

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Renan Antunes Silvestre da Silva

Síntese de catalisadores para a desidrogenação oxidativa do propano a partir de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al

Rio de Janeiro 2021 Renan Antunes Silvestre da Silva

Síntese de catalisadores para a desidrogenação oxidativa do propano a partir de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al



Orientadores: Prof.^a Dr^a. Luz Amparo Palacio Santos Prof. Dr. Arnaldo da Costa Faro Júnior

'D E

Rio de Janeiro 2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

 Silva, Renan Antunes Silvestre da.
Síntese de catalisadores para a desidrogenação oxidativa do propano a partir de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al. – 2021.
91 f.

> Orientador(a): Luz Amparo Palacio Santos Arnaldo da Costa Faro Júnior

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Desidrogenação – Teses. 3. Hidrotalcitas – Teses. 4. Propano – Teses. 5. Propeno – Teses. I. Santos, Luz Amparo Palacio. II. Faro Júnior, Arnaldo da Costa. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.094.258

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Romm Aufmessite la Sola

Assinatura

<u>26/10/2021</u> Data Renan Antunes Silvestre da Silva

Síntese de catalisadores para a desidrogenação oxidativa do propano a partir de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio ambiente.

Aprovada em 30 de agosto de 2021.

Banca Examinadora:

Luger Luger P
Prof.ª Dra. Luz Amparo Palacio Santos (Orientadora) Instituto de Química - UERJ
hubber allow from
Prof. Dr. Arnaldo da Costa Faro Júnior (Orientador) Universidade Federal do Rio de Janeiro
Fr Doughotin
Prof.ª Dra. Fatima María Zánon Zotin Instituto de Química - UERJ
travio
Prof. ^a Dra. Lucia Regina Baddi de Araújo Instituto de Química – UERJ
J Gunel do Pachico
Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho Universidade Federal de Pernambuco

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e proteção durante esse momento difícil no nosso país e no mundo e por ter me dado motivação e energia para finalização deste trabalho.

Aos meus orientadores Luz Amparo e Arnaldo Faro pela paciência, pela disposição, pela sabedoria passada e pelo suporte durante todas etapas deste projeto.

A minha família pelo apoio emocional e financeiro durante todo o mestrado.

Aos meus amigos pelo incentivo moral.

À equipe técnica da UERJ e da UFRJ pelo o auxílio e acompanhamento das práticas experimentais e pela realização das caracterizações essenciais para execução desse trabalho principalmente diante da crise sanitária em que vivemos.

À equipe do PPG-EQ da UERJ pela oportunidade, pelo aprendizado e pela paciência na atual conjuntura.

À FAPERJ pela paciência e pelo apoio financeiro durante todo o mestrado em plena pandemia

RESUMO

SILVA, Renan Antunes S. da *Síntese de catalisadores para a desidrogenação oxidativa do propano a partir de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al.* 2021. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores oriundos de compostos de tipo hidrotalcita, com fórmula nominal $Zn_{1-x}(Fe_yAl_{1-y})_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}$, para avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DHOP). Os precursores foram preparados por dois métodos, coprecipitação a baixa supersaturação e titulação, contendo diferentes teores de metais. Os catalisadores foram preparados pela calcinação dos precursores a 550 °C. Os precursores foram caracterizados por DRX, ICP-OES, TGA e FTIR. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, adsorção de N2, e testados na reação de DHOP. A análise química indicou que todos os metais utilizados foram inseridos na fase sólida com exceção dos precursores cuja fração molar do metal trivalente foi igual a 0,22 (série X22), que tiveram uma parcela de Zn significativa na fase líquida. A DRX indicou que se obteve a fase desejada (fase tipo hidrotalcita) em todos os precursores contendo Al, série X20 e X25 (fração molar de trivalentes igual a 0,20 e 0,25 respectivamente), mas ZnO e Zn(OH)₂ também foram identificados. O tamanho da célula unitária calculado a partir desses resultados confirma a presença do carbonato como ânion de compensação na fase hidrotalcita. Além disso, nota-se na série X20 que o tamanho da célula unitária a atingiu um valor máximo que pode ser decorrente de um limite da incorporação de Fe ou de Zn na estrutura almejada. A presença de Fe⁺² também pode ser considerada e associada à eliminação de Zn da estrutura da hidrotalcita. A série X22 resultou em materiais amorfos e a série X33 (de fração molar de trivalentes igual a 0,33) em ZnO, Zn(OH)₂ cristalinos mais material amorfo. A caracterização por infravermelho corroborou a presença de carbonato em todos os precursores, mas em alguns casos nitrato, em quantidades pequenas, foi identificado. A DRX mostrou que catalisadores são compostos de ZnO e magnetita (Fe2.962O4). O rendimento a propeno na reação de DHOP foi muito similar em todos os catalisadores, sendo o valor máximo em torno de 3% o que muito provavelmente está associado à baixa seletividade observada (< 10%). A seletividade cresceu com o aumento da temperatura o que é incomum para este tipo de reações e pode significar que a desidrogenação direta esteja ocorrendo ao invés da oxidativa. Os catalisadores com maior área e maior quantidade de ferro foram os que exibiram os rendimentos mais altos.

Palavras-chave: Hidrotalcita. Zn-Fe-Al. Desidrogenação oxidativa. Propano. Propeno.

ABSTRACT

SILVA Renan Antunes. S. da Synthesis of catalysts for propane oxidative dehydrogenation based on hydrotalcite-like precursors of the system Zn-Fe-Al. 2021. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

In this work, catalysts based on hydrotalcite-like precursors were synthesized with nominal formula $Zn_{1-x}(Fe_vAl_{1-v})_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}$, in order to be evaluated in oxidative dehydrogenation of propane (ODHP). The precursors were prepared by two methods, coprecipitation at low supersaturation and titration, with different contents of metals. The catalysts were prepared by calcination of the precursors at 550 °C. The precursors were characterized by XRD, ICP- OES, TGA and FTIR. The catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption and tested in the ODHP. The chemical analysis indicated that all metal used was introduced in the solid phase, except for the series trivalent molar fractions equal to 0.22 (series X22), which had a significant Zn fraction in the liquid phase. The XRD shows that the desired phase (hydrotalcite-like phase) was obtained in all synthesis containing Al, series X20 and X25 (trivalent molar fractions equal to 0.2 and 0.25 respectively), but ZnO and Zn(OH)₂ have also been found. The size of the unit cell calculated with those results confirms the presence of carbonate as the compensation anion. Moreover, in the X20 series, the unit cell size a reached a maximum value that could be related to a possible incorporation limit of either Fe or Zn in the desired structure. The presence of Fe²⁺ can also be considered and associated to the elimination of Zn of the desired structure. The series X22 resulted in amorphous materials and the series X33 (trivalent molar fraction equal to 0.33), in crystalline ZnO, Zn(OH)₂ and amorphous material. The infrared characterization corroborated the presence of carbonate in all precursors but, in some cases, nitrate was found in small quantities. The XRD showed that the catalysts are composed of ZnO and magnetite (Fe_{2.962}O₄). The propene yields in the ODHP were very similar among all catalysts with the maximum value being around 3 % which is probably related to low selectivity observed (< 10%). The selectivity increased with the temperature which is uncommon in this type of reactions and could mean that the direct dehydrogenation is taking place instead of the oxidative one. The catalysts with the highest surface area and with the highest iron content exhibited the best yields.

Keywords: Hydrotalcite. Zn-Fe-Al. Oxidative dehydrogenation. Propane. Propene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Aplicações do propeno	13
Figura 2 — Estrutura da brucita e da hidrotalcita	18
Figura 3 — Possíveis politipos dos hidróxidos duplos lamelares	19
Figura 4 —Principais reações envolvidas na DHOP	26
Figura 5 — Mecanismo de MvK na DHOP	27
Figura 6 — Espécies de oxigênio presentes em óxidos metálicos	28
Figura 7 — Aparato experimental utilizado nas sínteses	34
Figura 8 — Unidade de avaliação catalítica	39
Figura 9 — Difratograma do ZnFeX22.1, ZnFeX22.2, ZnFeX33.3, ZnFeX33.4 e padrão	
hidrotalcita de ZnAl	42
Figura 10 — Difratograma do ZnFeX33.1 e padrão ZnO	43
Figura 11 — Difratograma do ZnFeX33.2 e padrão Zn(OH) ₂	43
Figura 12 — Difratogramas da série X25 e padrões de hidrotalcita ZnAl, ZnO e Zn(OH)2 .	44
Figura 13 — Difratogramas da série X20 e padrões de hidrotalcita ZnAl e ZnO	45
Figura 14 — Comprimento da célula unitária (a) versus fração nominal de Fe (y)	47
Figura 15 — Espectros no infravermelho dos precursores da série X20	49
Figura 16 — Espectros no infravermelho dos precursores da série X22	50
Figura 17— Espectros no infravermelho dos precursores da série X25	50
Figura 18— Espectros no infravermelho dos precursores da série X33	51
Figura 19 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y10	52
Figura 20 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y90	52
Figura 21 — Curva TG/DTG do ZnFeX22.1	53
Figura 22 — Difratogramas da série X25C e padrões do espinélio Fe _{2.962} O ₄ e ZnO	56
Figura 23 — Difratogramas da série X20C e padrões do espinélio Fe _{2.962} O ₄ e ZnO	57
Figura 24 — Difratogramas do ZnFeX22.1C e padrões do espinélio Fe _{2.962} O ₄ e ZnO	57
Figura 25 — Difratogramas do ZnFeAIX20Y90C e padrões de espinélio e ZnO	58
Figura 26 — Isotermas dos catalisadores	59
Figura 27 — Distribuição de tamanho dos poros dV/dlogD dos catalisadores	60
Figura 28 — Distribuição de tamanho dos poros dA/dlogD dos catalisadores	60
Figura 29 — Conversão de propano da série X25	62

Figura 30 — Seletividade ao propeno da série X25	62
Figura 31 — Rendimento do propeno da série X25	63
Figura 32 — Conversão do propano da série X20	64
Figura 33 — Seletividade ao propeno da série X20	64
Figura 34 — Rendimento do propeno da série X20	65
Figura 35 — Conversão do propano do ZnFeX22.1C	66
Figura 36 — Seletividade ao propeno do ZnFeX22.1C	66
Figura 37 — Rendimento do propeno do ZnFeX22.1C	67
Figura 38 — Conversão do propano do ZnFeAlX20Y10C2	69
Figura 39 — Seletividade ao propeno do ZnFeAlX20Y10C2	69
Figura 40 — Rendimento do propeno do ZnFeAlX20Y10C2	70
Figura 41 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y10	80
Figura 42 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y30	81
Figura 43 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y50	81
Figura 44 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y70	82
Figura 45 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX25Y50	82
Figura 46 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX25Y20	82
Figura 47 — Estabilidade do ZnAlX20C	86
Figura 48 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y10C	86
Figura 49 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y30C	87
Figura 50 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y50C	88
Figura 51 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y70C	88
Figura 52 — Estabilidade do ZnFeAIX20Y90C	89
Figura 53 — Estabilidade do ZnFeAlX25Y50C	89
Figura 54 — Estabilidade do ZnFeAlX25Y20C	90
Figura 55 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y10C2	90
Figura 56 — Estabilidade do ZnFeAlX22.1C	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Argilas aniônicas e suas características	17
Tabela 2 — Combinações que produziram compostos do tipo hidrotalcita	19
Tabela 3 — pH de precipitação dos cátions mais comuns	21
Tabela 4 — Distribuição de produtos no craqueamento a vapor	24
Tabela 5 — Distribuição de produtos em processo de FCC	24
Tabela 6 — Processos de desidrogenação utilizados na indústria	25
Tabela 7 — Desempenho de alguns catalisadores de óxidos metálicos na DHOP	30
Tabela 8— Desempenho de alguns catalisadores derivados de HDL na DHOP	32
Tabela 9 — Reagentes utilizados	33
Tabela 10 — Resumo dos experimentos de síntese dos precursores	35
Tabela 11 — Parâmetros da célula unitária dos precursores	46
Tabela 12 — Perda de massa teórica e experimental	54
Tabela 13 — Perda de massa real, mols de hidrotalcita (n), mols de ZnO inerte (w) e fra	ıção de
cátion trivalente (x*) na fase hidrotalcita dos precursores	55
Tabela 14 — Área BET, volume e diâmetro de poros dos catalisadores	59

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1.	OBJETIVOS	16
1.1	Objetivo geral	16
1.2	Objetivos específicos	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Compostos tipo hidrotalcita	17
2.1.	1 <u>Estrutura</u>	18
2.1.2	2 <u>Cátions Metálicos</u>	19
2.1.	3 Ânion de Compensação	
2.1.4	4 <u>Método de preparo</u>	20
2.1.	5 <u>Sínteses no sistema Zn-Fe-Al</u>	22
2.2	Produção de propeno	23
2.3	Catalisadores usados na DHOP	
2.3.	1 <u>Óxidos de metais de transição</u>	
2.3.2	2 <u>Óxidos provenientes de HDL</u>	
3.	METODOLOGIA	33
3.1	Síntese dos precursores do tipo hidrotalcita	
3.2	Obtenção dos catalisadores	35
3.3	Caracterização	
3.3.	1 <u>Difração de raios X (DRX)</u>	
3.3.2	2 <u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	37
3.3.	3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
3.3.4	4 <u>Análise Textural</u>	37
3.3.:	5 <u>Análise Química (ICP-OES)</u>	
3.3.	6 <u>Testes Catalíticos</u>	
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41

4.1	Precursores
4.1.1	Análise Química ICP-OES41
4.1.2	Difração de raios X41
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)
4.2 C	atalisadores
4.2.1	Difração de raios X
4.2.2	Adsorção de N ₂
4.2.3	Testes Catalíticos
CON	CLUSÕES71
SUG	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS
REF	ERÊNCIAS74
APÊ	NDICE A — TGA
APÊ	NDICE B – TGA - proposta de decomposição 284
APÊ	NDICE C – Testes catalíticos/Estabilidade86

INTRODUÇÃO

A indústria química no Brasil foi responsável por 2,3% do PIB total (2019), 11,3% na indústria de transformação (2018), sendo o terceiro maior setor industrial brasileiro e a sexta maior mundialmente. Nesta indústria, somente os produtos químicos de uso industrial, faturaram US\$ 44,1 bilhões em 2020. Dentre esses produtos, 65% são oriundos da indústria petroquímica, o que ressalta a importância desse setor (ABIQUIM, 2020).

