



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Karina Saadi Carvalho

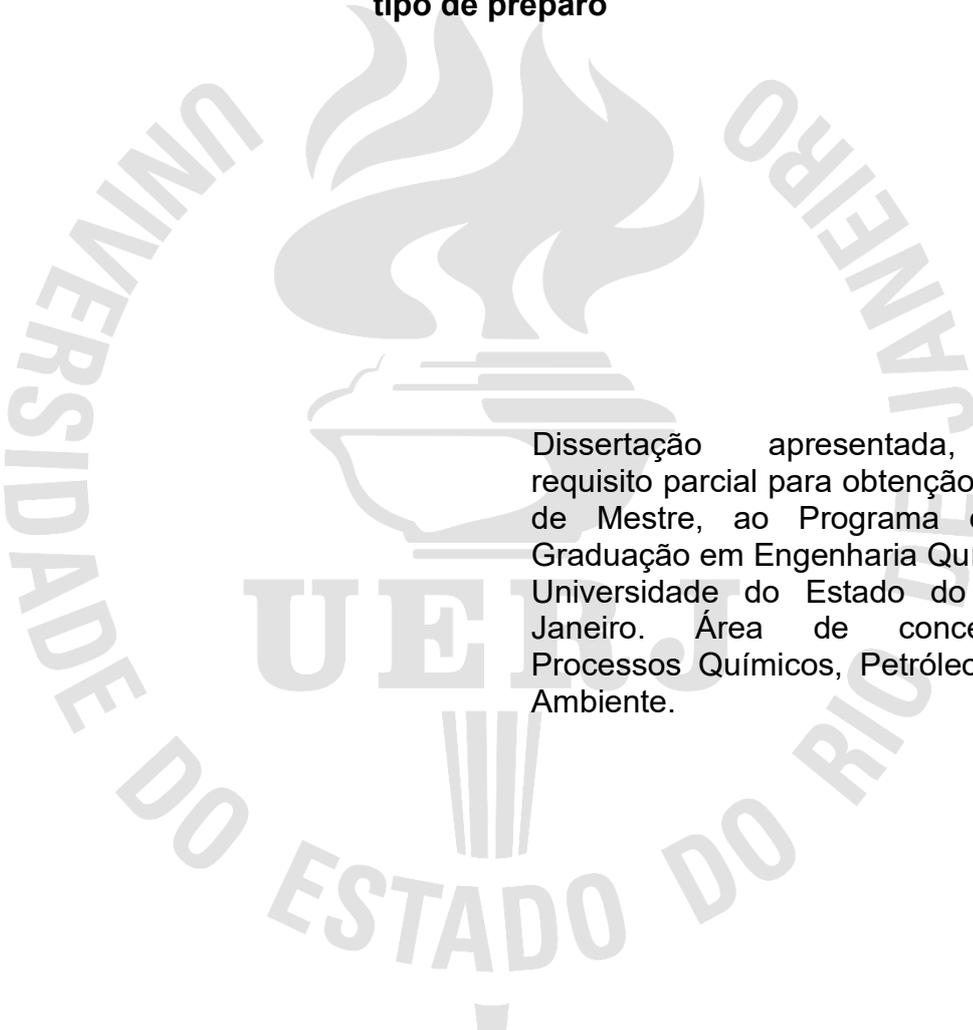
**Catalisadores para síntese do butadieno a partir do etanol:  
composição e o tipo de preparo**

Rio de Janeiro

2023

Karina Saadi Carvalho

**Catalisadores para síntese do butadieno a partir do etanol: composição e o tipo de preparo**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.<sup>a</sup> Dra. Fatima Maria Zanon Zotin  
Dra. Lucia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro

2023

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

C331 Carvalho, Karina Saadi.

Catalisadores para síntese do butadieno a partir do etanol:  
composição e o tipo de preparo. – 2023.  
81 f.

Orientador (a): Fatima Maria Zanon Zotin  
Lucia Gorenstin Appel

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

1. Catalisadores – Teses. 2. Etanol – Teses. I. Zotin, Fatima Maria Zanon.  
II. Appel, Lucia Gorenstin. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.47

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

*Karina Saadi Carvalho*

Assinatura

10/09/2024

Data

Karina Saadi Carvalho

**Catalisadores para síntese do butadieno a partir do etanol: composição e o tipo de preparo**

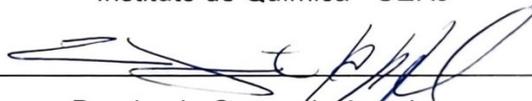
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 05 de dezembro de 2023

Orientadoras:

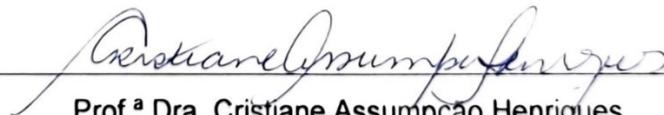


Prof.ª Dra. Fatima Maria Zanon Zotin  
Instituto de Química - UERJ



Dra. Lucia Gorenstin Appel  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

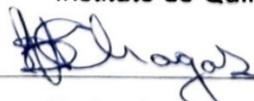
Banca Examinadora:



Prof.ª Dra. Cristiane Assumpção Henriques  
Instituto de Química - UERJ



Dr. João Carlos Serpa Soares  
Instituto de Química – UERJ



Dr. Luciano Honorato Chagas  
Instituto Nacional de Tecnologia - INT

Rio de Janeiro

2023

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus Pais, Edson Carvalho e Renata Saadi Carvalho, por todo apoio e incentivo. À minha irmã, Júlia, minha grande amiga. Aos meus Avós Leny Corrêa Saadi e Jorge Saadi que ajudaram a me criar, por todo amor e dedicação desde a minha infância. Meu amor por vocês é infinito!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, que me conduziu até aqui. Obrigada pelo dom da vida, pela força e persistência para continuar.

Aos meus pais, Renata e Edson, que construíram toda a minha formação desde pequena e criaram a minha base moral e educacional. Pelo incondicional suporte e incentivo e por sempre investirem na minha educação. Inúmeras vezes abdicaram de seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus. Devido a vocês, me tornei uma mulher honesta e de caráter, nunca mediram esforços para me ensinar o caminho do bem.

À minha irmã, Júlia, pela amizade, e que, mesmo que às vezes sem imaginar, me ajudou muito no decorrer desse trabalho e principalmente na vida. Ter uma irmã, é ter uma amiga para sempre.

Aos meus avós, Leny e Jorge, por todo amor, carinho, zelo e dedicação. Por cuidarem tão bem de mim e da minha irmã quando pequenas, para que meus pais pudessem trabalhar. Deus foi muito generoso comigo me presenteando com avós tão maravilhosos. Meu amor por vocês é infinito.

Agradeço à minha cachorrinha, Pucca (*in memorian*), que mesmo não verbalizando, foi minha companheira fiel durante todos os momentos de estudo para cumprir as disciplinas do mestrado. Pela lealdade, amor e amizade durante doze anos. Obrigada por me mostrar o que é o amor incondicional.

Ao meu namorado, Diego, por todo amor e apoio. Obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos, inclusive por me escutar durante as intermináveis etapas desta dissertação e estar sempre pronto a me ajudar.

Às minhas orientadoras. Prof<sup>a</sup> Fátima Zotin, primeiramente, por aceitar o convite para me orientar neste trabalho, sou grata por todo o auxílio e prontidão em ajudar. À Dr<sup>a</sup> Lucia Appel, por ter acreditado no meu potencial desde a época de estágio, por toda a paciência, ensinamentos e suporte para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Priscilla Zonetti, por toda dedicação e conhecimento transmitido ao decorrer desta pesquisa. Obrigada pelas inúmeras vezes que me ajudou nos testes catalíticos, caracterizações e tratamento de dados e, sobretudo, por me acolher com carinho desde quando iniciei no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) como estagiária.

A todos os colegas de grupo, em especial à Adriana por estar sempre pronta a ajudar, obrigada por todo apoio ao longo desta caminhada e ao Luciano quem atenciosamente cedeu de seu tempo para me ensinar a operar pela primeira vez a unidade catalítica na qual trabalhei durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Mayra Almeida, Renata Fonseca e Mariana Giffoni as quais traziam sempre alegria para o dia a dia, tornando o trabalho mais leve.

Ao Laboratório de Catálise (LACAT) do INT pela disponibilidade do laboratório e insumos concedidos durante todo o período de execução desta dissertação.

Aos membros da banca examinadora, pelo interesse, disponibilidade e contribuição a este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Lembre-se: você é do tamanho dos seus sonhos.

*Roberto Shinyash*

## RESUMO

CARVALHO, K. S. *Catalisadores para síntese do butadieno a partir do etanol: composição e o tipo de preparo*. 2023. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Há alguns anos, a Indústria Química vem buscando maior sustentabilidade, com destaque para a substituição das matérias-primas fósseis por renováveis na geração de produtos e intermediários químicos. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo, sendo este utilizado principalmente como combustível e aditivo da gasolina. O etanol pode ser considerado uma molécula plataforma diferenciada, pois a partir dele é possível gerar diversos compostos *drop-in*, em uma etapa reacional usando catalisadores multifuncionais. O butadieno (BD) é uma destas substâncias, e se destaca por ser largamente empregado pela Indústria Automotiva, na produção de vários tipos de materiais com destaque para borrachas sintéticas. Atualmente, esta olefina é produzida como coproduto da produção de etileno a partir do craqueamento de nafta. Assim, a conversão de etanol em butadieno tem atraído o interesse de diversos grupos de pesquisa. De fato, o desafio é desenvolver catalisadores ativos, seletivos e estáveis que viabilizem a produção de butadieno a partir de etanol em escala industrial. Neste contexto, o objetivo deste estudo é comparar o desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> na síntese de butadieno a partir de etanol e também determinar a técnica de preparo de catalisadores que é capaz de gerar os sistemas mais ativos e seletivos a olefina de interesse. Os dois catalisadores mais promissores deste conjunto foram preparados através de diferentes técnicas e foram avaliados por teste catalítico padrão e em isoconversão e caracterizados pelas técnicas de TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, TPSR-etanol, DRX, UV-Vis e XPS. Os resultados revelam que todos os catalisadores sintetizados são promissores para a reação em questão, especialmente o ZnZr/SiO<sub>2</sub> sintetizado a partir da impregnação seca em duas etapas, com calcinação intermediária, que mostra a maior seletividade para butadieno evidenciando que este catalisador apesar de não ser o mais ativo é o mais seletivo ao BD. Foi constatado que o Zn tem papel central nesta síntese, uma vez que minimiza a formação de eteno e promove a geração de BD. Verificou-se que os catalisadores de Hf apresentam átomos isolados, *clusters* e óxido de Hf, enquanto, que os de Zr *clusters* e óxido de Zr. Finalmente foi sugerido que a natureza do metal parece mais relevante quanto ao comportamento do catalisador do que a espécies envolvidas.

Palavras-chave: etanol; butadieno; zircônio; zinco; háfnio.

## ABSTRACT

CARVALHO, K. S. *Catalysts for the synthesis of butadiene from ethanol: composition and type of preparation*. 2023. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

For some years now, the Chemical Industry has been seeking greater sustainability, with emphasis on replacing fossil raw materials with renewable ones in the generation of chemical products and intermediates. Brazil is the second largest producer of ethanol in the world, which is mainly used as a fuel and additive to gasoline. Ethanol can be considered a different platform molecule, as from it is possible to generate several drop-in compounds, in a reaction step using multifunctional catalysts. Butadiene (BD) is one of these substances, and stands out for being widely used by the Automotive Industry, in the production of various types of materials, especially synthetic rubbers. Currently, this olefin is produced as a co-product of ethylene production from naphtha cracking. Thus, the conversion of ethanol to butadiene has attracted the interest of several research groups. In fact, the challenge is to develop active, selective and stable catalysts that enable the production of butadiene from ethanol on an industrial scale. In this context, the objective of this study is to compare the performance of ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> and ZnHf/SiO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of butadiene from ethanol and also to determine the catalyst preparation technique that is capable of generating the most active systems and selective to the olefin of interest. The two most promising catalysts in this set were prepared using different techniques and were evaluated by standard and isoconversion catalytic tests and characterized by TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, TPSR-ethanol, XRD, UV-Vis and XPS techniques. The results reveal that all the synthesized catalysts are promising for the reaction in question, especially the ZnZr/SiO<sub>2</sub> synthesized from dry impregnation in two stages, with intermediate calcination, which shows the greatest selectivity for butadiene, showing that this catalyst, despite not being the most active is the most selective to BD. It was found that Zn plays a central role in this synthesis, as it minimizes the formation of ethylene and promotes the generation of BD. It was found that Hf catalysts have isolated atoms, clusters and Hf oxide, while Zr catalysts have clusters and Zr oxide. Finally, it was suggested that the nature of the metal seems more relevant to the behavior of the catalyst than the species involved.

Keywords: ethanol; butadiene; zirconium; zinc; hafnium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção global de etanol combustível.....	21
Figura 2 - Produtos obtidos a partir do etanol.....	23
Figura 3 - Configuração espacial BD.....	24
Figura 4 - Estrutura BD.....	24
Figura 5 - Demanda e uso BD.....	25
Figura 6 - Esquema simplificado de uma planta de craqueamento a vapor.....	26
Figura 7 - Mecanismo de síntese de butadieno a partir do etanol.....	28
Figura 8 - Diferentes tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa.....	36
Figura 9 - Unidade de teste catalítico.....	45
Figura 10 - Desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO <sub>2</sub> , ZnZr/SiO <sub>2</sub> e ZnHf/SiO <sub>2</sub> na geração de BD a partir do etanol.....	50
Figura 11 - Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> e ZnHf/SiO <sub>2</sub> preparados a partir de impregnação seca em duas etapas, com calcinação intermediária em testes de isoconversão (50%) a 385°C, com diferentes valores de SV.....	57
Figura 12 - Desempenho dos catalisadores Zr/SiO <sub>2</sub> e Hf/SiO <sub>2</sub> no teste catalítico padrão.....	58
Figura 13a - Perfis dos TPD-NH <sub>3</sub> dos catalisadores preparados.....	60
Figura 13b - Perfis dos TPD-CO <sub>2</sub> dos catalisadores preparados.....	61
Figura 14a - Perfis de TPSR-etanol do catalisador Hf/SiO <sub>2</sub> .....	64
Figura 14b - Perfis de TPSR-etanol do catalisador ZnHf/SiO <sub>2</sub> .....	64
Figura 15a - Perfis de TPSR-etanol do catalisador Zr/SiO <sub>2</sub> .....	64
Figura 15b - Perfis de TPSR-etanol do catalisador ZnZr/SiO <sub>2</sub> .....	64
Figura 16 - Difractogramas dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> , ZnHf/SiO <sub>2</sub> e da SiO <sub>2</sub> .....	65
Figura 17a - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> , Zr/SiO <sub>2</sub> , Zn/SiO <sub>2</sub> e da SiO <sub>2</sub> .....	67
Figura 17b - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores ZnHf/SiO <sub>2</sub> , Hf/SiO <sub>2</sub> , Zn/SiO <sub>2</sub> e da SiO <sub>2</sub> .....	68
Figura 18 - Espectros Zr3d <sub>5/2</sub> de ZnZr/SiO <sub>2</sub> , Zr/SiO <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub> .....	71
Figura 19 - Espectros de Hf4f <sub>7/2</sub> de ZnHf/SiO <sub>2</sub> e Hf/SiO <sub>2</sub> .....	71
Figura 20 - Espectros Si2p de ZnHf/SiO <sub>2</sub> , Hf/SiO <sub>2</sub> , ZnZr/SiO <sub>2</sub> , Zr/SiO <sub>2</sub> , Zn/SiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> .....	72

Figura 21 - Espectros  $Zn2p_{3/2}$  de  $ZnHf/SiO_2$ ,  $ZnZr/SiO_2$ ,  $Zn/SiO_2$  e  $ZnO$ .....72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial anual de etanol combustível (milhões de galões).....	22
Tabela 2 - Catalisadores à base de Hf na síntese do butadieno a partir do etanol. Os símbolos X, S <sub>eteno</sub> , S <sub>prop</sub> , S <sub>act</sub> , S <sub>Bd</sub> , S <sub>c4</sub> , S <sub>éterdiet</sub> , S <sub>butanol</sub> , S <sub>butanal</sub> e Y <sub>BD</sub> correspondem a conversão de etanol, seletividades a eteno, propeno, acetaldeído, 1,3-butadieno, butenos, éter dietílico, butanol, butanal e rendimento de 1,3-butadieno respectivamente.....	33
Tabela 3 - Valores de massa, vazão e velocidade espacial (SV) dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> , ZnTa/SiO <sub>2</sub> e ZnHf/SiO <sub>2</sub> em testes de isoconversão (50%) a 385°C.....	51
Tabela 4 - Desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO <sub>2</sub> , ZnZr/SiO <sub>2</sub> e ZnHf/SiO <sub>2</sub> em testes de isoconversão (50%) a 385°C, com diferentes valores de velocidade espacial.....	51
Tabela 5 - Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> preparados a partir de diferentes técnicas, no teste catalítico padrão.....	52
Tabela 6 - Valores de massa, vazão e velocidade espacial (SV) dos testes com catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> preparados a partir de diferentes técnicas de preparo em condições de isoconversão (50%) a 385°C.....	54
Tabela 7 - Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> preparados a partir de diferentes técnicas em testes de isoconversão (50%) a 385°C, com diferentes valores de SV.....	54
Tabela 8 - Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> e ZnHf/SiO <sub>2</sub> preparados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária no teste catalítico padrão.....	56
Tabela 9 - Valores de massa, vazão e velocidade espacial dos catalisadores ZnZr/SiO <sub>2</sub> e ZnHf/SiO <sub>2</sub> preparados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária em testes de isoconversão (50%) a 385°C.....	56
Tabela 10a - Número de sítios ácidos de força fraca, média + forte obtidos via TPD de NH <sub>3</sub> .....	60
Tabela 10b - Número de sítios básicos de força fraca, média + forte obtidos via TPD de CO <sub>2</sub> .....	61
Tabela 11 - Energia de ligação (eV) dos catalisadores e referências.....	70

Tabela 12 - Razão atômica dos catalisadores.....	70
--	----

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BD	Butadieno
DRX	Difração de Raios X
HM	Hemimorfito de silicato de zinco
MPV	Mecanismo Meerwein-Pondorf-Verley
OMS	Estruturas Mesoporosas Ordenadas de Sílica
PBR	Borracha de Polibutadieno
SBR	Borracha de estireno-butadieno
SV	Velocidade espacial
TPD-NH <sub>3</sub>	Termodessorção a Temperatura Programada de NH <sub>3</sub>
TPD-CO <sub>2</sub>	Termodessorção a Temperatura Programada de CO <sub>2</sub>
TPSR-etanol	Reação Superficial de etanol à Temperatura Programada
UV-Vis	Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
1.1	<b>O etanol</b> .....	20
1.1.1	<u>Produção global de etanol</u> .....	20
1.1.2	<u>Produtos obtidos a partir do etanol</u> .....	22
1.2	<b>1,3-Butadieno: características e aplicações</b> .....	24
1.3	<b>Rota industrial para a obtenção de 1,3-butadieno</b> .....	26
1.4	<b>A conversão de etanol em 1,3-butadieno</b> .....	27
1.5	<b>Síntese de 1,3-butadieno a partir de etanol: sistemas catalíticos</b> .....	29
1.5.1	<u>Metais de transição dos grupos IV e V</u> .....	30
1.5.1.1	Influência das propriedades ácido/básicas.....	30
1.5.1.2	Escolha do metal.....	32
1.5.1.3	Método de carregamento do metal.....	34
1.5.1.4	Escolha do suporte.....	35
1.5.1.5	Promotores de desidrogenação.....	37
2	<b>OBJETIVO</b> .....	39
2.1	<b>Objetivos específicos</b> .....	39
3	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	40
3.1	<b>Preparo dos catalisadores</b> .....	40
3.1.1	<u>Preparo dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, ZnTa/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> por impregnação úmida</u> .....	40
3.1.2	<u>Preparo do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> por impregnação a vácuo</u> .....	41
3.1.3	<u>Preparo do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca</u> .....	42
3.1.4	<u>Preparo do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca em duas etapas sem calcinação intermediária</u> .....	42
3.1.5	<u>Preparo dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária</u> .....	43
3.1.6	<u>Preparo dos catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária</u> .....	43
3.2	<b>Testes catalíticos</b> .....	44
3.2.1	<u>Testes catalíticos em isoconversão</u> .....	45
3.3	<b>Caracterizações</b> .....	45

3.3.1	<u>Reação Superficial de etanol à Temperatura Programada (TPSR-etanol)</u> ....	45
3.3.2	<u>Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)</u> .....	46
3.3.3	<u>Termodessorção à Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)</u> .....	46
3.3.4	<u>Termodessorção à Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)</u> .....	47
3.3.5	<u>Difração de Raios X (DRX)</u> .....	47
3.3.6	<u>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</u> .....	47
4	<b>RESULTADOS</b> .....	49
4.1	<b>Catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, ZnTa/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida na reação de obtenção de BD a partir de etanol</b> .....	49
4.1.1	<u>O desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, ZnTa/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> na síntese do BD</u> .....	49
4.1.2	<u>Teste catalítico dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> em isoconversão</u> .....	50
4.2	<b>Emprego de diferentes metodologias de preparo na síntese dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub></b> .....	52
4.2.1	<u>Avaliação da influência de diferentes técnicas de preparo no desempenho do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub></u> .....	52
4.2.2	<u>Avaliação do desempenho dos catalisadores ZnHf/SiO<sub>2</sub> e ZnZr/SiO<sub>2</sub> sintetizados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária</u> .....	55
4.3	<b>Análise do papel do promotor de desidrogenação nos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub></b> .....	58
4.4	<b>Caracterização dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> sintetizados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária</b> .....	59
4.4.1	<u>Dessorção a Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) e CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)</u> .....	59
4.4.2	<u>Reação Superficial de etanol à Temperatura Programada (TPSR-etanol)</u> .....	62
4.4.3	<u>Difração de Raios X (DRX)</u> .....	65
4.4.4	<u>Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)</u> .....	66
4.4.5	<u>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</u> .....	68
5	<b>DISCUSSÃO</b> .....	73

<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vem ocorrendo um interesse mundial referente a assuntos ligados à sustentabilidade, verificando-se uma crescente preocupação da indústria petroquímica em substituir os combustíveis fósseis por matérias-primas renováveis, devido ao preço altamente flutuante do petróleo, bem como à sua associação com as mudanças climáticas (Novacana, 2015; Riitonen *et al.*, 2013).

