

## Artigo

**Estudos sobre Conversão Direta de Etanol a Óxido de Etileno sobre Catalisadores Zeolíticos****Martins, C. X.;**\* Mota, C. J. A.*Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (5), 1282-1294. Data de publicação na Web: 25 de julho de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Studies on Direct Conversion of Ethanol into Ethylene Oxide on Zeolites**

**Abstract:** In addition to the use as a biofuel, ethanol can also be used as a raw material for the production of chemicals of higher value, such as ethylene oxide. The development of chemicals from renewable materials as opposed to petrochemicals is of great environmental and economic interests. Thus, the search for new routes to produce these chemicals from an highly available renewable resource is of significant relevance to the biofuels industry. This research has focused on the development of new zeolite-supported metal catalysts for the production of ethylene oxide from ethanol.

**Keywords:** Ethylene oxide; Zeolite; Ethanol; Direct conversion.

**Resumo**

Além do emprego como biocombustível, o etanol pode ser utilizado como matéria-prima para produção de insumos químicos de elevada importância, como por exemplo, o óxido de etileno. O desenvolvimento de uma petroquímica renovável é de grande interesse ambiental e econômico. Dessa forma, a busca por novas rotas de produção desses insumos químicos, a partir de uma fonte renovável e de fácil acesso no país, será bastante relevante para o setor de biocombustíveis. Esse trabalho tratou catalisadores metálicos suportados em zeólita que visem a desidratação de etanol a eteno e a oxidação deste em óxido de etileno em uma única etapa.

**Palavras-chave:** Óxido de etileno; Zeólita; Etanol; Conversão direta.

\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Polo de Xistoquímica, Instituto de Química, Rua Hélio de Almeida, 40 CEP: 21941-614; Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ [cxmartins@yahoo.com.br](mailto:cxmartins@yahoo.com.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140084](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140084)

## Estudos sobre Conversão Direta de Etanol a Óxido de Etileno sobre Catalisadores Zeolíticos

Carolina X. Martins,\* Claudio J. A. Mota

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Polo de Xistoquímica, Instituto de Química, Rua Hélio de Almeida, 40 CEP: 21941-614; Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

\* [cxmartins@yahoo.com.br](mailto:cxmartins@yahoo.com.br)

*Recebido em 5 de março de 2014. Aceito para publicação em 11 de julho de 2014*

1. Introdução
2. Óxido de etileno
3. Rota em estudo: Oxidação seletiva do etanol
4. Síntese dos catalisadores
  - 4.1. Troca Iônica
  - 4.2. Impregnação Úmida
5. Caracterização dos Catalisadores
  - 5.1. Composição Química
  - 5.2. Difração de Raios X
  - 5.3. Acidez por adsorção de n-butilamina
6. Testes catalíticos
7. Resultados iniciais obtidos
  - 7.1. Caracterização dos Catalisadores
  - 7.2. Testes catalíticos com catalisadores de prata
  - 7.3. Testes catalíticos com catalisadores de cobre
8. Conclusões

### 1. Introdução

---

O aquecimento global tem sido uma preocupação crescente e é uma das questões que motivam a discussão sobre novas fontes de energia, principalmente as renováveis, que causam menor impacto ao clima do