O propeno, foco desse trabalho, é uma das principais matérias-primas para indústria de segunda geração no Brasil. Sua produção, entre 2010 e 2017, se manteve em 2,2 milhões de toneladas, superando a demanda nacional. O propeno apresenta inúmeras aplicações como ilustrado na Figura 1 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE, 2018).



Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE, 2018

Olefinas leves são normalmente produzidas por processos de craqueamento a vapor e craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Entretanto, em ambos os casos, o propeno é apenas um produto secundário. O craqueamento a vapor consiste na utilização de vapor d'água em altas temperaturas (em torno de 800°C) para a quebra de hidrocarbonetos leves, GLP e nafta em alcenos como eteno e propeno (AL-GHAMDI; SAMEER, 2013; POSCH, 2011). No FCC, gasóleo pesado e resíduos entram em contato com um catalisador e altas temperaturas (700 °C) gerando hidrocarbonetos mais leves que são posteriormente fracionados (ABADIE, 2002; AL-GHAMDI; SAMEER, 2013). Esses métodos não produzem propeno o suficiente para atender a demanda mundial, fazendo com que seja necessária a busca por outras rotas. A desidrogenação direta tem sido utilizada por produzir principalmente propeno e também hidrogênio, mas trata-se de um processo endotérmico que requer altas temperaturas (550 a 700°C) devido à sua termodinâmica desfavorável (DONG *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2019). Além do alto custo energético, esses processos também estão sujeitos à

formação de coque e desativação do catalisador. A desidrogenação oxidativa do propano (DHOP) se apresenta como uma rota promissora, tendo em vista a vantagem termodinâmica em se tratando de uma reação exotérmica que é favorecida a temperaturas menores. No entanto, a presença do oxigênio leva a reações paralelas que causam oxidação do produto desejado, portanto a seletividade do catalisador a ser utilizado exerce um papel fundamental no rendimento deste processo (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007; GAMBO *et al.*, 2021).

Por outro lado, sabe-se que hidrotalcitas são muito utilizadas no campo da catálise heterogênea, pois os óxidos oriundos de sua calcinação apresentam alta área específica, propriedades básicas, boa estabilidade térmica e homogeneidade. Além disso, catalisadores obtidos a partir de precursores tipo hidrotalcita têm-se mostrado eficazes na reação de desidrogenação oxidativa de propano (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; VALVERDE *et al.*, 2012, 2014).

As hidrotalcitas pertencem ao grupo de argilas aniônicas e possuem uma estrutura semelhante à da brucita, que consiste em octaedros de Mg^{2+} coordenados por OH^- que compartilham as arestas para formar camadas infinitas que se empilham umas sobre as outras através de ligações de hidrogênio. Para formação da hidrotalcita, substitui-se parte do magnésio por um elemento trivalente, naturalmente AI^{3+} , uma carga positiva na camada do hidróxido que é compensada pela presença de um ânion entre as camadas de brucita, onde também se encontra água. As características da hidrotalcita portanto provêm da natureza, da posição e da ordenação da camada de brucita, ânions e água que a compõem. Os materiais do tipo hidrotacilta (HTlcs) são representados pela formula molecular $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{-n}_{x/n}) \cdot mH_2O$, onde M(II) representa o íon metálico divalente, M(III) representa o trivalente e A o ânion de compensação. Esses compostos podem ser sintetizados com outros metais divalentes, além do magnésio, e diversos ânions. O fator determinante na síntese é o valor de *x*, que normalmente está entre 0,2 e 0,33 para obtenção de uma fase pura (CAVANI *et al*, 1991).

Haja vista as propriedades destacadas, foram sintetizados neste trabalho óxidos oriundos de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al. Sabe-se que catalisadores de Zn e Fe são usados em reações de desidrogenção por via direta e oxidativa. Catalisadores a base de Fe em especial são utilizados para desidrogenção oxidativa de etilbenzeno e isobutano, além de ser estudados em desidrogenação na presença de CO₂ (DAI *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2019; JIANG *et al.*, 2021). Estes óxidos e seus precursores foram caracterizados por técnicas como difração de raios X, análise termogravimétrica, análise química, adsorção de N₂, entre outras. Os

catalisadores foram testados na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DHOP).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

 Preparar catalisadores oriundos de precursores do tipo hidrotalcita de diferentes teores de Zn, Fe e Al por diferentes métodos para avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa de propano.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar compostos do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al pelo método de coprecipitação, variando a composição dos metais.
- Obter os catalisadores através da calcinação dos precursores do tipo hidrotalcita.
- Caracterizar os precursores e catalisadores por técnicas como difração de raios X, análise termogravimétrica, análise química, adsorção de N₂ e espectroscopia no infravermelho.
- Testar os catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compostos tipo hidrotalcita

Argilas aniônicas são materiais sintéticos ou naturais que consistem de lamelas de hidróxidos mistos que contêm ânions permutáveis intercalados. A hidrotalcita pertence a um subgrupo de argila aniônica diferindo em composição e estrutura como indicado na Tabela 1 (VACCARI, 1998). A utilização de óxidos derivados de precursores do tipo hidrotalcita tem sido sua principal aplicação devido a sua alta área especifica, propriedades básicas, homogeneidade, estabilidade térmica e "efeito de memória", que consiste na fácil reconstrução da estrutura hidrotalcita a partir do contato entre produto do tratamento térmico e soluções aquosas contendo diferentes ânions sob condições brandas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Os materiais do tipo hidrotacilta (HTlcs) são representados pela formula molecular $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{-n}x/n) \cdot mH_2O$, onde M(II) representa o íon metálico divalente, M(III) representa o trivalente, A o ânion de compensação, n a carga do ânion e m o número de mols de água de hidratação.

Mineral	Composição Química	Paramêtros unitá	Simetria	
		<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_{3.}4H_2O$	0,3054	2,281	3R
Manaseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_{3.}4H_2O$	0,310	1,56	2H
Pirourita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_{3.}4H_2O$	0,3109	2,341	3R
Sjogrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_{3.}4H_2O$	0,3113	1,561	2H
Stichita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_{3.}4H_2O$	0,310	2,34	3R
Barbetonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_{3.}4H_2O$	0,310	1,56	2H
Takovita	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO _{3.} 4H ₂ O	0,3025	2,259	3R
Reevesita	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO _{3.} 4H ₂ O	0,3081	2,305	3R
Meixnerita	Mg6Al2(OH)16(OH)2.4H2O	0,3046	2,292	3R
Coalingita	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_{3.}2H_2O$	0,312	3,75	3R

Tabela 1 — Argilas aniônicas e suas características

Fonte: VACCARI, 1998

2.1.1 Estrutura

A estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita se assemelha à da brucita (Mg(OH₂)), Figura 2. A brucita é formada por uma lamela de octaedros, compartilhando arestas, onde o cátion Mg²⁺ se encontra centralizado. Esta lamela é neutralizada por ânions hidroxila em seus vértices. Ao substituirmos cátions divalentes por trivalentes, gera-se uma carga positiva que é estabilizada pela presença de ânions interlamelares, formando uma argila aniônica. As principais características das hidrotalcitas são fruto da natureza da lamela, ânions e água interlamelares e o empilhamento dessas camadas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998). As camadas podem ser empilhadas de três formas: Romboédrica (3R), hexagonal (2H) e uma terceira também pertencente ao sistema denominada de 1H. No empilhamento 3R o parâmetro *c* é o triplo do espaçamento basal, em 2H, *c* equivale ao dobro do espaçamento basal e em 1H, c equivale ao próprio espaçamento. Os três tipos de camada estão ilustradas na Figura 3 (CREPALDI; VALIM, 1998)



Legenda: a – Brucita; b – Hidrotalcita; Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998



Figura 3 — Possíveis politipos dos hidróxidos duplos lamelares

2.1.2 Cátions Metálicos

Os compostos do tipo hidrotalcita são constituídos de cátions bivalentes e trivalentes, podendo ser sintetizados com mais de dois metais. Os cátions utilizados devem ter raio iônico próximo ao de Mg²⁺, sendo possível a coordenação octaédrica (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; VACCARI, 1998). A Tabela 2 mostra, como exemplo, algumas combinações que produziram compostos do tipo hidrotalcita.

Cátions	Al ⁺³	Fe ⁺³	Cr ⁺³	Co ⁺³	Mn ⁺³	Ni ⁺³	Sc ⁺³	Ga ⁺³	Ti ⁺⁴
Mg^{+2}	Х	Х	Х						
Ni ⁺²	Х	Х	Х	Х		Х			
\mathbf{Zn}^{+2}	Х		Х						
Cu ⁺²	Х		Х						
Co ⁺²	Х			Х					Х
Mn^{+2}	Х				Х			Х	
Fe ⁺²	Х	Х							
Ca ⁺²	Х								
Li^{+1}	Х								

Tabela 2 — Combinações que produziram compostos do tipo hidrotalcita

Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998

Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998

Outra característica importante para a síntese desses materiais é a proporção entre os cátions. O valor de *x* na fórmula molecular representa a fração molar de cátions trivalentes, o que determina a densidade de cargas na lamela e influencia diretamente nas propriedades de troca iônica e cristalinidade. A estrutura da hidrotalcita só é observada para valores de *x* entre 0,1 e 0,5. Além disso, sua forma pura, é geralmente obtida para valores entre 0,2 e 0,33. Para valores fora dessa faixa, na maioria das vezes observa-se a formação dos hidróxidos e outras estruturas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; VACCARI, 1998).

2.1.3 <u>Ânion de Compensação</u>

O ânion de compensação é responsável pela estabilidade da estrutura, facilitando a formação da hidrotalcita. Além disso, sua interação com a estrutura também determina o tamanho do espaço interlamelar. Haletos, oxo-ânions, polioxo-metalatos e ânions orgânicos são algumas das espécies utilizadas na literatura. Não há limitações ou problemas para utilização de ânions de compensação, a não ser uma possível contaminação com ânions de sais metálicos, como carbonato e nitrato, durante preparo, se o mesmo não for desejado. Ademais, apesar de raro, os compostos podem ser preparados com dois ânions (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; VACCARI, 1998).

2.1.4 <u>Método de preparo</u>

O principal método para síntese de compostos do tipo hidrotalcita é a coprecipitação dos metais, para a qual a condição de supersaturação é necessária. Normalmente, essa condição é alcançada quimicamente, através da variação do pH. O pH utilizado deve ser maior ou igual ao de precipitação do hidróxido mais solúvel. A Tabela 3 mostra o pH de precipitação de algumas das espécies mais utilizadas para síntese de hidrotalcita. Existem três métodos de precipitação:

- Titulação Adição gota a gota da solução básica à solução contendo os metais ou vice-versa (precipitação de pH variável).
- Precipitação a baixa supersaturação Controle de pH através da adição gota a gota da solução básica e da solução dos metais a um volume inicial, normalmente de água.
- Precipitação a alta supersaturação Adição rápida da solução dos metais à solução básica ou vice-versa.

Dentre os três métodos o mais utilizado é o da precipitação a baixa supersaturação, normalmente com pH na faixa de 7 a 10 e temperatura de 333 K a 353 K, utilizando soluções diluídas. Além disso, a precipitação costuma ser realizada com nitratos e é seguida de uma etapa de envelhecimento, lavagem com água morna e secagem até 393 K (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CHEN, RUIYANG *et al.*, 2020; VACCARI, 1998).

Esses materiais também podem ser obtidos por síntese hidrotérmica, que consiste no tratamento dos hidróxidos recém precipitados ou da mistura mecânica dos óxidos com água em temperaturas superiores a 100 °C, sob pressão autógena. Esse tratamento também pode ser feito para aumentar o tamanho dos cristalitos, para facilitar a caracterização posterior e cristalizar precipitados amorfos. Envelhecimento é um tipo de tratamento hidrotérmico em temperaturas menores e não pressurizado (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Cátion	pH em [10 ⁻²] M	pH em [10 ⁻⁴] M	pH de redissolução
Al ³⁺	3,9	8	9 - 12
Cr ³⁺	5	9,5	12,5
Cu ²⁺	5	6,5	
Zn ²⁺	6,5	8	14
Ni^{2+}	7	8,5	
Fe ²⁺	7,5	9	
C0 ²⁺	7,5	9	
Mn^{2+}	8,5	10	

Tabela 3 — pH de precipitação dos cátions mais comuns

Fonte: F. CAVANI, F. TRIFIRÒ, 1991

2.1.5 Sínteses no sistema Zn-Fe-Al

Na literatura, encontram-se trabalhos envolvendo a síntese dos compostos do tipo hidrotalcita contendo Zn-Fe-Al e Zn-Al, com resultados satisfatórios utilizando-se de diversos métodos e reagentes. Não foram encontrados muitos estudos envolvendo a preparação do composto contendo apenas Zn-Fe.

Pastor *e colaboradores* (2020) estudaram a influência da adição de Fe (III) na hidrotalcita de Zn-Al. A síntese foi feita usando os nitratos com 98%-99% de pureza pelo método de precipitação a baixa supersaturação. A precipitação foi feita adicionando-se a solução dos nitratos dos metais (0,015 M) à solução de carbonato de sódio (0,01M), mantendo-se o pH constante no valor de 10, com o auxílio de uma solução de NaOH (2M). O produto obtido foi agitado por 3 h, centrifugado, lavado e seco a 60 °C. A proporção utilizada de metais divalentes e trivalentes (M(II)/M(III)) foi 4 enquanto Fe/Al foi variado em 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 e 1,5. Os resultados apontam a formação da fase hidrotalcita pura para todas as amostras, com exceção da síntese com maior teor de ferro (1,5), todavia a quantidade de impureza (Fe₂CO₃(OH)₂) foi baixa.

Jiao e Hou (2007), por titulação, obtiveram materiais tipo hidrotalcita pura de Zn-Al e Zn-Fe-Al. Variou-se a proporção entre os metais (M(II)/M(III)) entre 0,2 e 2,2. Foram utilizados os cloretos dos metais (0,25 M) e amônia (0,5 M) para titulação. O pH final foi de 9,5. O precipitado foi envelhecido à temperatura ambiente por 45 min, foi filtrado, lavado com água deionizada e defloculado a 80°C por 24 h. Ressalta-se que, neste caso, o ânion de compensação utilizado foi o cloreto. MANTILLA *e colaboradores* (2009) também produziram compostos tipo hidrotalcita de Zn-Fe-Al por titulação. Variou-se a proporção M(II)/M(III) entre 0,8 e 1,3 com proporções de Fe/Al entre 0,2 e 1. Entretanto, utilizaram nitratos e ureia como agente precipitante, ajustando o pH final em 9. Os experimentos foram feitos num reator de vidro, sob agitação, que durante a adição do precipitante ficou sob aquecimento de até 90 °C por 4 h e refluxo por 36 h.