Logo, a indústria petroquímica iniciou uma procura crescente de produtos químicos sintetizados à base de matérias-primas renováveis. Recursos derivados da biomassa têm sido estudados para substituir compostos petroquímicos provenientes de fontes de energia de origem fóssil, como o petróleo e o gás natural. Nesta perspectiva, o etanol mostra-se como uma alternativa promissora (Makshina *et al.*, 2014; Riitonen *et al.*, 2013).

O etanol (álcool etílico combustível -  $C_2H_5OH$ ) é um produto renovável e limpo, sendo gerado através da biomassa a partir de diferentes matérias primas como milho, beterraba, trigo e cana-de-açúcar. No Brasil, o etanol é produzido principalmente por meio da fermentação da sacarose extraída da cana-de-açúcar e se destaca como o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (Aquino *et al.*, 2014).

O etanol proveniente da cana-de-açúcar é utilizado como matéria-prima nas indústrias desde o início do século XX. Em 1975, o Brasil se tornou pioneiro na área de biocombustíveis através da criação do Proálcool, programa criado pelo governo com o intuito de estimular usinas a utilizarem cana-de-açúcar para a produção de etanol (Aquino *et al.*, 2014).

A produção de etanol passou por momentos de pequeno crescimento, porém, o Brasil continua se destacando no cenário mundial, sendo o segundo maior produtor no mundo, ficando atrás somente dos Estados Unidos (Koehler *et al.*, 2019; RFA - Renewable Fuels Association, 2022). Em relação às suas aplicações, além de seu uso como combustível, existem diversas vantagens na utilização do etanol para a obtenção de produtos petroquímicos, podendo-se citar como destaque, o fato de ser um recurso renovável (Novacana, 2015).

Este estudo tem foco no butadieno (BD), que é uma *commodity* usualmente produzida como coproduto da geração de etileno via craqueamento a vapor da nafta. Este método é oriundo da indústria de petróleo e gás, logo utiliza matéria-prima não

renovável. Esta olefina é utilizada como matéria-prima para a produção de uma variedade de elastômeros, resinas poliméricas e, principalmente, borrachas sintéticas, as quais são amplamente empregadas pela indústria automotiva (Dussol *et al.*, 2020; Fedotov *et al.*, 2019; White, 2007).

Considerando a atenção da indústria química nas questões associadas à sustentabilidade, a utilização de matérias-primas renováveis em processos químicos tem atualmente grande relevância. Portanto, a produção do butadieno a partir do etanol é uma alternativa bastante interessante para a viabilização de toda uma cadeia de produtos ou intermediários de origem renovável na indústria química (Makshina *et al.*, 2014).

Em relação às pesquisas envolvendo a produção de butadieno a partir do etanol, existem diversos sistemas catalíticos promissores relatados na literatura. Pode-se observar publicações antigas como a de Corson *et al.* (1950), e Bhattacharyya *et al.* (1962a, 1962b), nas quais os autores citaram dois sistemas catalíticos predominantes: (1) metais de transição dos grupos IV e V, destacando Zr, Nb, Hf e Ta e (2) óxidos mistos de magnésia-sílica (Bhattacharyya; Ganguly, 1962a, 1962b; Corson *et al.*, 1950).

Os autores relatam que esses metais de transição dos grupos IV e V possuem uma boa atividade catalítica e são seletivos para BD, mas existem alguns parâmetros importantes a serem considerados no momento da preparação desses catalisadores como relação entre acidez / basicidade, escolha do metal, método de carregamento do metal, suporte do catalisador e promotor de desidrogenação (Bhattacharyya; Ganguly, 1962a, 1962b; Corson *et al.*, 1950).

Experimentos recentes como o de Miyazawa e colaboradores (2020), reforçam que é tecnicamente viável a síntese de BD a partir do etanol. Eles verificaram que o catalisador ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sintetizado através do método de preparo de impregnação úmida é capaz de ser usado nesta reação, uma vez que exibiu seletividade para BD na ordem de 59%. Segundo os autores, ZnO foi o responsável pela desidrogenação do etanol e a reação de condensação aldólica, e o ZrO<sub>2</sub> catalisou a redução via mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) e/ou a reação de desidratação do álcool crofílico.

Estudos realizados por Chagas *et al.* (2019a, 2019b), confirmaram que Zn pode ser utilizado com sucesso como promotor de desidrogenação na geração de BD. Baerdemaeker *et al.* (2015) prepararam um catalisador HfZn/SiO<sub>2</sub> altamente

eficiente na reação em questão, o qual apresentou uma seletividade a butadieno de 70% e conversão quase total de etanol (99%). Chae *et al.* (2014) verificaram que catalisadores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportados em estruturas mesoporosas ordenadas de sílica (OMS) (SBA-15, KIT-6 e MMS), são capazes de alcançar altas seletividades para BD, próximas a 80%.

Dessa forma, esse estudo surge a fim de gerar informações que venham a contribuir para a obtenção de catalisadores ativos e seletivos a butadieno, de forma a viabilizar a futura geração desta olefina a partir do etanol. Foram preparados catalisadores à base de Zr, Ta e Hf suportados em SiO<sub>2</sub> e contendo Zn como promotor, através de diferentes técnicas de preparo. Estes sistemas foram avaliados em testes catalíticos e técnicas de caracterização.

O estudo está dividido em quatro capítulos. No Capítulo 1 é apresentada uma revisão da literatura. No Capítulo 2 são apresentados os objetivos da pesquisa. No Capítulo 3 é detalhada a metodologia adotada tanto no preparo dos catalisadores, quanto nos testes catalíticos e caracterizações. Por fim, no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados de testes catalíticos e caracterizações.

## 1 REVISÃO DA LITERATURA

### 1.1 O etanol

O etanol é considerado um composto orgânico leve e o mais leve entre os combustíveis comuns quando comparado com a gasolina e o diesel. A gasolina possui compostos com cadeias entre quatro e doze carbonos; já o diesel possui mais de doze carbonos, fazendo com que o etanol seja obtido de maneira mais fácil e, teoricamente, também polua menos o meio ambiente, visto que depende da tecnologia utilizada no motor dos veículos (Novacana, 2013).

Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) o etanol é um líquido volátil, incolor, inflamável e totalmente miscível em água (Novacana, 2013). Seu maior consumo é no setor energético, sendo utilizado como combustível ou até mesmo como aditivo da gasolina, além de ser utilizado como solvente industrial e como matéria prima na obtenção de outros compostos orgânicos (Coelho; Goldemberg, 2004).

#### 1.1.1 Produção global de etanol

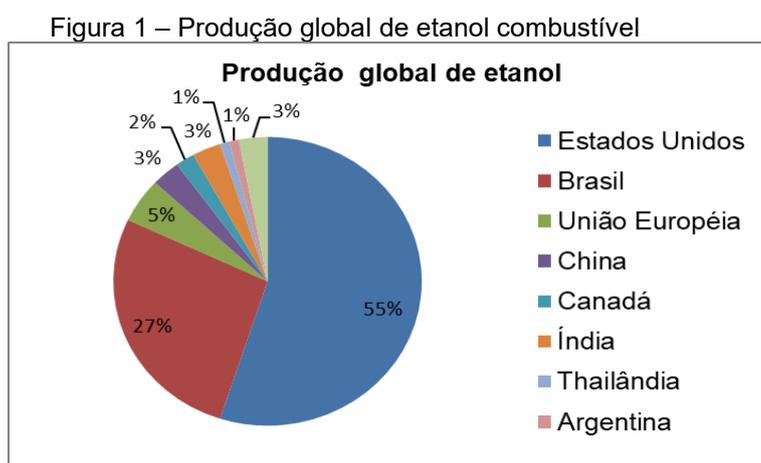
Após a Revolução Industrial o consumo energético teve um aumento significativo, fazendo com que atualmente esse constante aumento torne-se uma preocupação, pois a maioria das fontes energéticas utilizadas ainda são provenientes de fontes não-renováveis (Aquino *et al.*, 2014). Nas últimas décadas houve uma intensa busca por meio da indústria petroquímica por fontes de energia renováveis levando em consideração a preocupação com o meio ambiente, além da escassez das fontes convencionais tais como o petróleo e o gás natural (Makshina *et al.*, 2014; Riitonen *et al.*, 2013).

Nos dias atuais, a principal fonte de energia existente continua sendo o petróleo, que é uma fonte não renovável, sendo considerado um dos maiores responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa, conseqüentemente,

impactando no aquecimento global. Diante das mudanças climáticas e de acidentes ambientais tais como o vazamento de petróleo no Golfo do México em 2010 e o acidente nuclear no Japão em 2011, no mundo todo há o incentivo ao desenvolvimento sustentável, através da ampliação do uso de energias renováveis como a eólica, a solar, a geotérmica, a hidráulica, a das marés, do hidrogênio e da biomassa, com ênfase no etanol e no biodiesel (Aquino *et al.*, 2014).

No Brasil, o etanol é produzido basicamente através da biomassa de origem vegetal, com destaque para o uso da cana-de-açúcar, porém o mesmo pode ser obtido através de diferentes matérias primas, tais como milho, beterraba e trigo. Pode-se dizer que o etanol é considerado a melhor alternativa para diminuição do uso dos derivados do petróleo, pois ele diminui a emissão dos gases de efeito estufa, além de poder ser utilizado como combustível ou como aditivo para a gasolina (Aquino *et al.*, 2014; Coelho; Goldemberg, 2004).

Conforme ilustra a Figura 1, atualmente o Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo com 27% da produção de etanol combustível, ficando atrás somente dos Estados Unidos que detêm de 55% da produção global de etanol, e juntos produzem 82% da produção de etanol do mundo (RFA - Renewable Fuels Association, 2022).



Fonte: Adaptado de RFA - Renewable Fuels Association, 2022.

É importante ressaltar que nos Estados Unidos o etanol é produzido a partir do milho, que precisa de uma etapa de hidrólise realizada por enzimas com o intuito de transformar a matéria-prima amilácea em açúcares simples, o que aumenta o custo de produção. No Brasil, como dito anteriormente, por ser produzido a partir da

cana-de-açúcar que é uma matéria-prima sacarínea (já possui os açúcares disponíveis), dispensa a etapa de hidrólise (Manochio, 2014).

Na Tabela 1, apresenta-se a produção global de etanol no mundo, de 2016 até 2021. Pode ser visto que houve uma queda em 2020 (aproximadamente, 26 milhões de galões) (RFA - Renewable Fuels Association, 2022), atribuída à pandemia (SARS COVID-19).

Tabela 1 – Produção mundial anual de etanol combustível (milhões de galões)

Região	2016	2017	2018	2019	2020	2021	% da produção mundial
Estados Unidos	15.413	15.936	16.091	15.778	13.941	15.016	55%
Brasil	6.840	6.730	8.060	8.860	8.100	7.320	27%
União Européia	1.190	1.250	1.300	1.350	1.280	1.350	5%
China	730	850	810	1.010	930	870	3%
Canadá	460	460	460	497	429	434	2%
Índia	260	230	430	460	540	850	3%
Thailândia	330	380	390	430	390	360	1%
Argentina	240	290	290	290	210	270	1%
Resto do mundo	587	644	709	655	650	820	3%
Total	26.050	26.770	28.540	29.330	26.470	27.290	

Fonte: Adaptado de RFA - Renewable Fuels Association, 2022.

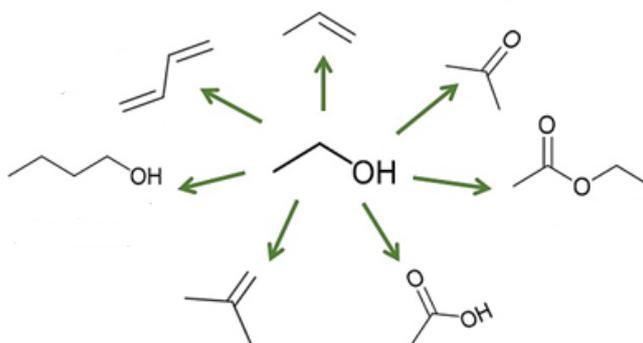
### 1.1.2 Produtos obtidos a partir do etanol

O etanol, além de ser utilizado como combustível e aditivo para gasolina, pode ser usado como matéria prima para obtenção de produtos de maior valor agregado empregados na indústria química, substituindo por vezes, a nafta do

petróleo, desenvolvendo assim também novas rotas para se afastar do uso dos combustíveis fósseis (Riitonen *et al.*, 2013).

A Figura 2 apresenta um resumo de alguns produtos obtidos de reações catalíticas a partir do etanol, tais como BD, ácido acético e acetona. Entretanto, mesmo o Brasil possuindo uma produção de etanol de alto volume, muitos desses produtos são obtidos através de rotas petroquímicas, devido ainda ser a forma mais eficiente e de menor custo de produção. Assim, é necessário que novos processos utilizando etanol sejam estimulados a se desenvolverem, a fim de que venham a ser competitivos em relação aos combustíveis fósseis (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013; Riitonen *et al.*, 2013).

Figura 2 – Produtos obtidos a partir do etanol



Fonte: A autora, 2023.

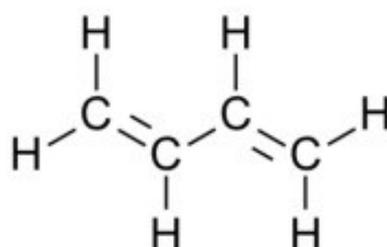
O etanol pode ser considerado uma molécula plataforma renovável e versátil, pois é capaz de gerar compostos *drop-in* que são produtos ou intermediários com base em matérias primas renováveis, porém exatamente iguais àqueles de origem não renovável, oriundos da indústria petroquímica. Inclusive, em muitos casos, não há a necessidade de ajustes nos processos de produção e uso dos mesmos, tendo assim a vantagem de utilizar a infraestrutura já existente e servir ao mesmo mercado (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013; EMBRAPA, 2020).

Logo, o etanol se mostra como uma molécula plataforma de grande potencial, pois existem diversos produtos que podem ser obtidos a partir dela. Dentre todos os produtos, o presente trabalho dará enfoque ao BD, que é obtido a partir da desidrogenação do etanol, tratando-se de um produto químico de alta demanda e valor, que é usado para muitas e diferentes aplicações na química de polímeros (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013).

## 1.2 Butadieno: características e aplicações

O BD é um gás incolor e inflamável à temperatura ambiente, além de ser reativo e tóxico. É não corrosivo e pouco solúvel em água, metanol e etanol, mas muito solúvel em benzeno e tetracloreto de carbono. É um simples dieno conjugado, de fórmula molecular  $C_4H_6$ , com estrutura molecular ilustrada na Figura 3, e seu ponto de ebulição é, aproximadamente,  $-4,4\text{ }^\circ\text{C}$  (Souza, 2016; White, 2007).

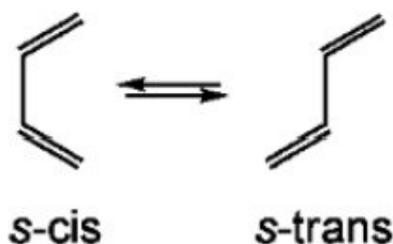
Figura 3 – Configuração espacial BD



Fonte: Adaptado de White, 2007.

Conforme pode ser visto na Figura 4, o BD possui isomeria geométrica. Apesar do seu isômero mais estável ser o trans, pode-se dizer que com o rápido equilíbrio ambas as estruturas, ou seja, s-cis e s-trans estejam presentes e participem das reações químicas envolvendo o BD (Souza, 2016).

Figura 4 – Estrutura BD

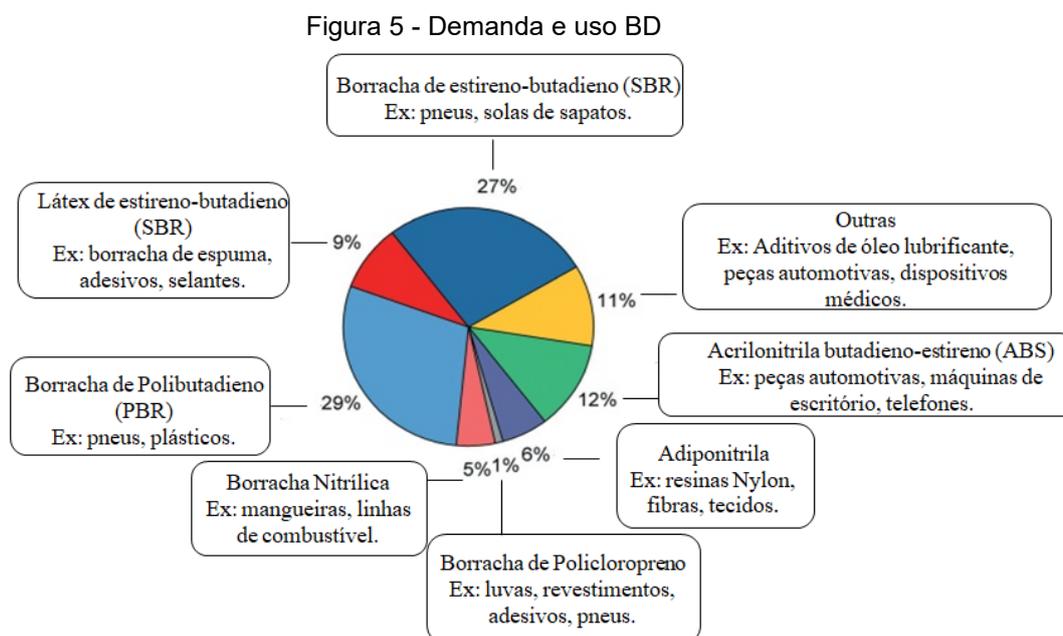


Fonte: Adaptado de Souza, 2016.

Atualmente o BD é de extrema importância para a economia mundial. Como ele possui ligações duplas conjugadas é bastante reativo e utilizado em diversos processos químicos como em Diels-Alder, dimerização e oligomerização, reações de hidrogênio e oxidação. O BD é também amplamente utilizado na produção de

polímeros e intermediários de polímeros, sendo o seu principal uso industrial (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013; Pomalaza *et al.*, 2020a).

Como pode ser visto na Figura 5, a maior parte dos seus derivados são elastômeros sintéticos, como a borracha de estireno-butadieno (SBR) que é uma borracha sintética usada na produção de pneus de automóveis e borracha de polibutadieno (PBR), que juntas correspondem a mais de 50% do uso do BD (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013; Pomalaza *et al.*, 2020a).



Fonte: Adaptado de Pomalaza *et al.*, 2020a.