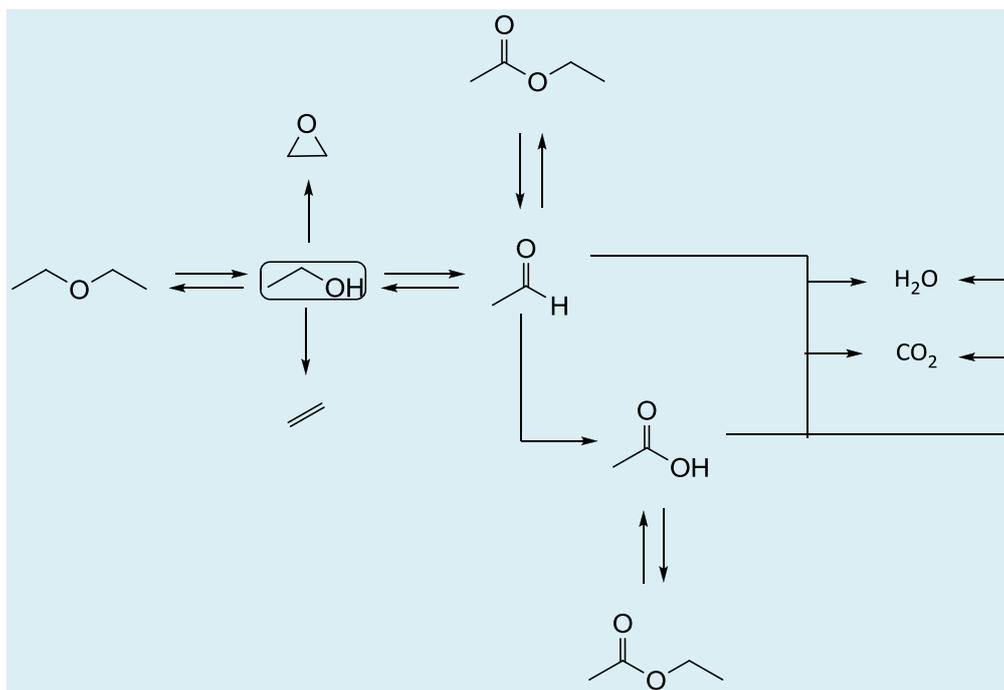
planeta devido ao balanço de gás carbônico, um dos gases responsável pelo efeito estufa. O etanol obtido a partir de cana de açúcar está se tornando cada vez mais importante como fonte alternativa de energia em todo o mundo, pois ele é considerado econômica e ambientalmente sustentável.<sup>1</sup> O Brasil é um dos maiores produtores de cana do mundo, produzindo cerca de 588,92 milhões de

toneladas na safra de 2012/2013, ele possui um grande potencial na produção do etanol.<sup>2</sup>

A maior parte do etanol produzido é usada como combustível, tendo um enorme benefício ambiental, reduzindo a emissão não só de CO<sub>2</sub> como também de outros poluentes.<sup>3</sup> Estudos indicam que o uso de etanol como substituto da gasolina pode reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> cerca de 12 %.<sup>4</sup>

Uma alternativa muito interessante seria a utilização do etanol na produção de diversos insumos químicos de maior valor agregado, envolvendo reações de oxidação, desidratação, desidrogenação, dentre outras.

Na Figura 1 estão descritos diversos produtos obtidos através de sucessivas reações envolvendo a transformação do etanol.<sup>5</sup>



**Figura 1.** Reações sucessivas envolvidas na transformação do etanol

A oxidação seletiva do etanol vem recebendo atenção devido à possibilidade do etanol ser utilizado na síntese de intermediários químicos para a produção de *commodities*. O etanol pode ser convertido em acetaldeído, CO/H<sub>2</sub> e etileno. O etileno ou eteno, por sua vez, pode ser convertido sobre catalisador à base de prata em óxido de etileno, que é um dos mais importantes intermediários químicos.<sup>6</sup>

Atualmente o óxido de etileno é produzido industrialmente a partir de etileno por empresas petroquímicas em todo mundo. Na América do Sul, a Oxiteno é uma das maiores empresas privadas que atua nos setores químico e petroquímico, sendo a única empresa brasileira a produzir Óxido de

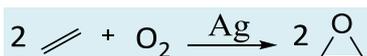
Etileno e seus derivados, Etilenoglicóis, Etilaminas e Éteres Glicólicos, e uma das principais produtoras brasileira de tensoativos e especialidades químicas.<sup>7</sup>

## 2. Óxido de etileno

O óxido de etileno foi primeiramente preparado em 1859 por Wurtz utilizando a reação entre o hidróxido de potássio e 2-cloroetanol. A produção industrial por esse processo teve início em 1914. A oxidação catalítica do etileno foi descoberta em 1931 por Lefort e foi, gradualmente, substituindo o processo anterior a partir do 2-cloroetanol.<sup>8</sup>

O óxido de etileno (OE) é um gás extremamente tóxico, inflamável e explosivo ao ar, solúvel em uma grande variedade de solventes e largamente empregado em processos de esterilização tanto na indústria alimentícia como também de materiais médico-hospitalares.<sup>9</sup>

