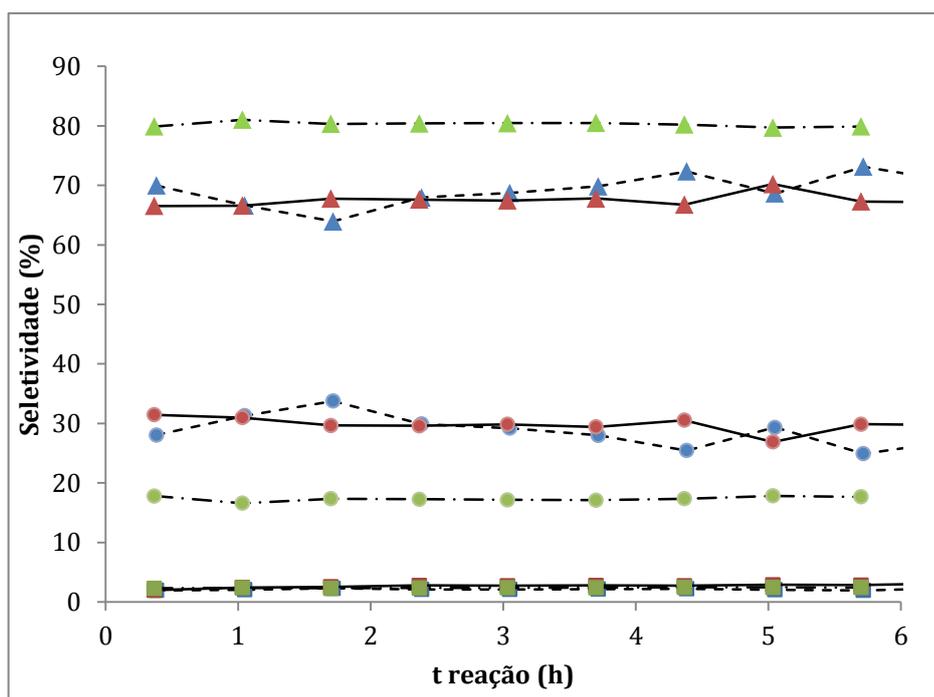


Figura 5.14 - Seletividade de produtos (HAP_Cu)

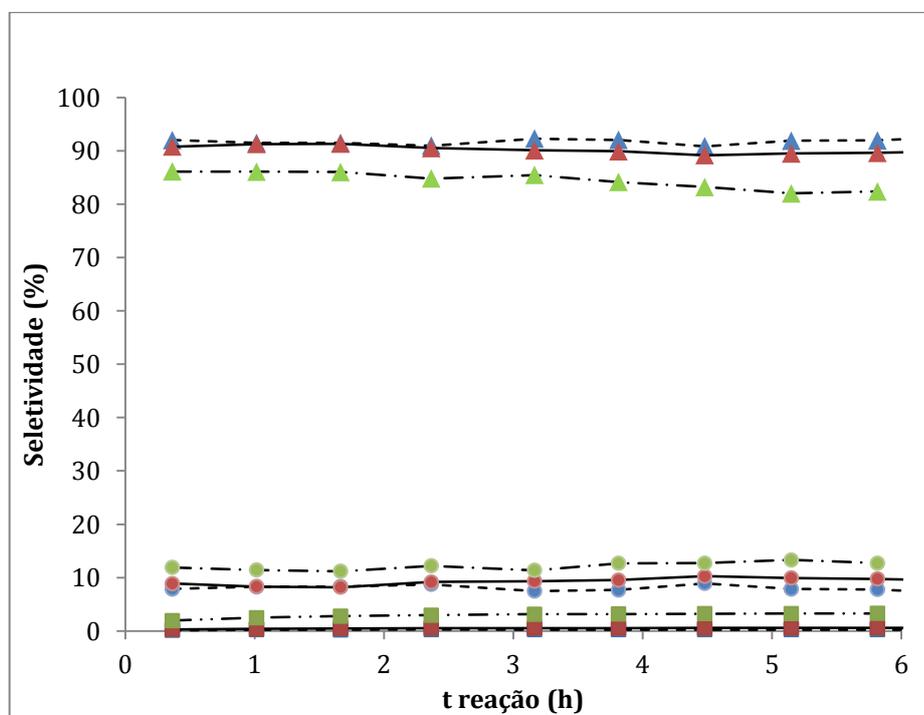
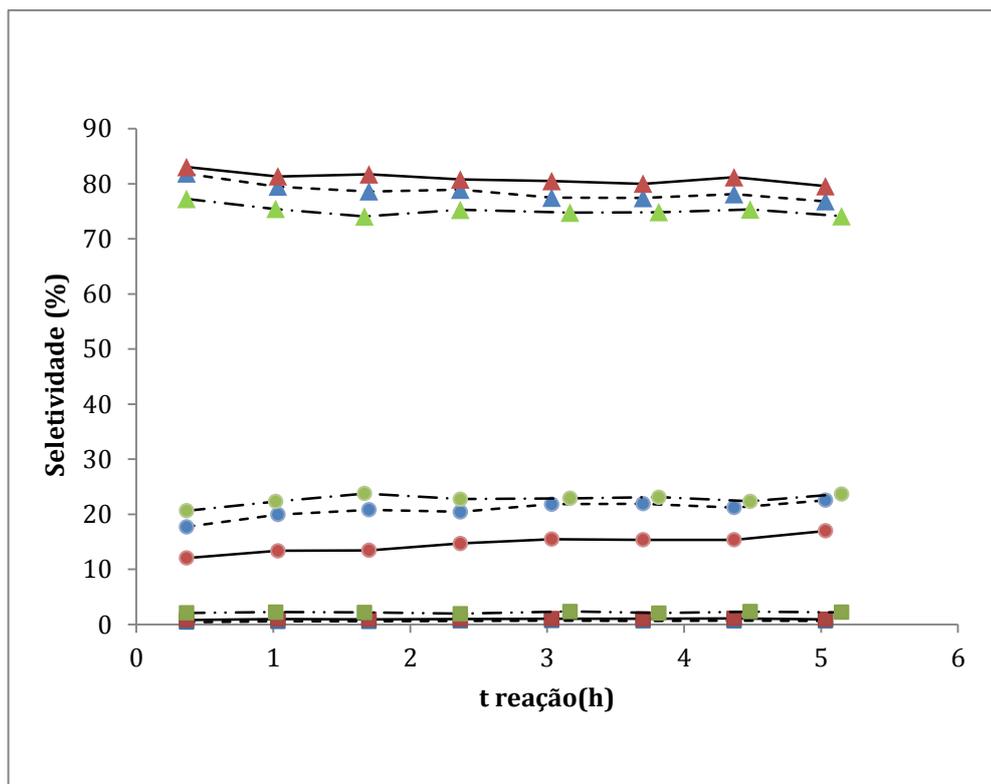
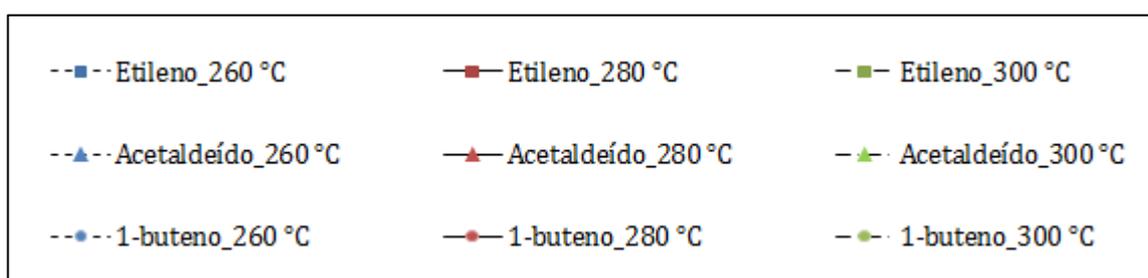


Figura 5.15 - Seletividade de produtos (HAP_NiCu)



LEGENDA:



Dentre os produtos destaca-se o acetaldeído como principal produto para todas as condições e catalisadores. O produto 1-buteno, entretanto, se mostra como complementar ao acetaldeído, indicando a dependência direta do acetaldeído, visto que quando o acetaldeído é reduzido aumenta-se a produção do 1-buteno. Tratando-se de uma reação em série, considerando-se o etanol como matéria-prima apenas.

Em contrapartida o etileno se mantém constante durante todos os ensaios catalíticos a valores muito pequenos, na ordem de 1-3%. Conclui-se, desta maneira, que

as condições reacionais não se apresentaram adequadas para a sua obtenção com os catalisadores estudados.

Em primeira instância percebe-se que os catalisadores HAP_P e HAP_Ni mostram uma maior variabilidade (mínimo de 10%) para os dois produtos mais significantes em termos de temperatura. Isso pode significar que para estes catalisadores a temperatura desempenha influência considerável. Para os outros sólidos, a variação foi considerada muito pequena, podendo estar relacionada a erros experimentais, mas de fato, a temperatura nestes casos não desempenha papel importante.

B. Avaliação mais refinada sobre comportamento da seletividade

A análise da real importância entre a temperatura de reação e sua função com a seletividade se faz necessária para se relacionar os produtos entre si. Como os gráficos anteriores (Figuras 5.8 - 5.11) apresentam a variação do eixo y abrangendo os valores totais das seletividades (0-100%), poderiam estar mascarando a real variação por causa da escala utilizada. Então, para um melhor entendimento, faz-se a leitura da seletividade em gráficos no range específico de obtenção para os pares catalisador-produto (Figuras 5.16 - 5.18), onde os dados utilizados referem-se a 6 h de reação. Os gráficos utilizados como referência representam todo período de reação (0-6 h) e se encontram em [Anexo D](#).