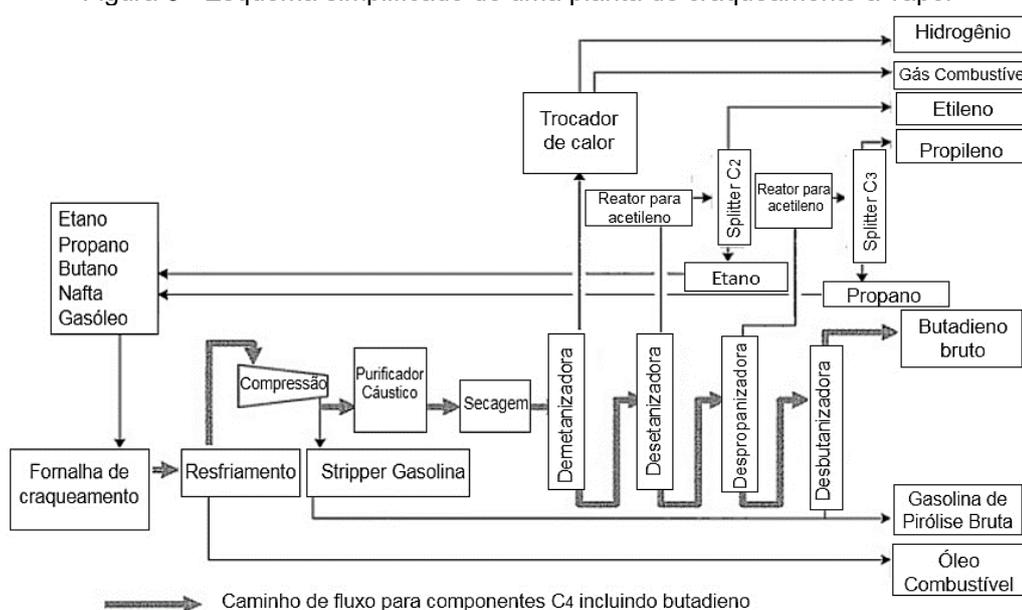
Em resumo, os polímeros derivados do BD possuem uma vasta aplicação, desde o uso em selantes, borrachas, até em tecidos. Ele também pode ser aplicado na síntese de blocos de construção aromáticos, como o estireno, por dimerização/aromatização consecutiva. Ainda assim, o maior uso do BD é em pneus, com a fabricação de automóveis podendo consumir cerca de 70% da borracha sintética (SBR e PBR), mostrando que a indústria automotiva é o principal motor econômico do mercado de BD (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013; Pomalaza *et al.*, 2020a).

### 1.3 Rota industrial para a obtenção de butadieno

O BD é comumente produzido através de 3 rotas/processos oriundos da indústria de petróleo e gás, utilizando matérias-primas não renováveis: craqueamento a vapor da nafta como um subproduto da fabricação de etileno, desidrogenação catalítica de n-butano e n-buteno através do processo de Houdry e desidrogenação oxidativa de n-buteno. Atualmente, o BD é produzido majoritariamente como produto secundário da produção de etileno a partir da nafta petroquímica (*steamcracking*), sendo responsável por mais de 95% da produção global de BD (White, 2007).

No processo, a matéria-prima é alimentada em um forno de pirólise, ocorrendo o craqueamento a vapor em temperaturas entre 790-830°C. Logo, as frações voláteis e pesadas (provenientes da planta de olefinas) são retiradas, resultando em uma mistura de frações C1 a C4 e hidrogênio. Em seguida, é necessário que esse material resultante seja alimentado em uma série de colunas de destilação, com o intuito de separar as frações através dos pontos de ebulição. Esse processo é detalhado através do esquema demonstrado na Figura 6 (White, 2007).

Figura 6 - Esquema simplificado de uma planta de craqueamento a vapor

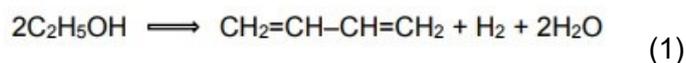


Fonte: Adaptado de White, 2007.

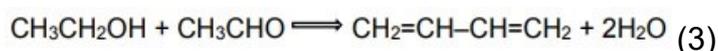
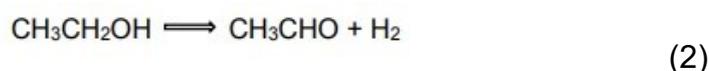
É necessário que o BD seja purificado necessitando a separação dos componentes da fração C4, onde ele se encontra, por destilação extrativa. Como os pontos de ebulição dos componentes são muito próximos, realizam-se uma ou duas etapas de destilação extrativa, seguidas por uma ou duas etapas de destilação convencional. Vale ressaltar que se utiliza um solvente específico, normalmente o n-metil-2-pirrolidona (White, 2007).

#### 1.4 A conversão de etanol em butadieno

Desde o século XX, quando houve a possibilidade de obtenção de BD a partir de etanol, os pesquisadores estudam o mecanismo reacional. Inicialmente, Lebedev sugeriu um mecanismo envolvendo espécies radicais para a formação de butadieno a partir do etanol, onde o etanol é convertido em BD em apenas uma etapa como mostra a reação (1), sobre um catalisador misto ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sushkevich; Ivanova, 2017; Xu *et al.*, 2017; Yang; Wang; Jiang, 2020).



Posteriormente, Ostromislensky propôs uma rota para a formação de BD a partir de etanol, entretanto em um processo de duas etapas, no qual inicialmente ocorre a desidrogenação parcial do etanol a acetaldeído no primeiro reator e, em seguida a conversão da mistura em BD no segundo reator, conforme demonstram as reações (2) e (3). Segundo Ezinkwo *et al.* (2014), este processo foi utilizado pela Union Carbide nos Estados Unidos para a produção de 60% do butadieno usado na Segunda Guerra Mundial, utilizando um catalisador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> (Ezinkwo *et al.*, 2014; Yang; Wang; Jiang, 2020).

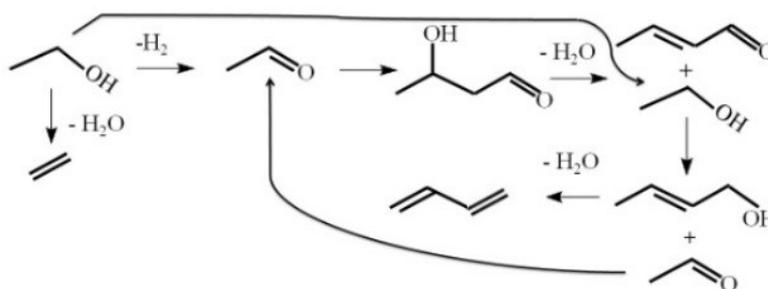


De acordo com Angelici *et al.* (2013), como vantagens, os seguidores do processo de Labeledev destacavam grande simplicidade e menor custo, do ponto de vista da operação do processo. Por outro lado, pesquisadores que utilizaram o processo americano de Ostromislensky relataram que o rendimento de butadieno foi melhorado devido à adição de acetaldeído na alimentação de etanol, além de se obter BD com maior pureza (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013).

Todavia, ambos os processos de um ou dois passos, mostraram rendimento ou seletividade em BD inapropriados para um processo industrial atual. Por exemplo, foi reportado por Yang *et al.* (2020) que em uma patente US (US2297424) de 1942, somente 15-24% de seletividade em BD foi atingida no processo em duas etapas de Ostromislensky, utilizando catalisadores de alumina. Usando catalisadores  $Ta_2O_5$  foi possível obter resultados melhores, mas ainda insatisfatórios, com rendimentos em BD de 23% e seletividade de 60% (US2421361) (Yang; Wang; Jiang, 2020).

A rota de obtenção de BD a partir de etanol ainda gera debates e é relativamente complexa, independentemente da utilização do processo de uma ou duas etapas. Entretanto, segundo Makshina e colaboradores (2014), a mais aceita atualmente pode ser descrita a partir do seguinte sistema reacional: primeiramente ocorre a desidrogenação de etanol em acetaldeído; a seguir, o acetaldeído condensa (condensação aldólica) gerando o acetaldol; depois, ocorre a desidratação do citado composto gerando o crotonaldeído; o próximo passo é a hidrogenação do crotonaldeído pelo mecanismo Meerwein-Ponorf-Verley (MPV) obtendo-se o álcool crotilico; finalmente, ocorre a desidratação do álcool crotilico gerando o butadieno, conforme indicado na Figura 7.

Figura 7: Mecanismo de síntese de butadieno a partir do etanol



Fonte: Adaptado de Chagas *et al.*, 2019b.

Devido a todas essas etapas reacionais apresentadas na Figura 7, os catalisadores empregados para obtenção de BD a partir de etanol precisam ser multifuncionais, ou seja, que contenham sítios ácidos e básicos. Vários catalisadores têm sido explorados para essa reação, entre os catalisadores pode-se citar aqueles à base de misturas de MgO e SiO<sub>2</sub>, que são os mais estudados pela literatura, pois os pares Mg-O atuam como ácido de Lewis/base de Brønsted e o grupo silanol como ácido de Brønsted, além dos metais de transição dos grupos IV e V (Makshina *et al.*, 2012). Muitos pesquisadores que trabalham nessa área adotaram as características gerais desse mecanismo reacional, sendo o mais aceito para a reação até os dias atuais e utilizado em dezenas de estudos (Angelici; Weckhuysen; Bruijninx, 2013).

### 1.5 Síntese de butadieno a partir de etanol: sistemas catalíticos

A conversão de etanol em butadieno tem atraído o interesse de diversos grupos de pesquisa. De fato, o grande desafio é desenvolver catalisadores ativos, seletivos e estáveis que viabilizem a produção de butadieno a partir de etanol em escala industrial, logo muitos catalisadores vêm sendo investigados e relatados na literatura (Chagas *et al.*, 2019b).

Alguns trabalhos promissores e mais antigos como os de Corson *et al.* (1950) e Bhattacharyya *et al.* (1962a, 1962b), nos quais se estudaram mais de 600 diferentes catalisadores, indicaram dois sistemas catalíticos potencialmente interessantes: (1) metais de transição dos grupos IV e V e (2) óxidos mistos à base de magnésia-sílica. Catalisadores de óxido de metal de terras raras e óxidos mistos de outros metais de transição têm sido um assunto recente na literatura.

Corroborando para o assunto, pesquisas mais recentes evidenciam a viabilidade técnica dos catalisadores à base de Zr, Ta e Hf. Em 2019, Chagas e colaboradores (2019a), verificaram que a adição de baixos teores de Zn à ZrO<sub>2</sub> tetragonal promove a geração de BD a partir do etanol. Em outro estudo, Baerdemaeker e colaboradores (2015) investigaram catalisadores de Hf-Zn suportados em sílica e também catalisadores trimetálicos de Cu-Hf-Zn e Cu-Zr-Zn, onde ambos se mostraram seletivos, estáveis e ativos para a reação em estudo. Ainda nesse âmbito, Pomalaza e colaboradores (2020b) estudaram um catalisador

de sílica mesoporosa tridimensional com alta área superficial específica contendo zinco e tântalo, onde foi alcançada uma alta seletividade a butadieno, sendo um dos catalisadores à base de Ta de melhor desempenho na literatura.

A seguir, apresenta-se um resumo sobre os catalisadores que serão estudados nessa dissertação, ou seja, os catalisadores à base Zr, Ta e Hf (metais de transição dos grupos IV e V) suportados em SiO<sub>2</sub> e contendo Zn como promotor.

### 1.5.1 Metais de transição dos grupos IV e V

Catalisadores à base de metais de transição (pertencentes aos grupos IV e V da tabela periódica) foram inicialmente estudados na década de 1940 através de pesquisadores da Carbide and Carbon Chemicals Corporation. Eles utilizaram pela primeira vez silicatos de zircônio, tântalo e óxido de nióbio, que são estudados até hoje por apresentarem boa atividade na conversão de etanol em butadieno (Corson *et al.*, 1950).

Dentre os metais de transição dos grupos IV e V, a literatura científica destaca Zr, Nb, Hf e Ta, sendo Hf, Zr e Ta os metais estudados nessa dissertação. Alguns parâmetros são importantes e devem ser levados em consideração na preparação de catalisadores ativos e seletivos para BD, tais como: relação entre acidez/basicidade, escolha do metal, método de carregamento do metal, suporte do catalisador e promotor de desidrogenação (Bhattacharyya; Ganguly, 1962a, 1962b; Corson *et al.*, 1950).

Nesta seção serão apresentados estes parâmetros através de testes catalíticos e caracterizações baseados na literatura.

#### 1.5.1.1 Influência das propriedades ácido/básicas

Como citado anteriormente, as etapas envolvidas no mecanismo de obtenção de BD a partir de etanol foram motivo de amplo debate na literatura. No entanto, o mecanismo mais aceito atualmente foi descrito no Capítulo 1.4.

Todas as etapas envolvem a participação de sítios ácidos e básicos, como pode ser visto a seguir: [1] Primeiramente ocorre a desidrogenação de etanol em acetaldeído, sendo catalisada sobre sítios ácidos de Lewis e sítios básicos fortes de Brønsted; [2] a seguir, o acetaldeído condensa (condensação aldólica) gerando o acetaldol, sendo considerada uma reação bimolecular entre acetaldeídos adjacentes e requer pares ácido-base fortes; [3] em seguida, ocorre a desidratação do citado composto gerando o crotonaldeído, necessitando de sítios ácidos fracos; [4] o próximo passo é a hidrogenação do crotonaldeído pelo mecanismo Meerwein-Pondorf-Verley (MPV) obtendo-se o álcool crofílico, necessitando de sítios básicos fortes; [5] finalmente, ocorre a desidratação do álcool crofílico gerando o butadieno, possivelmente na presença de sítios ácidos fracos (Chagas *et al.*, 2017, 2019a).

É importante reforçar que a desidrogenação do etanol, a condensação aldólica e a redução via MPV são as etapas mais lentas do mecanismo. Já as desidratações acontecem rapidamente e como foi visto, necessitam apenas de sítios ácidos fracos para ocorrerem (Chagas *et al.*, 2017). Além disso, sítios ácidos fortes contribuem para a geração de eteno (Chagas *et al.*, 2019a), portanto Baylon e colaboradores (2016), relataram que é necessária uma combinação específica entre sítios ácidos e básicos de Brønsted, com a finalidade de suprimir a indesejada desidratação de etanol (que gera eteno) de modo a facilitar sua desidrogenação e posterior condensação aldólica.

Segundo Sushkevich *et al.* (2014), catalisadores à base de Zr/SiO<sub>2</sub> são capazes de exibir um bom desempenho na reação em questão, nas etapas de condensação do acetaldeído e MPV. Nesse contexto, Ordonsky e colaboradores (2010) realizaram estudos espectroscópicos dessas duas etapas da reação, esclarecendo que a Zr (IV) possui caráter ácido de Lewis e que catalisadores à base de Hf e Ta possuem acidez de Lewis análoga. Partindo dessa informação, é possível compreender o bom desempenho citado por Sushkevich e colaboradores (2014).

No processo de uma etapa de Lebedev, promotores de desidrogenação necessitam ser incorporados aos catalisadores à base de Zr, Hf e Ta a fim de que se tenha bons resultados (Pomalaza *et al.*, 2020a). Baerdemaeker *et al.* (2015), afirmam que a adição de Zn (II) ao catalisador contendo Hf (IV) foi crucial para obter capacidade de desidrogenação, pois na interação com álcoois, o ZnO atua principalmente como um material básico.

### 1.5.1.2 Escolha do metal

Segundo Pomalaza e colaboradores (2020a), Zr, Ta e Hf são metais adequados para preparar catalisadores ativos e seletivos na síntese de BD a partir de etanol. A disponibilidade de cada um dos três metais no mercado bem como o preço, são fatores-chave para a escolha de qual utilizar na reação.

Colaborando com o assunto, Pomalaza *et al.* (2020) desenvolveram um estudo com alguns metais de transição, com o intuito de avaliar o comportamento catalítico desses catalisadores. Logo, Zn e Ta suportados em sílica produziram BD em quantidade superior em relação à seletividade de BD, além de apresentarem resistência à desativação em comparação com os outros metais de transição testados, como Al, V, Cu, Ga, Zr, Nb, Hf, La e Ce. Foi utilizada sílica mesoporosa como suporte e a técnica de preparo sol-gel, obtendo-se uma seletividade para BD de 70%.

Ainda na mesma temática, Xu *et al.* (2017) estudaram catalisadores de  $ZrO_2$ - $SiO_2$  com a adição diferentes metais/óxidos de metais como promotores de desidrogenação para entender a influência dos promotores e do método de preparo. O catalisador  $Zn_{0,5}$ -Zr-Si preparado através da técnica sol-gel, apresentou ótimo desempenho, obtendo-se uma conversão de etanol de 36,8% e seletividade a butadieno de 83,5%. Como pode ser visto,  $ZrO_2$  demonstrou ser altamente eficiente na reação em questão, sendo capaz de sintetizar butadieno a partir de etanol.

Em outro estudo, buscando compreender a função catalítica de cada composto na conversão de etanol em butadieno, um suporte de sílica pirogênica foi dopado com diferentes combinações de metais de transição. Além disso, o estudo visava minimizar a perda de etanol para subprodutos de reações catalisadas por ácido, como eteno e éter dietílico. A pesquisa teve início com o sistema trimetálico Cu(II)-Zn(II)-Zr(IV), obtendo-se uma seletividade para BD de 61% e conversão de etanol de 98%, entretanto, com uma seletividade significativa de eteno de 16%. A fim de obter melhorias significativas, Hf (IV), que também é um metal de transição, foi escolhido para substituir o Zr (IV), resultando em uma seletividade ainda maior para BD de 65% e produção de eteno da ordem de apenas 7% (Baerdemaeker *et al.*, 2015).

Para investigar ainda mais o papel de cada composto no sistema Cu(II)–Zn(II)–Hf(IV), na pesquisa desenvolvida por Baerdemaeker e colaboradores (2015), foram preparados catalisadores mono e bimetálicos conforme Tabela 2. Como pode ser visto, Hf(IV), o único composto depositado no suporte de sílica, praticamente não promoveu a desidrogenação do etanol, com eteno e éter dietílico sendo os principais produtos resultantes da catálise ácida. A adição de Cu(II) ao catalisador altera o cenário, havendo capacidade de desidrogenação suficiente para obter um catalisador com todas as funcionalidades necessárias para a síntese de butadieno, além de diminuir a formação de eteno e éter dietílico.

Entretanto, a deposição de apenas Zn (II) no suporte de sílica resulta em baixas seletividades a eteno, éter dietílico e BD. Pode ser visto através da Tabela 2, que a maior parte do etanol é convertida em acetaldeído. Sendo assim, com base nesse estudo, é possível entender a contribuição do Zn(II) na reação. O comportamento do Zn (II) é contrário ao Hf (II), o qual se hidrolisa para formar sítios ácidos que dão origem a grandes quantidades de eteno ou éter dietílico (Baerdemaeker *et al.*, 2015). A função do Zn (II) na reação em questão é um tópico que será abordado mais adiante.

A partir desses resultados, foi preparado um catalisador de HfZn/SiO<sub>2</sub>, uma vez que Zn (II) aumenta fortemente a desidrogenação do etanol, e Hf(IV), catalisa a condensação aldólica subsequente, resultando em um catalisador com boa seletividade a BD e baixas seletividades a eteno e éter dietílico. Logo, pode ser visto que a partir de misturas bimetálicas e trimetálicas é possível obter catalisadores notavelmente mais ativos, seletivos e estáveis para a reação de etanol a butadieno (Baerdemaeker *et al.*, 2015).

Tabela 2 – Catalisadores à base de Hf na síntese do butadieno a partir do etanol. Os símbolos X, S<sub>eteno</sub>, S<sub>prop</sub>, S<sub>act</sub>, S<sub>BD</sub>, S<sub>c4</sub>, S<sub>éterdiet</sub>, S<sub>butanol</sub>, S<sub>butanal</sub> e Y<sub>BD</sub> correspondem a conversão de etanol, seletividades a eteno, propeno, acetaldeído, 1,3-butadieno, butenos, éter dietílico, butanol, butanal e rendimento em 1,3-butadieno respectivamente

Catalisadores	X%	S <sub>eteno</sub> %	S <sub>prop</sub> %	S <sub>act</sub> %	S <sub>BD</sub> %	S <sub>c4</sub> %	S <sub>éterdiet</sub> et%	S <sub>butanol</sub> %	S <sub>butanal</sub> %	Y <sub>BD</sub> %
Hf/SiO <sub>2</sub>	48	82	0,1	1,0	0,4	0,1	17	<0,01	<0,01	0,2
CuHf/SiO <sub>2</sub>	99	29	2,2	3,2	49	7,7	5,3	0,27	<0,01	48,9
Zn/SiO <sub>2</sub>	66	10	1,2	57	14	0,4	0,7	2,5	1,3	9,5
HfZn/SiO <sub>2</sub>	72	7,7	2,0	13	63	4,1	2,0	2,6	0,37	45,3

Fonte: Adaptado de Baerdemaeker *et al.*, 2015.

### 1.5.1.3 Método de carregamento do metal

Existem diversas formas de incorporar o metal para preparar catalisadores ativos na reação de conversão de etanol em BD, como a impregnação úmida e seca que são métodos extensivamente encontrados na literatura. Muitos parâmetros devem ser estudados e controlados, pois influenciam as propriedades do catalisador, tais como: tipo e quantidade de precursor, escolha do solvente e do suporte e condições experimentais (pH, temperatura e tempo de contato) (Jones, 2014; Pomalaza *et al.*, 2020a).