Puscasu, Carja e Zaharia (2015) sintetizaram compostos tipo hidrotalcita de Zn-Fe-Al fazendo o uso de nitratos na proporção Zn/(Fe+Al) de 2, seguindo o método de precipitação a baixa supersaturação, controlando o pH em 9 com uma solução de NaOH/Na₂CO₃ (total 1M). Deixou-se envelhecer por 24 h à temperatura ambiente, com posterior filtração, lavagem com água destilada e secagem. Não foi informada a temperatura da precipitação.

Apesar de não apresentarem as caracterizações de difração de raios X, DAS *e colaboradores* (2006) afirmam ter obtido materiais tipo hidrotalcita de Zn-Fe na proporção de 2:1 usando nitratos através do método de precipitação a baixa supersaturação, mantendo o pH em 10 com auxílio de soluções de NaOH e Na₂CO₃. Morimoto *e colaboradores* (2015) tentaram sintetizar o mesmo composto por coprecipitação, utilizando os cloretos, sendo uma síntese com o cloreto férrico e outra, com o ferroso. Entretanto, somente a síntese com o cloreto férrico e outra, desejada, similar à Iowaita (Mg₆Fe₂Cl₂(OH)₁₆). Em ambas as sínteses, a razão molar Zn/Fe usada foi 4, a coprecipitação foi realizada sob atmosfera inerte e teve pH controlado em 8, com auxílio de uma solução de NaOH 2M. A suspensão resultante foi mantida sob agitação, com pH controlado, por 12 h e mais 48 h ao ar para promover oxidação. Os sólidos obtidos foram lavados com água destilada e secos.

2.2 Produção de propeno

O propeno é matéria-prima chave para indústria petroquímica, sendo utilizado na síntese de inúmeros compostos tais como polipropileno, ácido acrílico, óxido de propeno, acrilonitrila, entre outros (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE, 2018; GAMBO *et al.*, 2021). Atualmente, as principais rotas de produção dessa olefina são o craqueamento a vapor, FCC e a desidrogenação catalítica. Esses métodos sofrem com limitações termodinâmicas, reações indesejadas, alto custo energético e formação de coque (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007; CAVANI; TRIFIRO, 1998; GAMBO *et al.*, 2021).

No craqueamento térmico ou a vapor, hidrocarbonetos como etano, propano e butano, nafta e gasóleos se decompõem na presença de vapor em altas temperaturas (800°C) gerando olefinas leves, parafinas, hidrogênio, entre outros. A distribuição dos produtos obtidos (Tabela 4) depende do reagente utilizado, mas apesar de também ser uma fonte considerável de propeno, este processo produz majoritariamente eteno. Este processo tem um alto custo energético devido à natureza endotérmica da reação. Além disso, o processo também sofre com formação de coque e a consequente desativação do catalisador (AL-GHAMDI, SAMEER, 2013; CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007; POSCH, 2011).

Rendimento	Alin	nentação G	Alimentação líquida		
(% 111/111)	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
H ₂ e metano	13	28	24	26	23
Eteno	80	45	37	30	25
Propeno	1,11	14	16,4	14,1	14,4
Butadieno	1,4	2	2	4,5	5
Butenos mistos	1,6	1	6,4	8	6
C5+	1,6	9	12,6	18,5	32

Tabela 4 — Distribuição de produtos no craqueamento a vapor

Fonte:(AL-GHAMDI, SAMEER, 2013)

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo petroquímico onde um catalisador promove a quebra das cadeias moleculares de cargas como gasóleos e resíduos em hidrocarbonetos menores de maior valor. Este processo ocorre em temperaturas de até 700°C e tem como finalidade principal a obtenção de GLP e gasolina. Coque também é formado, tornando-se necessária uma etapa regenerativa no processo para que o catalisador se mantenha ativo. O propeno também é subproduto neste processo, sendo seu rendimento influenciado pela carga, pela capacidade de operação, pela temperatura e pelo catalisador e aditivos utilizados. Apesar disso, atualmente, não é economicamente viável a utilização deste processo para a produção de propeno. No entanto, devido à demanda desta olefina, tem sido estudados novos processos de FCC para obtenção de melhores rendimentos de propeno.

A Tabela 5 ilustra a distribuição de produtos no processo de FCC convencional e de emergentes. Apesar de gastar menos energia, continua tendo um custo alto e também enfrenta problemas com coque e desativação do catalisador (ABADIE, 2002; AL-GHAMDI, SAMEER, 2013).

Processo	FCC	DCC ¹	PetroFCC ²	HS-FCC ³
Temperatura	500	530	590	600
de reação				
(°C)				
		Ren	dimento (% m)	
Eteno	1,5	5,4	6	2,3
Propeno	4,8	14,3	22	15,9
Butanos	6,9	14,7	14	17,4
Mistos				
Gasolina	51,5	39	28	37,8
Óleos leves e	21	15,6	14,5	9,9
pesados				
Coque	4,5	4,3	5,5	6,5

Tabela 5 — Distribuição de produtos em processo de FCC

Legenda: 1- Deep catalytic cracking; 2 – UOP PetroFCCTM; 3- High Severity-FCC Fonte: AL-GHAMDI, SAMEER, 2013

A desidrogenação direta do propano (equação 1) tem sido utilizada devido à alta seletividade ao propeno e à produção paralela de H₂. O processo em si também pode ser incorporado com facilidade à cadeia produtiva para obtenção de produtos de maior valor. No entanto, a reação é altamente endotérmica, equação 1, necessitando de temperaturas altas (650°C), e também está sujeita à formação de coque, o que exige uma etapa regenerativa no processo. Na indústria essa rota já é utilizada com catalisadores de Pt-Sn e CrO_x, alcançando seletividades maiores que 80 %, como pode ser observado na Tabela 6.(DONG *et al.*, 2021).

$$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2 \quad \Delta H_{298K}^{\circ} = 124,3 \ kJ/mol \quad \Delta G_{298K}^{\circ} = 86,2 \ kJ/mol$$
(1)

Processo	Catofin	FBD	UOP oleflex	
Catalisador	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ promotor alcalino	Cr_2O_3/Al_2O_3	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ ou Pt/Sn em Zr	
Temperatura (°C) 590 a 650		550 a 600	550 a 620	
Pressão (bar)	0,3 a 0,5	1,1 a 1,5	2 a 5	
Conversão (%)	48 a 65	40	25	
Seletividade (%)	82 a 87	89	89 a 91	

Tabela 6 — Processos de desidrogenação utilizados na indústria

Fonte: JAMES et al., 2016

Nesse contexto, a desidrogenação oxidativa do propano (DHOP) se apresenta como uma rota promissora por não apresentar limitações termodinâmicas, por ser exotérmica (equação 2) podendo ser conduzida a temperaturas relativamente baixas. Devido à presença de oxigênio, limita-se formação de coque, aumentando a vida útil do catalisador e diminuindo os custos com a regeneração dele. Todavia, a presença do oxigênio na fase gasosa ocasiona uma gama de outras reações que prejudicam a seletividade ao propeno. O uso de outros oxidantes, como CO₂ e N₂O, tem sido explorado, principalmente porque podem afetar as espécies de oxigênio presentes no catalisador promovendo uma melhora de seletividade. A reação também pode ser conduzida na ausência de oxigênio em fase gasosa, onde o oxigênio de rede presente nos catalisadores conduziria a desidrogenação oxidativa sendo necessário, uma etapa de regeneração para a recuperação dos sítios ativos. O processo pode ser resumido às reações paralelas e consecutivas de combustão do propano e propeno (Figura 4). O maior desafio dessa rota é atingir altas conversões com altas seletividades devido à maior reatividade do propeno quando comparado ao propano (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007; GAMBO *et al.*, 2021; ROSTOM, SAMIRA; DE LASA, 2020).

$$C_{3}H_{8} + 0.5O_{2} \leftrightarrow C_{3}H_{6} + H_{2}O \quad \Delta H_{298K}^{\circ} = -117.6 \frac{kJ}{mol} \qquad \Delta G_{298K}^{\circ} = -142.4 \frac{kJ}{mol}$$
(2)



Fonte: GAMBO et al., 2021

Na literatura, o mecanismo é descrito por modelos de Langmuir–Hinshelwood e Marsvan Krevelen ou combinações dos mesmos (AL-GHAMDI, S.; MOREIRA; DE LASA, 2014; CHE-GALICIA *et al.*, 2014; CREASER, D.; ANDERSSON, 1996; GRABOWSKI, 2004; HOSSAIN, 2017; ROSTOM, S.; DE LASA, 2018). As propostas diferem principalmente nas espécies que se adsorvem e no tipo de oxigênio que realiza a reação. O conceito de Mars-van Krevelen (MvK), que envolve uma sequência de reações redox com os oxigênios da rede, é o mais utilizado para catalisadores de óxidos metálicos. O catalisador é reduzido pela reação do propano com o oxigênio de rede gerando propeno e CO_x. Propeno também pode reagir gerando CO_x. Algum oxidante deve ser introduzido para a reoxidação do catalisador (Figura 5). A aplicação exclusiva do conceito de MvK exclui a participação de outras espécies de oxigênio que venham a ser adsorvidas. Al-Ghamdi, Moreira e De Lasa (2014) propuseram um mecanismo da reação com os conceitos de MvK consistindo das seguintes etapas:

1) Adsorção do propano em um sitio (S₂) na superfície do catalisador.

$$C_3H_8(g) + [S_2](s) \leftrightarrow C_3H_8-(S_2)(s)$$

 Formação de propeno através da reação do propano adsorvido com um oxigênio de rede num sítio oxidado (S₁^O) abstraindo H.

 $C_{3}H_{8}-[S_{2}](s) + 2[S_{1}^{O}](s) \rightarrow C_{3}H_{6}-[S_{2}](s) + H_{2}O + [S_{1}^{O}](s) + [S_{1}^{R}](s)$

3) Dessorção do propeno.

$$C_3H_6(g)$$
- $[S_2](s) \leftrightarrow C_3H_6(g) + [S_2](s)$

 Formação de CO_x através da reação do propano adsorvido com um oxigênio de rede num sitio oxidado (S₁^O).

 $C_{3}H_{8}-[S_{2}](s) + (4+3x)[S_{1}^{O}](s) \rightarrow 3CO_{x}(g) + H_{2}O(g) + (4+3x)[S_{1}^{R}](s) + [S_{2}](s)$

 Formação de CO_x através da reação do propeno adsorvido com um oxigênio de rede num sitio oxidado (S₁^O).

$$C_{3}H_{6}-[S_{2}](s) + (3+3x)[S_{1}^{O}](s) \rightarrow 3CO_{x}(g) + H_{2}O(g) + (3+3x)[S_{1}^{R}](s) + [S_{2}](g)$$

6) Reoxidação do sítio reduzido com oxigênio/oxidante

$$O_2(g) + 2[S_1^R](s) \rightarrow [S_1^O](s) + [S_1^O](s)$$

Figura 5 — Mecanismo de MvK na DHOP



Fonte: CREASER, DEREK CLAUDE, 1997

Nestes mecanismos, a seletividade é influenciada pela natureza do oxigênio de rede presente. Sabe-se que espécies eletrofílicas de oxigênio são mais reativas, mas menos seletivas, enquanto que espécies nucleofílicas são menos reativas e mais seletivas ao propeno, independentemente do tipo de catalisador. A Figura 6 ilustra espécies que podem ser encontradas em óxidos metálicos. Vale ressaltar que um catalisador pode conter mais de uma espécie o que dificulta ainda mais a formulação de mecanismo. A natureza dessas espécies pode ser influenciada pelo tipo de oxidante utilizado na etapa regenerativa. Foi observado que

a utilização de O₂ promove a formação de espécies eletrofílicas, enquanto que N₂O promove nucleofílicas (GAMBO *et al.*, 2021; GRANT *et al.*, 2018).



Figura 6 — Espécies de oxigênio presentes em óxidos metálicos

2.3 Catalisadores usados na DHOP

Os óxidos de metais de transição são os mais estudados, principalmente contendo vanádio, molibdênio e cromo, podendo ser usados em sistemas multimetálicos e até suportados em zeólitas, materiais derivados de carbono ou outros óxidos como alumina, sílica, entre outros. Catalisadores de vanádio são os mais estudados mas, recentemente, catalisadores contendo boro também se mostraram bem ativos e seletivos na DHOP (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007; DONG *et al.*, 2021; GAMBO *et al.*, 2021). Nas seções a seguir apresenta-se o desempenho de alguns catalisadores encontrados na literatura na reação de DHOP.

2.3.1 <u>Óxidos de metais de transição</u>

Barbieri e colaboradores (2000) sintetizaram catalisadores de vanádio, nióbio e silício com diferentes teores, pelo método sol-gel e pela mistura mecânica dos óxidos. Testaram

Fonte: GAMBO et al., 2021

também a influência da adição do tetróxido de antimônio. Os catalisadores de V-Nb apresentaram conversões (4, 3 a 6,4 % a 500 °C) e seletividades baixas (13 % a 42 %) quando comparados a catalisadores contendo vanadato na literatura. Contudo, apresentaram seletividades comparáveis a 450 °C, alcançando até 60 %. A adição do tetróxido de antimônio promoveu uma melhora no rendimento na maioria dos casos. Os catalisadores utilizando Si não se mostraram ativos. Os catalisadores feitos pela mistura mecânica apresentaram os melhores rendimentos, o que pode indicar que a presença de fases dos óxidos tem um efeito positivo na reação.