Figura 5.16 - Seletividade de etileno vs. T

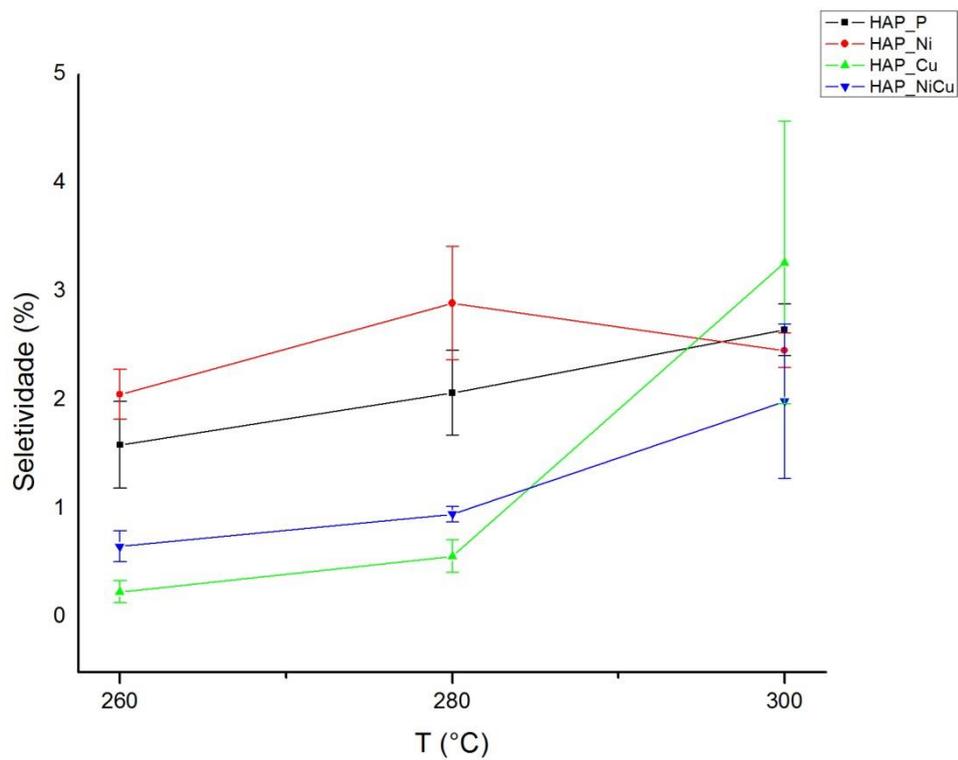


Figura 5.17 - Seletividade de acetaldeído vs. T

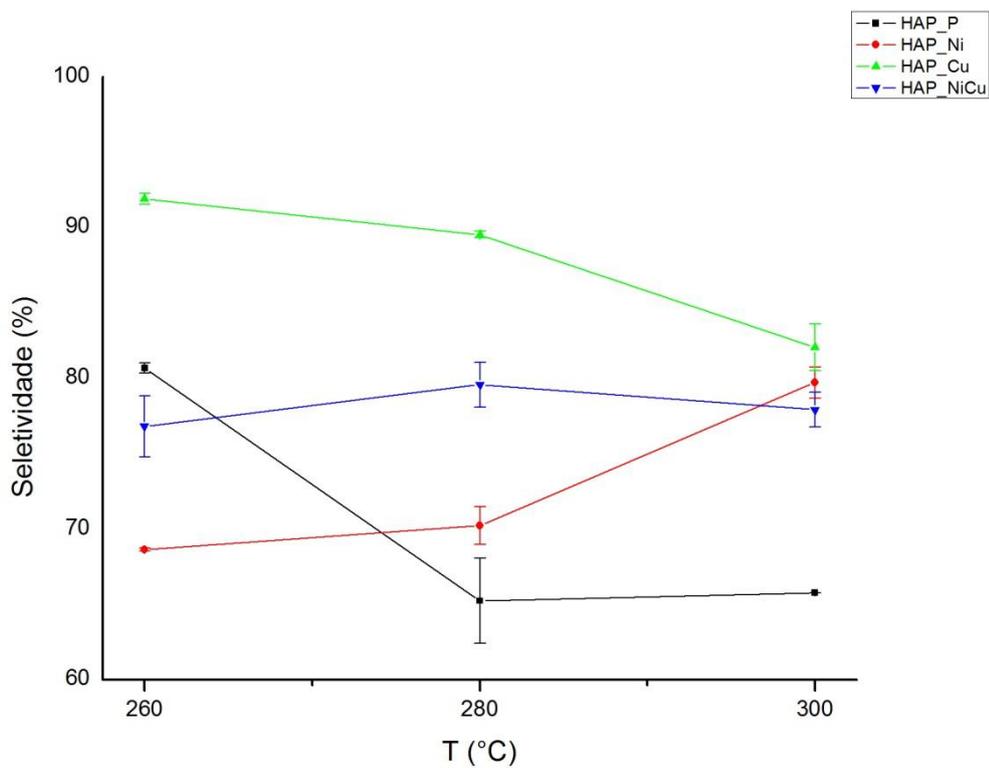
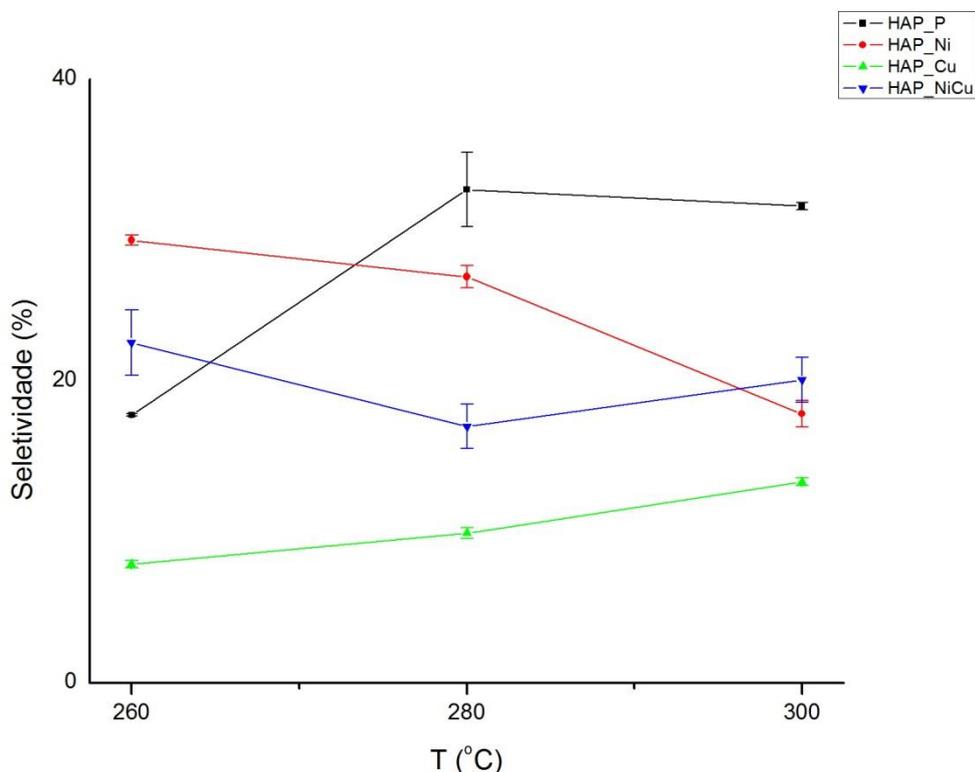


Figura 5.18 - Seletividade de 1-buteno vs. T



Desta maneira, construiu-se uma tabela relacionando os catalisadores de acordo com sua razão base-ácido (B:A) em ordem crescente de basicidade, juntamente com o comportamento da seletividade ao longo dos ensaios em diferentes temperaturas (Tabela 5.5). Convencionou-se sendo (↑) para quando a seletividade tem a tendência de aumentar conforme a temperatura e (↓) no caso de a seletividade apresentar a tendência de diminuir.

Tabela 5.5 - Comportamento da Seletividade

Catalisador	razão B:A	Resposta da seletividade		
		Etileno	1-buteno	Acetaldeído
HAP_Cu	0,77	↑	↑	↓
HAP_P	1,16	↑	↑	↓
HAP_NiCu	1,22	↑	↓	↑
HAP_Ni	3,06	↑	↓	↑

Nítidamente se vê uma relação inversamente proporcional entre os produtos 1-buteno e acetaldeído, ou seja, se o acetaldeído aumenta em seletividade, o 1-buteno

reduz. E esse aspecto é um grande indicativo de que a obtenção do 1-buteno é dependente do acetaldeído, ou seja, pode-se tratar de uma reação em série à obtenção do acetaldeído, no caso da conversão do etanol.

Já para o etileno não se verifica nenhuma relação, seja com acetaldeído ou com 1-buteno. Isso quer dizer que a reação de desidratação do etanol é reação paralela, além de que se nota uma grande influência de erros experimentais, visto que a seletividade é bem pequena, e que às vezes a barra de confiabilidade é maior ou igual à grandeza medida.

Contudo, vê-se que abaixo da linha pontilhada (...) na Tabela 5.3 existe uma inversão de tendência das seletividades de 1-buteno e acetaldeído, pois onde antes a seletividade aumentava, agora diminuía. O fator responsável pela inversão do comportamento mencionado em relação aos dois produtos não está ligado diretamente à razão B:A, pois o catalisador HAP_P possui valor muito parecido com o HAP_NiCu e constata-se que não segue o mesmo comportamento. Desta maneira, percebe-se apenas a influência da presença do metal Ni no catalisador para que haja o comportamento descrito, tanto no catalisador HAP_Ni, quanto no HAP_NiCu.

Juntamente a isso, na ausência Ni, é verificado mais uma vez o fato de o 1-buteno poder ser derivado do etanol, como produto em série, pois quando a temperatura é menor, a seletividade para o mesmo se mantém mais baixa, sendo elevada quando a temperatura eleva. Isso deixa claro que enquanto a temperatura se mantém inferior, possivelmente o produto 1-buteno ainda se encontra adsorvido na superfície do acetaldeído. Entretanto, com uma maior temperatura se verifica aumento da seletividade de 1-buteno, ou seja, ocorre a etapa de dessorção. Todavia, este comportamento deve ser melhor averiguado em futuros trabalhos, visto que a alteração não passa de 10 % e deveria ser melhor representada em maiores valores de seletividade, por exemplo uma variação a partir de 20 %, além de que as temperaturas estudadas são relativamente próximas.

Cinética – proposta de ajuste cinético

A fim de se investigar mais propriamente a cinética ocorrida durante os ensaios e qual a origem real do componente 1-buteno, propõe-se realizar um ajuste cinético dos valores de pressão ou concentração dos compostos acetaldeído e etanol, como descrito nos modelos supostos pelas Equações 2.1 e 2.2, para as reações de obtenção de etileno e acetaldeído, respectivamente.

Já para a reação de formação do 1-buteno, consideram as Equações 5.1 e 5.2, utilizadas conforme duas diferentes propostas, ambas considerando termo de adsorção.

a) Reação em série do etanol

Conforme resultados indicativos do presente trabalho, assume-se que o 1-buteno é obtido como produto de reação em série, ou seja, pela reação entre acetaldeído e etanol. Para isso deverá ser suposto o cenário da seguinte forma:

- Reação de desidratação (etileno)
- Reação de desidrogenação (acetaldeído)
- Reação de condensação (entre acetaldeído e etanol)

$$r_{cond} = \frac{kC_{Ac}}{(1+KC_{Ac})^2} \quad (5.1)$$

b) Reação de condensação entre duas moléculas de acetaldeído

Na suposição de se obter o 1-buteno diretamente do acetaldeído. São consideradas duas espécies de acetaldeído.

$$r_{cond} = \frac{kC_{Ac}^2}{(1+KC_{Ac})^2} \quad (5.2)$$

Esta parte do trabalho se baseia nos resultados obtidos, entretanto é destinado a como recomendação de futuros trabalhos.

CAPÍTULO 6 – Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

Conclusões

Caracterizações

De acordo com as análises de caracterização pôde-se considerar que os resultados da análise de difração de raios-X são condizentes com as do catalisador estudado com base na literatura, concluindo que não se teve ruptura ou qualquer outra alteração extrema na estrutura de origem, HAP_P. A substituição nominal de 5%at foi suficiente para haver diferenças em alguns parâmetros, como volume de poros e área superficial e um leve deslocamento dos ângulos de difração (2θ).

Os espectros de FTIR revelam a presença dos grupos funcionais característicos dos sólidos HAP. O que se pode concluir que durante a síntese não houve nenhum desvio em seu preparo, nem formação de fases secundárias.

O comportamento térmico durante a análise de TGA predisser com segurança o valor da temperatura máxima a qual o sólido poderia ser aplicado durante a calcinação e/ou em outros tratamentos, como da retirada de impurezas precedente à reação. As suas derivadas apresentaram valores bem próximos de temperatura de desidroxilação umas das outras.

Dados característicos do sólido obtidos pela análise de BET e BJH são condizentes com os encontrados na literatura, onde se foi verificada a influência da inserção dos metais Ni e Cu, em termos de aumento da área superficial e também de pequenas alterações de volume. As isotermas de adsorção não apresentaram variações, visto tratar-se de um sólido de baixas áreas superficiais e de maior diâmetro de poro.

Os teores de acidez e basicidade dos sólidos mostram diferenças entre si, mas predominantemente são de caráter básico.

Ensaio Catalítico

Os valores obtidos foram validados ao ser verificado valores de conversão menores do que 10 %. Assim sendo pode-se assumir estado de regime cinético, inclusive pelo fato de ter sido testada a difusão anteriormente às reações. Verificou-se que o sólido de maior atividade é o que possui os dois metais substituídos, validando a possibilidade de a inserção do cobre influenciar em melhor dispersão metálica das duas espécies. Verificou-se também a capacidade de ativação do Ni pelo prolongamento da curva de conversão de etanol.

O produto principal, comum a todos os ensaios é o acetaldeído, seguido pelo 1-buteno, tido como possível produto em série do etanol, visto que a sua seletividade varia de acordo com a de acetaldeído, constatando-se assim uma dependência direta.

Existe uma alteração neste comportamento ao se utilizar de catalisadores na presença de Ni. Indicando que o metal atua com influência direta nesta reação em detrimento do balanço ácido-base dos sólidos. Na ausência do mesmo metal é verificada novamente a possibilidade do 1-buteno ser derivado da reação de acetaldeído com o etanol, pois no aumento de temperatura a seletividade de 1-buteno também se eleva, enquanto que se reduz com a diminuição da temperatura. Desta maneira compreende-se que o 1-buteno somente é formado na superfície do catalisador, sendo dessorvido principalmente a maiores temperaturas.

Para o produto etileno, não se constata nenhuma influência direta, pois seus valores são bem pequenos e então não são favorecidos para este sistema nestas condições operacionais. É considerada assim a existência de uma reação paralela, sem qualquer ameaça de competição.

A temperatura apresenta aparentemente uma influência em catalisadores HAP_P e HAP_Ni, pois apresenta variações consideráveis de seletividade. Entretanto, os valores seriam ainda mais significativos se o range de temperatura fosse ainda maior, para garantir maior confiabilidade.

Sobre a cinética de reação foram levantadas hipóteses de obtenção do 1-buteno de acordo com o mecanismo. Sendo de duas opções: reação em série de etanol em

acetaldeído ou reação entre duas espécies de acetaldeído. Recomenda-se o uso preliminar das equações descritas a fim de se verificar qual seria o melhor ajuste para os parâmetros variáveis de k e K .

Sugestões para futuros trabalhos

Considerando que a basicidade e acidez dos catalisadores não influenciaram diretamente a seletividade de produtos às condições utilizadas, sugere-se que seja estudada a reação para outras temperaturas superiores, com menor tempo de contato com o catalisador e o fluxo de etanol, a fim de não ultrapassar os 10 % de conversão. Desta maneira poder-se-á avaliar melhor essa questão de razão ácido-base, proposta por todo tipo de substituição.

Constatou-se que o 1-buteno possa ser derivado do acetaldeído, entretanto ele o pode ser por duas reações diferentes, a partir de acetaldeído apenas ou da reação entre etanol e acetaldeído. Para tal se faz necessário o estudo dos modelos cinéticos relacionados às etapas reacionais, com posterior ajuste à taxa de conversão do etanol, podendo assim se determinar as constantes de reação e também de adsorção para cada uma das superfícies.

São sugeridas também outras montagens reacionais, utilizando-se primeiramente de uma mistura de etanol e acetaldeído, determinando com outros resultados qual a maior influência na obtenção do 1-buteno. Também se faz recomendada a utilização do etileno como reagente, a fim de se eliminar a possibilidade de uma dimerização para a obtenção do 1-buteno.