Exemplificando o uso de  $ZrO_2$  (com foco no metal),  $ZnO$  (como promotor de desidrogenação) e  $SiO_2$  (como suporte), pode-se citar a pesquisa realizada por Miyazawa e colaboradores (2020), em que prepararam catalisadores  $ZnO-ZrO_2/SiO_2$  variando o método de preparação, com o objetivo de elucidar os papéis de  $ZnO$  e  $ZrO_2$ . Foram sintetizados catalisadores através de dois métodos de preparo diferentes: impregnação seca e mistura física. Além disso, foi verificado como a seletividade para BD foi afetada pela ordem em que  $ZnO$  e  $ZrO_2$  foram carregados no suporte de  $SiO_2$ .

Alguns catalisadores exibiram baixa seletividade a BD e alta seletividade para acetaldeído. Os catalisadores que apresentaram baixa seletividade a BD eram semelhantes, pois continham  $ZrO_2$  introduzida pelo método de mistura física. Em contraste, o método de carregamento de  $ZnO$  teve pouco efeito na seletividade a BD (Miyazawa *et al.*, 2020).

Em relação aos que apresentaram bom desempenho, os resultados dos testes catalíticos demonstraram que o catalisador preparado através do método de impregnação seca, na qual a  $SiO_2$  foi impregnada com precursores de Zn e Zr foi satisfatório. Alcançou-se uma seletividade alta para BD, da ordem de 59%, similar a do catalisador preparado por mistura física seguida de impregnação seca, no qual a  $SiO_2$  e o precursor de Zn foram misturados fisicamente e, em seguida, o precursor de Zr foi impregnado ( $S_B\%=59,3$ ). Logo, esse resultado sugere que não há interação sinérgica entre as funções  $ZnO$  e  $ZrO_2$ , ou seja, eles agem como catalisadores independentes (Miyazawa *et al.*, 2020).

Ainda nesse contexto, os catalisadores foram caracterizados através da espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS). Os resultados

indicam que a impregnação seca produziu partículas de  $ZrO_2$  altamente dispersas no suporte de  $SiO_2$  quando em comparação com o método de mistura física. Além disso, não foram observados picos nos difratogramas atribuíveis ao ZnO para nenhum dos catalisadores, confirmando que ZnO foi altamente disperso no suporte de  $SiO_2$  independentemente do método de preparação dos catalisadores (Miyazawa *et al.*, 2020).

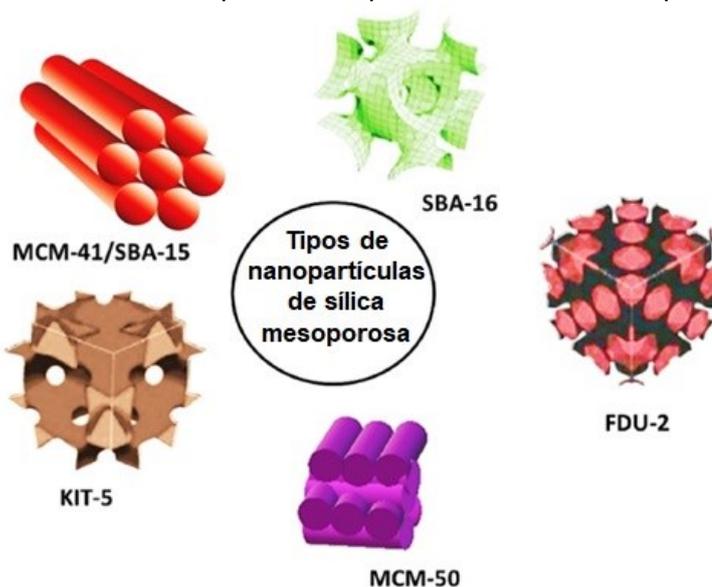
#### 1.5.1.4 Escolha do suporte

Existem três grandes tipos de suportes utilizados na preparação dos catalisadores usados na síntese de BD a partir de etanol presentes na literatura: peneiras moleculares microporosas, peneiras moleculares mesoporosas e sílica. Esses suportes possuem morfologias distintas, isto é, tamanho e volume de poro e área superficial específica, sendo diferenças que afetam a atividade do catalisador (Olsbye *et al.*, 2012).

É importante estudar a estrutura do suporte com o intuito de escolher o mais adequado para a reação, por exemplo, a estrutura das peneiras moleculares microporosas causa impedimento estérico, o que torna possível uma seletividade de forma favorável aos produtos. Porém, se o tamanho do diâmetro do microporo e das moléculas reagentes forem similares, pode dificultar ou até mesmo restringir o transporte molecular ocorrendo um problema difusional intrapartícula que diminui a atividade catalítica, ou seja, o suporte têm suas vantagens e desvantagens (Higgins; Desisto; Ruthven, 2009; Olsbye *et al.*, 2012). Já as peneiras moleculares mesoporosas têm uma menor tendência a problemas de transferência de massa (Pomalaza *et al.*, 2020a).

Segundo Shinde e colaboradores (2021), partículas de sílica porosa têm mostrado aplicações em diversos campos tecnológicos, destacando sua utilização como suporte catalítico em catálise heterogênea. É possível produzir nanopartículas de sílica com diâmetros de poros que variam de microporosos (abaixo de 2 nm), mesoporosos (2 a 50 nm) e macroporosos (acima de 50 nm). A Figura 8 demonstra estruturas de diferentes tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa.

Figura 8 - Diferentes tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa



Fonte: Adaptado de Shinde *et al.*, 2021.

Os materiais de sílica porosa possuem excelente estabilidade química, versatilidade e a possibilidade de incorporação de vários metais, portanto são materiais que vêm sendo muito utilizados como suportes de catalisadores. Os suportes catalíticos à base de sílica porosa são usados em uma variedade de reações químicas, por exemplo, na síntese de butadieno (Shinde *et al.*, 2021).

Chae *et al.* (2014) realizaram um trabalho envolvendo catalisadores de  $Ta_2O_5$  suportados em estruturas mesoporosas ordenadas de sílica (OMS) (SBA-15, KIT-6 e MMS), com o intuito de comparar o desempenho catalítico em relação aos suportes de sílica convencionais na reação em questão. Foram encontradas altas seletividades para BD, próximas a 80%, para todas as amostras testadas contendo 2% (m/m) de  $Ta_2O_5$ , apresentando assim atividade catalítica superior a de catalisadores convencionais à base de sílica.

Portanto, pode-se sugerir que existe uma influência do tamanho dos poros das estruturas ordenadas na seletividade a butadieno, podendo ser explicado pela boa acessibilidade dos reagentes e produtos (Chae *et al.*, 2014).

Corson *et al.* (1950) aprofundaram suas pesquisas e testaram diversos suportes de óxido de metal no processo de Lebedev e Ostromislensky, e relataram que a  $SiO_2$  é o melhor suporte para  $Ta_2O_5$ ,  $HfO_2$  e  $ZrO_2$  ativos.

### 1.5.1.5 Promotores de desidrogenação

Como dito anteriormente, os catalisadores formados pelos metais de transição dos grupos IV e V necessitam da adição de metais ou óxidos de metais para que possuam a capacidade de desidrogenação de forma a viabilizar o processo em uma etapa de Labedev. O promotor proporciona propriedades químicas que antes não existiam, para que assim seja possível realizar todas as etapas existentes no mecanismo de reação de conversão de etanol em BD (Pomalaza *et al.*, 2020a).

Miyazawa e colaboradores (2020), estudaram o desempenho de catalisadores de óxido de um único metal bem como de dois óxidos metálicos suportados em SiO<sub>2</sub> para a reação de etanol a butadieno. Entre os catalisadores de óxido de um único metal, ZnO/SiO<sub>2</sub> exibiu a maior conversão de etanol (46,2%) e a maior seletividade a BD (10,0%), além de ser altamente seletivo a acetaldeído (49,0%) e crotonaldeído (17,3%), que são intermediários da reação. Os catalisadores ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e MgO/SiO<sub>2</sub> exibiram baixa conversão de etanol e baixa seletividade a BD. Vale ressaltar que ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentou uma seletividade muito alta a etileno (58,5%).

Analisando a combinação de dois óxidos metálicos, pode-se observar que o catalisador ZrO<sub>2</sub>-MgO/SiO<sub>2</sub> obteve uma seletividade insignificante para BD (0,1%), ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> exibiu a maior conversão de etanol e seletividade a BD (59%). Como mencionado anteriormente, ZnO/SiO<sub>2</sub> foi altamente seletivo a acetaldeído, que é gerado a partir da desidrogenação do etanol. A adição de ZrO<sub>2</sub> ao catalisador ZnO/SiO<sub>2</sub> diminuiu a seletividade a acetaldeído, entretanto aumentou consideravelmente a seletividade a BD, sugerindo que ZnO e ZrO<sub>2</sub> catalisaram diferentes etapas da reação em questão (Miyazawa *et al.*, 2020).

Para melhor compreender os papéis de ZnO e ZrO<sub>2</sub> na reação, os autores se aprofundaram no estudo da conversão de acetaldeído sobre ZnO e ZrO<sub>2</sub> não suportados e sobre ZnO/SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Os resultados apontam que ZnO e ZrO<sub>2</sub> desempenham papéis diferentes na reação, ou seja, ZnO promoveu nitidamente a desidrogenação do etanol e a reação de condensação aldólica, e o ZrO<sub>2</sub> catalisou a redução do MPV após a condensação aldólica e/ou a reação de desidratação do álcool crofílico (Miyazawa *et al.*, 2020).

Em 2019, Chagas e colaboradores (2019b), verificaram que a t-ZrO<sub>2</sub> dopada com Zn é um catalisador promissor para geração de butadieno a partir do etanol no

processo em uma etapa. Sendo assim, estudaram as propriedades físico-químicas da t-ZrO<sub>2</sub> dopada com Zn, adicionando 0,1; 0,2 e 0,4% (m/m) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a t-ZrO<sub>2</sub> por impregnação úmida. Os três catalisadores dopados com Zn apresentaram um bom desempenho na reação em questão, exibindo altas conversões de etanol (89-97%), enquanto o catalisador t-ZrO<sub>2</sub> gera etileno como produto principal. O catalisador t-0,2ZnZrO<sub>2</sub> apresentou a maior seletividade a butadieno (46,7%), além de reduzir significativamente a seletividade a etileno e exibir um ótimo balanço de carbono (Chagas *et al.*, 2019b).

Como foi dito, o Zn também pode ser utilizado como promotor de desidrogenação combinado com os metais de transição dos grupos IV e V, sendo capaz de gerar catalisadores muito ativos no processo de uma etapa. Baerdemaeker *et al.* (2015), sintetizaram o catalisador 3%Hf-9,3%Zn/SiO<sub>2</sub> (% (m/m)), utilizando HfCl<sub>4</sub> como precursor de metal, hemimorfito de silicato de zinco (HM) como fonte de Zn e SiO<sub>2</sub> como suporte. O método de preparo do catalisador foi por impregnação úmida. O simples contato de ambos os compostos (HM, Hf (IV) depositados em SiO<sub>2</sub>) praticamente suprimiu a formação de eteno ( $\approx$  5% de seletividade), resultando em um BD estável com seletividade de 70% na conversão quase total de etanol (99%).

Outros metais já foram utilizados como promotores de desidrogenação para catalisadores contendo Zr, mas não se obteve bons resultados no processo de uma etapa de Lebedev. Foram introduzidos 1% (m/m) de Co, Mn e Ce em ZrO<sub>2</sub>. Todos apresentaram seletividades para BD inferiores a 29% (Jones *et al.*, 2011). Nesse contexto, Sushkevich *et al.* (2014), relataram que Pt e Ni exibiram desempenho ruim quando também utilizados como promotores de ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, gerando baixa seletividade a BD.

## 2 OBJETIVO

Comparar o desempenho dos catalisadores  $\text{ZnTa/SiO}_2$ ,  $\text{ZnZr/SiO}_2$  e  $\text{ZnHf/SiO}_2$  na síntese de butadieno a partir de etanol e também determinar a técnica de preparo de catalisadores que é capaz de gerar os sistemas mais ativos e seletivos a olefina de interesse.

### 2.1 Objetivos específicos

- Comparar o comportamento catalítico dos catalisadores à base de Zr, Ta e Hf suportados em  $\text{SiO}_2$  e contendo Zn como promotor, em termos de seletividade a butadieno, utilizando a técnica de impregnação úmida;
- Empregando diferentes técnicas de preparo, comparar o desempenho do catalisador mais promissor definido no item anterior;
- Analisar a performance dos catalisadores mais promissores empregando a melhor técnica de síntese, definida no item anterior, com e sem Zn, em teste catalítico padrão e em isoconversão, além de caracterizá-los empregando as seguintes técnicas: TPD- $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{CO}_2$ , TPSR de etanol, DRX, UV-Vis e XPS.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparo dos catalisadores

Primeiramente, foram sintetizados três catalisadores à base de Zr, Ta ou Hf suportados em  $\text{SiO}_2$  e contendo Zn como promotor, empregando a técnica de impregnação úmida.

Em seguida, os catalisadores que se mostraram mais promissores deste conjunto, a saber,  $\text{ZnZr/SiO}_2$  e o  $\text{ZnHf/SiO}_2$ , passaram por diferentes técnicas de preparo.  $\text{ZnZr/SiO}_2$  foi preparado através de quatro diferentes técnicas de impregnação: impregnação a vácuo, impregnação seca, impregnação seca em duas etapas **com** calcinação intermediária e impregnação seca em duas etapas **sem** calcinação intermediária

Foi verificado que a impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária se destacou das demais. Logo,  $\text{ZnHf/SiO}_2$  foi também preparado através dessa metodologia.

##### 3.1.1 Preparo dos catalisadores $\text{ZnZr/SiO}_2$ , $\text{ZnTa/SiO}_2$ e $\text{ZnHf/SiO}_2$ por impregnação úmida

Três catalisadores à base de Zr, Ta ou Hf (4% at.) foram preparados através da técnica de impregnação úmida usando  $\text{Zr(NO}_3)_4$ ,  $\text{TaCl}_5$  ou  $\text{HfCl}_4$  como precursores e a sílica DAVISIL 646 (SigmaAldrich) como suporte.

Primeiramente, 10g do suporte ( $\text{SiO}_2$ ) foi seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por uma noite e foi adicionado em 150 mL de água, em um balão de fundo redondo, juntamente com 2,75g do precursor de Zr ( $\text{Zr(NO}_3)_4$ ). Essa suspensão foi agitada a 80rpm em um rotaevaporador, por 50min, em temperatura ambiente. A suspensão permaneceu sob agitação por um período de 2h, a  $130^\circ\text{C}$  e sob vácuo até total evaporação / remoção da água. O material sólido foi seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por

uma noite e calcinado a 500°C por 4h (10°Cmin<sup>-1</sup>) sob fluxo de ar sintético (60 mLmin<sup>-1</sup>).

Os catalisadores à base de Hf e Ta foram preparados pelo mesmo procedimento descrito acima, porém o precursor HfCl<sub>4</sub> já se encontrava em solução, sendo utilizado 22,4 mL, diluído em 127,6 mL de água. Para o catalisador à base de Ta, o precursor TaCl<sub>5</sub> foi dissolvido em etanol anidro, sendo utilizado 3g do suporte, 0,75 g de TaCl<sub>5</sub> e 569,8 mL de etanol anidro.

Posteriormente, Zn (1% m/m) foi adicionado aos sólidos por meio de impregnação seca, utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como precursor. Primeiramente, Zr/SiO<sub>2</sub>, Hf/SiO<sub>2</sub> ou Ta/SiO<sub>2</sub> foram secos em estufa a 110°C por uma noite, em seguida a solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foi adicionada aos sólidos por impregnação a seco. Posteriormente, o material foi seco e calcinado nas mesmas condições descritas anteriormente.

### 3.1.2 Preparo do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> por impregnação a vácuo

O preparo por impregnação a vácuo foi baseado na metodologia proposta na literatura (Zhang *et al.*, 2021). O catalisador à base de Zr (4% at.) foi preparado através da técnica de impregnação aquosa usando Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como precursor e a sílica Davisil 646 (SigmaAldrich) como suporte.

Inicialmente, 10g do suporte (SiO<sub>2</sub>) foram secos em estufa a 110°C por uma noite, e, na sequência, foram desidratados a 79,85 °C por 6 h em estufa de secagem a vácuo, com posterior armazenagem a vácuo. Em seguida, 2,75g do precursor Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> foi dissolvido em 8mL de água destilada, transferindo-se a SiO<sub>2</sub> em atmosfera inerte.

Logo depois, a solução foi lavada com água deionizada e o sólido branco resultante da lavagem foi seco em estufa a 110°C por uma noite e calcinado a 500°C por 4 h (10°Cmin<sup>-1</sup>) sob fluxo de ar sintético (60 mLmin<sup>-1</sup>).

Posteriormente, Zr/SiO<sub>2</sub> foi seco em estufa a 110°C por uma noite. Por fim, o Zn (1% m/m) foi adicionado ao sólido por meio de impregnação seca, utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como precursor. Em seguida, o material foi seco e calcinado nas mesmas condições descritas acima.

### 3.1.3 Preparo do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca

A preparação do catalisador à base de Zr (4% at.) se deu através da impregnação seca usando Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como precursor e a sílica Davisil 646 (SigmaAldrich) como suporte.

Num primeiro momento, 10g do suporte (SiO<sub>2</sub>) foram secos em estufa a 110°C por uma noite e em seguida 2,75g do precursor de Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> foi diluído em 9,45 mL de água destilada e adicionado ao suporte. O material foi seco em estufa a 110°C por uma noite e calcinado a 500°C por 4 h (10°Cmin<sup>-1</sup>) sob fluxo de ar sintético (60 mLmin<sup>-1</sup>).

Logo após, Zr/SiO<sub>2</sub> foi seco em estufa a 110°C por uma noite e em seguida o Zn (1% m/m) foi adicionado ao sólido por meio de impregnação seca, utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como precursor. Posteriormente, o material foi seco e calcinado nas mesmas condições descritas acima.

### 3.1.4 Preparo do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca em duas etapas sem calcinação intermediária

A síntese do catalisador à base de Zr (4% at.) se deu através de impregnações secas sucessivas usando Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como precursor e a sílica Davisil 646 (SigmaAldrich) como suporte.

Inicialmente, 10g do suporte (SiO<sub>2</sub>) foi seco em estufa a 110°C por uma noite e logo depois 1,375g do precursor Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> foi diluído em 9,45 mL de água destilada e adicionado ao suporte por impregnação seca (molhabilidade incipiente). Em seguida o material foi seco em estufa a 110°C por uma noite. O material foi retirado da estufa e foi realizada mais uma impregnação seca, sendo inserido no material mais 1,375g do precursor Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> diluído em 9,45 mL de água destilada. Esse material foi seco em estufa a 110°C por uma noite e calcinado a 500°C por 4 h (10°Cmin<sup>-1</sup>) sob fluxo de ar sintético (60 mLmin<sup>-1</sup>).

Por último, Zr/SiO<sub>2</sub> foi seco em estufa a 110°C por uma noite e Zn (1% m/m) foi adicionado ao sólido por meio de impregnação seca, utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

como precursor. Posteriormente, o material foi seco e calcinado nas mesmas condições descritas acima.

### 3.1.5 Preparo dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária

A preparação do catalisador à base de Zr (4% at.) se deu através de impregnações secas/calcinações em duas etapas, usando Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como precursor e a sílica Davisil 646 (SigmaAldrich) como suporte.

Primeiramente, 10g do suporte (SiO<sub>2</sub>) foram secos em estufa a 110°C por uma noite e logo depois 1,375g do precursor Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> foi diluído em 9,45 mL de água destilada e adicionado ao suporte. O material foi seco em estufa a 110°C por uma noite e calcinado a 500°C por 4 h (10°Cmin<sup>-1</sup>), sob fluxo de ar sintético (60 mLmin<sup>-1</sup>).

Em sequência, o catalisador foi retirado do calcinador e novamente foi realizada nova impregnação seca, onde 1,375g do precursor Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> foi diluído em 9,45 mL de água destilada e adicionado no material, que em seguida foi seco e calcinado nas mesmas condições citadas acima.

Finalmente, Zr/SiO<sub>2</sub> foi seco em estufa a 110°C por uma noite e Zn (1% m/m) foi adicionado ao sólido por meio de impregnação seca, utilizando Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O como precursor. Posteriormente, o material foi seco e calcinado nas mesmas condições descritas acima.

O catalisador à base de Hf foi preparado pelo mesmo procedimento descrito, porém o precursor HfCl<sub>4</sub> já se encontrava em solução, sendo utilizado 22,4 mL, adicionado em duas etapas de impregnação, cada uma usando 11,20 mL do precursor.

### 3.1.6 Preparo dos catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> por impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária

O preparo do catalisador à base de Zr (4% at.) ocorreu através de impregnações secas/calciações em duas etapas, usando  $Zr(NO_3)_4$  como precursor e a sílica Davisil 646 (SigmaAldrich) como suporte.