É a principal *commodity* química produzida no mundo, obtida pela oxidação catalítica do etileno com catalisador à base de prata (Figura 2). É também o mais importante éter cíclico. O óxido de etileno é uma molécula muito reativa, pois o anel formado pelos átomos de carbono e oxigênio é extremamente tensionado e pode ser aberto facilmente. Devido a esta característica é que o óxido de etileno é um dos mais versáteis intermediários químicos.<sup>10</sup>



**Figura 2.** Esquema reacional de formação de óxido de etileno

O óxido de etileno (OE) também é um intermediário químico utilizado na fabricação de uma grande variedade de produtos tais como: etilenoglicóis, etanolaminas, éteres glicólicos, etoxilatos, plásticos e surfactantes não iônicos. Estes produtos, por sua vez, são utilizados como matérias-primas para uma série de aplicações, nos segmentos de alimentos, limpeza, agroquímicos, farmacêuticos, aditivos para combustíveis, tintas, resinas e etc. Porém seu derivado mais importante é o monoetilenoglicol, utilizado na fabricação de poliéster e em aditivos de arrefecimento automotivo.<sup>11</sup>

Na literatura existem outros métodos descritos para a obtenção do óxido de etileno, como por exemplo, oxidação seletiva de etano com oxigênio puro ou ar sobre catalisadores de prata. O processo segue em duas etapas com alta seletividade, a qual é aumentada pela adição de pequenas quantidades de dicloroetano como um promotor de seletividade.<sup>12</sup>

O maior produtor mundial do OE são os Estados Unidos, com uma produção anual de aproximadamente 4 milhões de toneladas. A produção anual do Brasil é de 312.000 toneladas, sendo a maior de toda a América Latina. A previsão anual do crescimento do consumo de óxido de eteno é de 4,4% entre 2008-2013 e 3% entre 2013-2018.<sup>10</sup> A maior parte desta produção é utilizada em reações com álcoois (metanol, etanol e butanol) e com água para a obtenção, respectivamente, de éteres mistos do etilenoglicol (60.000 ton/ano) e do monômero e oligômeros do etilenoglicol (310.000 ton/ano).<sup>13</sup>

### 3. Rota em estudo: Oxidação seletiva do etanol

A principal rota para produção de olefinas leves, especialmente etileno, é o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos. As cargas de alimentação para as unidades de craqueamento a vapor são principalmente a nafta petroquímica e gasóleos. As reações de craqueamento envolvem a quebra de ligação, e uma grande quantidade de energia é necessária para conduzir a reação para produção de olefinas.<sup>18</sup>

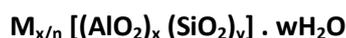
O fornecimento de etileno constitui um obstáculo para a implementação de novas plantas de óxido de etileno no Brasil, na medida em que a atual capacidade de produção de etileno via craqueamento, está comprometida com as empresas de segunda geração existentes, incluindo a Oxiteno, e a instalação de uma nova empresa craqueadora no Brasil requer investimentos significativos. Adicionalmente, em virtude do etileno ser um produto difícil e caro de ser transportado e armazenado, sua importação e exportação é dificultada.<sup>14</sup>

Logo, há espaço para pesquisas que encontrem formas sustentáveis de obtenção do óxido de etileno, sem a dependência de matérias-primas petroquímicas, como o etileno. Existem trabalhos que indicam a conversão direta de etanol em óxido de

etileno, com o uso de alumina impregnada com metais como catalisadores.<sup>11,15</sup>

A utilização de zeólitas como suportes ácidos, ao invés de alumina, pode possibilitar a conversão direta de etanol em óxido de etileno, visto que zeólitas possuem diversas características que propiciariam essa catálise, como: grande área superficial, capacidade de adsorção num amplo espectro que vai desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, entre outras.<sup>16</sup>

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos e cristalinos com estrutura baseada numa extensa rede tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ .<sup>17</sup> A composição química das zeólitas pode ser representada de acordo com a seguinte fórmula geral:



Onde: M = cátion de compensação, geralmente íons do grupo IA ou IIA, embora outros cátions orgânicos possam ser usados;

n = valência do cátion;

x e y = número de átomos de Al e Si por cela unitária, respectivamente;

w = número de moléculas

Dessa forma, a presença de átomos de alumínio na estrutura da zeólita gera cargas negativas que precisam ser compensadas por cátions. Quando essa carga negativa é compensada com átomos de hidrogênio a zeólita passa a apresentar acidez de Brønsted que é muito importante para a reação de interesse.<sup>17</sup>

Mediante isso, foram realizados estudos para a produção de catalisadores bifuncionais para a conversão direta de etanol a óxido de etileno (Figura 3). Esses catalisadores podem possuir um ou mais metais de transição como prata e cobre que foram impregnados na zeólita Beta, como também metais alcalinos que funcionem como promotores da reação.