CAPÍTULO 7 – BIBLIOGRAFIA

- ABIB. (s.d.). Fonte: Instituto Brasileiro Pellets Biomassa Briquete:
<http://abibbrasil.wixsite.com/institutobrpellets/potencial-biomassa-brasil>
- ABUTALIB, M. M.; YAHIA, I. S. Novel and facile microwave-assisted synthesis of Mo-doped hydroxyapatite nanorods: Characterization, gamma absorption coefficient, and bioactivity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 78, p. 1093–1100, set. 2017.
- AITCHISON, H.; WINGAD, R. L.; WASS, D. F. Homogeneous ethanol to butanol catalysis — Guerbet renewed. **ACS Catalysis**, p. 7125–7132, 2016.
- ANJOS, W. L. DOS. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares para conversão catalítica de etanol em olefinas leves**. [s.l.] 2015. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- 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, 2016a.
- BEN OSMAN, M. et al. **Molecular Understanding of the Bulk Composition of Crystalline Nonstoichiometric Hydroxyapatites: Application to the Rationalization of Structure–Reactivity Relationships** **European Journal of Inorganic Chemistry**, jun. 2016b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.201600244>>. Acesso em: 28 fev. 2017
- BERDNT, F. M. **Decomposição do metano sobre catalisadores a base de níquel modificados com cobre**. [s.l.] 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, 2012.
- CHLALA, D. et al. Active Mn species well dispersed on Ca²⁺ enriched apatite for total

oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 87–95, 2016.

DE JONG, W. F. Le substance minerale dans le os. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, n. 45, p. 445–450, 1926.

DESTAINVILLE, A. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 1, p. 269–277, 29 abr. 2003.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 178, p. 499–510, 1998.

DIALLO-GARCIA, S. et al. Influence of magnesium substitution on the basic properties of hydroxyapatites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24317–24327, 2011.

DIETZ, W. A. **Response factors for gas chromatographic analyses** **Journal of Chromatographic Science**, 1967.

DOMASHEVSKAYA, E. P. et al. Structure and composition of metal-substituted calcium-deficient hydroxyapatite. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 8, n. 6, p. 1128–1136, 2014.

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.

ELLIOTT, J. C. General Chemistry of the Calcium Orthophosphates. In: **Studies in Organic Chemistry**. Amsterdam: [s.n.]. v. 18p. 1–62.

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.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética - Balanço Energético Nacional 2015. p. 62, 2016.

FRANCKAERTS, J.; FROMENT, G. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. **Chemical Engineering Science**, v. 19, p. 807–818, 1964.

GABRIËLS, D. et al. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 8, p. 3876–3902, 2015.

- GALLO, J. M. R. et al. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.
- GUERRERO, J. K. R. **Síntese de hidrocarbonetos de alto peso molecular a partir de etanol sobre catalisadores apatitas**. [s.l.] 2015. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- HAN, J.-K. et al. Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2–3, p. 235–239, 10 out. 2006.
- HARMAN, D. Origin and evolution of the free radical theory of aging: a brief personal history, 1954–2009. **Biogerontology**, v. 10, n. 6, p. 773–781, 24 dez. 2009.
- 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.
- HYUK JUN, J. et al. Nickel-Calcium Phosphate/Hydroxyapatite Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Syngas: Effect of Composition. **Korean J. Chem. Eng**, v. 21, n. 1, p. 140–146, 2004.
- IRIARTE-VELASCO, U. et al. Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction. **Renewable Energy**, v. 115, p. 641–648, 2018.
- JEMAL, J. et al. Characterization and deNO_x activity of copper-hydroxyapatite catalysts prepared by wet impregnation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 109, n. 1, p. 159–165, jun. 2013.
- 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.
- JUN, J. H. et al. Nickel-calcium phosphate/hydroxyapatite catalysts for partial oxidation of methane to syngas: Characterization and activation. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 1, p. 178–190, 2004.

KAEDING, W. W.; BUTTER, S. A. Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins. **Journal of Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 155–164, 1 jan. 1980.

KAY, M. I.; YOUNG, R. A.; POSNER, A. S. Crystal Structure of Hydroxyapatite. **Nature**, v. 204, n. 4963, p. 1050–1052, 12 dez. 1964.

KWAK, J. H. et al. Partial oxidation of n-butane over ceria-promoted nickel/calcium hydroxyapatite. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 25, n. 6, p. 1309–1315, 2008.

KWON, S.-H. et al. Synthesis and dissolution behavior of β -TCP and HA/ β -TCP composite powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 7, p. 1039–1045, 1 jun. 2003.

LÁZARO, M. J. et al. Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 22–29, 1 out. 2007.

LIVITSKA, O. et al. Copper(II), zinc(II) and copper(II)/zinc(II)-containing carbonate-substituted hydroxyapatite: synthesis, characterization and thermal behaviour. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 47, n. 2–3, p. 85–91, 2016.

LOVÓN-QUINTANA, RODRIGUEZ-GUERRERO, VALENÇA, G. **Method for producing hydrocarbon fuels from ethanol on apatite catalysts, method for producing said catalysts, thus obtained catalysts, and uses thereof**Brazil, 2016.

LOVÓN-QUINTANA, J. J.; RODRIGUEZ-GUERRERO, J. K.; VALENÇA, P. G. Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels. 2017.

MANJUBALA, I.; SIVAKUMAR, M. In-situ synthesis of biphasic calcium phosphate ceramics using microwave irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, n. 3, p. 272–278, 2001.

MAVROPOULOS, E. **A Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo**. [s.l.] 1999. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Saúde Pública, Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

MEEJOO, S.; MANEEPRAKORN, W.; WINOTAI, P. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. **Thermochimica Acta**,

v. 447, n. 1, p. 115–120, 2006.

MILLER, D. N.; KIRK, R. S. Kinetics of the catalytic dehydration of primary alcohols.

AIChE Journal, v. 8, n. 2, p. 183–189, 1962.

MIYAJI, F.; KONO, Y.; SUYAMA, Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 209–220, fev. 2005.

MOBASHERPOUR, I. et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, n. 1–2, p. 330–333, 14 mar. 2007.

MOTEKI, T.; ROWLEY, A. T.; FLAHERTY, D. W. Self-terminated cascade reactions that produce methylbenzaldehydes from ethanol. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 7278–7282, 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, dez. 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.

PAN, H.; DARVELL, B. W. Effect of carbonate on hydroxyapatite Solubility. **Crystal Growth and Design**, v. 10, n. 2, p. 845–850, 2010.

PARRIS, G. E.; ARMOR, J. N. Catalytic cracking of organic amides: I. Production of N-vinylformamide. **Applied Catalysis**, v. 78, n. 1, p. 45–64, 1991.

RAYNAUD, S. et al. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. **Biomaterials**, v. 23, n. 4, p. 1065–1072, 15 fev. 2002.

REGO DE VASCONCELOS, B. et al. Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catalysis Today**, v. 310, n. June 2017, p. 107–115, 2018.

RODRIGUES, E. G. et al. Hydroxyapatite, an exceptional catalyst for the gas-phase deoxygenation of bio-oil by aldol condensation. **Green Chem.**, v. 16, n. 12, p. 4870–4874, 2014.

SARASWAT, S. K.; PANT, K. K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 13, p. 52–59, 1 jul. 2013.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores - Aplicação na Engenharia Química**. 2a. ed. Rio de Janeiro: Synergia editora, 2009.

SCOLARI, D. Produção agrícola mundial: o potencial do Brasil. **Embrapa Roraima**, p. 1–42, 2005.

SHANMUGAM, S.; GOPAL, B. Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15655–15662, 2014.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development Department , Experimental Station , E . L Du Pont de Nemours The effective ionic radii of Shannon & Prewitt [Acta. **Acta Cryst.**, v. A32, p. 751–767, 1976.

SILVESTER, L. et al. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. **Catal. Sci. Technol**, v. 5, p. 2994–3006, 2015.

STANIĆ, V. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p. 6083–6089, 2010.

SUN, J.; WANG, Y. **Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals** **ACS Catalysis**, 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.

TAIFAN, W. E.; BUČKO, T.; BALTRUSAITIS, J. Catalytic conversion of ethanol to 1,3-butadiene on MgO: A comprehensive mechanism elucidation using DFT calculations. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 78–91, 2017.

TÕNSUAADU, K. et al. A review on the thermal stability of calcium apatites. **Journal of**

Thermal Analysis and Calorimetry, v. 110, n. 2, p. 647–659, 3 nov. 2012.

TSUCHIDA, T. et al. Direct synthesis of n -butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 8634–8642, 2006.

TSUCHIDA, T. et al. Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1443–1452, 2008a.

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, 2008b.

VAN DER BORGHT, K. et al. Insights into the Reaction Mechanism of Ethanol Conversion into Hydrocarbons on H-ZSM-5. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 41, p. 12817–12821, 2016.

WALLNER, T. Correlation Between Speciated Hydrocarbon Emissions and Flame Ionization Detector Response for Gasoline/Alcohol Blends. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 133, n. 8, p. 082801, 2011.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates** Other Information: PBD: 1 Aug 2004. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech//servlets/purl/15008859-s6ri0N/native/>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

WILSON, R. M.; ELLIOTT, J. C.; DOWKER, A. S. E. P. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites. **American Mineralogist**, v. 84, p. 1406–1414, 1999.

YOUNG, Z. D.; HANSPAL, S.; DAVIS, R. J. Aldol Condensation of Acetaldehyde over Titania, Hydroxyapatite, and Magnesia. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 3193–3202, 6 maio 2016.

YUAN, Q. et al. One-pot synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 122–130, set. 2017.

ZHU, Q.; WANG, B.; TAN, T. Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over

MgO–SiO₂ Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO₂ on Catalytic Performance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 722–733, 2017.

CAPÍTULO 8 – ANEXOS

A. Revisão - Síntese de Catalisadores

- HAP_Ni

Outras sínteses de mesmo catalisador foram encontradas, como é o caso de Hyuk Jun (2004) em seus dois trabalhos. A síntese do autor consiste na preparação de três soluções separadamente, uma de precursor de cálcio, outra de níquel e por fim a precursora de fosfato. Em sua sequência, o autor adicionou a solução de níquel lentamente à solução de hidrogenofosfato de diamônio em constante agitação durante uma hora. E, conforme necessário, a solução de amônia será adicionada a fim de ajustar o pH em 10-11.(JUN *et al.*, 2004a; JUN *et al.*, 2004b). Posteriormente a mistura foi adicionada à solução de nitrato de cálcio, ainda com a manutenção do pH em 10-11 com a atuação da mesma solução de amônia. O banho termostático realizado foi em torno de 60-80 °C e, em seguida, a mistura aqueceu-se a mistura em um forno a 110 °C por 50 horas. A seguir calcinou-se o sólido à temperatura de 750 °C por duas horas. Após o procedimento, o catalisador foi então triturado e classificado em peneira.

Diferentemente, Kwak desenvolveu a síntese com a mistura inicial do precursor de níquel com o hidrogenofosfato e somente após misturou com a solução precursora de cálcio. (KWAK *et al.*, 2008).

- HAP_Cu

Outros modelos e resultados de síntese se demonstraram bastante satisfatórios, com o uso de até 5% de substituição, que é considerado uma substituição pequena (DOMASHEVSKAYA *et al.*, 2014; LIVITSKA *et al.*, 2016; SHANMUGAM; GOPAL, 2014; STANIĆ *et al.*, 2010). O sólido sintetizado tem a seguinte fórmula molecular: $[Ca_{9,5}Cu_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2]$.

A síntese utilizada coincide com trabalho de outros autores, com apenas a diferença no tempo de calcinação, cujo tempo foi menor do que o proposto a este

trabalho. Nesse estudo obtiveram fase secundária com a substituição do metal a partir de 5% (SHANMUGAM; GOPAL, 2014).

Outros autores conduziram uma síntese semelhante, porém com um maior tempo de secagem de 72 h (LIVITSKA et al., 2016; SHANMUGAM; GOPAL, 2014).