Primeiramente, 10g do suporte ( $SiO_2$ ) foram secos em estufa a  $110^\circ C$  por uma noite e logo depois 1,375g do precursor  $Zr(NO_3)_4$  foi diluído em 9,45 mL de água destilada e adicionado ao suporte. O material foi seco em estufa a  $110^\circ C$  por uma noite e calcinado a  $500^\circ C$  por 4 h ( $10^\circ Cmin^{-1}$ ), sob fluxo de ar sintético ( $60 mLmin^{-1}$ ).

Em sequência, o catalisador foi retirado do calcinador e novamente foi realizada nova impregnação seca, onde 1,375 g do precursor  $Zr(NO_3)_4$  foi diluído em 9,45 mL de água destilada e adicionado no material, que em seguida foi seco e calcinado nas mesmas condições citadas acima.

O catalisador à base de Hf foi preparado pelo mesmo procedimento descrito, porém o precursor  $HfCl_4$  já se encontrava em solução, portanto, foi utilizado 22,4 mL adicionados em duas etapas de impregnação, cada uma usando 11,20 mL do precursor.

### 3.2 Testes catalíticos

Os ensaios de transformação do etanol foram conduzidos em uma unidade catalítica (Figura 9) empregando-se um microreator de leito fixo, à pressão atmosférica. Os catalisadores inicialmente foram secos a  $150^\circ C$  por 30 min, sob fluxo de  $N_2$  ( $80 mLmin^{-1}$ ). Em seguida, os sólidos foram tratados a  $500^\circ C$  durante 1 h, sob fluxo de ar sintético ( $60 mLmin^{-1}$ ). A seguir, os catalisadores foram resfriados e purgados durante 10 min com  $N_2$  a  $25 mLmin^{-1}$ . Então, os catalisadores foram expostos à mistura reacional composta por  $N_2:C_2H_5OH = 97:3$  (% v/v). O etanol foi admitido no sistema a partir de um saturador mantido a  $9,5^\circ C$ , empregando  $N_2$  como gás de arraste. A corrente de saída do reator foi analisada *online* a cada 33 min em um cromatógrafo a gás CG Agilent 7890 contendo dois detectores (TCD e FID). Em resumo, a condição padrão utilizada nos testes em relação à massa de catalisador, percentual de etanol na mistura reacional, vazão e temperatura da reação foram, respectivamente: 100 mg, 3% EtOH,  $25 mLmin^{-1}$  e  $385^\circ C$ .

Figura 9: Unidade de teste catalítico



Fonte: A autora, 2021.

### 3.2.1 Testes catalíticos em isoconversão

No caso dos ensaios em isoconversão (50%), os catalisadores foram avaliados nas mesmas condições experimentais, com alteração na massa dos catalisadores e na vazão de etanol/N<sub>2</sub>. Em relação à massa de catalisador, foram utilizadas 40 mg e variou-se as vazões de etanol/N<sub>2</sub> empregadas nos catalisadores, de forma a obter a conversão desejada.

## 3.3 Caracterizações

### 3.3.1 Reação Superficial de etanol à Temperatura Programada (TPSR-etanol)

Os experimentos da reação superficial de etanol à temperatura programada (TPSR-etanol) foram realizados utilizando um reator de leito fixo acoplado a um espectrômetro de massas QMG Prisma Plus da Pfeiffer Vacuum GmbH.

Aproximadamente 250 mg de amostra foi pré-tratada a 500°C durante 1 h (10°C min<sup>-1</sup>) sobfluxo de ar sintético (30 mL min<sup>-1</sup>). O vapor de etanol foi gerado passando He através de um saturador mantido a temperatura ambiente (~25°C). A adsorção foi conduzida a 50°C, com fluxo de etanol/He 15 mLmin<sup>-1</sup>, durante 40 min. A dessorção foi realizada de 50 a 500°C, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>, com fluxo de He (80 mLmin<sup>-1</sup>). Os seguintes fragmentos foram continuamente monitorados pelo espectrômetro de massas: m/z=18 (água), m/z=26 (eteno), m/z=29 (acetaldeído), m/z=31 (etanol), m/z=54 (butadieno). As intensidades desses fragmentos foram matematicamente tratadas para eliminar contribuições de outras espécies.

### 3.3.2 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS)

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-visível (faixa de 200 a 800 nm) foram coletados utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 500 equipado com um acessório de refletância difusa Harrick com geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico, a temperatura ambiente e BaSO<sub>4</sub> foi usado como referência.

### 3.3.3 Termodessorção a Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)

Para as análises de termodessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>), as amostras seguiram o seguinte pré-tratamento: secagem a 150°C com fluxo de 50 mLmin<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> por 30 min, seguido de oxidação a 500°C por 1 h(10°C/min) sob fluxo de ar sintético (50 mLmin<sup>-1</sup>). As análises de TPD foram realizadas em um micro reator acoplado a um equipamento Autochem II 2920 da Micromeritics.

A adsorção de 4% de NH<sub>3</sub>/He foi conduzida a 100°C por 1 h (50 mLmin<sup>-1</sup>). A dessorção foi realizada com fluxo de He (50 mLmin<sup>-1</sup>) de 100°C a 500°C (20°Cmin<sup>-1</sup>). A amostra permaneceu a 500°C por 30 min. A massa utilizada foi de 400 mg de catalisador. Os perfis foram decompostos em curvas gaussianas para quantificar os sítios fracos, médios e fortes (Chagas *et al.*, 2019b). Os sítios fracos são

relacionados às curvas cujos máximos de temperatura estão abaixo de 200°C, os médios entre 200 e 350°C e os fortes acima de 350°C.

#### 3.3.4 Termodessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)

Para as análises de Termodessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>), as amostras seguiram o seguinte pré-tratamento: secagem a 150°C com fluxo de 50 mLmin<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> por 30 min, seguido de oxidação a 500°C (10°C/min) por 1h sob fluxo de ar sintético (50 mLmin<sup>-1</sup>). As análises de TPD foram realizadas em um micro reator acoplado a um equipamento Autochem II 2920 da Micromeritics.

A adsorção de CO<sub>2</sub> foi conduzida a 25°C por 1 h (50 mLmin<sup>-1</sup>). A dessorção foi realizada com fluxo de He (50 mLmin<sup>-1</sup>) de 25°C a 500°C (20°Cmin<sup>-1</sup>). A amostra permaneceu a 500°C por 30 min. A massa utilizada foi de 200 mg de catalisador. Os perfis foram decompostos em curvas gaussianas para quantificar os sítios fracos, médios e fortes (Chagas *et al.*, 2019b). Os sítios fracos são relacionados às curvas cujos máximos de temperatura estão abaixo de 170°C, os médios entre 170 e 270°C e os fortes acima de 270°C.

#### 3.3.5 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X usando um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK $\alpha$ , de  $2\theta = 10^\circ$  a  $80^\circ$  com tempo de contagem de 1s por passo e passo de  $0,02^\circ\text{s}^{-1}$ .

#### 3.3.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As amostras foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). As análises foram realizadas em um espectrômetro hemisférico PHOIBOS

150 - SPECS, equipado com X-pistola de raios (XR-50 com fonte Al k  $K\alpha$  (1486,6 eV). As energias de ligação foram corrigidas através da utilização do nível C1s em 284,6 eV, como padrão interno. Os espectros foram subtraídos do plano de fundo de Shirley em toda a região de energia ajustada usando o *software* Casa XPS versão 2.3.16 PR 1.6.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes catalíticos nas condições padrão e em testes de isoconversão, dos catalisadores à base de Ta, Zr e Hf obtidos a partir da técnica de impregnação úmida. Todos os catalisadores contêm Zn como promotor. Em seguida, o catalisador que apresentou maior seletividade para BD foi avaliado empregando diferentes técnicas de preparação.

Uma vez definida a técnica de preparação mais promissora, dois catalisadores contendo os dois elementos que evidenciaram a melhor performance nos testes iniciais foram sintetizados com a técnica mais promissora e comparados, novamente, via testes catalíticos padrão e de isoconversão. Estes catalisadores foram caracterizados empregando as seguintes técnicas: TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, TPSR de etanol, DRX, UV-Vis e XPS.

### 4.1 Catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, ZnTa/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> preparados por impregnação úmida na reação de obtenção de BD a partir de etanol

#### 4.1.1 O desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> na síntese do BD

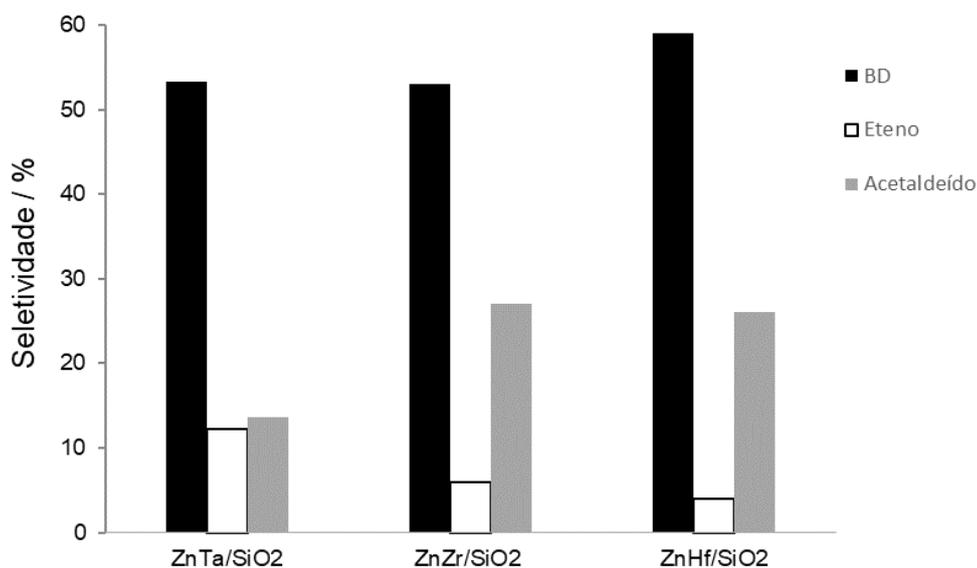
O desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> na reação de síntese do BD a partir do etanol é apresentado na Figura 10. A massa dos catalisadores, percentual de etanol na mistura reacional, vazão e temperatura foram 100mg, 3% EtOH, 25mLmin<sup>-1</sup> e 385°C, respectivamente.

É importante salientar que os sistemas à base de Ta, Zr e Hf são ativos na reação, apresentando alta conversão do etanol, ou seja, 77, 98 e 85% respectivamente. Os principais produtos observados na reação estudada foram BD, acetaldeído e eteno. Propeno, éter, butenos, butanol e acetona também são gerados

na reação, mas em seletividades muito baixas. O balanço de carbono destes testes catalíticos está em torno de 91%.

O catalisador à base de Ta foi capaz de gerar BD, no entanto, exibiu a maior seletividade a eteno e a mais baixa seletividade a acetaldeído quando comparado com os demais. Já o ZnZr/SiO<sub>2</sub>, apresentou um desempenho semelhante ao de Ta em relação à formação de BD, porém com seletividade para eteno mais baixa e de acetaldeído mais alta. Como destaque no teste catalítico, temos o catalisador à base de Hf, com alta seletividade para BD e a menor seletividade para eteno que os demais, com seletividade para acetaldeído semelhante ao de Zr.

Figura 10: Desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> na geração de BD a partir do etanol.



Fonte: A autora, 2023.

#### 4.1.2 Teste catalítico dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> em isoconversão

As condições dos testes em isoconversão estão apresentadas na Tabela 3. Na reação, foi utilizada uma massa de catalisadores menor que a empregada nos testes anteriores e variou-se a vazão da mistura etanol/N<sub>2</sub> de forma a obter o mesmo valor de conversão (50%) para as três amostras de catalisador, vide Tabela 3.

Tabela 3: Valores de massa, vazão e velocidade espacial (SV) dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, ZnTa/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>, em condições de isoconversão (50%) a 385°C.

Catalisador	massa /g	vazão /mLmin <sup>-1</sup>	SV / h <sup>-1</sup>
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	0,04	92	7,80
ZnTa/SiO <sub>2</sub>	0,04	58	4,90
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	0,04	62	5,25

Fonte: A autora, 2023.

Como pode ser observado na Tabela 4, os principais produtos obtidos pelos três catalisadores foram BD, acetaldeído e eteno. Sob essas condições, vale ressaltar que houve a formação de éter, propeno, butenos, butanol e acetona, porém em seletividades muito inferiores.

Tabela 4: Desempenho dos catalisadores ZnTa/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> em testes de isoconversão (50%) a 385°C, com diferentes valores de velocidade espacial.

Catalisador	S <sub>BD</sub> %	S <sub>eteno</sub> %	S <sub>acetaldeído</sub> %
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	26	3	50
ZnTa/SiO <sub>2</sub>	23	8	48
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	32	5	47

Fonte: A autora, 2023.

A diferença na atividade catalítica dos catalisadores nos testes de isoconversão pode ser demonstrada a partir dos valores de velocidade espacial (SV). Quanto maior o valor de SV, empregada para atingir a conversão desejada mais ativo o catalisador (Bobrova *et al.*, 2017; Buchori; Istadi; Purwanto, 2017). O catalisador à base de Zr apresentou um valor intermediário de SV, porém foi o que exibiu maior seletividade a BD e uma seletividade intermediária a eteno, quando comparado aos demais. O catalisador à base de Hf se destacou, apresentando maior SV, ou seja, indicando que este requer um tempo de contato bem menor para obter uma mesma conversão de 50%, sendo mais ativo para a reação em estudo, além de exibir a menor seletividade a eteno e a maior seletividade a acetaldeído, entretanto, apresentou uma seletividade para BD intermediária, em relação aos demais catalisadores. Já o catalisador à base de Ta foi o que apresentou o menor valor de SV, sugerindo ser o menos ativo para a reação estudada, além de ter

exibido a menor seletividade a BD, a maior seletividade a eteno e seletividade a acetaldeído intermediária, similar ao catalisador à base de Zr.

Os resultados apresentados no teste catalítico padrão e em isoconversão, demonstram que os catalisadores mais promissores preparados por impregnação úmida foram ZnZr/SiO<sub>2</sub> e o ZnHf/SiO<sub>2</sub>.

#### 4.2 Emprego de diferentes metodologias de preparo na síntese dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>

##### 4.2.1 Avaliação da influência de diferentes técnicas de preparo no desempenho do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub>

A técnica de preparo pode influenciar o comportamento dos catalisadores. Assim, o catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> foi preparado através de quatro diferentes técnicas. Este catalisador foi escolhido devido ao seu desempenho nos testes anteriores. A Tabela 5 mostra o comportamento catalítico deste catalisador na conversão do etanol a BD, empregando as condições do teste catalítico padrão. A massa dos catalisadores, percentual de etanol na mistura reacional, vazão e temperatura da reação foram 100mg, 3% EtOH, 25 mLmin<sup>-1</sup> e 385 °C, respectivamente.

Observa-se que todos os catalisadores mostraram conversões de etanol elevadas, próximas a 90%. Os principais produtos obtidos nesses testes catalíticos foram BD, acetaldeído e eteno. Além disso, pode-se verificar que o método de síntese influenciou a distribuição dos produtos. Traços de propeno, éter, butenos, butanol e acetona foram obtidos em pequenas quantidades (em torno de 1 a 2%).

Tabela 5 – Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, preparados a partir de diferentes técnicas, no teste catalítico padrão.

Preparo	X %	S <sub>BD</sub> %	S <sub>eteno</sub> %	S <sub>acetaldeído</sub> %
Impregnação “a vácuo”	80,0	60,2	3,2	25,5

Impregnação seca	90,0	53,0	5,5	24,5
Impregnação seca em duas etapas <b>com</b> calcinação intermediária	88,0	67,0	7,0	20,0
Impregnação seca em duas etapas <b>sem</b> calcinação intermediária	85,5	54,5	5,5	24,5

Fonte: A autora, 2023.

Em relação aos catalisadores preparados, é possível observar que todos se mostraram ativos na reação e são capazes de gerar BD, entretanto, como se verifica na Tabela 5, os diferentes métodos utilizados interferiram no desempenho dos materiais frente à síntese em questão. Todos os catalisadores apresentaram, seletividades similares a acetaldeído. A presença deste como subproduto da reação já era esperada, pois conforme já descrito neste trabalho na seção de introdução, a primeira etapa da síntese do BD é a desidrogenação do etanol a acetaldeído, sendo este considerado um intermediário da reação.

Os catalisadores preparados através da impregnação seca e impregnação seca em duas etapas sem calcinação intermediária apresentaram a mesma seletividade para eteno e acetaldeído e seletividades próximas para BD.

Já o catalisador sintetizado a partir de impregnação “a vácuo”, exibiu um valor intermediário de seletividade para BD e a menor formação de eteno comparado com os demais. O eteno é um subproduto indesejado de modo geral (Chagas *et al.*, 2017), sendo produzido via desidratação de etanol (Riitonen *et al.*, 2013). O catalisador em questão em relação à seletividade a acetaldeído, apresentou valor similar aos catalisadores preparados a partir da impregnação seca e impregnação seca em duas etapas sem calcinação intermediária.

O catalisador preparado através da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária obteve o melhor resultado para na formação de BD, se destacando dos demais. No entanto, é também o catalisador que apresentou maior seletividade a eteno e menor seletividade a acetaldeído.

Conforme é apresentado na Tabela 6, os catalisadores também foram submetidos a testes em isoconversão (50%) nas mesmas condições já expostas anteriormente.

Tabela 6: Valores de massa, vazão e velocidade espacial (SV) dos testes com catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de diferentes técnicas de preparo em condições de isoconversão (50%) a 385°C.

Preparo	massa / g	vazão / mLmin <sup>-1</sup>	SV / h <sup>-1</sup>
Impregnação “a vácuo”	0,04	100	8,5
Impregnação seca	0,04	43	3,7
Impregnação seca em duas etapas <b>com</b> calcinação intermediária	0,04	42	3,6
Impregnação seca em duas etapas <b>sem</b> calcinação intermediária	0,04	91	7,7

Fonte: A autora, 2023.

A Tabela 7 mostra a seletividade aos principais produtos da conversão do etanol obtidos pelos quatro catalisadores. Éter, propeno, butenos, butanol e acetona (não mostrados) são sintetizados por ambos os catalisadores em baixíssima seletividade.

Tabela 7: Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de diferentes técnicas em testes de isoconversão (50%) a 385°C, com diferentes valores de SV

Preparo	S <sub>BD</sub> %	S <sub>acetaldeído</sub> %	S <sub>eteno</sub> %
Impregnação “a vácuo”	30	48	2,11
Impregnação seca	39	38	5,4
Impregnação seca em duas etapas <b>com</b> calcinação intermediária	43	39	7
Impregnação seca em duas etapas <b>sem</b> calcinação intermediária	28	43	4,5

Fonte: A autora, 2023.

É possível verificar na Tabela 7 que acetaldeído é o principal composto gerado pelos catalisadores sintetizados através da impregnação a vácuo e impregnação seca em duas etapas sem calcinação intermediária, enquanto usando a técnica de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária o BD é o principal produto. Este último catalisador mostra uma menor seletividade a acetaldeído, quando comparada aos outros dois catalisadores nessas mesmas condições. O catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> preparado por meio da impregnação seca

apresentou, praticamente, a mesma seletividade de BD e acetaldeído. Todos os catalisadores formaram eteno, os catalisadores preparados a partir técnica de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária e impregnação seca, apresentaram seletividades mais elevadas desta olefina.

Na Tabela 6 pode-se observar que o catalisador gerado via método de preparo de impregnação “a vácuo” apresentou o maior valor de SV (velocidade espacial), sugerindo ser o mais ativo para a reação em questão, já o catalisador sintetizado por impregnação seca em duas etapas sem calcinação intermediária, exibiu um SV de valor “intermediário” comparado aos demais. Como se pode verificar, os catalisadores à base de Zn, Zr e sintetizados a partir de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária e impregnação seca, exibiram os menores SV, indicando serem os menos ativos.

Portanto, vale ressaltar que, o catalisador sintetizado a partir de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária se destacou dos demais em termos de seletividade a BD através do teste catalítico padrão e em isoconversão. No entanto, este catalisador exibiu atividade relativamente baixa comparada com os demais catalisadores.

A partir dos resultados obtidos, foi selecionada a técnica de preparo de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária como a mais promissora. Desta forma, o catalisador ZnHf/SiO<sub>2</sub>, que juntamente com de Zr se destacou nos testes iniciais, foi preparado via a citada metodologia. Os resultados obtidos são apresentados no tópico a seguir.