Ballarini e colaboradores (2005) testaram óxidos mistos de nióbio com ferro, vanádio, cromo e gálio na reação de DHOP sob condições de alimentação conjunta e alternada (alterna entre alimentação de propano e oxigênio). No geral, todas as amostras apresentaram seletividades baixas (5 a 31 %). O catalisador contendo vanádio foi o que obteve maiores conversões (33%) e seletividades (22%), mas se decompôs durante a reação em óxidos de nióbio e vanádio, sendo o último a fase ativa. Sob alimentação alternada para tempos de reação mais longos, observou-se a desidrogenação direta. Os catalisadores de ferro e cromo apresentaram um baixo desempenho e o catalisador de gálio, na ausência de O₂, alcançou seletividade altas (95%), mas atuando por desidrogenação direta.

Heracleous e colaboradores (2005) estudaram a utilização de catalisadores de vanádio e molibdênio suportados por titânia e alumina na reação de desidrogenação oxidativa de etano e propano. Em ambas as reações, o catalisador de vanádio se mostrou mais ativo. Os catalisadores suportados em titânia também foram os que forneceram resultados melhores que foi atribuída a maior eletropositividade dele.

Li e colaboradores (2014) sintetizaram pelo método sol-gel óxidos mistos de ferro e vanádio em diferentes proporções, para a DHOP. O óxido férrico se mostrou ativo apresentando conversão de 32,5 % e seletividade de 25,8% a 520 °C. A adição de vanádio promoveu um aumento na seletividade as custas de uma queda na conversão. Quando comparado com os resultados do óxido de vanádio, observa-se que o Fe⁺³ promove uma melhora na atividade na DHOP.

Grant e colaboradores (2017) reportaram que diversos catalisadores contendo boro (nitreto de boro hexagonal [hBN], carbeto de boro $[B_4C]$, boreto de titânio $[TiB_2]$, boreto de níquel [NiB], boreto de cobalto $[Co_2B/Co_3B]$, boreto de háfnio $[HfB_2]$, boreto de tungstênio [WB] e boro elementar) são ativos na DHOP e apresentaram seletividades acima de 85% para conversões de até 7% a 500°C. Boro elementar foi testado para comparação e não só obteve

atividades melhores que outros catalisadores, como manteve seletividade de 80% com conversões de 17% evidenciando o impacto desse elemento na DHOP.

A Tabela 7 resume alguns desses resultados discutidos e os principais parâmetros utilizados.

Tabela 7 — Desempenho de alguns catalisadores de óxidos metálicos na DHOP

Catalisador	Síntese	Conv C3H8 (%)	Sel C3H6 (%)	T(°C)	Parâmetros Reacionais	Referência	
V-Nb/Sb	Sol-gel	16,1	17,3			(BARBIERI <i>et</i> <i>al.</i> , 2000)	
V-Nb-Si	~ 8	6,4	13,7	500	$8C_3:18O_2:74N_2$,, ,	
V-Nb/Sb	Mistura mecânica	32,5	16,1		$\mathbf{v}_{e} = 37$ IIIL/g.IIIII		
V-Nb		33	22		200,200,600		
Cr- Nb	Copre pH 7	23	16	550	20C ₃ :20O ₂ :00He	(DALLAKINI ei	
Fe-Nb		21	13		ve n.1 ²	<i>al</i> ,, 2005)	
Mo/Alumina	Impregnação	19	38	500	4,7C ₃ :4,7O ₂ :90,6He	(HERACLEOUS	
V/Titania	úmida	21	30	300	Ve = 167 mL/g.min	<i>et al</i> , 2005)	
Fe_2O_3		32,5	25,8		10.10		
$FeVO_x$	Sol-gel	23,1	46,5	520	$IC_3:IO_2$	(LI et al., 2014)	
VO_x	-	16,8	17,7		$v_e = 100 \text{ mL/g.min}$		
D		164	77.0	400	6C ₃ :3O ₂ :91N ₂		
В	C 1	16,4	77,9	490	$V_e = 2777 \text{ mL/g.min}$	(GRANT et al,,	
B_4C	Comercial	7	84,2	500	$V_e = 332 \text{ mL/g.min}$	2017)	
NiB		6,1	85,4	500	$V_e = 248 \text{ mL/g.min}$,	

Legenda: 1 - Não informado Fonte: O autor,2021.

2.3.2 Óxidos provenientes de HDL

Blanco e colaboradores (2008) testaram o uso de óxidos mistos de magnésio e alumínio com vanádio. Um dos óxidos é derivado de HDL de Mg-Al que foi preparada com tereftalato posteriormente substituído por decavanadato por troca iônica. Também foram preparados óxidos por impregnação utilizando MgO e Al₂O₃ comerciais. A conversão do catalisador oriundo do HDL foi maior, chegando a quase 80 % em 540 °C mas com seletividade baixa de 8%, que foi atribuída à baixa concentração de sítios de vanádio. Os catalisadores preparados por impregnação apresentaram resultados similares. O catalisador contendo Mg e Al, obteve conversões de 60 % com seletividade baixa, de 10%, que foi relacionada ao caráter fortemente ácido dos sítios ativos, que impede a dessorção do propeno. O catalisador de Mg e V apresentou conversão de 48 %, com seletividade de 18 %, devido à desativação do catalisador por coque.

Smoláková e colaboradores (2011) sintetizaram catalisadores à base de compostos tipo hidrotalcita contendo níquel e alumínio em diferentes proporções, para a reação de desidrogenação oxidativa do etano e do propano. A atividade dos catalisadores na DHOP caiu com o aumento do teor de níquel e a seletividade foi menor quando comparada a do eteno. Os catalisadores apresentaram conversões entre 10 e 18 % e seletividades entre 48 e 72% a 450 °C. A 500 °C a conversão aumentou, mas seletividade caiu devido a formação de CO_x e metano, e alguns catalisadores não geraram propeno.

Valverde e colaboradores (2012) prepararam catalisadores oriundos de precursores do tipo hidrotalcita de níquel e alumínio, tendo como ânions de compensação o carbonato e hidroxila, impregnados com decavanadato. No geral, a 400°C, apresentaram rendimento entre 2 e 6 % sob deficiência de oxigênio e entre 4 e 6 % sob excesso de oxigênio. O derivado de Ni-Al-OH apresentou os melhores resultados de conversão e seletividade na reação com deficiência de oxigênio, mas em condições de excesso de oxigênio, apesar de terem melhor atividade, tiveram reduzida sua seletividade ao propeno. Por outro lado, nessas condições, os catalisadores contendo vanádio apresentaram seletividades maiores. Em outro trabalho, Valverde e colaboradores (2014) sintetizaram catalisadores a partir de precursores do tipo hidrotalcita de magnésio e alumínio, impregnados com decavanadato em diferentes teores, que apresentaram seletividades entre 30 e 80% em conversões de até 10 % em ambas condições de excesso e falta de oxigênio.

Rodrigues (2014) preparou HDLs de níquel, magnésio e alumínio tendo tereftalato, heptamolibdato e decavanadato como ânions de compensação. As maiores seletividades foram obtidas nos catalisadores obtidos do HDL com molibdênio, enquanto as maiores conversões foram obtidas com o óxido misto proveniente do HDL original. O maior rendimento observado foi de 13 % a 450 °C.

Rafael (2018) sintetizou HDLs de magnésio e alumínio e impregnou os óxidos resultantes com cobre, molibdênio, níquel e vanádio. A adição desses metais aumentou a seletividade e atividade em relação ao suporte, sendo os de níquel e vanádio os que apresentaram maiores conversões e rendimentos, aproximadamente 30 % e 10 % respectivamente, a 580°C. O catalisador de molibdênio apresentou seletividade de 60%, porém, conversão muito baixa nas mesmas condições.

Álvarez e colaboradores (2018) sintetizaram óxidos mistos a partir de hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio e decavanadato, inserido por troca iônica, e óxidos mistos dos mesmos componentes por impregnação úmida. Os catalisadores derivados da hidrotalcita foram mais ativos, apresentando conversões de 16,3 a 21,5 % e seletividades entre

30,3 e 35,7 % a 425°C. Foi relatado que os catalisadores calcinados por mais tempo foram mais ativos e que a presença de sítios ácidos tem papel fundamental em DHOP.

A Tabela 8 resume alguns destes resultados discutidos e os principais parâmetros utilizados.

		~	Sel			
Catalicador	Síntese	Conv	bei	T(°C)	Parametros	Doforôncio
Catalisauoi		C3H8(%)	C ₃ H ₆ (%)	I(C)	Reacionais	Nerei ciicia
Mg-Al/V	Copre pH 10, troca iônica	70	8		13C ₃ :31O ₂ :56He	(BLANCO:
Mg/V	Impregnação	48	18	540	Ve =235 mL/g.min	CARRAZÁN;
Mg-Al/V	Impregnação	60	10		U	RIVES, 2008)
Ni-Al/CO3	Copre	15,2	57,6	450	5C ₃ :2,5O ₂ :92,5He	(SMOLÁKOVÁ
Ni-Al/CO3	pH 10	13,9	58	500	Ve = 500 mL/g.min	et al,, 2011)
Ni-Al/OH	Síntese	9,8	56	400	$3C_3:O_2:96N_2$	(VALVERDE at
Ni-Al/OH-V	hidrotérmica troca iônica	20	27		$C_3:20O_2:79N_2$ Ve = 100 mL/g.min	(VAL VERDE ei al., 2012)
Mg-Al/V	Síntese	10,1	46	400	$3C_3:1O_2:96N_2$ Ve = 100 mL/g.min $C_3:20O_2:79N_2$ Ve = 100 mL/g.min	(VALVERDE et al,, 2014)
Mg-Al/V	troca iônica	8	48			
Ni-Mg-Al/TA	Copre	23	77			
Ni-Mg-Al/V	pH variável/ pH 6,5	3,2	97	450	C ₃ :20O ₂ :79N ₂ Ve=200 mL/g.min	(RODRIGUES, 2014)
Ni-Mg-Al/Mo	troca iônica	16	75		_	
Zn-Al/VO	Sol-gel, troca iônica	21,5	30,3	425	8C3:8O2:84He	(ÁLVAREZ et
Zn-Al/VO	Impregnação úmida	13,8	30,4	425 Ve=1250 ml/g.min		al,, 2018)
Mg-Al/CO3	Copre pH variável	15	15			
Mg-Al/V	pH 8,5	38	30	580	$0.5C_3:0.5O_2:99N_2$ Ve = 200 mL/gmin	(RAFAEL, 2018)
Mg-Al/V-Mo	impregnaçao úmida	37	32		Ç	

Tabela 8- Desempenho de alguns catalisadores derivados de HDL na DHOP

Fonte: O autor, 2021.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese dos precursores do tipo hidrotalcita

Todos os reagentes usados no preparo são comerciais, listados na Tabela 9. Todas as sínteses tiveram como base de cálculo 0,02 mol da fase hidrotalcita desejada (0,03 para série X22), cuja forma molecular é $Zn_{1-x}(Fe_yAl_{1-y})_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}.nH_2O$. Todos os cálculos foram feitos em base estequiométrica, com exceção das bases (Na₂CO₃ e NaOH) que foram utilizadas com um excesso de 10%. A nomenclatura dos materiais sintetizados inclui os metais envolvidos na síntese, a fração *x* de metais trivalentes e a fração y (quando necessário), correspondente a porcentagem de Fe. Algumas amostras têm no final da nomenclatura uma numeração, indicando outras diferenças experimentais. Sendo assim, dado o nome ZnFeAlX25Y50, entende-se que o experimento é corresponde à síntese do sistema Zn-Fe-Al onde a quantidade de Fe e Al somadas equivalem a 25% do total dos metais e que o Fe constitui 50 % dos metais trivalentes.

Reagentes	Pureza	Marca
Fe(NO3)3.9H2O	0,98	Neon
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,98	Vetec
Al(NO3)3.9H2O	0,98	Isofar
Na ₂ CO ₃	0,995	Vetec
NaOH (micropérolas)	0,99	Vetec
FeCl _{3.6} H ₂ 0	0,97	Isofar
ZnCl ₂	0,98	PW2
AlCl ₃ .6H ₂ O	0,995	Sigma-Aldrich
Propano	0,5C3:0,5O ₂ :99N ₂	Linde

Tabela 9 — Reagentes utilizados

Fonte: O autor,2021.

Os métodos utilizados foram os de titulação e precipitação à baixa supersaturação. Na titulação, a solução contendo os metais é despejada gota a gota na solução básica (solução contendo NaOH e Na₂CO₃), onde o pH varia livremente. Na coprecipitação à baixa supersaturação, ambas são adicionadas gota a gota alternadamente a um volume inicial de solução (geralmente água), mediante o uso de bombas dosadoras acionadas por um controlador que mantém o pH do sistema constante. A Figura 7 apresenta o aparato utilizado

nos experimentos. A síntese da série X20 é uma adaptação da utilizada por PASTOR e colaboradores (2020). Nesta série a solução inicial já contém o carbonato de sódio e a solução básica utilizada para o controle de pH é constituída somente de NaOH. As sínteses dos precursores ZnFeX33.3 e ZnFeX33.4 é uma adaptação da síntese de HDLs de Co-Fe utilizada por Chen e colaboradores (2017).

Figura 7 — Aparato experimental utilizado nas sínteses



Fonte: O autor,2021.

Na esquerda (Titulação):

- 1- Bureta contendo a solução dos nitratos dos metais
- 2- Béquer contendo a solução básica
- 3- Placa de Agitação e/ou Aquecimento

Na direita (Precipitação a baixa supersaturação):

- 1- Béquer contendo a solução básica
- 2- Béquer contendo a solução dos nitratos ou cloretos dos metais
- 3- Placa de agitação e/ou aquecimento
- 4- Béquer contendo um volume inicial de solução ou água
- 5- Eletrodo de pH
- 6- pHmêtro/Controlador de pH

Em alguns experimentos, a suspensão resultante passa por uma etapa de envelhecimento (somente as séries X22, X25 e X33). Para a série X20 a suspensão ficou sob agitação constante por 3h após precipitação. Todos foram filtrados a vácuo e secos (80 °C por 2 h para as séries X22, X25 e X33 e 60 °C por 3 h para série X20). Durante a filtração, a lavagem foi realizada com água deionizada a 100 °C. Mediu-se o volume da solução sobrenadante, obtida antes da lavagem, que foi armazenada para caracterização posterior. A Tabela 10 resume todos os experimentos feitos, incluindo os principais parâmetros utilizados e o método de preparo.