B. Caracterização

(1) DRX - FICHA CRISTALOGRÁFICA – PDF 01-089-6439

Datum: 28.07.2018 Zeit: 23:30:55 Datei: X*Pert HighScore Benutzer: Ludmila

Name und Formel

PDF-Nummer: 01-089-6439
 Mineralname: Hydroxylapatite, syn
 ICSD Name: Calcium Phosphate Hydroxide
 Empirische Formel: $\text{Ca}_{10.132}\text{H}_{3.258}\text{O}_{27.09}\text{P}_{5.958}$
 Chemische Formel: $\text{Ca}_{10.132}(\text{PO}_4)_{5.958}(\text{OH})_{3.258}$

Kristallographische Daten

Kristallsystem: Hexagonal
 Raumgruppe: P63/m
 Raumgruppe Nummer: 176

a (Å): 9,4172
 b (Å): 9,4172
 c (Å): 6,8799
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Berchnete Dichte (g/cm³): 3,23
 Zellvolumen (10⁶ pm³): 528,39
 Z: 1,00

RIR: 1,05

Unterdateien und Qualitätsmerkmal

Unterdateien: Inorganic
 Mineral
 ICSD Pattern
 Qualitätsmerkmal: Berechnet (C)

Kommentare

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

Verweise

Primärer Verweis: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Struktur: Wilson, R.M., Elliott, J.C., Dowker, S.E.P., *Am. Mineral.*, **84**, 1406, (1999)

Reflexliste

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	8,15553	0,703	10,5
2	1	0	1	5,25867	1,090	4,3
3	1	1	0	4,70860	1,217	2,3

Datum: 28.07.2018 Zeit: 23:30:55

Datei: X'Pert HighScore

Benutzer: Ludmila

4	2	0	0	4,07777	1,405	6,4
5	1	1	1	3,88570	1,475	5,8
6	2	0	1	3,50789	1,633	2,5
7	0	0	2	3,43995	1,666	35,5
8	1	0	2	3,16954	1,808	8,5
9	2	1	0	3,08250	1,859	14,6
10	2	1	1	2,81305	2,037	100,0
11	1	1	2	2,77765	2,063	47,6
12	3	0	0	2,71851	2,108	64,2
13	2	0	2	2,62934	2,179	21,9
14	3	0	1	2,52829	2,266	4,0
15	2	2	0	2,35430	2,434	0,3
16	2	1	2	2,29566	2,496	5,6
17	1	3	0	2,26194	2,533	22,4
18	2	2	1	2,22749	2,572	1,7
19	1	0	3	2,20768	2,596	0,4
20	1	3	1	2,14878	2,667	5,5
21	3	0	2	2,13288	2,687	1,3
22	1	1	3	2,06176	2,779	5,2
23	4	0	0	2,03888	2,810	1,3
24	2	0	3	1,99888	2,867	3,8
25	2	2	2	1,94285	2,949	27,6
26	1	3	2	1,88996	3,032	11,7
27	2	3	0	1,87101	3,063	3,9
28	2	1	3	1,83995	3,114	30,3
29	3	2	1	1,80544	3,174	16,0
30	1	4	0	1,77968	3,220	11,0
31	4	0	2	1,75395	3,267	11,9
32	0	0	4	1,71997	3,332	13,7
33	1	0	4	1,68296	3,405	0,8
34	3	2	2	1,64362	3,486	5,6
35	5	0	0	1,63111	3,513	0,1
36	3	1	3	1,61041	3,558	3,5
37	5	0	1	1,58711	3,611	1,7
38	2	0	4	1,58477	3,616	1,0
39	4	1	2	1,58067	3,625	0,8
40	3	3	0	1,56953	3,651	0,8
41	2	4	0	1,54125	3,718	4,2
42	3	3	1	1,53022	3,745	3,2
43	2	4	1	1,50397	3,810	3,1
44	1	2	4	1,50198	3,815	4,3
45	5	0	2	1,47382	3,888	7,4
46	5	1	0	1,46478	3,912	1,2
47	3	0	4	1,45349	3,943	6,6
48	3	2	3	1,44973	3,953	8,8
49	5	1	1	1,43267	4,000	6,6
50	3	3	2	1,42792	4,013	3,8
51	1	4	3	1,40598	4,076	2,1
52	2	2	4	1,38883	4,126	0,1
53	3	1	4	1,36912	4,186	0,4
54	6	0	0	1,35926	4,216	0,3
55	1	0	5	1,35680	4,224	0,2
56	5	1	2	1,34768	4,252	1,9
57	4	3	0	1,34076	4,274	0,3
58	6	0	1	1,33348	4,298	0,1
59	5	0	3	1,32919	4,312	0,2
60	1	1	5	1,32074	4,339	0,3
61	4	3	1	1,31600	4,355	3,2
62	5	2	0	1,30593	4,388	2,8
63	2	0	5	1,30376	4,396	1,6

Datum: 28.07.2018 Zeit: 23:30:55

Datei: X*Pert HighScore

Benutzer: Ludmila

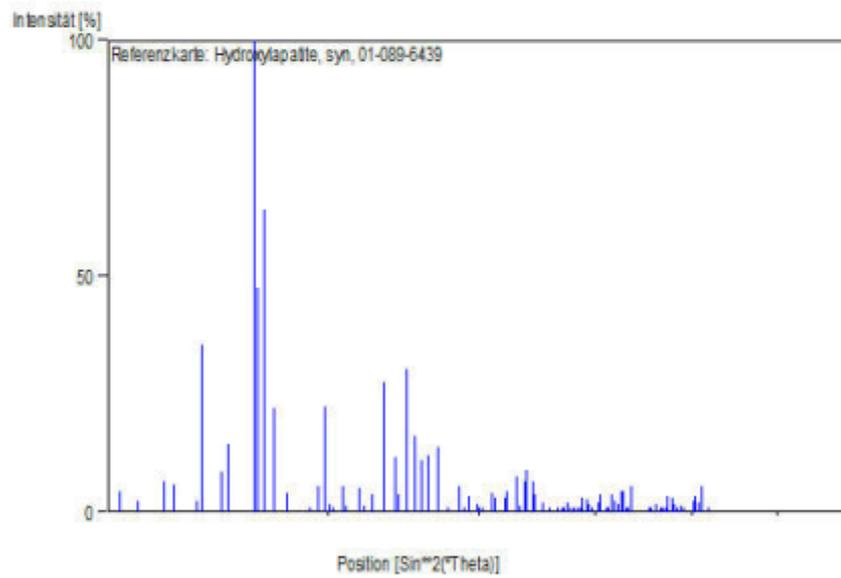
64	3	3	3	1,29523	4,425	0,2
65	5	2	1	1,28302	4,467	1,9
66	2	4	3	1,27920	4,480	3,7
67	2	3	4	1,26624	4,526	1,1
68	6	0	2	1,26415	4,534	1,0
69	2	1	5	1,25648	4,561	3,8
70	3	4	2	1,24923	4,588	2,2
71	6	1	0	1,24371	4,608	1,5
72	1	4	4	1,23678	4,634	4,5
73	5	1	3	1,23446	4,643	4,3
74	3	0	5	1,22768	4,668	0,3
75	1	6	1	1,22387	4,683	0,9
76	2	5	2	1,22091	4,694	5,6
77	2	2	5	1,18796	4,824	0,3
78	5	0	4	1,18354	4,842	0,4
79	4	4	0	1,17715	4,869	1,6
80	1	3	5	1,17556	4,875	0,7
81	1	6	2	1,16961	4,900	0,6
82	3	5	0	1,16508	4,919	0,6
83	4	4	1	1,16029	4,940	1,0
84	3	3	4	1,15937	4,944	1,0
85	4	3	3	1,15746	4,952	3,3
86	2	4	4	1,14783	4,993	3,1
87	0	0	6	1,14665	4,998	1,7
88	4	0	5	1,14055	5,025	0,1
89	5	2	3	1,13483	5,050	1,3
90	2	6	0	1,13097	5,068	0,7
91	5	1	4	1,11518	5,140	2,2
92	1	1	6	1,11409	5,145	3,5
93	2	3	5	1,10849	5,171	2,1
94	3	5	2	1,10350	5,194	5,3
95	1	6	3	1,09328	5,243	0,3