#### 4.2.2 Avaliação do desempenho dos catalisadores ZnHf/SiO<sub>2</sub> e ZnZr/SiO<sub>2</sub> sintetizados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária

A Tabela 8 apresenta os desempenhos dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> no teste catalítico padrão. A massa dos catalisadores, percentual de etanol na mistura reacional, vazão e temperatura da reação foram 100mg, 3% EtOH, 25 mLmin<sup>-1</sup> e 385 °C, respectivamente.

Ambos os catalisadores apresentaram alta conversão de etanol, demonstrando alta atividade. Pode ser observado que os principais produtos obtidos na reação estudada foram BD, acetaldeído e eteno, sendo o primeiro, o principal produto formado pelos dois catalisadores. O catalisador à base de Zr mostrou ser mais seletivo para BD, porém apresenta uma seletividade mais elevada para eteno quando comparada ao catalisador ZnHf/SiO<sub>2</sub>, além disso, os catalisadores exibem seletividades para acetaldeído de 20% e 24%, respectivamente.

Tabela 8 - Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> preparados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária no teste catalítico padrão.

Catalisador	conversão de etanol %	S <sub>BD</sub> %	S <sub>eteno</sub> %	S <sub>acetaldeído</sub> %
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	88	67	7	20
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	94	59	3	24

Fonte: A autora, 2023.

Foram realizados testes em isoconversão à 385°C, utilizando os mesmos catalisadores. Na Tabela 9 apresenta-se a velocidade espacial necessária para cada catalisador atingir 50% de conversão.

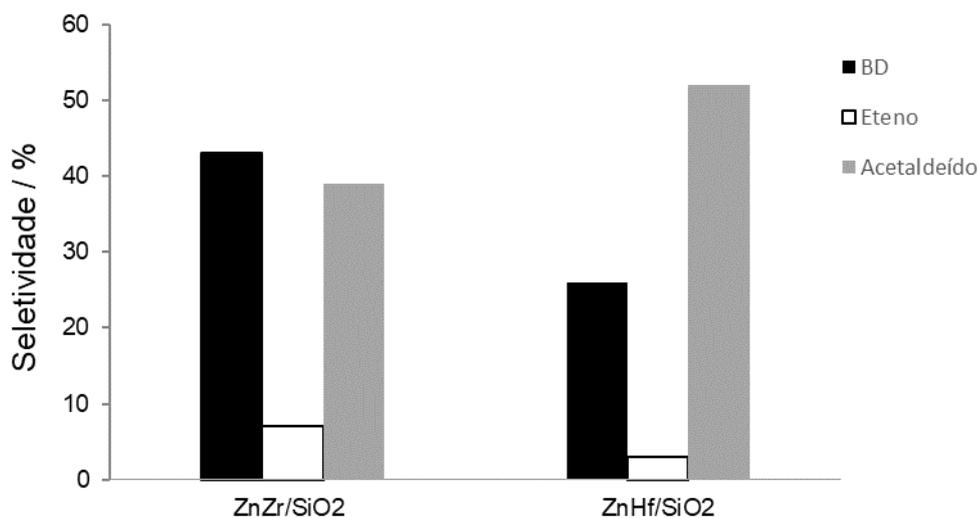
Tabela 9 - Valores de massa, vazão e velocidade espacial dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> preparados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária em testes de isoconversão (50%) a 385°C.

Catalisador	massa / g	vazão / mLmin <sup>-1</sup>	SV / h <sup>-1</sup>
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	0,04	42	3,56
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	0,04	95	8,05

Fonte: A autora, 2023.

São apresentados na Figura 11 os principais produtos obtidos pelos dois catalisadores, ou seja, BD, acetaldeído e eteno. Éter, propeno, butenos, acetona e butanol também são gerados na reação, porém em seletividades muito baixas. É importante ressaltar que o catalisador à base de Zr, apresentou um balanço em carbono de 94%, enquanto o catalisador à base de Hf foi próximo a 84%, indicando a presença de espécies não identificadas na reação.

Figura 11: Desempenho dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de impregnação seca em duas etapas, com calcinação intermediária em testes de isoconversão (50%) a 385°C, com diferentes valores de SV



Fonte: A autora, 2023.

A diferença na atividade catalítica dos dois catalisadores é notória nos testes de isoconversão. O catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> apresentou menor valor de SV, sugerindo ser o menos ativo para reação em questão, porém, exibiu a maior seletividade a BD e menor seletividade para acetaldeído. Já o catalisador à base de Hf apresentou maior SV, indicando que este requer um tempo de contato bem menor para obter uma mesma conversão de 50%, sendo o mais ativo. Em contrapartida, seu produto principal é o acetaldeído, apresentando uma seletividade de 52%, duas vezes maior que a seletividade para BD. Houve a formação de eteno em ambos os catalisadores, ZnHf/SiO<sub>2</sub> apresentou uma menor seletividade a eteno quando comparado ao ZnZr/SiO<sub>2</sub>, nessas mesmas condições.

Comparando os resultados do teste de isoconversão e padrão para ZnZr/SiO<sub>2</sub> verifica-se que ao diminuir a velocidade espacial, a seletividade a acetaldeído diminui e a seletividade a BD aumenta. Este resultado é bem similar ao obtido por Chagas *et al.* (2022), para o catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> preparado a partir de impregnação seca. Existem outros trabalhos na literatura nos quais os autores também observaram aumento da seletividade a BD com a redução da velocidade espacial em outros sistemas catalíticos (Da Ros *et al.*, 2017; Larina; Kyriienko; Soloviev, 2015). Assim, ao reduzir a velocidade espacial da reação em questão, é possível aumentar a seletividade dos produtos obtidos nas etapas posteriores à

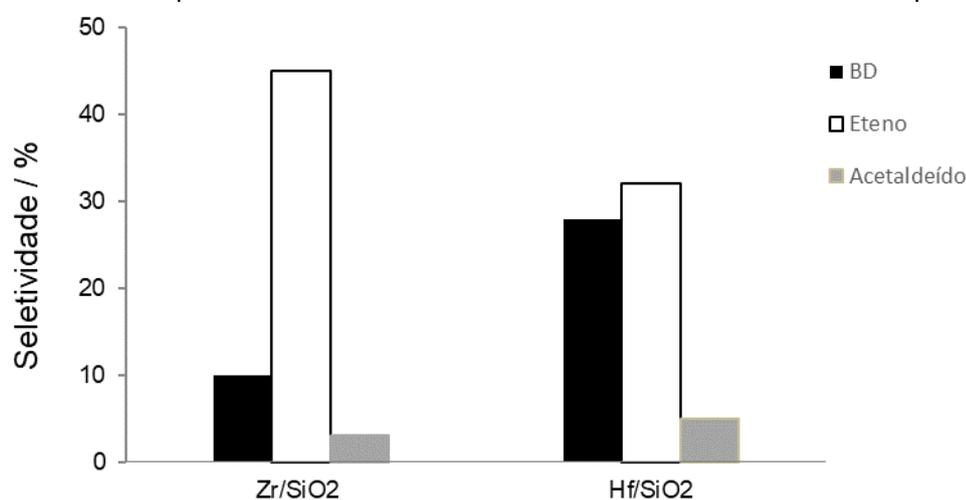
formação do acetaldeído. Isto acontece, pois, a geração de BD ocorre via um sistema reacional em série.

A seguir são apresentados os efeitos provocados pela retirada do promotor de desidrogenação (Zn) dos dois catalisadores.

#### 4.3 Análise do papel do promotor de desidrogenação nos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>

Os catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária foram avaliados através do teste catalítico padrão. A massa dos catalisadores, percentual de etanol na mistura reacional, vazão e temperatura da reação foram 100mg, 3% EtOH, 25 mLmin<sup>-1</sup> e 385 °C, respectivamente. O desempenho dos catalisadores é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Desempenho dos catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> no teste catalítico padrão



Fonte: A autora, 2023.

Como se verifica na Figura 12, ambos Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> geraram BD; entretanto, o eteno é o principal produto observado em ambos os catalisadores. Além disso, apresentaram valores bem próximos de seletividade a acetaldeído. Éter etílico, propeno e butenos são sintetizados por ambos os catalisadores em baixa seletividade.

Como já discutido anteriormente, BD e acetaldeído são os principais compostos gerados quando os catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> são empregados na síntese em questão. Portanto, é possível verificar, que o dopante (Zn) suprimiu a formação de eteno, que é um produto oriundo da desidratação de etanol.

Os catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> geraram seletividades mais altas a eteno, quando comparados com os catalisadores contendo Zn. Esse resultado evidencia, que a adição de Zn aos catalisadores é crucial para gerar acetaldeído via desidrogenação do etanol.

Como já apresentado anteriormente (vide introdução), a geração de acetaldeído a partir do etanol ocorre sobre sítios ácidos de Lewis e sítios básicos fortes de Brønsted. Vale salientar que sítios básicos fortes também são necessários para a condensação aldólica. Já a síntese de eteno ocorre sobre pares ácido-base de sítios de Lewis onde o primeiro é um ácido forte. Portanto, as alterações nas propriedades ácido-básicas promovidas pela adição de Zn aos catalisadores são consistentes com a melhoria no comportamento catalítico, refletindo na modificação das seletividades, sugerindo que o Zn seja responsável por promover a desidrogenação do etanol e a reação de condensação aldólica.

#### **4.4 Caracterização dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> sintetizados a partir da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária**

##### **4.4.1 Dessorção a Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) e CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)**

Segundo Riitonen *et al.*(2013), as propriedades ácido-base dos catalisadores podem influenciar na seletividade para diferentes produtos na reação de conversão de etanol a BD. Sendo assim, a seguir são apresentados os resultados de força e quantidade de sítios ácidos e básicos dos catalisadores, que foram obtidos pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>.

A Figura 13a apresenta os perfis obtidos para os catalisadores no TPD de NH<sub>3</sub> e a Tabela 10a contém a quantificação dos sítios ácidos. Os perfis foram

decompostos em curvas gaussianas para quantificar o número de sítios ácidos de força fraca, de força média e forte. Os sítios de força fraca foram relacionados às curvas cujos máximos de temperatura estão abaixo de 200°C, os de força média entre 200 e 350°C e os fortes acima de 350°C (Chagas *et al.*, 2017).

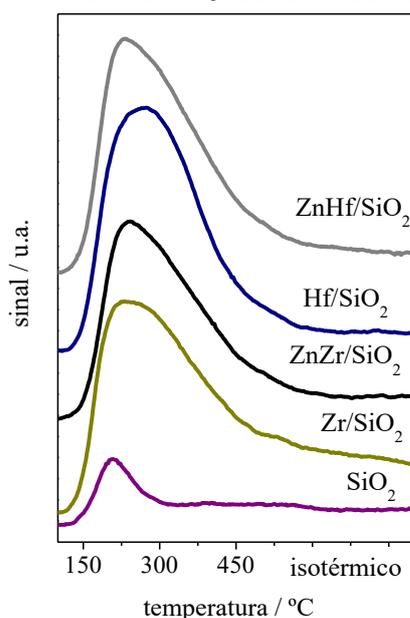
Comparando ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>, o primeiro possui menor número de sítios ácidos, tanto fracos quanto médios + fortes. A Figura 11 sugere baixa acidez devido à baixa seletividade observada para eteno. Analisando o comportamento de Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> (Figura 12), o primeiro apresenta uma seletividade maior a eteno e um menor número de sítios ácidos fortes e médios evidenciando que a acidez parece não ser relevante neste caso.

Tabela 10a: Número de sítios ácidos de força fraca, média + forte obtidos via TPD de NH<sub>3</sub>

Catalisador	Sítios ácidos fracos / $\mu\text{molNH}_3\text{g}^{-1}$	Sítios ácidos médios + fortes / $\mu\text{molNH}_3\text{g}^{-1}$
SiO <sub>2</sub>	20	11
Zr/SiO <sub>2</sub>	40	184
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	51	195
Hf/SiO <sub>2</sub>	58	255
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	66	241

Fonte: A autora, 2023.

Figura 13a: Perfis dos TPD-NH<sub>3</sub> dos catalisadores preparados



Fonte: A autora, 2023.

Foi conduzida também a medida do número de sítios básicos dos catalisadores a base de Zn e Zr e a base de Zn e Hf.

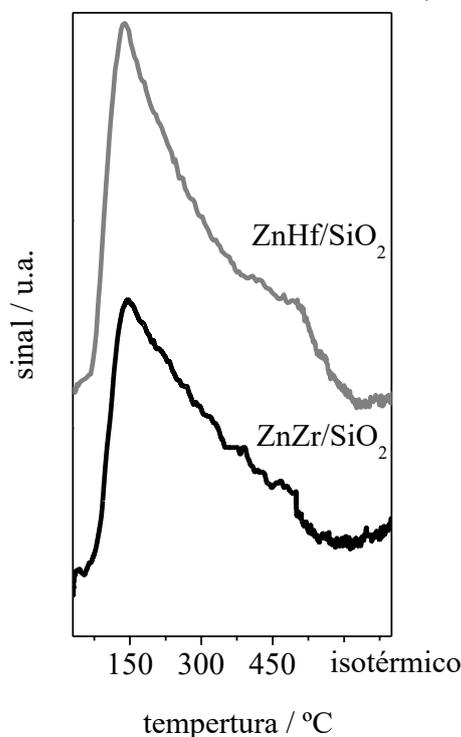
A Figura 13b apresenta os perfis obtidos para os catalisadores no TPD de CO<sub>2</sub> e a Tabela 10b contém a quantificação dos sítios básicos. Os perfis foram decompostos em curvas gaussianas para quantificar o número de sítios básicos de força fraca, de força média e forte. Os sítios de força fraca foram relacionados às curvas cujos máximos de temperatura estão abaixo de 170°C, os de força média entre 170 e 270°C e os fortes acima de 270°C (Chagas *et al.*, 2017).

Tabela 10b: Número de sítios básicos de força fraca, média + forte obtidos via TPD de CO<sub>2</sub>

Catalisador	Sítios básicos fracos / $\mu\text{molCO}_2\text{g}^{-1}$	Sítios básicos médios + fortes / $\mu\text{molCO}_2\text{g}^{-1}$
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	35	144
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	26	103

Fonte: A autora, 2023.

Figura 13b: Perfis dos TPD-CO<sub>2</sub> dos catalisadores preparados



Fonte: A autora, 2023.

Observa-se neste caso que a basicidade parece também não ter papel relevante no comportamento dos catalisadores. De fato, analisando a Tabela 10b, o

catalisador mais seletivo para butadieno, aquele preparado com Zr, apresenta menor número de sítios básicos fortes + médios quando comparado com o catalisador de Hf. Sem dúvida, a basicidade é relevante na geração de acetaldeído ou na condensação aldólica (vide revisão bibliográfica). O que devemos ter neste caso é que a quantidade e a força dos sítios básicos de ambos os catalisadores consta em um patamar alto, suficiente para a reação em questão. Assim, a diferente performance destes catalisadores não pode ser creditada a basicidade.

#### 4.4.2 Reação Superficial de etanol à Temperatura Programada (TPSR-etanol)

Foram realizadas análises de TPSR de etanol para os catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Hf/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>. Os perfis obtidos para estas amostras são apresentados nas Figuras 14 a, b e 15 a, b, respectivamente. Os seguintes compostos foram observados para os quatro catalisadores: etanol, acetaldeído, butadieno, eteno e água.

Nos perfis relativos aos quatro catalisadores, é verificado que a dessorção de etanol, H<sub>2</sub>O e acetaldeído ocorrem na mesma temperatura. Esses dados sugerem que talvez o acetaldeído seja gerado pela desidrogenação oxidativa do etanol devido à geração simultânea da H<sub>2</sub>O. O oxigênio da rede das partículas dos óxidos estaria promovendo esta reação. No entanto, cabe destacar que a síntese do BD não ocorre em ambiente redox. Esta oxidação durante a reação não deve ocorrer, pois rapidamente o óxido se reduziria e não voltaria a se oxidar. De fato, a geração de acetaldeído deve ocorrer via desidrogenação gerando H<sub>2</sub>. Eventualmente o TPD mostra reações que ocorrem nas suas condições, mas não na reação. Uma outra possibilidade é durante o TPD ocorra a desidroxilação da superfície do catalisador com a saída de água e a formação de acetaldeído via desidrogenação. A não observação de H<sub>2</sub> estaria associada a baixa sensibilidade do sistema de detecção (MS) a esta molécula.

Pode-se observar que o BD é o principal produto formado nos perfis dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>. No caso do ZnHf/SiO<sub>2</sub>, o máximo da banda referente a formação de BD ocorre em 331°C, enquanto para o ZnZr/SiO<sub>2</sub> este máximo pode ser observado em 280 °C, ou seja, O BD se forma com mais facilidade

no catalisador a base de Zr. Os perfis de TPSR são coerentes com os testes catalíticos, uma vez que foi verificado que o catalisador à base de Zr apresentou maior seletividade para BD. Estes resultados também mostram o efeito do Zn. Ele promove a geração de acetaldeído evitando a desidratação do etanol. De fato, os dois catalisadores sem Zn formam muito mais eteno que os que apresentam Zn na sua composição.

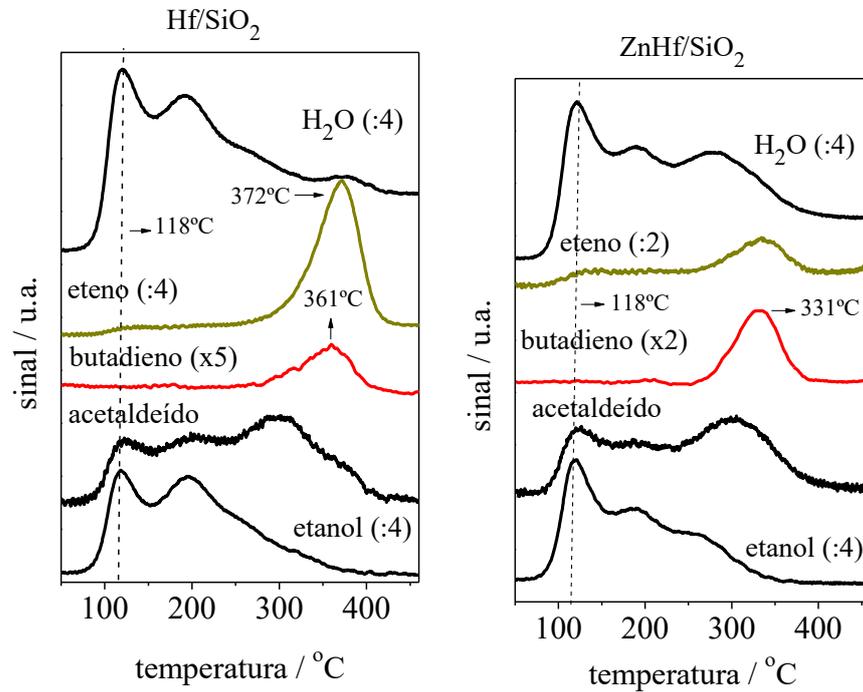
Analisando os perfis dos catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub>, pode-se notar que o principal produto formado é o eteno, apresentando um sinal intenso próximo a 372°C, demonstrando uma maior tendência desses catalisadores em promover a desidratação do etanol sob essas condições. Pode-se sugerir que a primeira etapa do mecanismo reacional da síntese do BD envolve a competição entre a desidratação do etanol e a desidrogenação deste álcool. Este resultado concorda com os dados de testes catalíticos apresentados anteriormente (Figura 12).

Analisando os perfis dos quatro catalisadores, é possível observar que em todos há a formação de BD, sendo que a quantidade desta olefina é muito maior nos catalisadores que contêm Zn. Além disso os catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> sintetizam o BD em temperatura mais baixa que os demais, a 280°C e 331°C, respectivamente. No caso dos catalisadores sem Zn, ou seja, Hf/SiO<sub>2</sub> e Zr/SiO<sub>2</sub> esta olefina se forma a 361°C e 359°C, respectivamente. Estes resultados mostram novamente a importância do Zn no comportamento dos catalisadores, sendo coerente com os dados de teste catalítico.

É interessante notar que, para os quatro catalisadores no perfil do acetaldeído ocorrem dois ou três máximos, sendo um deles (o de mais alta temperatura) muito próximo à formação de BD. Este aldeído é fruto da reação de MPV descrita no mecanismo reacional. Esta reação ocorre para todos os catalisadores, pois todos geram BD. No entanto, a banda de acetaldeído em alta temperatura é mais intensa para o ZnZr/SiO<sub>2</sub>, pois este catalisador forma mais BD.

Vale destacar ainda que os TPDs de etanol dos catalisadores a base de Zn e Zr mostram que a etapa lenta destes sistemas reacionais é a geração do BD a partir do acetaldeído.