Amostra	Sais dos metais	Concentração dos Metais (mol/L)	Concentração da Base (mol/L)	Método de Preparo
ZnFeX22.1	Nitratos	0,60	$2,39^{1}$	Titulação
ZnFeX22.2	Nitratos	0,15	0,60	Titulação
ZnFeX33.1	Nitratos	0,40	2,39	Titulação
ZnFeX33.2	Nitratos	0,10	0,60	Titulação
ZnFeAlX25Y50	Nitratos	0,10	0,59	Titulação
ZnFeAlX25Y20	Nitratos	0,10	0,58	Titulação
ZnFeX33.3	Cloretos	0,44	0,80	Pbs ²
ZnFeX33.4	Cloretos	0,44	0,80	Pbs
ZnFeAlX20Y10	Nitratos	0,15	$0,015/2,00^3$	Pbs
ZnFeAlX20Y30	Nitratos	0,15	0,015/2,00	Pbs
ZnFeAlX20Y50	Nitratos	0,15	0,015/2,00	Pbs
ZnFeAlX20Y70	Nitratos	0,15	0,015/2,00	Pbs
ZnFeAlX20Y90	Nitratos	0,15	0,015/2,00	Pbs
ZnAlX20	Nitratos	0,15	0,015/2,00	Pbs

Tabela 10 — Resumo dos experimentos de síntese dos precursores

Legenda: 1- NaOH + Na₂CO₃; 2-Precipitação a baixa supersaturação (X33 pH 9; X20 pH 10); 3- Concentração de Na₂CO₃/NaOH

Fonte: O autor, 2021.

3.2 Obtenção dos catalisadores

Os catalisadores foram obtidos através da calcinação dos sólidos sintetizados. Este processo foi realizado em mufla, nas temperaturas de 550°C e 610°C sob uma taxa de aquecimento igual a 5°C/min. Na calcinação ocorre uma reordenação na estrutura do sólido

através da remoção de voláteis: umidade e, no caso de estruturas do tipo hidrotalcita, água interlamelar e ânions de compensação.

3.3 Caracterização

Os precursores foram caracterizados por difração de raio X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR) e análise química. Os catalisadores foram caracterizados por DRX e análise textural.

3.3.1 <u>Difração de raios X (DRX)</u>

Essa análise é utilizada para a identificação de fases cristalinas presentes nos precursores e catalisadores. Todas as análises de DRX de precursores e catalisadores foram realizadas no Instituto de Química (IQ) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e no Laboratório Multiusuário de Análise por Difração de Raios-X do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Na UERJ, foi usado o equipamento Miniflex II da Rigaku, no qual a medição foi feita na faixa de 5° a 70°, velocidade de 0,05 °/passo, tempo de contagem de 2,0 s/passo. Na UFRJ, no equipamento da marca Rigaku, modelo Última IV a medição foi feita na faixa de 5° a 70° com passo de 0,02°. O comprimento de onda para ambos os equipamentos é de 1,5406 Å. A identificação dos difratogramas foi feita com o auxílio da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e da base de dados PDF (Powder Diffraction File) da ICCD.
3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta técnica, são avaliadas a estabilidade térmica e mudanças na massa dos precursores preparados sob uma variação de temperatura. Esta análise nos permite determinar uma temperatura adequada para a calcinação deles.

As medições foram feitas num termoanalisador da marca TA instruments modelo SDT Q600 sob ar sintético com taxa de aquecimento de 20°C/min até 900 °C.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica foi utilizada principalmente para a identificação do ânion de compensação presente na estrutura da hidrotalcita. Aproximadamente 1 % m/m das amostras foi disperso em pastilhas de KBr para análise. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram feitas de 4 a 8 varreduras no modo transmitância. As análises foram feitas em um PerkinElmer® FT-IR/FIR Spectrometer Frontier C105496.

3.3.4 Análise Textural

A caracterização textural que inclui a medição da área, volume e distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores é feita por adsorção de N₂. As áreas específicas foram calculadas pelo método de BET (Brunauer - Emmett - Teller) e a distribuição do diâmetro de poros pelo método BJH (Barrett, Joyner e Hallenda). As amostras passaram por um pré-tratamento a 300 °C sob vácuo com taxa de degasagem de 2 μ m Hg/min até chegarem a pressões próximas a 10 μ m Hg. Em seguida, iniciou-se a adsorção/dessorção do N₂ a -196°C utilizando o equipamento da Micromeritics, ASAP 2010 do laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química da UFRJ.

3.3.5 Análise Química (ICP-OES)

Esta técnica foi utilizada para analisar quantitativamente as soluções sobrenadantes oriundas da etapa de filtração durante a síntese dos precursores com objetivo de entender melhor o ocorrido nas mesmas e a composição dos produtos obtidos. As medidas foram realizadas num espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Axial/radial), modelo iCAP 6300 Duo ICP, marca Thermo Fisher Scientific.

3.3.6 <u>Testes Catalíticos</u>

Os testes catalíticos na reação de DHOP foram realizados no Instituto de Química na UERJ. Na unidade, utilizou-se um reator de leito fixo, sendo ele um tubo em U de quartzo onde foram depositados 100 mg do catalisador e lã de vidro. O material utilizado tinha diâmetro menor que 0,154 mm (mesh 100).

A reação foi realizada à pressão atmosférica e em diferentes temperaturas, de acordo com as calcinações feitas. As temperaturas utilizadas foram: 300 °C, 400 °C, 500 °C, 540 °C (para os precursores calcinados a 550 °C) e 600 °C (para os precursores calcinados a 610 °C). A alimentação continha uma composição molar de 0,5% de propano, 0,5% de O₂ e N₂ como diluente inerte. Todas as análises foram executadas com um fluxo total de 10 mL/min, sendo a velocidade espacial portanto 100 mL/g.min. O teste é feito pela injeção da alimetação contendo propano ao reator contendo o catalisador que segue para o cromatográfo onde é realizado a identificação dos compostos presentes na corrente gasosa. Primeiramente, realizase o teste em branco a temperatura ambiente através da injeção diretamente ao cromotógrafo. A análise feita pelo cromatógrafo leva 8 min, durante os quais o reator continua com a mesma temperatura testada. Foram feitas repetições nos testes até que não se percebesse variações significativas nos resultados. Cada catalisador teve seus testes realizados em um dia começando pela temperatura mais baixa. A Figura 8 detalha o equipamento utilizado.



Figura 8 — Unidade de avaliação catalítica

Fonte: RAFAEL, 2018

Onde:

- 1) Válvulas reguladoras de pressão
- 2) Válvula de controle da passagem da mistura (reator/bypass)
- 3) Controlador de temperatura do forno
- 4) Forno
- 5) Reator de quartzo contendo o leito catalítico
- 6) Medidor de vazão
- 7) Saída dos gases da reação para o cromatógrafo
- 8) Cromatógrafo a gás

As concentrações na saída do reator foram medidas com o auxílio de um cromatógrafo a gás (Agilent 7820 com detector de ionização de chama) conectado à unidade de testes catalíticos. As condições de operação foram:

- 1. Modo de injeção: Split, com taxa de divisão de 30:1 e vazão total de 45 mL/min;
- 2. Gás de "make up": Hélio;
- 3. Gás de arraste: Hélio;
- 4. Coluna capilar: GS-GASPRO ($30 \text{ m} \times 0,320 \text{ mm}$)
- 5. Modo de análise: Pressão constante de 8,81 psi e velocidade média de 28,62 cm/s;
- 6. Temperatura do forno: 90°C (Isotérmico);

Com essas medições, calculou-se a conversão do propano (X), a seletividade da reação ao propeno (S) e o rendimento (R) da mesma pelas equações descritas abaixo. C_0 faz referência ao valor médio correspondente a área do pico propano obtido no teste em branco realizado. Os demais valores também são médias dos valores obtidos durante as repetições da avaliação catalítica.

$$X(\%) = \frac{C_{0(propano)} - C_{propano}}{C_{0(propano)}} \times 100$$
(3)

$$S(\%) = \frac{C_{propeno}}{C_{0(propano)} - C_{propano}} \times 100$$

(4)

$$R(\%) = \frac{C_{propeno}}{C_{0(propano)}} \times 100$$

(5)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Precursores

4.1.1 Análise Química ICP-OES

Na análise química, o zinco foi detectado em todas as soluções sobrenadantes. Na grande maioria, apenas quantidades desprezíveis (< 0,01%) desse elemento foram encontradas, mas as amostras oriundas das sínteses do ZnFeX22.1 e ZnFeX22.2 tiveram uma perda significativa de Zn de 31,49 % e 36 % respectivamente. Sendo assim, o parâmetro x nos sólidos aumenta de 22 % para 29 % e 31%, respectivamente, devido a perda deste metal na solução. Esses resultados indicam que, no sistema Zn-Fe, o sólido só está sendo formado em proporções de x maiores que 30%. Alumínio também foi encontrado nas soluções da série X25, porém, em quantidades pequenas (< 1%). Ferro não foi detectado em nenhuma solução. Sendo assim, para as séries X20, X25 e X33, todos metais utilizados precipitaram e se incorporaram a fase sólida.

4.1.2 Difração de raios X

A Figura 9 mostra os precursores bimetálicos ZnFeX22.1, ZnFeX22.2, ZnFeX33.3 e ZnFeX33.4. Apesar das diferenças nas sínteses desses precursores, todos apresentaram estruturas sem nenhum resquício da fase hidrotalcita como indicado pela comparação com o padrão utilizado (HDL Zn-Al (ICSD 184799)).



Figura 9 — Difratograma do ZnFeX22.1, ZnFeX22.2, ZnFeX33.3, ZnFeX33.4 e padrão hidrotalcita de ZnAl

Fonte: O autor, 2021.

Nas Figuras 10 e 11 observa-se que os precursores ZnFeX33.1 e ZnFeX33.2 não contêm a fase do tipo hidrotalcita. No primeiro identifica-se a formação de uma fase de ZnO (ICSD 230510) e, no segundo, Zn(OH)₂ (ICSD 50447). Adicionalmente, há uma fase amorfa na região entre 25° e 40° em ambos. Novamente, a única diferença entre as sínteses desses precursores foi a concentração das soluções iniciais, o que talvez justifique a diferença observada. A titulação com soluções mais concentradas favoreceu a formação de ZnO enquanto que soluções mais diluídas favoreceram a formação de Zn(OH)₂. No entanto, vale lembrar, que nos precursores, ZnFeX22.1 e ZnFeX22.2, tal diferença aparentemente não surtiu nenhum efeito. Seriam necessários mais experimentos para validar a consequência da mudança de concentração no preparo destes compostos. No sistema Zn-Fe, portanto, não foi possível a obtenção da fase do tipo hidrotalcita.



Figura 10 — Difratograma do ZnFeX33.1 e padrão ZnO

Fonte: O autor, 2021.

Figura 11 — Difratograma do ZnFeX33.2 e padrão Zn(OH)₂



Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 12 são exibidos os difratogramas dos precursores trimetálicos ZnFeAlX25Y50 e ZnFeAlX25Y20, no qual pode-se observar a presença da fase hidrotalcita (padrão HT de ZnAl ICSD 184799). Entretanto, em ambos os materiais também observam-se as fases de Zn(OH)₂ e ZnO. A diferença destas duas sínteses está na relação Fe/Al, na primeira a porcentagem de Fe (y) utilizado foi de 0,5 do total (Fe+Al), e na segunda, 0,2. Cronologicamente, estes foram os primeiros experimentos (pelo método de titulação) a produzirem a fase do tipo hidrotalcita e também os primeiros nos quais utilizou-se alumínio, o que indica que a presença deste elemento favorece a formação da estrutura almejada.



Figura 12 — Difratogramas da série X25 e padrões de hidrotalcita ZnAl, ZnO e Zn(OH)₂

Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 13 tem-se o compilado de todos os difratogramas dos precursores da série X20. Vale ressaltar que os resultados foram de equipamentos diferentes, sendo os do ZnFeAIX20Y10 e ZnFeAIX20Y30 vindos da UFRJ e o restante, da UERJ, mas o comprimento de onda de ambos os equipamentos foi o mesmo, como indicado na metodologia. Observa-se a formação da fase hidrotalcita em todos os sólidos, porém também se observa uma pequena quantidade da fase de ZnO (com os picos principais entre 30° e 40°) que se torna mais evidente nos precursores com maior teor de Fe culminando no ZnFeAIX20Y90.



Figura 13 — Difratogramas da série X20 e padrões de hidrotalcita ZnAl e ZnO

Fonte: O autor, 2021.

Os picos destacados nas figuras anteriores, nas quais se observa a fase hidrotalcita, referem-se a distância interplanar (003) e ao plano (110) utilizados para o cálculo dos parâmetros da célula unitária. O primeiro pico, aproximadamente em 11°, corresponde à distância d(003), igual ao espaço interlamelar, no qual o ânion de compensação e água de hidratação estão presentes. Além disso, o parâmetro c da célula unitária, equivale a 3d(003). O segundo pico destacado, por volta de 60°, é utilizado para o cálculo do parâmetro a da célula unitária, que equivale a 2d(110). Na Tabela 11 encontram-se os parâmetros para todos os precursores que possuem a fase do tipo hidrotalcita. Em todos esses materiais, a inserção do carbonato pode ser confirmada pelo paramêtro d(003) que se encontra dentro do valor esperado para incorporação desse ânion, segundo Cavani e Trifirò (1991).

Vale ressaltar que, na série X20, o pico do plano (*110*) desloca-se para esquerda quando se aumenta o teor de Fe nos precursores chegando ao deslocamento máximo nos precursores ZnFeAlX20Y50, ZnFeAlX20Y70 e ZnFeAlX20Y90. Tal comportamento, é ilustrado na Figura 14. O deslocamento desse pico é esperado uma vez que a largura da célula é função dos raios iônicos dos metais que a compõem. O Fe³⁺ possui um raio maior que o Al³⁺, 0,55 Å e 0,54 Å respectivamente (LIDE, 2005), portanto o deslocamento deve ser para esquerda, mas a presença desse máximo pode indicar um limite da incorporação do Fe na

estrutura da hidrotalcita. Entretanto, o Fe, não aparece em nenhuma outra fase identificada o que pode significar que há uma limitação da incorporação do Zn (raio 0,74 Å (LIDE, 2005)) que, por sua vez, compõe outra fase presente nos difratogramas (ZnO). É possível que o Fe esteja contido numa fase amorfa no DRX.