Stick Pattern

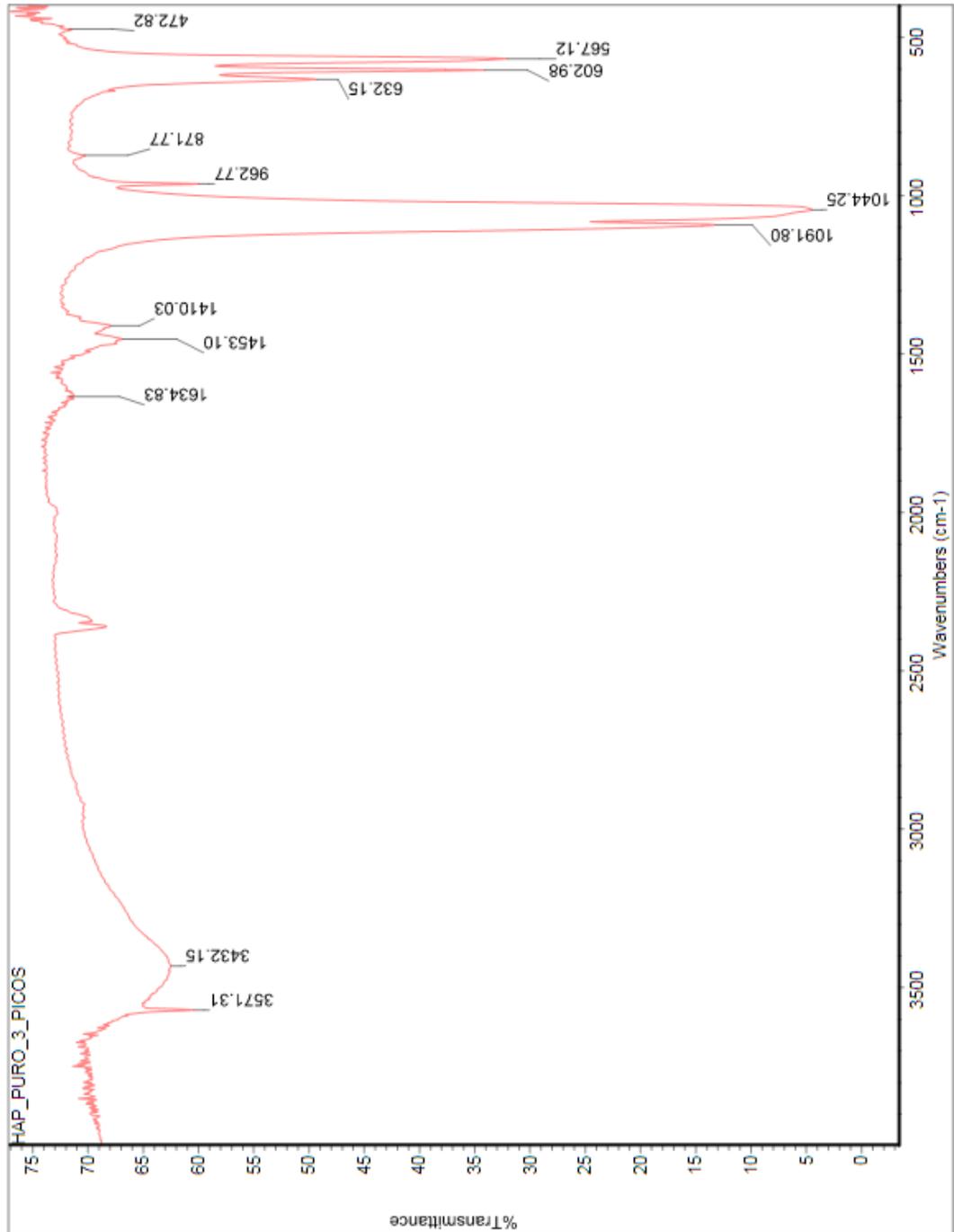
Datum: 28.07.2018 Zeit: 23:30:55

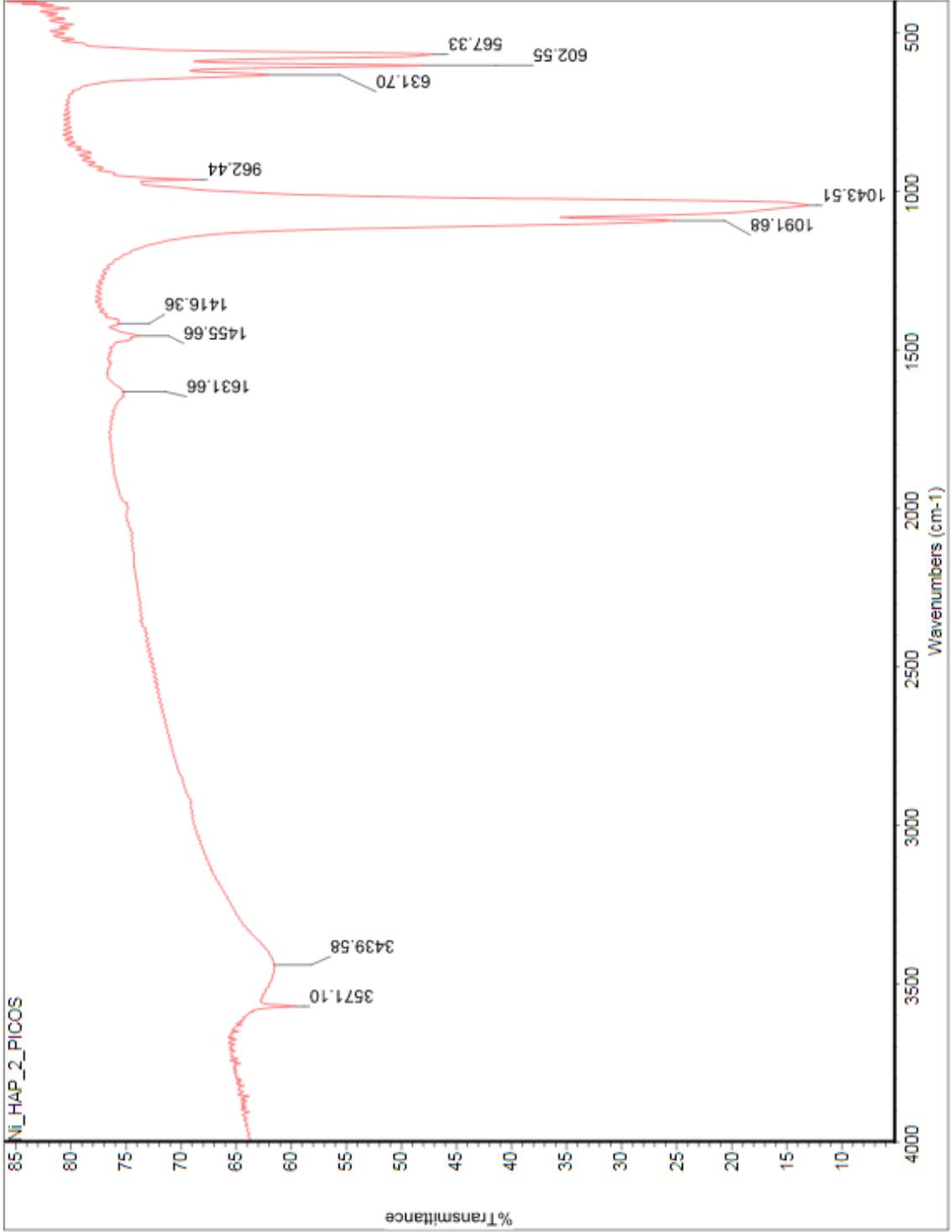
Datei: X*Pert HighScore

Benutzer: Ludmila

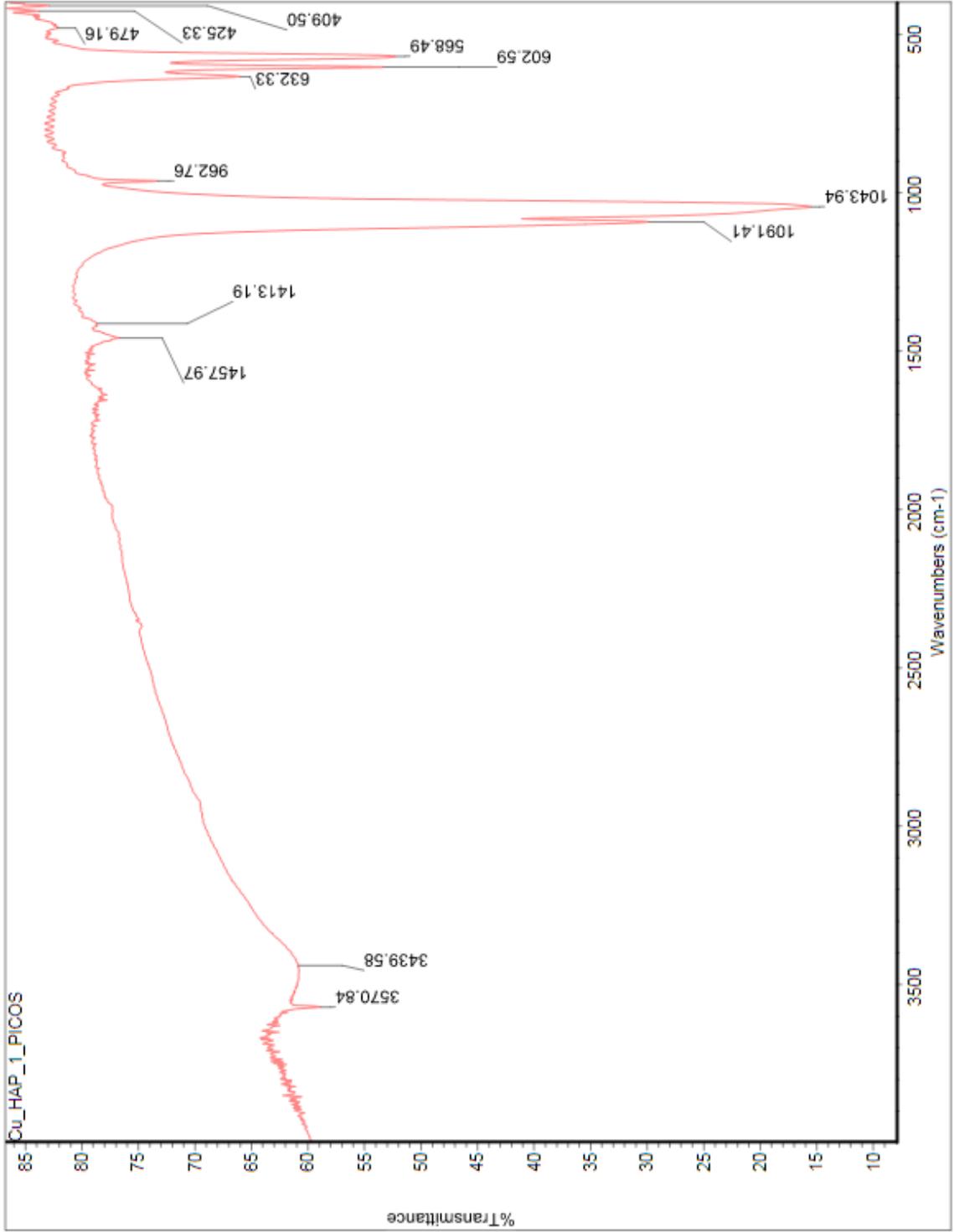


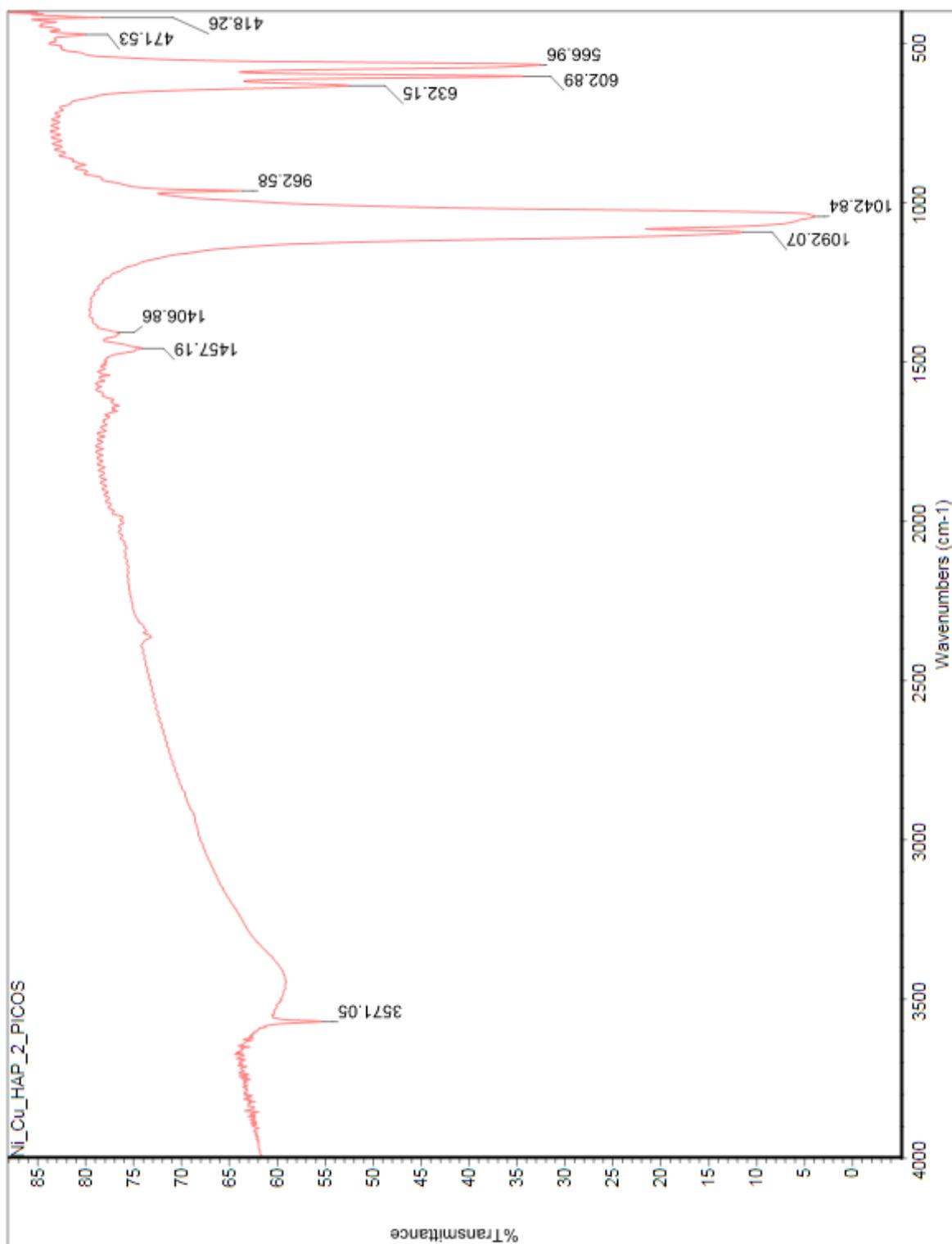
(2) ESPECTROS FLUORESCÊNCIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER



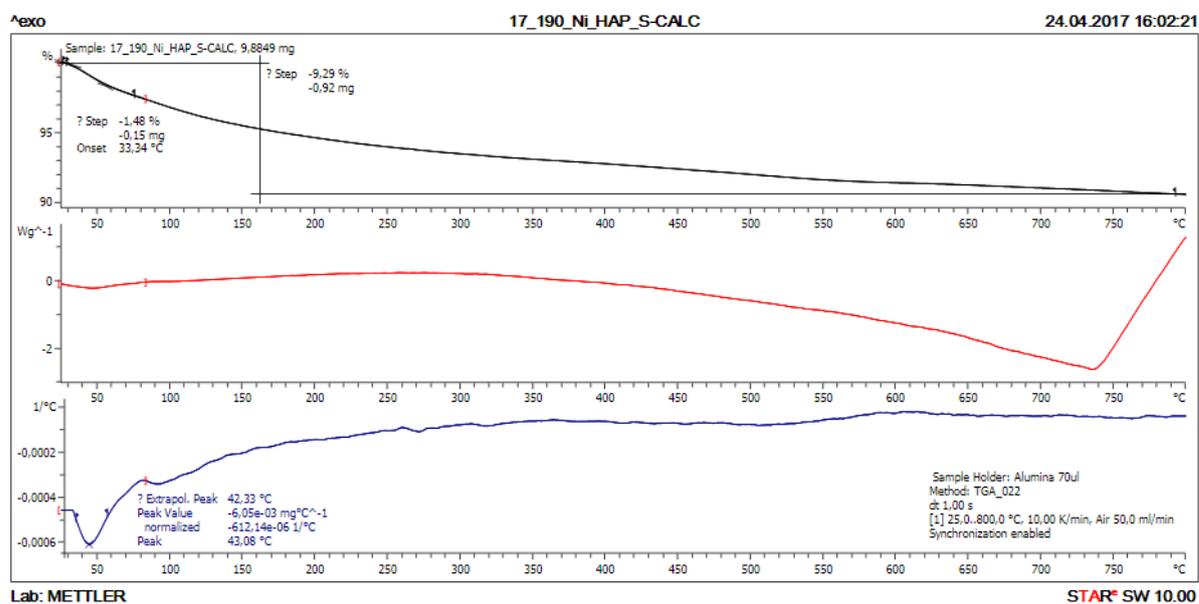
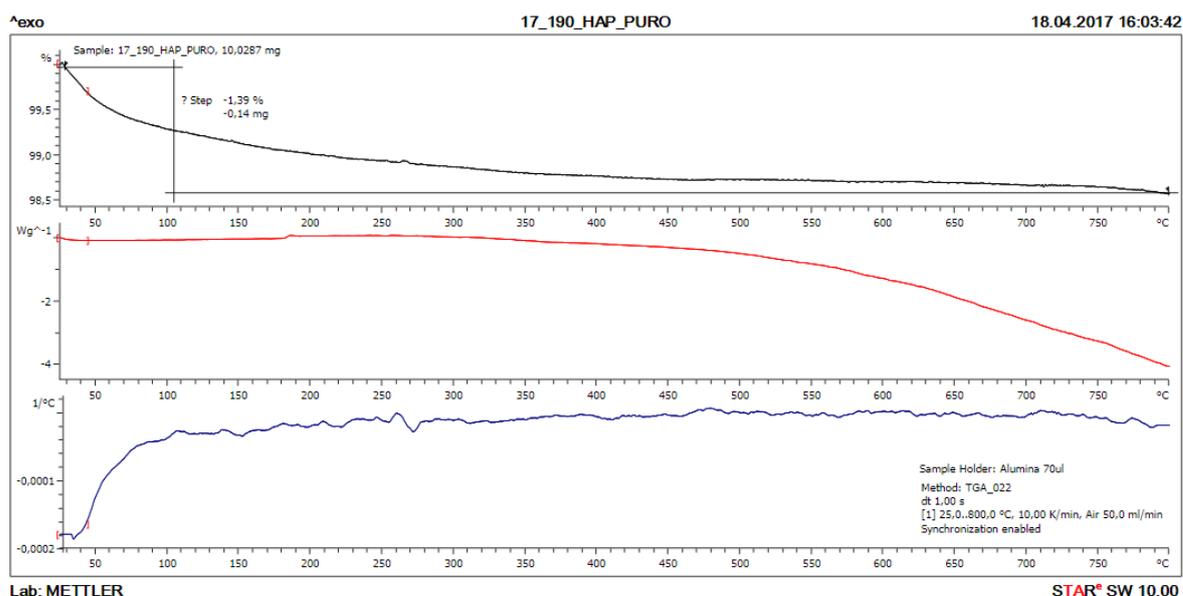