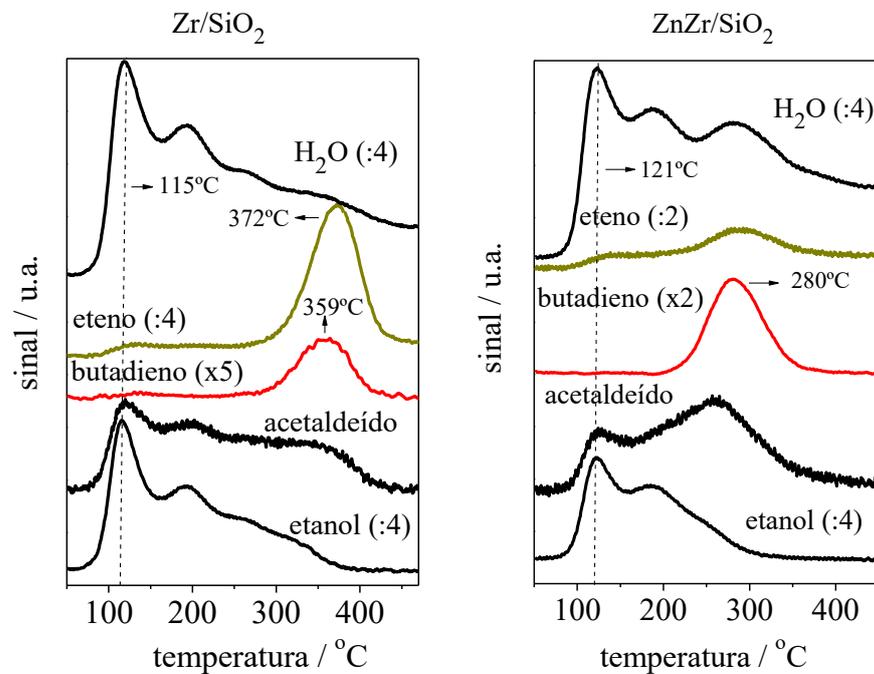
Figura 14: a. Perfis de TPSR-etanol do catalisador Hf/SiO<sub>2</sub>  
b: Perfis de TPSR-etanol do catalisador ZnHf/SiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 15: a. Perfis de TPSR-etanol do catalisador Zr/SiO<sub>2</sub>,  
b: Perfis de TPSR-etanol do catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora, 2023.

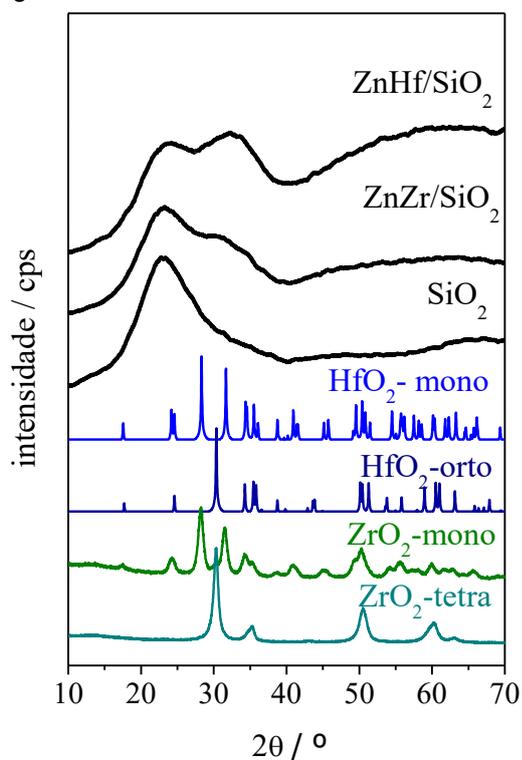
Fonte: A autora, 2023.

#### 4.4.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores  $\text{ZnZr/SiO}_2$ ,  $\text{ZnHf/SiO}_2$  e da  $\text{SiO}_2$  são apresentados na Figura 16. Ambos catalisadores apresentaram reflexões largas aproximadamente em  $2\theta=22,87^\circ$  correspondentes à sílica amorfa (Makshina *et al.*, 2012; Pomalaza *et al.*, 2020b; Yang; Wang; Jiang, 2020). Portanto, isso indica que os catalisadores são praticamente amorfos.

No difratograma referente ao  $\text{ZnHf/SiO}_2$  são observadas duas reflexões, estas podem ser associadas ao óxido de háfnio monoclinico ( $\text{HfO}_2$ -mono) em  $32^\circ$  e a  $\text{SiO}_2$  em  $24^\circ$ . Já o difratograma do catalisador  $\text{ZnZr/SiO}_2$ , apresenta reflexão em  $23^\circ$  também associada à presença de  $\text{SiO}_2$  amorfa e na região em  $31^\circ$ , que indica a presença de  $\text{ZrO}_2$ . Nestas condições não é possível inferir se este óxido está na fase monoclinica ou tetragonal.

Figura 16: Difratogramas dos catalisadores  $\text{ZnZr/SiO}_2$ ,  $\text{ZnHf/SiO}_2$  e da  $\text{SiO}_2$



Fonte: A autora, 2023.

#### 4.4.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS)

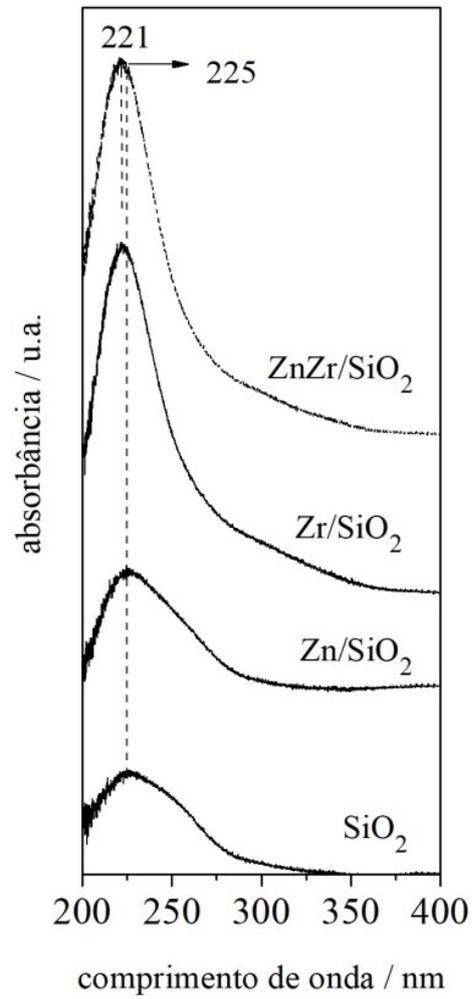
Os espectros de refletância difusa na região do UV-vis dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zr/SiO<sub>2</sub>, ZnHf/SiO<sub>2</sub>, Hf/SiO<sub>2</sub>, Zn/SiO<sub>2</sub> e da SiO<sub>2</sub>, são exibidos nas Figuras 17 a e b. É observado no espectro do SiO<sub>2</sub>, um amplo pico de absorção entre 225-226 nm que pode ser atribuído à presença de grupos Si – OH (Zhang *et al.*, 2021).

Os espectros dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zr/SiO<sub>2</sub> e Zn/SiO<sub>2</sub> mostram uma banda em 225 nm associada à presença de grupos Si – OH (Zhang *et al.*, 2021). É observado nos catalisadores que contêm Zr uma absorção intensa, com máximo em 221nm, sugerindo a presença de pequenos aglomerados (*clusters*) de Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (El Haskouri *et al.*, 2002; Krishnan; Hayashi; Ogura, 2008; Ramanathan *et al.*, 2008). Além disso, devido a assimetria dos espectros em maiores comprimentos de onda em torno de 230-250 nm, é possível sugerir a presença de ZrO<sub>2</sub> (monoclínica) em ambos catalisadores (Krishnan; Hayashi; Ogura, 2008). Considerando estas informações é possível inferir que os espectros dos catalisadores de Zr apresentem estes dois tipos de espécies na superfície da SiO<sub>2</sub>.

Os espectros dos catalisadores ZnHf/SiO<sub>2</sub>, Hf/SiO<sub>2</sub> e Zn/SiO<sub>2</sub> mostram uma banda em 226 nm associada à presença de grupos Si – OH (Zhang *et al.*, 2021). Analisando os espectros dos catalisadores ZnHf/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub>, observa-se a absorção em aproximadamente 213nm. De acordo com a literatura, esta característica pode ser atribuída à introdução de átomos isolados de Hf na SiO<sub>2</sub> (Zhang *et al.*, 2021). Analisando ambos catalisadores à base de Hf, em razão da assimetria dos espectros pode sugerir para maiores comprimentos de onda entre 220-260 nm, absorção associada à presença de pequenos aglomerados (*clusters*) de HfO<sub>x</sub> (Zhang *et al.*, 2021). Além disso, considerando ainda o formato dos espectros não é possível descartar a presença de óxido de Hf. Logo, é possível sugerir, que os espectros dos catalisadores ZnHf/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> apresentem estes três tipos de espécie na superfície da SiO<sub>2</sub>.

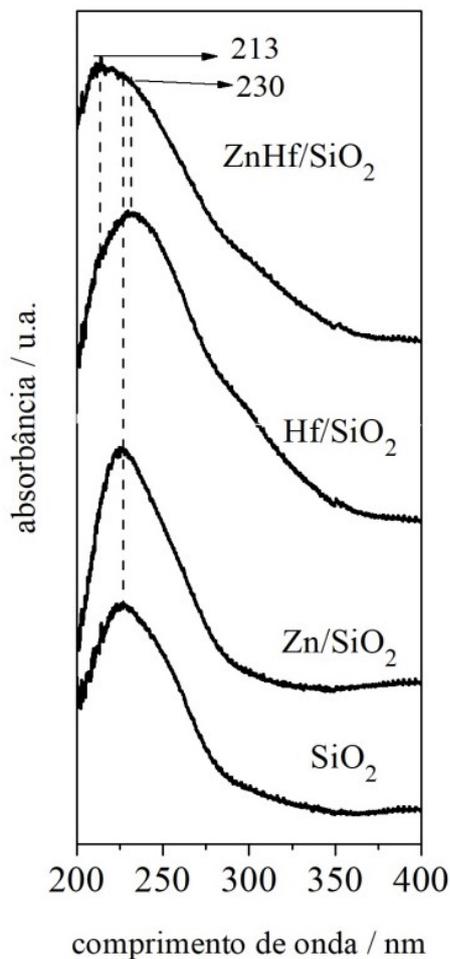
Os resultados apresentados pela DRX são coerentes com a espectroscopia na região do UV-Vis, onde o formato dos espectros de ambos os catalisadores também sugere a possível presença de óxidos.

Figura 17a: Espectros de refletância difusa na região do UV-vis dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zr/SiO<sub>2</sub>, Zn/SiO<sub>2</sub> e da SiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora, 2023.

Figura 17b: Espectros de refletância difusa na região do UV-vis dos catalisadores ZnHf/SiO<sub>2</sub>, Hf/SiO<sub>2</sub>, Zn/SiO<sub>2</sub> e da SiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora, 2023.

#### 4.4.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Por meio da técnica de XPS é possível identificar as espécies e a concentração dos elementos presentes na superfície dos catalisadores. Na Tabela 11, as energias de ligação (eV) de Zr3d<sub>5/2</sub>, Si2p, Zn2p<sub>3/2</sub> e Hf4f<sub>7/2</sub> dos catalisadores sintetizados e dos óxidos de referência são apresentados, para comparação e na Tabela 12 estão expostas as razões atômicas Zr/Si, Zn/Zr, Hf/Si e Zn/Hf. As Figuras 18, 19, 20 e 21 representam os espectros de XPS para Zr3d<sub>5/2</sub>, Hf4f<sub>7/2</sub>, Si2p e Zn2p<sub>3/2</sub>, respectivamente.

Analisando os valores da energia de ligação (BE) do Zr3d<sub>5/2</sub> eV dos catalisadores ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zr/SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, é possível sugerir que na superfície dos

catalisadores deve estar presente o  $ZrO_2$ . Além disso, pode ser observado que os catalisadores  $Zr/SiO_2$  e  $ZnZr/SiO_2$  apresentam praticamente os mesmos valores de BE do  $Zr3d_{5/2}$ , indicando que Zn não interage com o  $ZrO_2$  e que ambos os catalisadores apresentam as mesmas espécies.

Comparando os valores de BE do  $Zn2p_{3/2}$  de  $Zn/SiO_2$ ,  $ZnZr/SiO_2$  e  $ZnHf/SiO_2$  com os de  $ZnO$ , pode-se sugerir que não há  $ZnO$  na superfície dos catalisadores. Pode-se constatar também que os valores de  $Zn2p_{3/2}$  eV de  $Zn/SiO_2$ ,  $ZnZr/SiO_2$  e  $ZnHf/SiO_2$  são similares, sugerindo que os três catalisadores exibem as mesmas espécies de Zn. Novamente, pode-se inferir que as espécies de Zr e Hf não interagem com as espécies de Zn.

Pode ser observado deslocamento próximo ao erro experimental quando o valor de BE relativos de  $Hf4f_{7/2}$  do catalisador  $ZnHf/SiO_2$  é comparado com o de  $HfO_2$ , indicando desta forma a presença do óxido na superfície do catalisador. Por outro lado, comparando o valor de BE de  $Hf4f_{7/2}$  do catalisador  $Hf/SiO_2$  com o de  $HfO_2$ , não é possível afirmar que na superfície do catalisador existe  $HfO_2$ . Pode-se sugerir a presença de átomo isolado de Hf na superfície externa do catalisador  $Hf/SiO_2$ . De fato, ambos os catalisadores apresentam o átomo isolado de Hf (UV-Vis). Pode-se então propor que no caso do  $Hf/SiO_2$  estes devem estar em maior concentração na superfície externa (analisadas pelo XPS), enquanto que, no caso do  $ZnHf/SiO_2$  estes átomos estariam em maior concentração nos poros da  $SiO_2$  (não analisado pelo XPS). O UV-vis como se trata de uma técnica bulk aponta o átomo isolado para ambos os catalisadores.

Analisando a diferença entre os valores de BE de  $Si2p$  dos catalisadores  $ZnHf/SiO_2$ ,  $ZnZr/SiO_2$  e  $Zr/SiO_2$  com o de  $SiO_2$ , pode-se afirmar que este está próximo do erro experimental. Entretanto, ao comparar os valores de BE de  $Si2p$  dos catalisadores  $Hf/SiO_2$  e  $Zn/SiO_2$  com o de  $SiO_2$ , verifica-se deslocamentos de 0,8 eV e 0,5 eV, respectivamente. Estes valores sugerem a interação do Hf e do Zn com  $SiO_2$ . De fato, de acordo com a literatura, o Zn substitui o Si na superfície do  $SiO_2$  (Qi *et al.*, 2020). O deslocamento de 0,8 eV do catalisador  $Hf/SiO_2$ , pode estar associado à presença de átomos isolados de Hf na  $SiO_2$ . Esta informação é coerente com os dados de UV-Vis.

Tabela 11: Energia de ligação (eV) dos catalisadores e referências.

Catalisador	Energia de ligação / eV			
	Zn2p <sub>3/2</sub>	Zr3d <sub>5/2</sub>	Hf4f <sub>7/2</sub>	Si2p
Zn/SiO <sub>2</sub>	1023,4			104,6
Zr/SiO <sub>2</sub>		183,1		103,8
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	1023,4	183,0		103,8
Hf/SiO <sub>2</sub>			17,2	103,3
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	1023,1		17,9	104,1
Referências				
ZrO <sub>2</sub>		183,6		
ZnO	1021,3			
SiO <sub>2</sub>				104,1
*HfO <sub>2</sub>			18,3	

Nota: \* xpssimplified.com  
 Fonte: A autora, 2023.

Tabela 12: Razão atômica dos catalisadores

Catalisador	Razão atômica			
	Zr/Si	Zn/Zr	Hf/Si	Zn/Hf
Zr/SiO <sub>2</sub>	0,027	-	-	-
ZnZr/SiO <sub>2</sub>	0,013	0,12	-	-
Hf/SiO <sub>2</sub>	-	-	0,022	-
ZnHf/SiO <sub>2</sub>	-	-	0,021	0,20

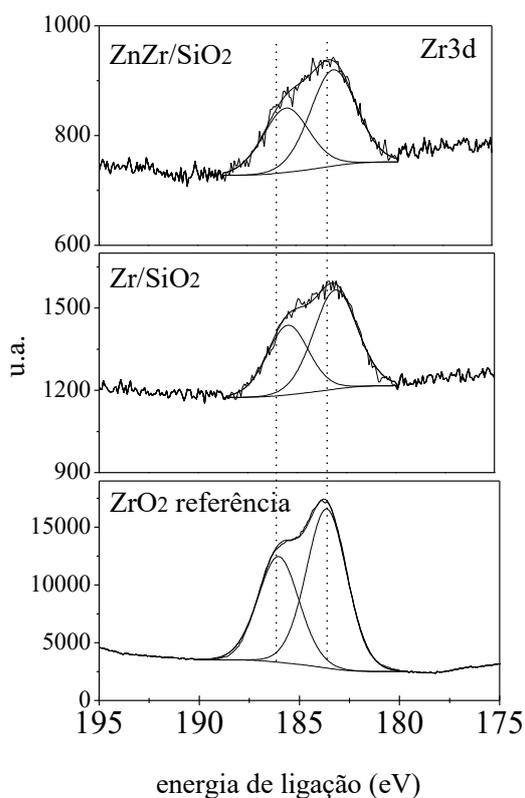
Fonte: A autora, 2023.

A Tabela 12 mostra que a quantidade de Zr na superfície do catalisador Zr/SiO<sub>2</sub> é um pouco maior que a quantidade de Hf na superfície do catalisador

Hf/SiO<sub>2</sub>. Porém, após a adição de Zn a quantidade de Zr na superfície diminui para menos da metade, enquanto a quantidade de Hf na superfície praticamente não sofreu alteração.

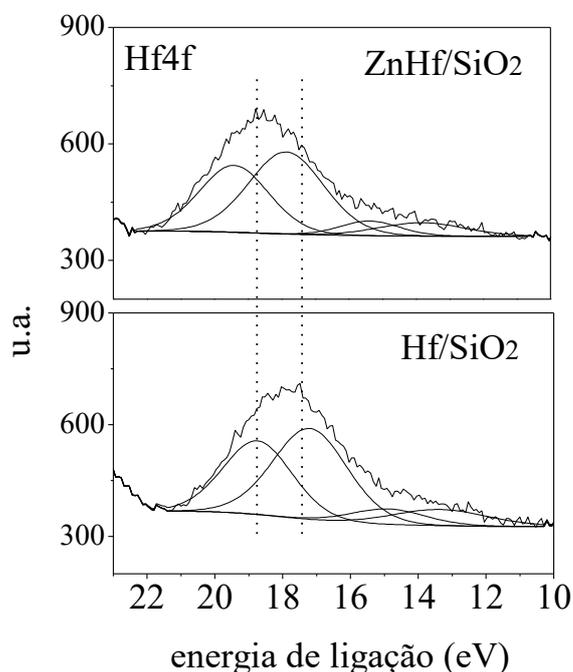
Em resumo, os dados de XPS mostram a presença de ZrO<sub>2</sub> na superfície do catalisador à base de Zn, Zr e Si. Na superfície do catalisador à base de Zn, Hf e Si, o XPS mostrou a presença do HfO<sub>2</sub>. Pode ser constatado, que a energia de ligação do Zr3d<sub>5/2</sub> eV praticamente não muda quando o Zn é adicionado ao Zr/SiO<sub>2</sub> e a energia de ligação de Zn2p<sub>3/2</sub> eV de Zn/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub> são semelhantes. Logo, pode-se inferir que a interação de Zn com as espécies ZrO<sub>2</sub> parece não existir e os três catalisadores possuem as mesmas espécies de Zn. Além disso, observando a energia de ligação de Si2p eV do catalisador Hf/SiO<sub>2</sub> com o de SiO<sub>2</sub>, sugere-se que existe interação do Hf com SiO<sub>2</sub> ou a presença de átomos isolados de Hf na SiO<sub>2</sub>.