Outra possibilidade seria a presença de Fe²⁺, uma vez que a diferença entre raios iônicos do Fe³⁺ e Al³⁺ seria pequena demais para uma variação tão perceptível na largura da célula unitária. As espécies de Fe²⁺ possuem raio iônico de 0,61 Å, que produziriam uma mudança maior no parâmetro em questão. Vale lembrar que nesta série o valor nominal para *x* é de 0,2, que se encontra no limite inferior da faixa reportada por Cavani, Trifirò e Vaccari (1991) para obtenção de fase pura de hidrotalcita. Sendo assim, ao propormos que parte do Fe é divalente é necessário que parte do Zn seja retirado, expulso da estrutura de maneira a manter o valor de *x* dentro da faixa citada. Contribuindo para esta narrativa, os resultados mostram fases de ZnO segregadas. No entanto, essa substituição, dado os raios de Fe⁺² (0,61 Å) e Zn⁺² (0,74 Å), teria um impacto maior além de um efeito oposto no parâmetro *a*, causando a sua redução. Então, a observação do valor máximo poderia ser fruto de uma compensação do acréscimo de espécies de Fe²⁺ e Fe³⁺, que causariam um aumento da largura, e da saída de Zn, que causaria uma redução da largura.

Precursor	20	<i>d</i> ₍₀₀₃₎	С	20	d ₍₁₁₀₎	a
Padrão HT	11,7	7,56	22,68	60,75	1,52	3,05
ZnFeAlX25Y50	11,56	7,65	22,96	Indet	Indet	Indet
ZnFeAlX25Y20	11,65	7,59	22,78	60,07	1,54	3,08
ZnAlX20	11,64	7,60	22,80	59,98	1,54	3,08
ZnFeAlX20Y10	11,48	7,71	23,12	59,82	1,55	3,09
ZnFeAlX20Y30	11,48	7,71	23,12	59,6	1,55	3,10
ZnFeAlX20Y50	11,56	7,65	22,96	59,4	1,56	3,11
ZnFeAlX20Y70	11,56	7,65	22,96	59,4	1,56	3,11
ZnFeAlX20Y90	11,6	7,63	22,88	59,4	1,56	3,11

Tabela 11 — Parâmetros da célula unitária dos precursores

Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 15, 16, 17 e 18 mostram os espectros no infravermelho dos precursores da série X20, X22, X25 e X33 respectivamente. Em todos os espectros encontram-se bandas referentes ao estiramento da ligação do OH (em torno de 3400 cm⁻¹), a ligações de hidrogênio entre moléculas de água e ânions presentes (2920 cm⁻¹) e da deformação angular da molécula da água (1640 cm⁻¹) (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; MANNEPALLI *et al.*, 2013; ZENG *et al.*, 2008). A banda em torno 1370 cm⁻¹ pode relacionar-se ao estiramento assimétrico do carbonato ou ao do nitrato. A diferença no entanto está no aspecto da mesma, as bandas de carbonato são largas enquanto as de nitrato são finas (AGUILERA; PALACIO; FARO, 2019; KHITOUS; SALEM; HALLICHE, 2016; TOLSTOY *et al.*, 2015). Na série X20, nota-se majoritariamente a presença do carbonato, anteriormente confirmado na difração de raios x, todavia, resquícios de nitrato também são identificados pela presença do pico estreito nesta banda. A série X25 contém apenas carbonatos. Na série X22, no precursor ZnFeX22.2 encontra-se apenas carbonato, mas ZnFeX22.1 possui ambos. Na série X33,

somente os precursores ZnFeX33.1 e ZnFeX33.2 possuem nitrato, novamente em pequenas quantidades, além do carbonato.

Uma banda em torno 1500 cm⁻¹ se faz presente em todos os precursores. Lima (2014) atribuiu essa banda a interação entre carbonato e hidroxilas. Por outro lado, essa banda pode ser atribuída ao ânion carbonato monodentado, que seria o resultado da interação com metais presentes na estrutura (HALLAM, 1968). As bandas de nitrato também são afetadas em complexos e geraria bandas em torno de 1500 cm⁻¹, e uma abaixo de 1300 cm⁻¹, que não é encontrada. Outra possibilidade segundo Nyquist e Kagel (1971) seria os próprios nitrato e carbonato, que geraria dupletos ou mais bandas fortes na região de 1280 a 1520 cm⁻¹ e 1320 a 1530 cm⁻¹. Vale lembrar que, na estrutura da hidrotalcita, não há uma ligação entre carbonatos ou nitrato, enquanto ânions de compensação, e os metais presentes na camada da brucita, o que corrobora a ideia de que essa banda seja uma interação entre as hidroxilas e os ânions de compensação. Observa-se que essas bandas nos precursores que formaram hidrotalcita (série X20, na Figura 15 e série X25 na Figura 17) são menos intensas do que nos demais.

Bandas em torno de 1070 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao carbonato e nitrato, o primeiro geralmente apresenta um dupleto fraco, o segundo, uma banda fraca e afilada (as vezes não é detectada). Os mesmos também possuem bandas fracas ou médias em torno 850 cm⁻¹ sendo as de nitratos, mais finas (NYQUIST; KAGEL, 1971).

Abaixo dos 1000 cm⁻¹ encontram-se algumas bandas referentes a ânions e bandas de cátions ligados ao oxigênio (M-O, M-OH, O-M-O)(CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; MANNEPALLI et al., 2013). Devido à presença de até 3 metais nas sínteses, sobreposições dessas bandas são possíveis, logo, a interpretação exata desta região se torna difícil. PILLAI, DHARASKAR, KHALID (2021) caracterizaram ZnO dopado com Al e atribuíram as bandas em 485 cm⁻¹ e 1101 cm⁻¹ a ligação Zn-O. MUTHUKUMARAN e GOPALAKRISHNAN (2012), ao caracterizarem ZnO dopado com Cu, destacam que a banda em 544 cm⁻¹ faz referência à ligação Zn-O. Além de conflitantes, ambas essas informações não fazem coerência com os resultados, uma vez que nos precursores majoritariamente compostos por ZnO (ZnFeX33.1 e ZnFeAlX20Y90) nenhuma dessas é nítida. Por outro lado, Aguilera, Palacio e Faro (2019) e Rafael (2018) atribuem, respectivamente, bandas em torno de 550 cm⁻¹ e 480 cm⁻¹ a ligação Al-O em coordenação octaédrica. Por comparação dos resultados, a banda larga em torno 760 cm⁻¹ pode estar relacionada ao Al uma vez que a sua intensidade cai ao longo da série X20 e da série X25 aumentando-se o teor de Fe. A banda em 430 cm⁻¹ segue a mesma tendência em ambas as séries. Segundo F. Cavani (1991) a banda em torno 840 cm⁻¹ poderia ser atribuída ao carbonato (para série X20 e X25).

De maneira geral é possível dizer que todos os compostos do tipo hidrotalcita (toda a série X20 e X25) tem majoritariamente carbonato como ânion de compensação de acordo com os resultados do infravermelho e DRX. Todos os demais precursores também contém carbonato. Todavia, devido à similaridade e a sobreposição das bandas é possível que todos os precursores ainda contenham nitrato com exceção dos precursores ZnFeX33.3 e ZnFeX33.4 que não o utilizaram em suas sínteses.



Figura 15 — Espectros no infravermelho dos precursores da série X20

Fonte: O autor, 2021.



Figura 16 — Espectros no infravermelho dos precursores da série X22

Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.



Figura 18- Espectros no infravermelho dos precursores da série X33

Fonte: O autor, 2021.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 19 mostra o resultado para ZnFeAlX20Y10 que representa o comportamento observado nas séries X20 e X25, com exceção do precursor ZnFeAlX20Y90, Figura 20, muito provavelmente por ser constituído majoritariamente por ZnO. Os demais resultados estão no APÊNDICE A — TGA. A Figura 21 exibe o TGA do precursor amorfo ZnFeX22.1, que apresenta uma perda de massa menor provavelmente por que só perde água e hidroxilas. Os resultados indicam que, em todos os precursores cuja fase predominante é a do tipo hidrotalcita, se observam dois estágios de perda de massa típicos dessa fase. O primeiro estágio, que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, corresponde à perda de água interlamelar e compostos adsorvidos na estrutura. O segundo, de 200 °C a 450 °C, corresponde à perda do ânion de compensação, carbonato, e das hidroxilas. Um terceiro estágio, a partir de 500°C, de menor intensidade, também pode ser observado em alguns desses precursores e corresponderia à eliminação do restante das hidroxilas.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 20 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y90



Fonte: O autor, 2021.



Fonte: O autor, 2021.

A perda de massa que acontece durante essa análise e a calcinação pode ser representada por uma reação de decomposição do precursor nos respectivos óxidos dos metais constituintes (equação 6). Para este cálculo, leva-se em conta o composto anidro, sendo a formação de água oriunda das hidroxilas e a de CO₂ do ânion de compensação, carbonato. O composto anidro é aquele sem água de hidratação e adsorvida fisicamente, ele teria sua perda de massa até aproximadamente os 200 °C. Os resultados (Tabela 12) revelam que a perda de massa real, observada nesta análise, é menor que a teórica, calculada pela reação formulada, o que pode indicar que ainda há carbonato ou hidroxilas presentes na estrutura ou que além da hidrotalcita foram obtidos outros compostos, já confirmados pela difração de raios X, no caso, o ZnO.

Haja vista a identificação desse óxido, formulou-se uma nova equação de decomposição (equação 7) considerando a existência de uma parcela de ZnO, que nas condições estudadas não perde massa. O equacionamento desta vez leva em conta a base de cálculo de 0,02 mol da hidrotalcita desejada. Dessa maneira consegue-se determinar as quantidades iniciais dos metais utilizados na síntese dos precursores. Como a análise química

indicou que para estes casos a perda foi desprezível sabe-se que todos os metais utilizados estão incorporados no sólido caracterizado por TGA. Sendo assim, os metais ou compõe a fase da hidrotalcita ou já estão presentes na forma de óxido que é inerte na decomposição. Essa parcela foi calculada de modo que a perda teórica se igualasse à real. Mais detalhes sobre o equacionamento podem ser encontrados no APÊNDICE B. Esse cálculo implica em um novo valor de x, Tabela 13, para os precursores sintetizados, uma vez que o Zn utilizado não se incorpora totalmente na fase hidrotalcita. De acordo com F. Cavani e F. Trifirò (1991) a fase hidrotalcita pode ser observada para valores de x entre 0,1 e 0,5, e quando pura, apenas entre 0,2 e 0,33. Os novos valores calculados (x^*) encontram-se, na maioria dos precursores, dentro ou próximos da faixa citada. O precursor ZnFeAlX20Y90, é formado predominantemente pelo ZnO, como observado na difração de raios X, o que pode estar gerando erros grandes no cálculo. Além disso, outras fases não identificadas e, portanto, não computadas podem contribuir para obtenção desse valor fora da faixa. Note que a presença de Fe²⁺, que não está sendo levado em conta, também ocasionaria uma queda na perda de massa uma vez que o valor x cairia. Na série X25 também se observam valores mais altos, mas vale lembrar que em ambos os precursores desta série se observou outra fase contendo $Zn(OH)_2$ que não está sendo computada, a fim de facilitar os cálculos.

$$Zn_{(1-x)}Al_{x(1-y)}Fe_{xy}(OH)_{2}(CO_{3})_{\left(\frac{x}{2}\right)} \to (1-x)ZnO + \left(\frac{x}{2}\right)(1-y)Al_{2}O_{3} + \left(\frac{xy}{2}\right)Fe_{2}O_{3} + \left(\frac{x}{2}\right)CO_{2}\uparrow + H_{2}O\uparrow$$
(6)

Precursor	X	у	Massa molar inicial	Massa molar Final	Perda Teórica (%)	Perda Experimental (%)
ZnFeAlX25Y50	0,25	0,5	100,625	77,13	23,35	16,49
ZnFeAlX25Y20	0,25	0,2	98,45	74,95	23,87	18,87
ZnAlX20	0,2	0	97,4	75	23,00	17,51
ZnFeAlX20Y10	0,2	0,1	97,98	75,58	22,86	17,27
ZnFeAlX20Y30	0,2	0,3	99,14	76,74	22,59	19,30
ZnFeAlX20Y50	0,2	0,5	100,3	77,9	22,33	18,37
ZnFeAlX20Y70	0,2	0,7	101,46	79,06	22,08	14,59
ZnFeAlX20Y90	0,2	0,9	102,62	80,22	21,83	10,23

Tabela 12 — Perda de massa teórica e experimental

Fonte: O autor, 2021.

$$wZnO + nZn_{(1-x*)}Al_{x*(1-y)}Fe_{x*y}(OH)_{2}(CO_{3})_{\left(\frac{x*}{2}\right)} \to n(1-x)ZnO + n\left(\frac{x*}{2}\right)(1-y)Al_{2}O_{3} + n\left(\frac{x*y}{2}\right)Fe_{2}O_{3} + n\left(\frac{x*}{2}\right)CO_{2}\uparrow + nH_{2}O\uparrow + wZnO$$
(7)

Precursor	Perda real ¹ (%)	n (mols)	w (mols)	<i>x</i> *
ZnFeAlX25Y50	16,49	0,011	0,009	0,46
ZnFeAlX25Y20	18,87	0,013	0,007	0,38
ZnAlX20	17,51	0,013	0,007	0,31
ZnFeAlX20Y10	17,27	0,013	0,007	0,32
ZnFeAlX20Y30	19,30	0,016	0,004	0,26
ZnFeAlX20Y50	18,37	0,015	0,005	0,27
ZnFeAlX20Y70	14,59	0,010	0,010	0,40
ZnFeAlX20Y90	10,23	0,005	0,015	0,76

Tabela 13 — Perda de massa real, mols de hidrotalcita (n), mols de ZnO inerte (w) e fração de cátion trivalente (x^*) na fase hidrotalcita dos precursores

Legenda:1-A perda real é igual à perda teórica com a proposta de decomposição 2. Fonte: O autor, 2021.