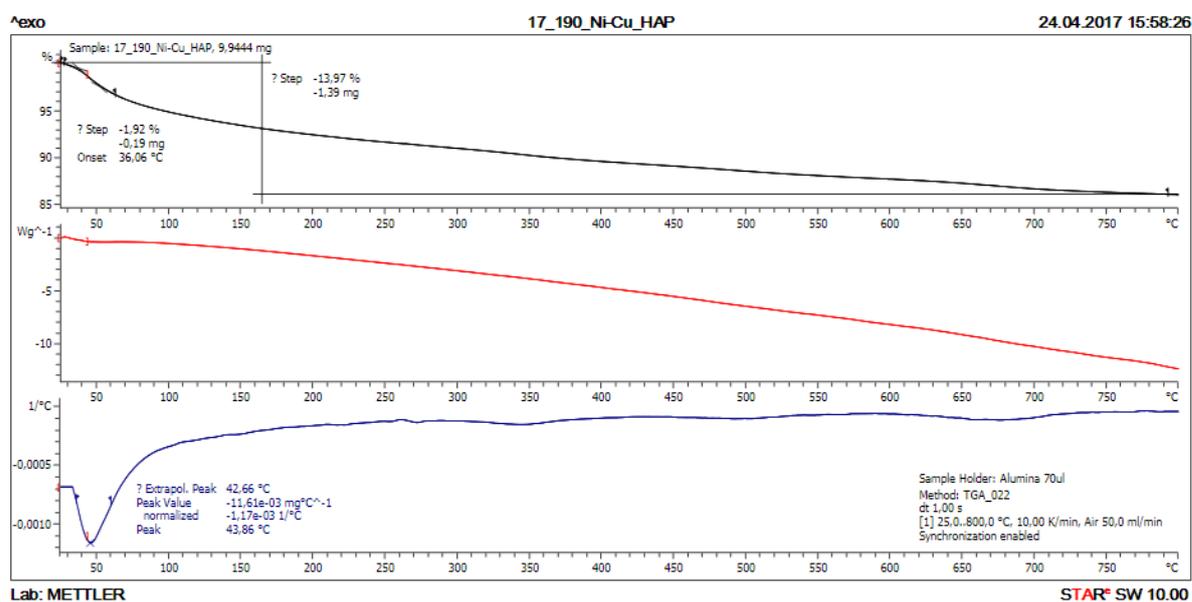
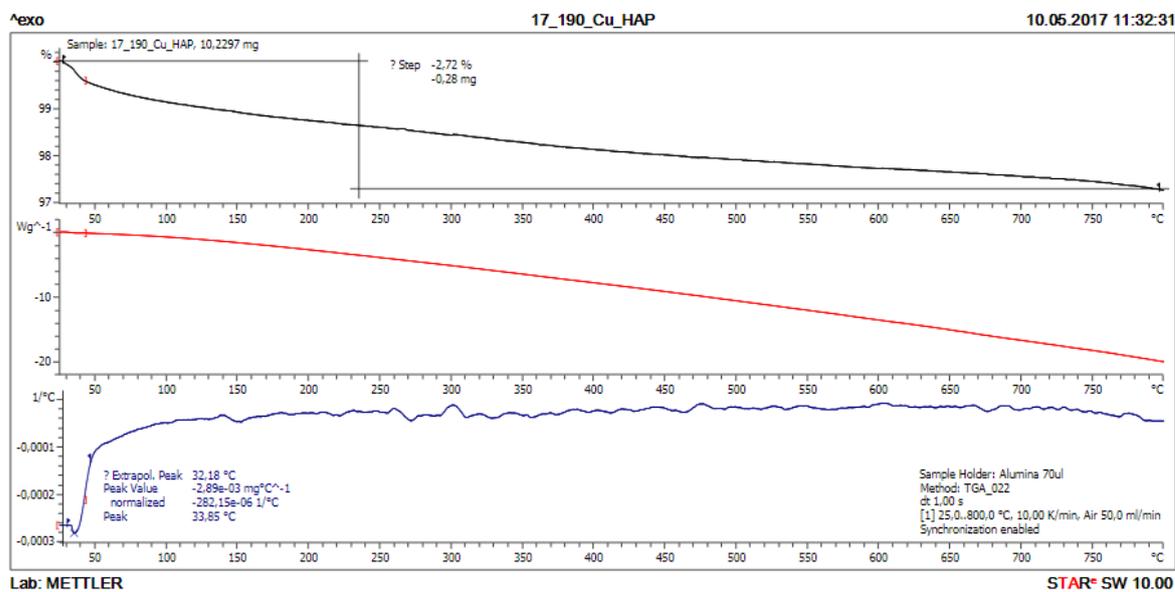
85 NI_HAP_2_PICOS



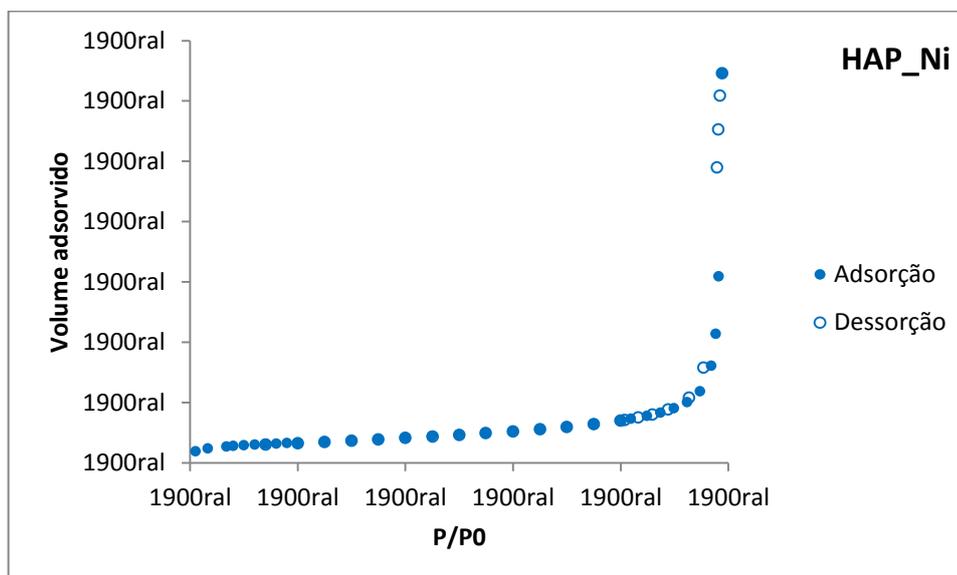
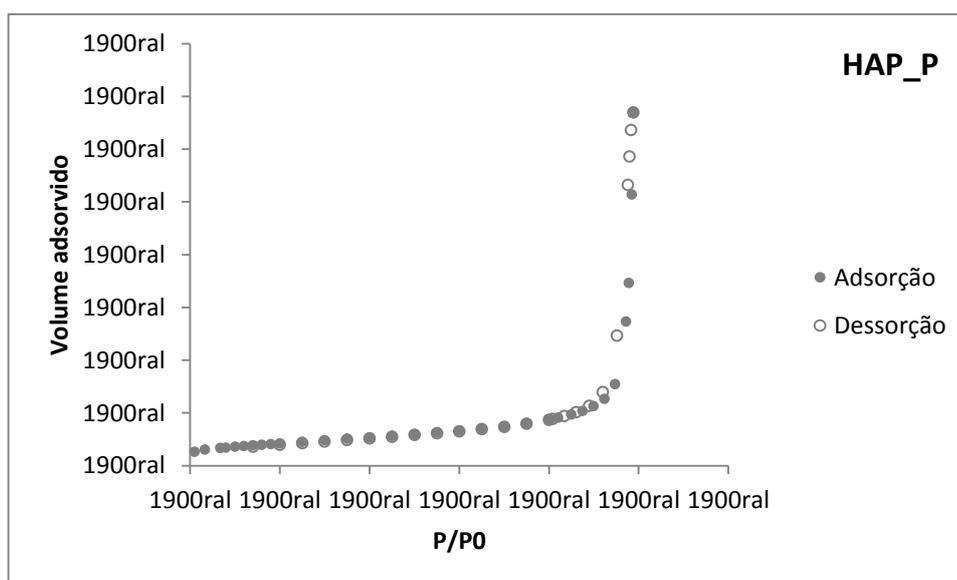


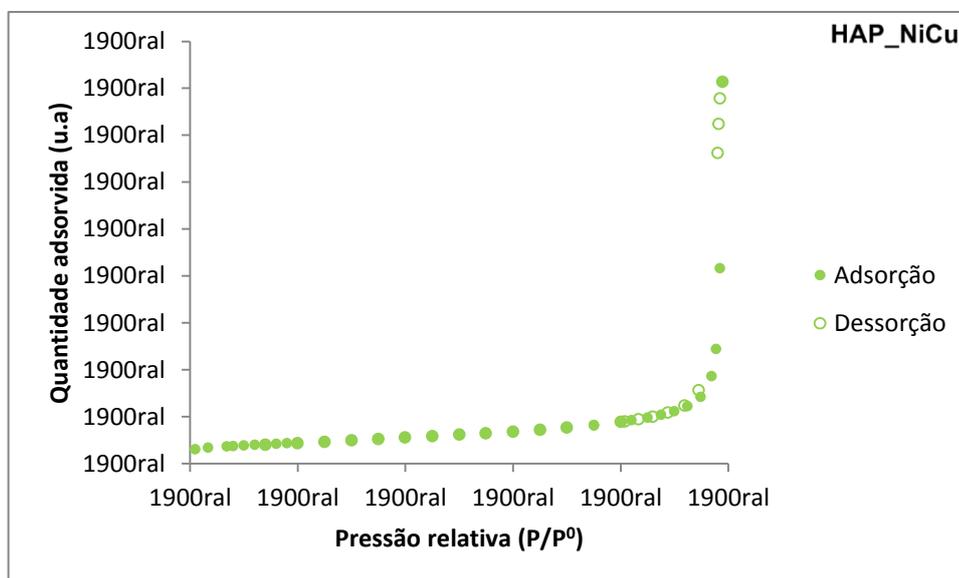
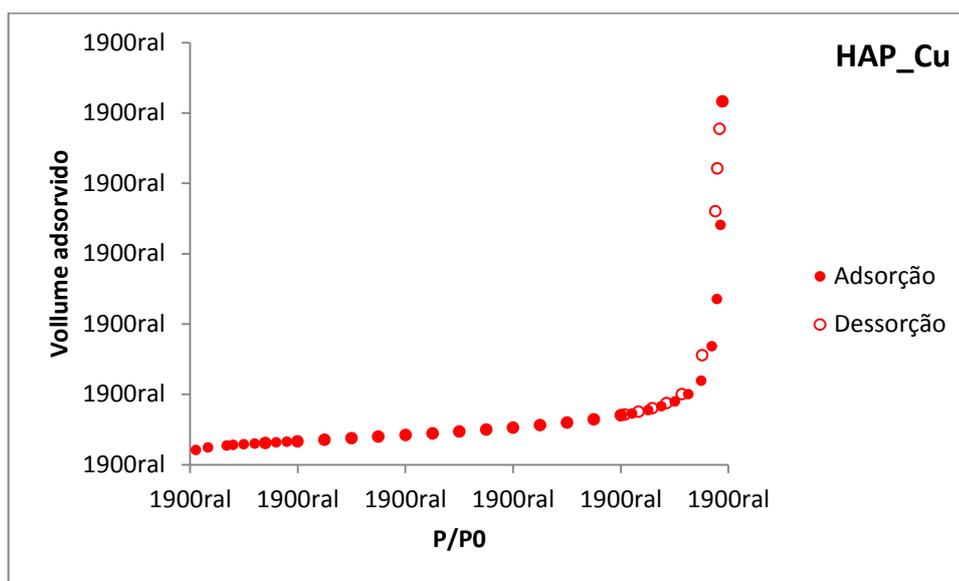
(3) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA





(4) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO





C. Resultados - BET Cálculos

1. SÍTIOS BÁSICOS

FAIXA DE TEMPERATURA X CLASSIFICAÇÃO DE SÍTIO (de acordo com força)

HAP_P							
Área	centro (min)	T correspondente (°C)	força	área%	var T	divisão(%T)	faixa (°C)
0,02575	3,68492		71,4 fraco	2,77%	10%		
0,12581	6,27426		98 fraco	13,56%	14%	0-25	0-175
0,15349	13,02278		163,5 fraco	16,54%	23%		
0,21485	26,12717		294,7 médio	23,15%	42%	25-75	175-525
0,10871	42,29504		459,1 médio	11,71%	66%		
0,23438	59,26389		630,3 forte	25,25%	90%	75-100	525-700
0,06507	80,54484		700,2 forte	7,01%	100%		
0,92806							