Figura 18: Espectros Zr3d<sub>5/2</sub> de ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zr/SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>



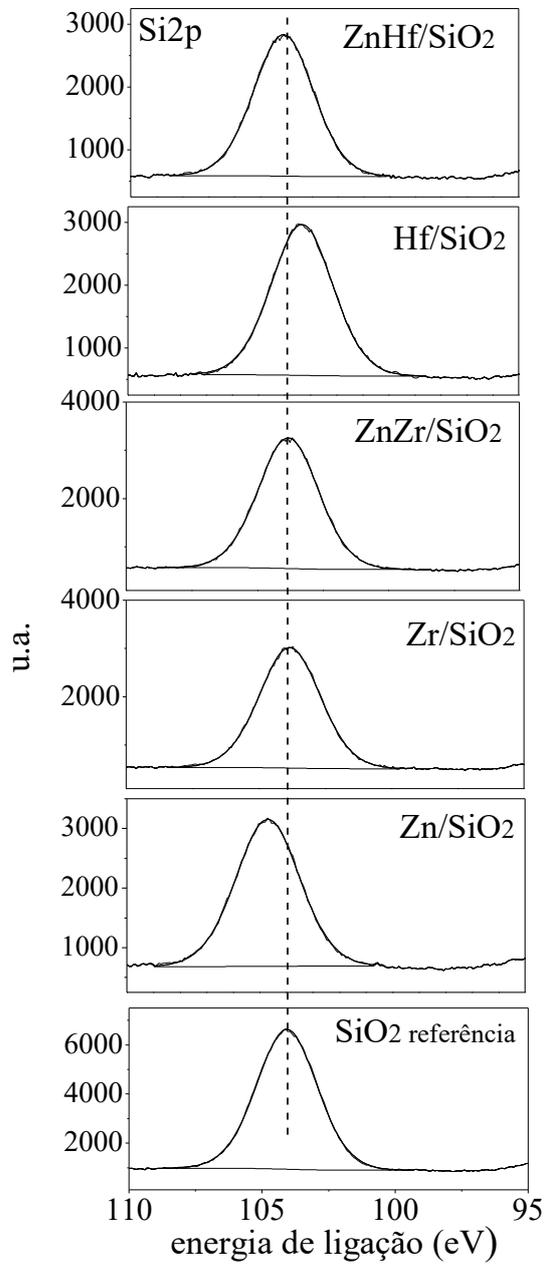
Fonte: A autora, 2023

Figura 19: Espectros Hf4f<sub>7/2</sub> de ZnHf/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub>



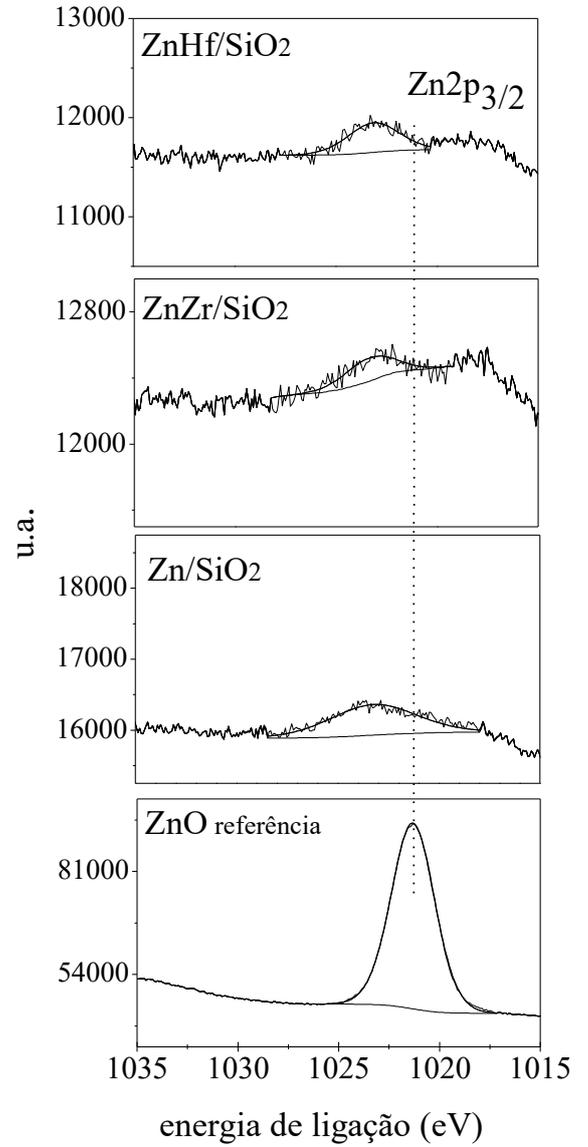
Fonte: A autora, 2023

Figura 20: Espectros Si2p de ZnHf/SiO<sub>2</sub>, Hf/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zr/SiO<sub>2</sub>, Zn/SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora, 2023.

Figura 21: Espectros Zn2p<sub>3/2</sub> de ZnHf/SiO<sub>2</sub>, ZnZr/SiO<sub>2</sub>, Zn/SiO<sub>2</sub> e ZnO



Fonte: A autora, 2023.

## 5 DISCUSSÃO

Considerando as observações de DRX, XPS e UV-Vis pode-se afirmar que os catalisadores a base de Hf apresentam átomos isolados deste elemento bem como *clusters* e o HfO<sub>2</sub>. Já os catalisadores a base de Zr apresentam *clusters* e ZrO<sub>2</sub>. Pode-se sugerir que a BE relativa aos clusters é semelhante as do ZrO<sub>2</sub> ou HfO<sub>2</sub>.

Analisando o comportamento dos catalisadores na reação de etanol à BD apresentados anteriormente, aqueles à base de Ta, Zr e Hf obtidos a partir da técnica de impregnação úmida se mostraram eficientes para a reação estudada, com destaque para ZnZr/SiO<sub>2</sub> e ZnHf/SiO<sub>2</sub>. Comparando o desempenho destes dois catalisadores mais promissores, empregando a metodologia de preparo que foi apontada como aquela que gera os melhores resultados, verificou-se que o ZnZr/SiO<sub>2</sub> apresentou a maior seletividade a BD, enquanto o ZnHf/SiO<sub>2</sub> foi o mais ativo. Observou-se também que os diferentes métodos de preparo tiveram grande influência no desempenho dos catalisadores.

Os resultados dos testes em isoconversão, com SV fixo e na TPSR-etanol demonstraram que o catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> preparado a partir de impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária mostrou a maior seletividade a BD. No entanto, o catalisador ZnHf/SiO<sub>2</sub> demonstrou ser o mais ativo (vide isoconversão).

Os catalisadores Zr/SiO<sub>2</sub> e Hf/SiO<sub>2</sub> preparados através da impregnação seca em duas etapas com calcinação intermediária foram capazes de produzir BD. No entanto, foram obtidas quantidades mais elevadas de eteno, produto de desidratação do etanol. A adição de Zn é fundamental pois promoveu a desidrogenação do etanol a acetaldeído, evitando a desidratação do etanol.

Os resultados oriundos do TPSR-etanol são coerentes com os resultados dos testes catalíticos, ambos demonstram que todos os catalisadores, ou seja, com e sem Zn geram BD, porém os catalisadores que contêm Zn produzem BD em quantidade muito maior. De fato, o Zn inibe a desidratação do etanol, promove a desidrogenação do etanol e a síntese de butadieno. O TPSR-etanol mostra que o catalisador ZnZr/SiO<sub>2</sub> gera BD em temperatura mais baixa, ou seja, confirma que o catalisador à base de Zn e Zr forma mais facilmente o BD. Analisando os perfis de TPD, é possível sugerir a etapa limitante, isto é, a geração de BD a partir do acetaldeído.

Em trabalho anterior do nosso grupo, Chagas *et al.* (2022) mostrou via DFT que tanto  $Zr^{4+}$  altamente dispersa em um ambiente tetraédrico isolado e o  $ZrO_2$ , são capazes de gerar BD. No caso do Hf, pode-se propor que isso aconteça também.

Segundo Chagas *et al.* (2022) com base nos cálculos de DFT, as espécies de  $Zr^{4+}$  dispersas em um ambiente tetraédrico isolado, seriam um pouco mais propensas a formar BD que o  $ZrO_2$ . Neste trabalho verificou-se que o Hf apresenta espécies atômicas dispersas e o Zr não. Comparando o comportamento do catalisador à base de Zr com o de Hf podemos inferir que a natureza do metal em questão parece mais relevante do que a espécie envolvida.

A Figuras 14 a, b e 15 a, b mostram que a etapa limitante do mecanismo da síntese do BD dos catalisadores à base de Zn e Hf é a transformação de acetaldeído em BD. Em trabalhos anteriores do grupo (não publicados) foi verificado que o catalisador a base de Hf é muito mais ativo na reação de MPV que o de Zr. Assim, considerando a performance destes catalisadores, pode-se inferir que a etapa lenta deve estar ligada a condensação aldólica e não ao MPV.

Vale destacar também que, o Zr e Hf têm muitas similaridades tais como o raio atômico, iônico e geometrias moleculares similares. No entanto, as propriedades eletrônicas são diferenciadas com destaque para a presença de elétrons f na configuração do Hf ( $Zr(4d^25s^2)$  e  $Hf(4f^{14}5d^26s^2)$ ), esta questão sem dúvida afeta o comportamento catalítico (Zheng *et al.*, 2005).

## CONCLUSÃO

Catalisadores a base de Hf e Zr são muito promissores para a síntese de BD a partir de etanol. A preparação que gerou os melhores resultados envolve a impregnação em duas etapas da Zr com calcinação intermediária. Foi verificado que as propriedades ácido-básicas têm pouca relevância quando se compara os catalisadores de Hf e de Zr. O Zn tem papel central nesta síntese pois minimiza a formação de eteno e promove a geração de BD. Verificou-se que os catalisadores de Hf apresentam átomos isolados, *clusters* e óxido de Hf, enquanto, que os de Zr *clusters* e óxido de Zr. De fato, catalisadores a base de Zr são mais seletivos na geração de BD enquanto aqueles a base de Hf mais ativos na transformação do etanol, mostrando que a natureza do metal tem papel preponderante.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os catalisadores via microscopia de alta resolução;
- Usar técnicas avançadas para melhor descrever os catalisadores e a reação (EXAFS e XANES);
- Preparar catalisadores contendo ambos o Zr e Hf de modo a gerar catalisadores ativos e seletivos na síntese do butadieno.

## REFÊRENCIAS

- ANGELICI, C.; WECKHUYSEN, B. M.; BRUIJNINCX, P. C. A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem*, v. 6, n. 9, p. 1595–1614, 2013.
- AQUINO, A. F. DE; BIDÔ, É. S.; GALVÃO, M. L. DE M.; OLIVEIRA, V. N. O Etanol Da Cana De Açúcar: Possibilidades Energéticas Da Região De Ceará-Mirim-Rn. *Holos*, v. 1, p. 105, 2014.
- BAERDEMAEKER, T.; FEYEN, M.; MÜLLER, U.; YILMAZ, B.; XIAO, F. S.; ZHANG, W.; YOKOI, T.; BAO, X.; GIES, H.; DE VOS, D. E. Bimetallic Zn and Hf on silica catalysts for the conversion of ethanol to 1,3-butadiene. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 6, p. 3393–3397, 2015.
- BAYLON, R. A. L.; SUN, J.; WANG, Y. Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mixed metal oxides. *Catalysis Today*, v. 259, n. Part 2, p. 446–452, 2016.
- BHATTACHARYYA, S. K.; GANGULY, N. D. One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed. II BINARY- AND TERNARY-OXIDE CATALYSTS. *Journal of Applied Chemistry*, v. 12, n. 3, p. 105–110, 1962a.
- BHATTACHARYYA, S. K.; GANGULY, N. D. One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed. I. Single-Oxide catalysts. *Journal of Applied Chemistry*, v. 12, p. 97–104, 1962b.
- BOBROVA, L.; ANDREEV, D.; IVANOV, E.; MEZENTSEVA, N.; SIMONOV, M.; MAKARSHIN, L.; GRIBOVSKII, A.; SADYKOV, V. Water-Gas shift reaction over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysts*, v. 7, n. 10, p. 310, 2017.
- BUCHORI, L.; ISTADI, I.; PURWANTO, P. Effects of weight hourly space velocity and catalyst diameter on performance of hybrid catalytic-plasma reactor for biodiesel synthesis over sulphated zinc oxide acid catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 12, n. 2, p. 227–234, 2017.
- CHAE, H. J.; KIM, T. W.; MOON, Y. K.; KIM, H. K.; JEONG, K. E.; KIM, C. U.; JEONG, S. Y. Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150–151, p. 596–604, 2014.
- CHAGAS, L. H.; ZONETTI, P. C.; MATHEUS, C. R. V; APPEL, L. G. Catalisadores a base de t-ZrO<sub>2</sub> na síntese de 1,3 butadieno a partir de etanol. *Catálise: Academia & Indústria*, p. 1–6, 2017.

CHAGAS, L. H.; ZONETTI, P. C.; MATHEUS, C. R. V.; RABELLO, C. R. K.; ODIVALDO, C.; APPEL, L. G. O papel das vacâncias de oxigênio na síntese de 1,3-butadieno a partir de etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 20., 2019, São Paulo. *Anais*. Rio de Janeiro: UFRJ, NuCat. p. 3–4, 2019a.

CHAGAS, L. H.; ZONETTI, P. C.; MATHEUS, C. R. V.; RABELLO, C. R. K.; ALVES, O. C.; APPEL, L. G. The Role of the Oxygen Vacancies in the Synthesis of 1,3-Butadiene from Ethanol. *ChemCatChem*, v. 11, n. 22, p. 5625–5632, 2019b.

CHAGAS, L. H.; ZONETTI, P. C.; SOUZA, E. F.; PANDOLI, O. G.; ALVES, O. C.; RABELLO, C. R. K.; MOREIRA, C. R.; SILVEIRA, E. B.; MENDES, F. M. T.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Sugar-cane based biorefineries: The butadiene synthesis from ethanol employing ZnZr/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Molecular Catalysis*, v. 531, p. 112690, 2022.

COELHO, S. T.; GOLDEMBERG, J. Alternative Transportation Fuels: Contemporary Case Studies. *Encyclopedia of Energy*, v. 1, p. 67–80, 2004.

CORSON, B. B.; JONES, H. E.; WELLING, C. E.; HINCKLEY, J. A.; STAHLY, E. E. Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 42, n. 2, p. 359–373, 1950.

DA ROS, S.; JONES, M. D.; MATTIA, D.; SCHWAAB, M.; NORONHA, F. B.; PINTO, J. C. Modelling the effects of reaction temperature and flow rate on the conversion of ethanol to 1,3-butadiene. *Applied Catalysis A: General*, v. 530, p. 37–47, 2017.

DUSSOL, D.; CADRAN, N.; LALOUE, N.; RENAUDOT, L.; SCHWEITZER, J. M. New insights of butadiene production from ethanol: Elucidation of concurrent reaction pathways and kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, v. 391, n. November 2019, p. 123586, 2020.

EL HASKOURI, J.; CABRERA, S.; GUILLEM, C.; LATORRE, J.; BELTRÁN, A.; BELTRÁN, D.; DOLORES MARCOS, M.; AMORÓS, P. Atrane precursors in the one-pot surfactant-assisted synthesis of high zirconium content porous silicas. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 12, p. 5015–5022, 2002.

EMBRAPA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/-/guy-de-capdeville>>. Acesso em: 7 abr. 2021.

EZINKWO, G. O.; TRETAKOV, V. P.; ALIYU, A.; ILOLOV, A. M. Fundamental Issues of Catalytic Conversion of Bio-Ethanol into Butadiene. *ChemBioEng Reviews*, v. 1, n. 5, p. 194–203, 2014.

FEDOTOV, A.; KONSTANTINOV, G.; UVAROV, V.; TSODIKOV, M.; PAUL, S.; HEYTE, S.; SIMON, P.; DUMEIGNIL, F. The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/A-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic converter. *Catalysis Communications*, v. 128, n. February, p. 105714, 2019.

HIGGINS, S.; DESISTO, W.; RUTHVEN, D. Diffusive transport through mesoporous silica membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1–2, p. 268–277, 2009.

JONES, M. D.; KEIR, C. G.; IULIO, C. DI; ROBERTSON, R. A. M.; WILLIAMS, C. V.; APPERLEY, D. C. Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. *Catalysis Science and Technology*, v. 1, n. 2, p. 267–272, 2011.

JONES, M. D. Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene. *Chemistry Central Journal*, v. 8, n. 1, p. 1–5, 2014.

KOEHLER, N.; MCCAHERTY, J.; WILSON, C.; COOPE, et al. *2019 Ethanol Industry Outlook: Powered with renewed energy*. Renewable Fuels Association - RFA, Board of Directors, 2019.

KRISHNAN, C. K.; HAYASHI, T.; OGURA, M. A new method for post-synthesis coating of zirconia on the mesopore walls of SBA-15 without pore blocking. *Advanced Materials*, v. 20, n. 11, p. 2131–2136, 2008.

LARINA, O. V.; KYRIIENKO, P. I.; SOLOVIEV, S. O. Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO<sub>2</sub> Ratio. *Catalysis Letters*, v. 145, n. 5, p. 1162–1168, 2015.

MAKSHINA, E. V.; JANSSENS, W.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. *Catalysis Today*, v. 198, n. 1, p. 338–344, 2012.

MAKSHINA, E. V.; DUSSELIER, M.; JANSSENS, W.; DEGRÈVE, J.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 22, p. 7917–7953, 2014.

MANOCHIO, C. *Produção de Bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos*. 2014. 32f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

MIYAZAWA, T.; TANABE, Y.; NAKAMURA, I.; SHINKE, Y.; HIZA, M.; CHOE, Y. K.; FUJITANI, T. Fundamental roles of ZnO and ZrO<sub>2</sub> in the conversion of ethanol to 1,3-butadiene over ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Catalysis Science and Technology*, v. 10, n. 22, p. 7531–7541, 2020.

NOVACANA. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/propriedades-fisico-quimicas>>. Acesso em: 31 mar. 2021.

NOVACANA. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/beneficios>>. Acesso em: 19 fev. 2021.

OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BJØRGEN, M.; BEATO, P.; JANSSENS, T. V. W.; JOENSEN, F.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 51, n. 24, p. 5810–5831, 2012.

ORDOMSKY, V. V.; SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 333, n. 1–2, p. 85–93, 2010.

POMALAZA, G.; ARANGO PONTON, P.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Ethanol-to-butadiene: The reaction and its catalysts. *Catalysis Science and Technology*, v. 10, n. 15, p. 4860–4911, 2020a.

POMALAZA, G.; SIMON, P.; ADDAD, A.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Properties and activity of Zn-Ta-TUD-1 in the Lebedev process. *Green Chemistry*, v. 22, n. 8, p. 2558–2574, 2020b.

POMALAZA, G.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Improving the synthesis of Zn-Ta-TUD-1 for the Lebedev process using the Design of Experiments methodology. *Applied Catalysis A: General*, v. 591, n. October 2019, p. 117386, 2020.

QI, L.; ZHANG, Y.; CONRAD, M. A.; RUSSELL, C. K.; MILLER, J.; BELL, A. T. Ethanol Conversion to Butadiene over Isolated Zinc and Yttrium Sites Grafted onto Dealuminated Beta Zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, v. 142, n. 34, p. 14674–14687, 2020.

RAMANATHAN, A.; CARMEN CASTRO VILLALOBOS, M.; KWAKERNAAK, C.; TELALOVIC, S.; HANEFELD, U. Zr-TUD-1: A Lewis acidic, three-dimensional, mesoporous, zirconium-containing catalyst. *Chemistry - A European Journal*, v. 14, n. 3, p. 961–972, 2008.

RFA - RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>>. Acesso em: 11 dez. 2022.

RIITONEN, T.; ETA, V.; HYVÄRINEN, S.; JÖNSSON, L. J.; MIKKOLA, J. P. *Engineering Aspects of Bioethanol Synthesis*. [s.l.: s.n.]. v. 42

SHINDE, P. S.; SURYAWANSHI, P. S.; PATIL, K. K.; BELEKAR, V. M.; SANKPAL, S. A.; DELEKAR, S. D.; JADHAV, S. A. A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports. *Journal of Composites Science*, v. 5, n. 3, p. 1–17, 2021.

SOUZA, A. M. R. DE. *A influência da morfologia do MgO nas propriedades catalíticas do SiO<sub>2</sub>/MgO para a formação de 1,3-butadieno a partir de etanol*. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I.; ORDOMSKY, V. V.; TAARNING, E. Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol. *ChemSusChem*, v. 7, n. 9, p. 2527–2536, 2014.

SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I. Mechanistic study of ethanol conversion into butadiene over silver promoted zirconia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 215, p. 36–49, 2017.

WHITE, W. C. Butadiene production process overview. *Chemico-Biological Interactions*, v. 166, n. 1–3, p. 10–14, 2007.

XU, Y.; LIU, Z.; HAN, Z.; ZHANG, M. Ethanol/acetaldehyde conversion into butadiene over sol-gel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts doped with ZnO. *RSC Advances*, v. 7, n. 12, p. 7140–7149, 2017.

YANG, G.; WANG, L.; JIANG, H. Zr-Incorporating SBA-15 for conversion of the ethanol-acetaldehyde mixture to butadiene. *Reaction Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 9, p. 1833–1844, 2020.

ZHANG, Y.; QI, L.; LUND, A.; LU, P.; BELL, A. T. Mechanism and Kinetics of Acetone Conversion to Isobutene over Isolated Hf Sites Grafted to Silicalite-1 and SiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, v. 143, n. 22, p. 8352–8366, 2021.

ZHENG, W.; BOWEN, K. H.; LI, J.; DĄBKOWSKA, I.; GUTOWSKI, M. Electronic structure differences in ZrO<sub>2</sub> vs HfO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 50, p. 11521–11525, 2005.