4.2 Catalisadores

4.2.1 Difração de raios X

Após a calcinação dos precursores, é esperada a formação de óxidos dos metais constituintes. Em todos os difratogramas (Figuras 22, 23 e 24) observam-se apenas duas fases, ZnO (ICSD 230510) e espinélio de ferro (Fe_{2.962}O₄, ICSD 82440) não sendo possível a identificação da fase contendo o alumínio. A fase de ZnO é observada em todos catalisadores enquanto que o espinélio é encontrado apenas nos catalisadores de maior conteúdo de Fe (ZnFeAIX25Y50C, ZnFeAIX20Y70C, ZnFeAIX20Y90C e ZnFeX22C). Na tentativa de localizar o alumínio, comparou-se a fase espinélio obtida com padrões contendo Fe_{2.962}O₄ (ICSD 82440); Fe₃O₄ (ICSD 250540); ZnAl₂O₄ (ICSD 75091); FeAl₂O₄ (ICSD 40093) e ZnFe₂O₄ (ICSD 72027) (Figura 25). Para esta comparação utilizou-se o catalisador ZnFeAIX20Y90C no qual a fase espinélio está mais nítida. Observa-se que o padrão que melhor se ajusta ao resultado obtido é o do espinélio contendo apenas ferro, a magnetita. Sendo assim, é possível, que uma pequena fração do alumínio tenha se incorporado parcialmente no ZnO, mas ela deve ser tão pequena que não se percebe um deslocamento dos picos de difração. Além disso, os catalisadores parecem ter uma fase amorfa na região entre

30 e 40 °. À medida que se aumenta o teor de Fe, a fase da magnetita se torna mais visível, como nos compostos ZnFeAlX25Y50C na série X25, Figura 22, ZnFeAlX20Y50C, ZnFeAlX20Y70C e ZnFeAlX20Y90C na série X20, Figura 23. No catalisador ZnFeX22.1C, Figura 24, proveniente de um precursor amorfo, também se observaram as mesmas fases. Vale lembrar que a presença da fase magnetita na série X20 corrobora a presença de Fe²⁺ nas hidrotalcitas formadas. Na série X20, os resultados para os catalisadores ZnFeAlX20Y10C e ZnFeAlX20Y10C e ZnFeAlX20.2C foram coletados no difratômetro Ultima IV (UFRJ). Os demais catalisadores tiveram as análises realizadas no Miniflex, na UERJ.



Figura 22 — Difratogramas da série X25C e padrões do espinélio Fe $_{2.962}O_4$ e ZnO

Fonte: O autor, 2021.



Figura 23 — Difratogramas da série X20C e padrões do espinélio Fe_{2.962}O₄ e ZnO

Fonte: O autor, 2021.

Figura 24 — Difratogramas do ZnFeX22.1C e padrões do espinélio Fe $_{2.962}O_4$ e ZnO



Fonte: O autor, 2021.



Figura 25 — Difratogramas do ZnFeA1X20Y90C e padrões de espinélio e ZnO

Fonte: O autor, 2021.

4.2.2 Adsorção de N2

Os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV (Figura 26), característica de sólidos mesoporosos. Não foi possível a construção da isoterma para o catalisador ZnFeAIX20Y30C portanto apenas calculou-se sua área. A Tabela 14 mostra que as áreas estão em torno de 70 m²/g com uma queda considerável nos catalisadores ZnFeAIX20Y70C, ZnFeAIX20Y90C e ZnFeX22.1C que talvez possa ser atribuída à presença de uma fase espinélio observada na difração. Vale lembrar que os precursores desses catalisadores também tiveram uma quantidade menor da fase hidrotalcita, principalmente, o catalisador ZnFeAIX20Y90 cujo precursor consistia majoritariamente de ZnO e o ZnFeX22.1 de precursor amorfo.Nas Figuras 27 e 28 apresenta-se a distribuição de tamanhos dos poros com relação ao volume e a área, respectivamente obtidas pela isoterma de adsorção utilizando o

método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Observa-se em todos os catalisadores uma distribuição similar, onde a maioria dos poros tem diâmetro menor que 25 nm, que contabilizam a maior parte da área.

Tabela 14 — Área BET, volume e diâmetro de poros dos catalisadores

Catalisador	A _{BET} (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g) ¹	Diâmetro médio (nm) ²
ZnAlX20C	71	0,27	17
ZnFeAlX20Y10C	78	0,27	16
ZnFeAlX20Y30C	67	Não determinado	Não determinado
ZnFeAlX20Y50C	70	0,24	15
ZnFeAlX20Y70C	57	0,3	21
ZnFeAlX20Y90C	36	0,28	31
ZnFeX22,1C	22	0,13	28

Legenda: 1 - Valor cumulativo da Adsorção pelo Método BJH; 2 - Valor calculado pela adsorção pelo Método BJH com 4V/A

Fonte: O autor, 2021.

Figura 26 — Isotermas dos catalisadores



Fonte: O autor, 2021.



Figura 27 — Distribuição de tamanho dos poros dV/dlogD dos catalisadores

Fonte: O autor, 2021.

Figura 28 — Distribuição de tamanho dos poros dA/dlogD dos catalisadores



Fonte: O autor, 2021.

4.2.3 Testes Catalíticos

Todos os catalisadores testados se mantiveram estáveis durante os testes catalíticos, tais resultados podem ser observados no **APENDICE C**. A seletividade ao propeno também seguiu a mesma tendência. Observa-se em alguns casos variações consideráveis muito provavelmente devido a alguma flutuação na alimentação e erros associados à medida em si e não do desempenho do catalisador. Além disso, essas variações geralmente ocorreram em conversões mais baixas e, portanto, podem ser descartadas. Vale lembrar que os testes são sequenciais, começando aos 300 °C.

As Figuras 29, 30 e 31 mostram, respectivamente, a conversão, seletividade e rendimento obtidos para série X25. Os resultados obtidos mostram valores em torno 30 % de conversão, 6 % de seletividade e 1,75 % de rendimento a 540 °C, tendo o catalisador ZnFeA1X25Y50C um desempenho ligeiramente melhor. Esse catalisador foi preparado com um maior teor de ferro e seu precursor contém a fase hidrotalcita em menor quantidade quando comparado com o precursor de ZnFeA1X25Y20C como já visto na difração de raios X. Além disso, seu precursor também contém maior número de impurezas de ZnO e Zn(OH)₂. Analisando os catalisadores em si, a única diferença observada foi a formação de uma fase adicional de espinélio. De qualquer forma os resultados são muito similares e a diferença observada é desprezível.

Figura 29 — Conversão de propano da série X25



Fonte: O autor, 2021.

Figura 30 — Seletividade ao propeno da série X25



Fonte: O autor, 2021.

Figura 31 — Rendimento do propeno da série X25



Fonte: O autor, 2021.

As Figuras 32, 33 e 34 fornecem a conversão, seletividade e rendimento, respectivamente, observados nos testes da série X20. Os resultados desta série são similares aos da anterior. A 540°C, a conversão atinge valores entre 26 % e 35 %, seletividade entre 2,6 % e 9,6 % e rendimento entre 0,7 % e 2,8 %. Vale destacar que o catalisador ZnFeAIX20Y30C já apresenta uma pequena conversão de 2,5 % a 300 °C. Além disso o ZnFeAIX20Y90 apresentou seletividade crescente durante o intervalo testado ao contrário dos demais que apresentaram uma queda em 500 °C.

Figura 32 — Conversão do propano da série X20



Fonte: O autor, 2021.

Figura 33 — Seletividade ao propeno da série X20



Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

As Figuras 35, 36 e 37 mostram os resultados para o catalisador ZnFeX22.1. O catalisador em questão foi testado com intuito de se avaliar uma possível influência da quantidade de ferro utilizada apesar de seu precursor ser de caráter amorfo e, portanto, não contar com fase do tipo hidrotalcita desejada. Apesar disso, os resultados obtidos se encontram próximos dos observados para ambas as séries, X20 e X25. A seletividade novamente apresenta um perfil crescente semelhante ao catalisador ZnFeAlX20Y90.





Fonte: O autor, 2021.

Figura 36 — Seletividade ao propeno do ZnFeX22.1C



Fonte: O autor, 2021.

Figura 37 — Rendimento do propeno do ZnFeX22.1C



Fonte: O autor, 2021.

Observa-se, nas Figuras 31, 34 e 37, que os rendimentos aumentam com a temperatura e atingem até 3% a 540 °C, sendo menores que outros resultados encontrados na literatura (Tabela 7 e 8), muito provavelmente devido à baixa seletividade observada nas Figura 30, Figura 33 e Figura 36. Utilizando catalisadores oriundos de precursores tipo hidrotalcitas de Ni e Al com carbonato e hidroxilas impregnados com decavanadato, Valverde e colaboradores (2012), alcançaram rendimentos entre 2% a 6% a 400 °C. Valverde e colaboradores (2014) com catalisadores provenientes de hidrotalcita de Mg e Al impregnados com decavanadato apresentaram até 4 % de rendimento a 400°C. Rodrigues (2014) utilizou catalisadores obtidos a partir da hidrotalcita de Ni, Mg e Al intercaladas com tereftalato, molibdato e decavanadato e obteve respectivamente rendimento entre 6 a 13 %, 0,75 a 3 % e 1 a 8 % a 450°C. Rafael (2018), observou rendimentos em torno de 10 %, a 580°C, ao utilizar catalisadores oriundos de hidrotalcita de Mg e Al impregnados com V ou Ni. Álvarez e colaboradores (2018) com catalisadores de óxidos mistos de vanádio derivados da HDL de Zn e Al por troca iônica com decavanadato alcançaram uma conversão de 21,5 % com seletividade de 30 %, rendimento de 6,5 % a 425 °C.

Vale ressaltar o comportamento atípico para DHOP de alguns dos catalisadores preparados neste trabalho, o aumento da seletividade com a conversão. Na maioria dos casos houve uma queda em 500 °C, que seria o comportamento esperado, mas voltou a subir aos

540°C. Observa-se que essa queda foi menos brusca ou inexistente em compostos de maior teor de Fe (ZnFeAlX20Y50C, ZnFeAlX20Y70C, ZnFeAlX20Y90C (Figura 33) e ZnFeX22.1 (Figura 36). Acredita-se que isso possa estar relacionado ao Fe uma vez que o mesmo tem se mostrado ativo em reações de desidrogenação direta (HU *et al.*, 2019). Neste contexto, esse ponto marcaria a passagem da reação por via oxidativa para a via direta. Para os casos que não apresentaram esse comportamento, essa queda na seletividade, o catalisador já estaria realizando a via direta em temperaturas menores. A presença da água nos testes responderia essa questão, no entanto não foi possível a sua identificação. Os demais resultados obtidos não seguem nenhuma tendência que possa ser relacionada à quantidade de Fe utilizada. Contudo, vale ressaltar que os catalisadores de maior rendimento são dois extremos do conjunto estudado, ZnFeAlX20Y10C e ZnFeAlX20Y90C. O primeiro, apresenta uma pequena quantidade de Fe, mas possui a maior área. Já o segundo, possui a menor área, mas a maior quantidade de Fe, e mesmo assim, alcança um rendimento similar ao primeiro. Isto pode indicar que o Fe tem um peso importante no resultado obtido.

Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação e a temperatura de reação, o catalisador ZnFeAIX20Y10C2 foi preparado calcinando o precursor a 610 °C e testado até 600 °C. Os resultados de DRX mostraram que este catalisador é também composto de somente de ZnO. Os resultados obtidos (Figuras 38, 39 e 40) seguem a mesma tendência observada nos catalisadores anteriores, preparados a 550 °C, porém, a 600°C, apresenta conversão, seletividade e rendimento ainda melhores atingindo 48 %, 24 % e 12 % respectivamente. Esses resultados são promissores e podem significar que os demais catalisadores tenham a mesma tendência de melhora em temperaturas mais elevadas. No entanto, muito provavelmente isso indicaria a ocorrência da desidrogenação direta.



Figura 38 — Conversão do propano do ZnFeAlX20Y10C2

Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÕES

completamente dos sólidos.

A fase hidrotalcita contendo Zn, Fe e Al foi obtida com sucesso para todos os precursores sintetizados contendo Al, independentemente do método de preparo utilizado (série X25 e X20). Contudo, todos apresentaram algum tipo de impureza. Na primeira identificou-se a presença de uma fase de Zn(OH)₂ e ZnO, enquanto na segunda, observa-se a formação de ZnO e uma fase amorfa em pequenas quantidades. Nos demais precursores não foi obtida a fase hidrotalcita: ZnFeX22.1, ZnFeX23.3 e ZnFeX33.4 possuem

Zn(OH)₂, ambos também apresentaram uma parcela amorfa. De maneira geral, de acordo com a análise química, todo o metal adicionado na síntese foi incorporado ao sólido, com exceção dos precursores ZnFeX22.1 e ZnFeX22, nos quais o Zn ficou em quantidade menor que a nominal. Consequentemente a porcentagem de cátions trivalentes (*x*) ficou alterada para 29 % e 31 %, respectivamente. Todavia, de acordo com os dados da análise termogravimétrica e da difração de raios X, conclui-se que uma parte desses metais não se incorporou à estrutura desejada (hidrotalcita). Isto conduz à obtenção de um valor máximo para o comprimento *a* da célula unitária da fase hidrotalcita. A fração de Fe (ou Al), pode ser o motivo do ocorrido, já que é a única variável modificada no conjunto de experimentos. Entretanto, não se encontrou o Fe (ou Al) em nenhuma outra fase. Por outro lado, o Zn presente na hidrotalcita também afeta este parâmetro da célula unitária, e como ele se encontra presente em outra fase, isto indicaria que a hidrotalcita ficaria com uma fração de trivalentes (*x*) maior que a esperada. O infravermelho confirma a presença de carbonato como ânion de compensação, porém a maioria dos precursores também possui nitrato em pequenas

estruturas amorfas. No ZnFeX33.1, observou-se a formação de ZnO e no ZnFeX33.2,

Os catalisadores consistem basicamente de uma mistura de ZnO, magnetita (ZnFeAlX25Y50C, ZnFeAlX20Y70C, ZnFeAlX20Y90C e ZnFeX22.1C) e uma parcela de material amorfo. A fase contendo alumínio não foi identificada, mas acredita-se que o elemento possa estar contido nas demais fases. Os catalisadores tiveram rendimentos menores que 3% devido à baixa seletividade ao propeno (< 10 %), quando a temperatura de reação atingiu 540 °C. No geral, as áreas dos catalisadores da série X20 ficaram em torno de 70 m²/g, porém os catalisadores com maior conteúdo de Fe apresentaram valores menores, 57 e 36 m²/g, para os catalisadores ZnFeAlX20Y70 e ZnFeAlX20Y90C respectivamente.

quantidades, o que significa que a lavagem não foi suficiente ou é incapaz de removê-lo

Os catalisadores que obtiveram os melhores rendimentos são totalmente diferentes um do outro. Um apresenta a maior área e um dos menores conteúdos de Fe (ZnFeAlX20Y10C), enquanto o outro tem a menor área e o maior teor de Fe (ZnFeAlX20Y90C), o que significa que esse elemento tem um papel importante na reação testada muito provavelmente ocasionando a desidrogenação por via direta. O catalisador ZnFeAlX20Y10C2, único calcinado a 610°C, apresentou o mesmo comportamento dos demais catalisadores, porém a 600°C, obteve resultados melhores, alcançando rendimento de 12%, o que pode indicar que os demais tenham a mesma tendência.
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de completar a pesquisa realizada nesta dissertação, algumas sugestões são dadas a seguir para trabalhos futuros:

- Caracterização dos catalisadores por TPR/TPO para se ter informações sobre suas propriedades redox.
- Busca de novas rotas para síntese de compostos do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe.
- Estudo detalhado dos parâmetros de síntese, variando-se sistematicamente tipo de reagentes, concentrações e pH.
- Realização dos testes catalíticos em condições diferentes de temperatura, velocidades espaciais e tamanho de partículas de catalisadores.
- Melhora na identificação e quantificação dos gases gerados pela reação para maior entendimento do desempenho dos catalisadores.
- Adição de V, Mo, Cr ou outros aos catalisadores como uma tentativa de melhorar a seletividade ao propeno.