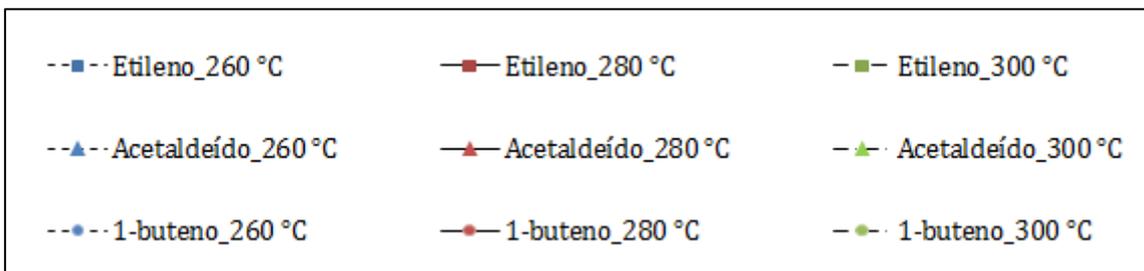
HAP_Cu							
Área	centro (min)	T correspondente (°C)	força	area%	var T	divisão(%T)	faixa (°C)
0,01511	3,89575		74,4 fraco	2,83%	11%		
0,04588	6,8175		103 fraco	8,60%	15%	0-25	0-170
0,02229	10,96373		144 fraco	4,18%	21%		
0,06025	15,01105		182,9 médio	11,29%	27%	25-75	170-510
0,07139	25,51615		288,6 médio	13,37%	43%		
0,14278	44,9125		485,2 forte	26,75%	72%	75-100	510-680
0,17606	64,02316		678,6 forte	32,98%	100%		
0,53376							

HAP_Ni							
Área	centro (min)	T correspondente (°C)	força	area%	var T	divisão(%T)	faixa (°C)
0,05668	4,03819		75,4 fraco	4,82%	11%		
0,13378	7,41466		108,9 fraco	11,37%	16%	0-25	0-175
0,17373	15,56094		188,7 médio	14,76%	27%		
0,15653	28,81126		322,3 médio	13,30%	46%	25-75	175-525
0,12122	40,75212		443,8 médio	10,30%	63%		
0,13827	50,1765		538,4 forte	11,75%	77%		
0,20929	63,38209		671,5 forte	17,78%	96%	75-100	525-700
0,18647	81,77808		700,1 forte	15,84%	100%		
0,00112	67,33887		702,2 forte	0,10%	100%		
1,17709							

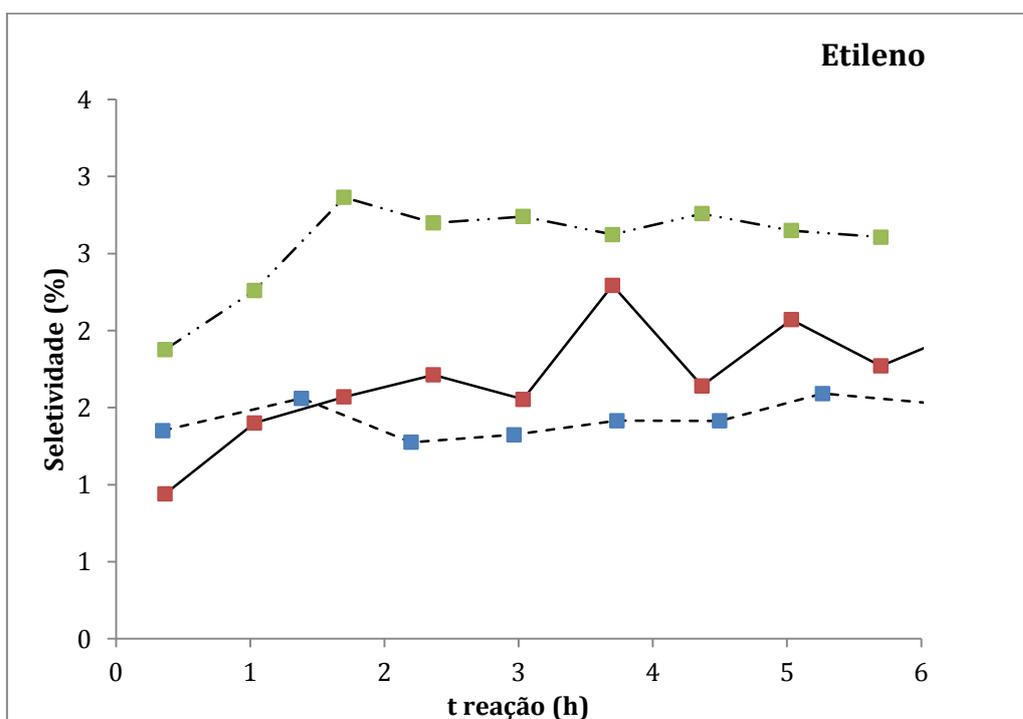
HAP_NiCu							
Área	centro (min)	T correspondente (°C)	força	area%	var T	divisão(%T)	faixa (°C)
0,0212	3,25222		68,5 fraco	4,10%	10%		
0,04724	5,40871		89,3 fraco	9,13%	13%	0-25	0-175
0,06365	8,81668		122,6 fraco	12,30%	18%		
0,07584	14,22463		175,3 médio	14,65%	26%		
0,06782	25,63654		289,6 médio	13,10%	42%	25-75	175-525
0,13596	44,48217		481,2 médio	26,27%	70%		
0,01363	54,68685		583,8 forte	2,63%	85%	75-100	525-700
0,09221	64,77008		686,2 forte	17,82%	100%		
0,51755							

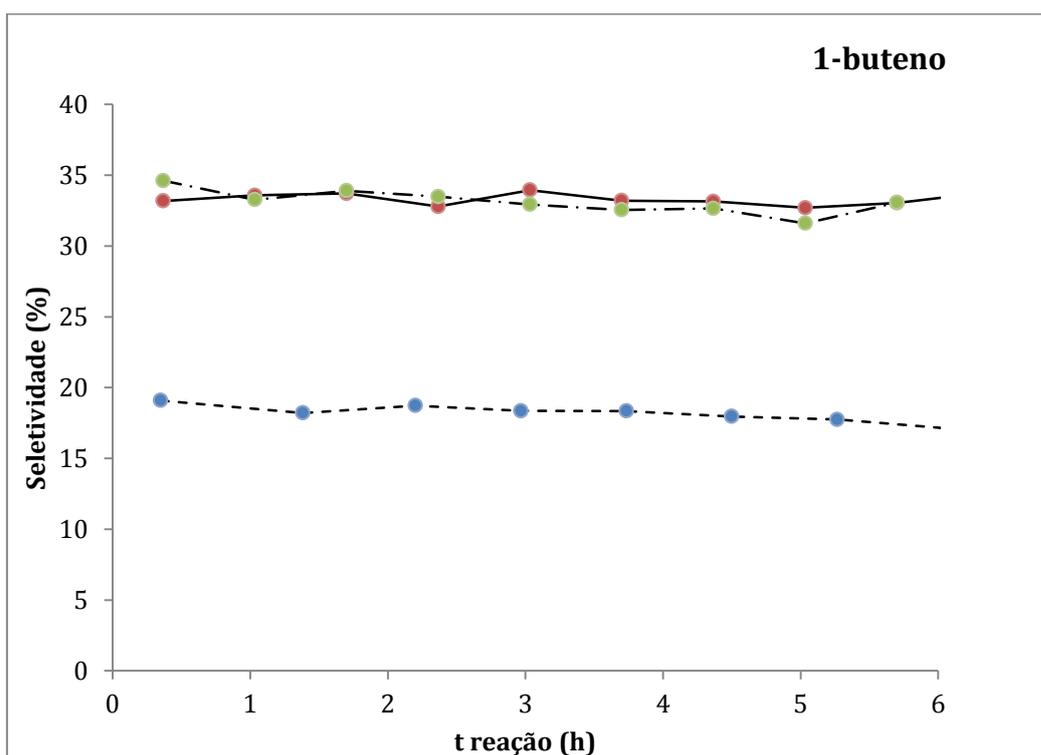
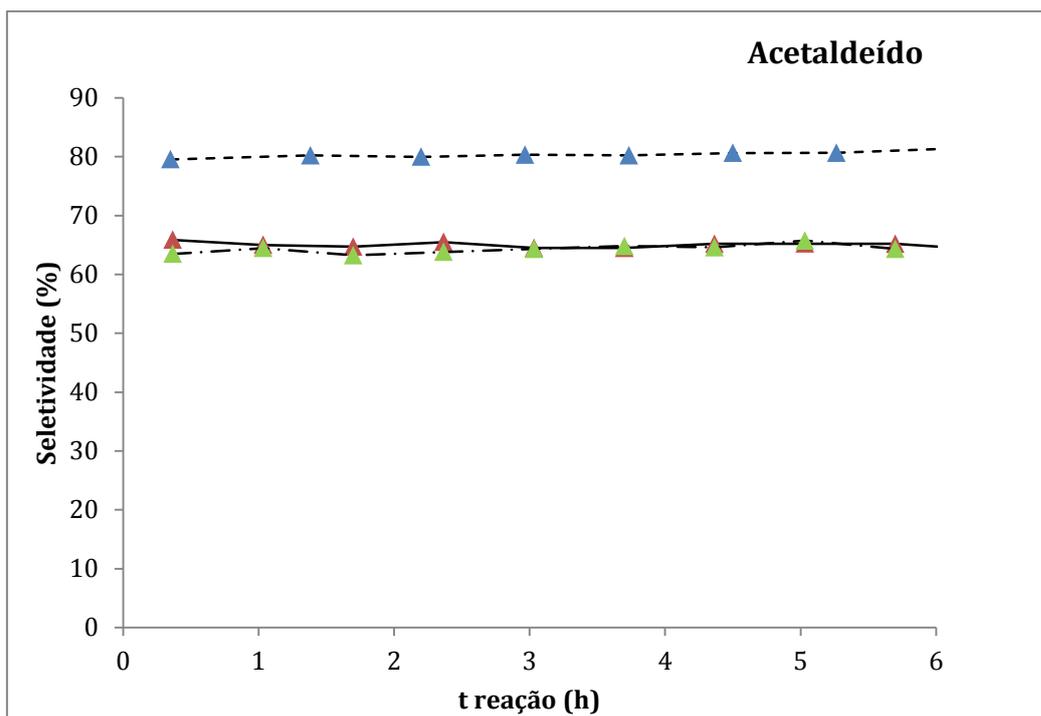
D. Resultados - Gráficos de Seletividade vs. Tempo

LEGENDA:

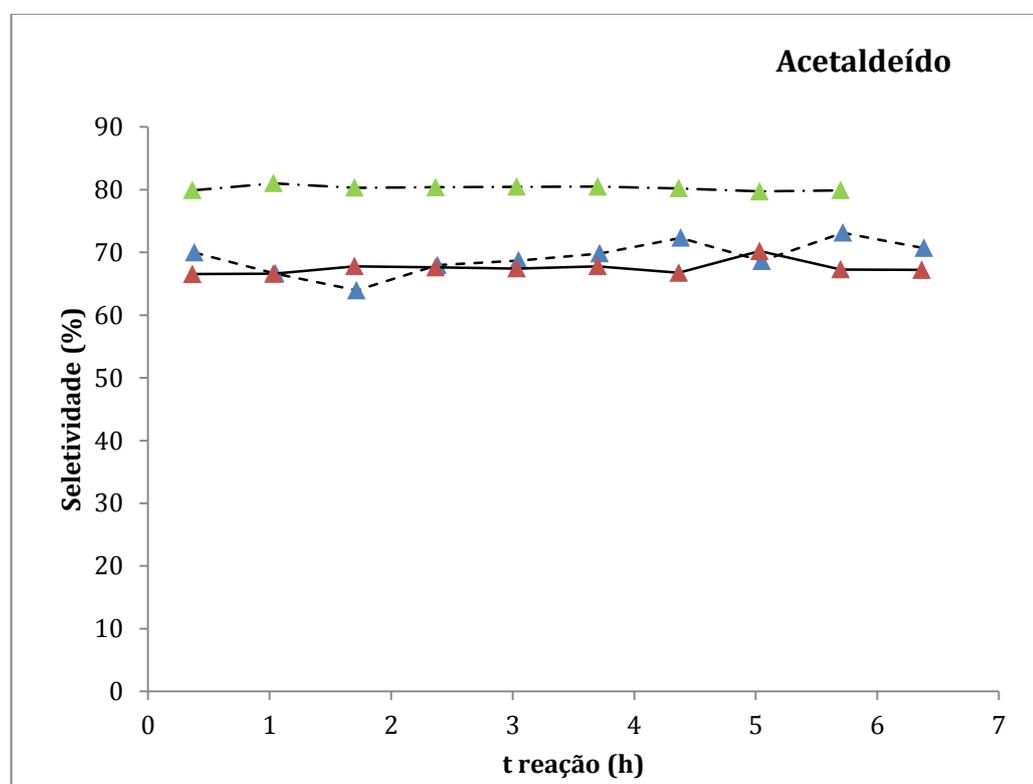
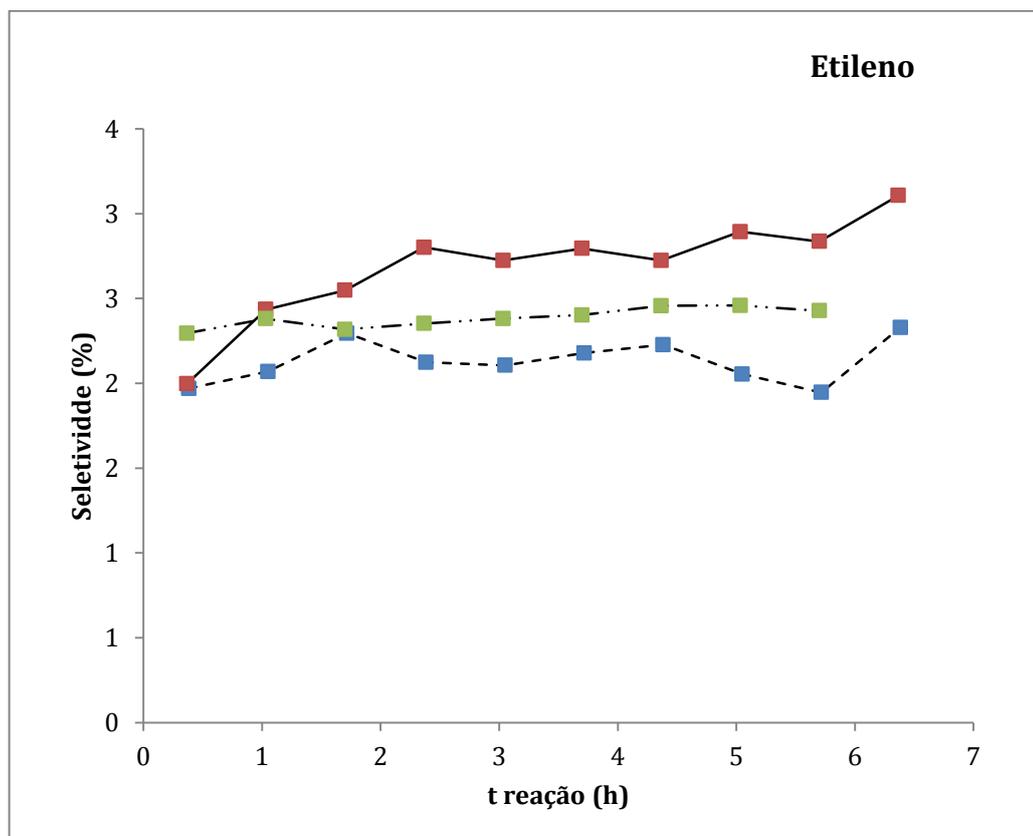


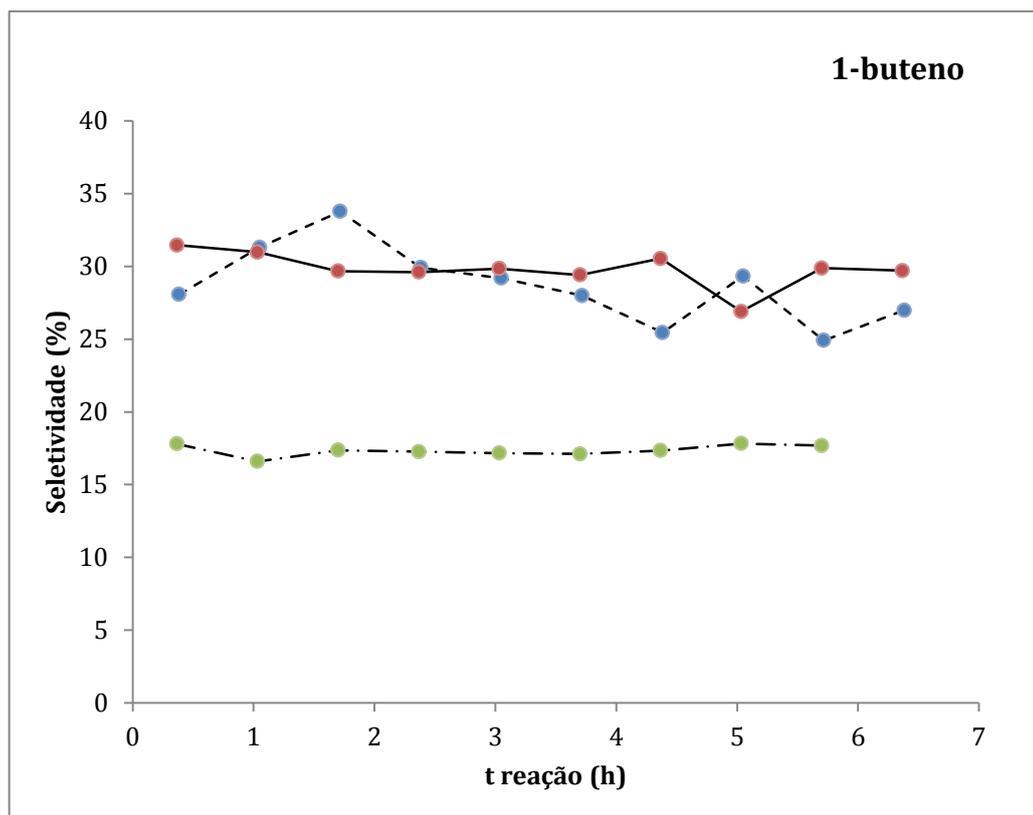
i. HAP_P



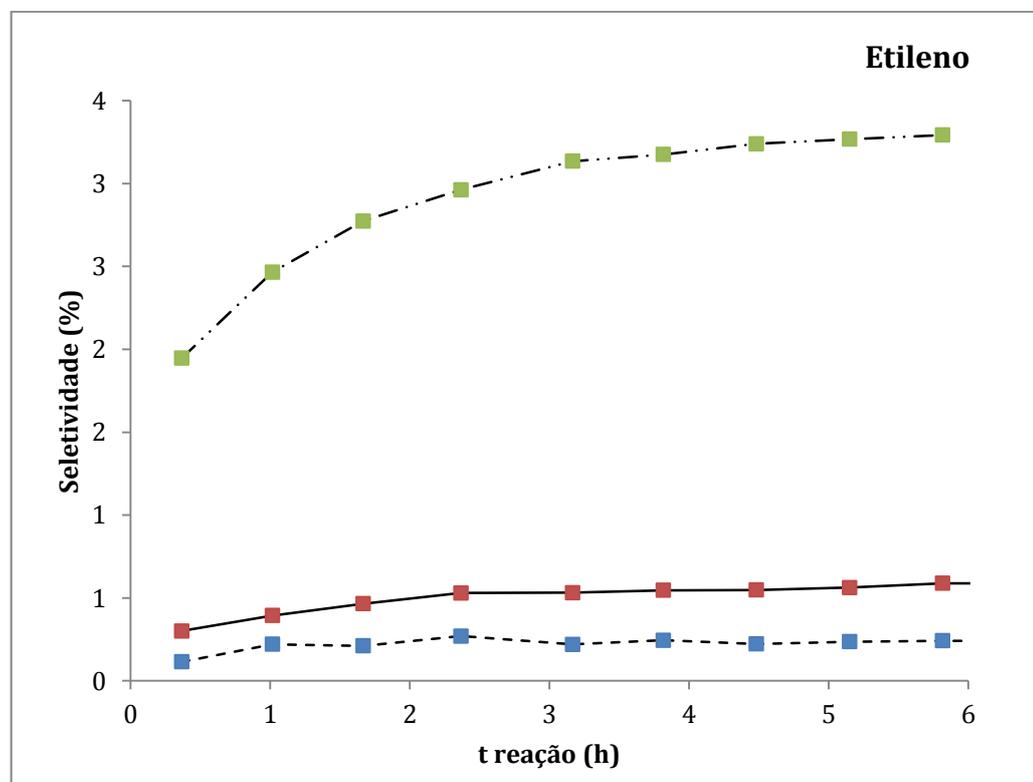


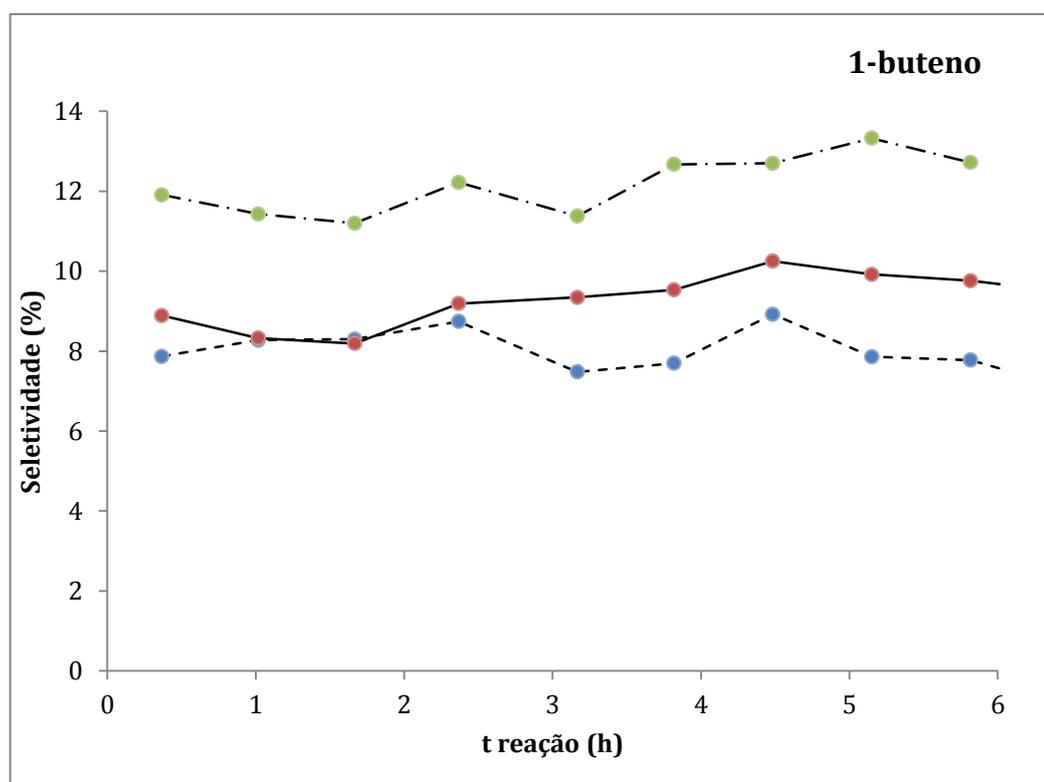
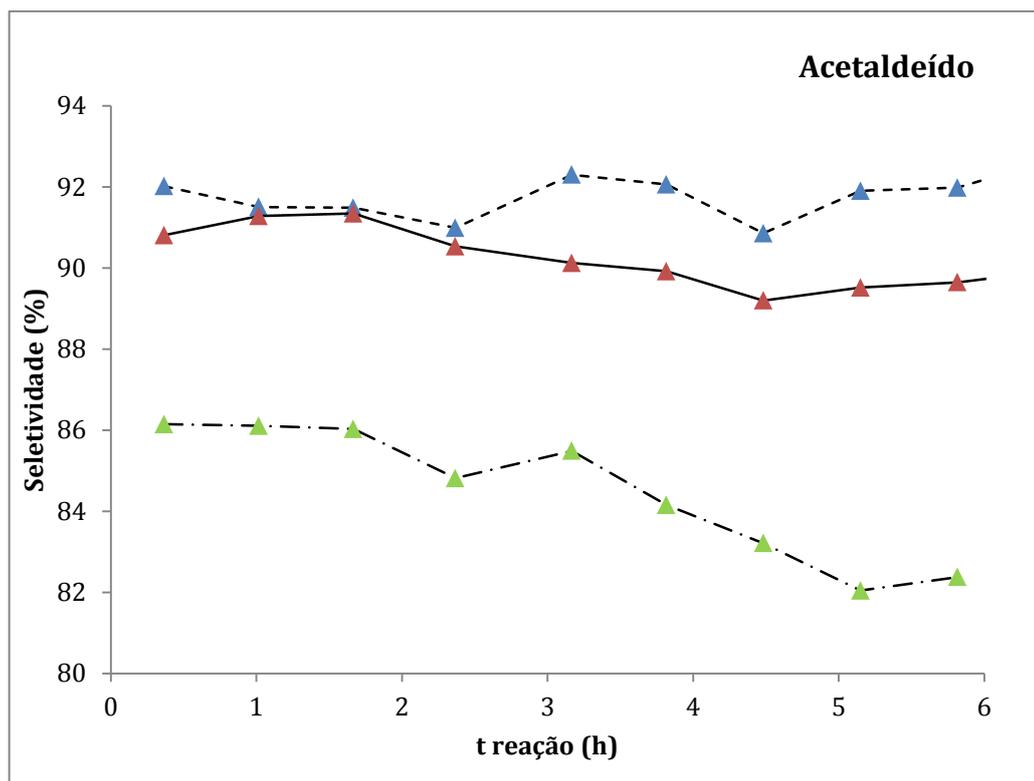
ii. HAP_Ni





iii. HAP_Cu





iv. HAP_NiCu