REFERÊNCIAS

ABADIE, Ellie. Apostila sobre processos de refino. [S.l.]: Petrobras, 2002.

AGUILERA, Luis Jacobo; PALACIO, Luz Amparo; FARO, Arnaldo C. Synthesis of NiAl layered double hydroxides intercalated with aliphatic dibasic anions and their exchange with heptamolybdate. *Applied Clay Science*, v. 176, n. March, p. 29–37, 2019.

AL-GHAMDI, S.; MOREIRA, J.; DE LASA, H. Kinetic modeling of propane oxidative dehydrogenation over VOx/γ-Al2O3 catalysts in the chemical reactor engineering center riser reactor simulator. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 40, p. 15317–15332, 2014.

AL-GHAMDI, Sameer. Oxygen-Free Propane Oxidative Dehydrogenation over Vanadium Oxide Catalysts: Reactivity and Kinetic Modeling. *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, 1732, 2013.

ÁLVAREZ, Mayra G. *et al.* Propane oxidative dehydrogenation over V-containing mixed oxides derived from decavanadate-exchanged ZnAl–layered double hydroxides prepared by a sol–gel method. *Comptes Rendus Chimie.* v. 21, n. 3-4, p. 210–220, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E PETROQUÍMICA. *O desempenho da indústria química brasileira em 2020*. Disponível em: http://www.abiquim.org.br. Acesso em: 01 ago 2020.

BALLARINI, N. *et al.* Oxide Based Materials - New sources, novel phases, new applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 155, n. ii, p. 81–94, 2005.

BARBIERI, F. *et al.* Mixed-oxide catalysts involving V, Nb and Si obtained by a nonhydrolytic sol-gel route: Preparation and catalytic behaviour in oxydative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 61, n. 1, p. 353–360, 2000.

BLANCO, S.; CARRAZÁN, S. R.G.; RIVES, V. Oxidative dehydrogenation of propane on Mg-V-Al mixed oxides. *Applied Catalysis A*: General, v. 342, n. 1–2, p. 93–98, 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. *Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil*. Disponível em: http://www.epe.gov.br>. Acesso em: 01 ago 2021.

CAVANI, F.; BALLARINI, N.; CERICOLA, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, v. 127, n. 1–4, p. 113–131, 2007.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F. Paraffins as raw materials for the petrochemical industry. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 119, n. 9, p. 561–568, 1998.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anlonlc clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173–301, 1991.

CHE-GALICIA, Gamaliel *et al.* Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system. *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 75–88, 2014.

CHEN, Feifei *et al.* Co-Fe hydrotalcites for efficient removal of dye pollutants: Via synergistic adsorption and degradation. *RSC Advances*, v. 7, n. 66, p. 41945–41954, 2017.

CHEN, Ruiyang *et al.* Effect of coprecipitation method on Mg–Al hydrotalcite properties: application in the synthesis of diethylene glycol di-(methyl carbonate). *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 17, n. 10, p. 2507–2513, 2020.

CREASER, D.; ANDERSSON, B. Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O: Kinetic investigation by nonlinear regression analysis. *Applied Catalysis A*: General, v. 141, n. 1–2, p. 131–152, 1996.

CREASER, Derek Claude. The role of oxygen in the oxidative dehydrogenation of propane. *Power*, 1997.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quimica Nova*, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

DAI, Yihu *et al.* Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chemical Society Reviews*, v. 50, n. 9, p. 5590, 2021

DAS, J. *et al.* Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, v. 32, n. 3–4, p. 252–260, 2006.

DONG, Son *et al.* Assessment and comparison of ordered & non-ordered supported metal oxide catalysts for upgrading propane to propylene. *Applied Catalysis A*: General, v. 617, n. March, p. 118121, 2021.

GAMBO, Yahya *et al.* Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review. *Applied Catalysis A*: General, v. 609, n. July 2020, p. 117914, 2021.

GRABOWSKI, R. Kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane on vanadia/titania catalysts, pure and doped with rubidium. *Applied Catalysis A*: General, v. 270, n. 1–2, p. 37–47, 2004.

GRANT, Joseph T. *et al.* Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 5, p. 2769–2815, 2018.

GRANT, Joseph T. *et al.* Boron and Boron-Containing Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Chem Cat Chem*, v. 9, n. 19, p. 3623–3626, 2017.

HALLAM, H. E. Infrared and Raman spectra. *Royal Institute of Chemistry, Reviews*, v. 1, p. 39–61, 1968.

HERACLEOUS, Eleni *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical, v. 232, n. 1–2, p. 29–39, 2005.

HOSSAIN, Mohammad M. Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene Using Lattice Oxygen of VOx/CaO/γAl2O3 Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 15, p. 4309–4318, 2017.

HU, Zhong Pan *et al.* State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 40, n. 9, p. 1233–1254, 2019.

JAMES, Olusola O. *et al.* Lower alkanes dehydrogenation: Strategies and reaction routes to corresponding alkenes. *Fuel Processing Technology*, v. 149, p. 239–255, 2016.

JIANG, Xiao *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with soft oxidants via heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 4, p. 2182–2234, 2021.

JIAO, Yan Ni; HOU, Wan Guo. Effects of structural charges on points of zero charge and intrinsic surface reaction equilibrium constants of Zn-Al and Zn-Al-Fe hydrotalcite-like compounds. *Colloids and Surfaces A*: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 296, n. 1–3, p. 62–66, 2007.

KHITOUS, Mohamed; SALEM, Zineb; HALLICHE, Djamila. Sorption of Cr(VI) by MgAl-NO3 hydrotalcite in fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 2, p. 638–648, 2016.

LI, Yanhua *et al.* Research on the nanocrystal FeV x O y catalysts for new reaction from propane to propylene and CO. *Applied Surface Science*, v. 320, p. 552–557, 2014.

LIDE, David R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Disponível em: http://www.hbcpnetbase.com. Acesso em: 01 ago 2021.

LIMA, S. H. *Produção Direta de DME a Partir de Gás de Síntese em Sistema Catalítico Misto.* 2014. 209 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.

MANNEPALLI, Lakshmi Kantam *et al.* Synthesis of substituted guanidines using Zn-Al hydrotalcite catalyst. *Journal of Chemical Sciences*, v. 125, n. 6, p. 1339–1345, 2013.

MANTILLA, A. *et al.* Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts. *Catalysis Today*, v. 148, n. 1–2, p. 119–123, 2009.

MORIMOTO, Kazuya *et al.* Synthesis of Zn-Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 228, p. 221–225, 2015.

MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. *Optical Materials*, v. 34, n. 11, p. 1946–1953, 2012.

NYQUIST, Richard A.; KAGEL, Ronald O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, p. 1–18, 1971.

PASTOR, Adrián *et al.* Effects of Fe3+ substitution on Zn-Al layered double hydroxides for enhanced NO photochemical abatement. *Chemical Engineering Journal*, v. 387, n. December 2019, p. 124110, 2020.

PILLAI, Parwathi; DHARASKAR, Swapnil; KHALID, Mohammad. Optimization of fluoride removal by Al doped ZnO nanoparticles using response surface methodology from groundwater. *Chemosphere*, v. 284, n. February, p. 131317, 2021.

POSCH, Werner. Polyolefins. Applied Plastics Engineering Handbook, p. 23-48, 1 jan. 2011.

PUSCASU, C. Magda; CARJA, Gabriela; ZAHARIA, Carmen. Removal of some organic pollutants by using solar irradiation. *International Journal of Materials and Product Technology*, v. 51, n. 3, p. 228–240, 2015.

RAFAEL, T. F. *Obtenção de óxidos mistos de Mg e Al a partir de hidróxidos duplos lamelares, impregnados com Cu, Ni, Mo e V, como catalisadores para reação de desidrogenação oxidativa do propano.* 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2018.

RODRIGUES, R. M. de L. Síntese, caracterização e aplicações na desidrogenação oxidativa de propano de materiais tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al com diferentes ânions de compensação.
2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.

ROSTOM, S.; DE LASA, H. High Propylene Selectivity via Propane Oxidative Dehydrogenation Using a Novel Fluidizable Catalyst: Kinetic Modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 31, p. 10251–10260, 2018.

ROSTOM, Samira; DE LASA, Hugo. Propane oxidative dehydrogenation on vanadium-based catalysts under oxygen-free atmospheres. *Catalysts*, v. 10, n. 4, p. 1–24, 2020.

SMOLÁKOVÁ, Lucie *et al.* Activity of the Ni-Al mixed oxides prepared from hydrotalcitelike precursors in the oxidative dehydrogenation of ethane and propane. *Topics in Catalysis*, v. 54, n. 16–18, p. 1151–1162, 2011.

TOLSTOY, V. P. *et al.* Direct synthesis of Ni2Al(OH)7-x(NO3)x·nH2O layered double hydroxide nanolayers by SILD and their capacitive performance. *Materials Letters*, v. 139, n. 3, p. 4–6, 2015.

VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, p. 53–71, 1998.

VALVERDE, Julian Antonio *et al.* Decavanadate-intercalated Ni-Al hydrotalcites as precursors of mixed oxides for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 36–43, 2012.

VALVERDE, Julian Antonio *et al.* V-Mg-Al catalyst from hydrotalcite for the oxidative dehydrogenation of propane. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 111, n. 2, p. 679–696, 2014.

ZENG, Hong yan *et al.* Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel*, v. 87, n. 13–14, p. 3071–3076, 2008.

APÊNDICE A — TGA



Figura 41 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y10

Fonte: O autor, 2021.

Figura 42 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y30



Figura 43 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y50



Fonte: O autor, 2021.



Figura 44 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX20Y70

Fonte: O autor, 2021.

Figura 45 — Curva TG/DTG do ZnFeAlX25Y50



Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

APÊNDICE B – TGA - proposta de decomposição 2

$$wZnO + nZn_{(1-x^*)}Al_{x^*(1-y)}Fe_{x^*y}(OH)_2(CO_3)_{\left(\frac{x^*}{2}\right)} \to n(1-x)ZnO + n\left(\frac{x^*}{2}\right)(1-y)Al_2O_3 + n\left(\frac{x^*y}{2}\right)Fe_2O_3 + n\left(\frac{x^*}{2}\right)CO_2\uparrow + nH_2O\uparrow + wZnO$$
(7)

Sabendo-se que a base de cálculo utilizada nas sínteses foi de 0,02 mols de hidrotalcita, tem-se a quantidade de mols de cada metal em função dos parâmetros x e y nominais. Para cada precursor sabe-se que a quantidade inicial de metais é:

$$Zn_0 = 0.02(1-x) \tag{8}$$

$$Al_0 = 0.02x(1 - y) \tag{9}$$

$$Fe_0 = 0.02xy \tag{10}$$

O resultado da análise química confirma que todos os metais utilizados durante a síntese estão incorporados nos sólidos obtidos. Portanto, considerou-se que o metal ou se encontra na fase hidrotalcita ou na forma de óxido. Dentre os óxidos, somente o ZnO foi identificado logo os demais metais se encontram apenas na fase hidrotalcita, mantendo a mesma proporção y planejada. Utilizando a reação 7 proposta, tem-se que:

$$Zn_0 = w + n(1 - x^*) \tag{11}$$

$$Al_0 = nx^*(1 - y)$$
(12)

$$Fe_0 = nx^*y \tag{13}$$

Equação (12)+(13) gera:

$$x^* = (Al_0 + Fe_0)/n$$
(14)

Rearranjando equação (13):

$$y = Fe_0/nx^*$$

O objetivo desta proposta de decomposição é calcular a quantidade de ZnO inerte que faz com que a perda teórica seja igual à experimental. A equação de perda segundo a reação proposta segue a equação 15.

$$Perda (\%) = 100(n(0,5x^*)M_{CO_2} + nM_{H_2O})/(wM_{ZnO} + nM_{HT})$$
(15)

Onde M é massa molar dos compostos. A massa molar da hidrotalcita pode ser calculada pela equação 16.

$$M_{HT} = M_{Zn}(1 - x^*) + M_{Al}x^*(1 - y) + M_{Fe}x^*y + 0.5x^*M_{CO_2^{-2}} + 2M_{OH^{-1}}$$
(16)

Dado essas equações utilizou-se a ferramenta Solver do Excel, definindo como objetivo que a perda fosse igual ao valor obtido experimentalmente alterando-se o valor de n.

APÊNDICE C – Testes catalíticos/Estabilidade



Figura 47 — Estabilidade do ZnAlX20C

Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

Figura 49 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y30C



Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

Figura 51 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y70C



Fonte: O autor, 2021.





Fonte: O autor, 2021.

Figura 53 — Estabilidade do ZnFeAlX25Y50C



Fonte: O autor, 2021.

Figura 54 — Estabilidade do ZnFeAlX25Y20C



Fonte: O autor, 2021.

Figura 55 — Estabilidade do ZnFeAlX20Y10C2



Fonte: O autor, 2021.

Figura 56 — Estabilidade do ZnFeAlX22.1C



Fonte: O autor, 2021.