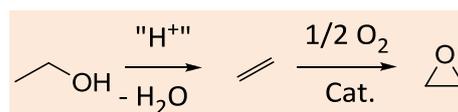


Figura 3. Produção direta de óxido de etileno a partir de etanol

## 4. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores estudados foram preparados por duas metodologias distintas:

### 4.1. Troca iônica

Preparou-se 100 mL de uma suspensão aquosa contendo 10 g da zeólita Beta e os nitratos dos metais a serem trocados considerando a troca de 2 ou 5% em massa com relação a massa de zeólita. Essa suspensão foi mantida sob agitação por 24 h. Após esse tempo, o sólido foi filtrado e lavado com água destilada inúmeras vezes. Por fim, o material foi seco em estufa durante 12 h.

### 4.2. Impregnação úmida

Preparou-se 100 mL de uma suspensão aquosa contendo 10 g da zeólita Beta e os nitratos dos metais a serem trocados considerando a troca de 2 ou 5% em massa com relação a massa de zeólita. Essa suspensão foi mantida sob agitação por 24 h. Após esse tempo, ela foi colocada em rotaevaporador sob vácuo até completa evaporação da água. O sólido resultante foi levado à estufa para secar por 12 h.

A nomenclatura dos catalisadores segue na Tabela 1.

**Tabela 1.** Descrição dos catalisadores preparados

Catalisador	Descrição
5Ag/Beta_i	Impregnação de 5 % de prata em zeólita Beta
5Ag2Li/Beta_t	Troca iônica de 5 % de prata e 2 % de lítio em zeólita Beta
5Ag2Li/Beta_i	Impregnação de 5 % de prata e 2 % de lítio em zeólita Beta
5Cu/Beta_t	Troca iônica de 5 % de cobre em zeólita Beta
5Cu2Li/Beta_t	Troca iônica de 5 % de cobre e 2 % de lítio em zeólita Beta
5Cu2Li/Beta_i	Impregnação de 5 % de cobre e 2 % de lítio em zeólita Beta

## 5. Caracterização dos Catalisadores

### 5.1. Composição Química

A composição química dos catalisadores foi obtida através de análise de fluorescência de raios X. O equipamento utilizado foi um espectrômetro PW2400 da Philips, do Departamento de Geologia da UFRJ, que é composto de tubo de Rh de 3 KW de potência, seis cristais analisadores e dois detectores (selado e fluxo). O software usado para as análises foi o SemiQ, desenvolvido pela Philips e que acompanha o equipamento.

Os elementos foram detectados a partir da fusão de 1 g de pó do material misturado com 7 g de tetra/metaborato de lítio. A perda ao fogo foi determinada através da diferença de massa da amostra antes e depois dela ser levada a 950 °C por 30 min. Com base na análise de padrões, o erro analítico relativo estimado é: Si, Al (<1 %); Fe, Mg, Ca (1-2 %); Ti, Na, K (3-5 %); P e outros elementos traços ( $\leq 6$  %). As curvas de calibração foram obtidas através da análise de padrões de óxidos puros dos elementos.

### 5.2. Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo Ultima IV nas

seguintes condições de operação: radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kW/20 mA); velocidade do goniômetro de 0,02°, e 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ .

### 5.3. Acidez por adsorção de n-butilamina

A quantidade de sítios ácidos foi obtida através da adsorção de n-butilamina seguida por dessorção termoprogramada, utilizando um analisador termogravimétrico TGA-50 Shimadzu. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas a 550 °C por 30 min passando fluxo de gás hélio a 40 mL min<sup>-1</sup>. A adsorção da n-butilamina foi feita a 150 °C por 10 min sendo suficiente para saturar a amostra. Em seguida, foi realizada uma purga para remover o excesso de n-butilamina por 20min.

As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico e o equipamento operou em uma faixa de temperatura de 20 °C a 800 °C, com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de N<sub>2</sub> seco. O objetivo dessa análise foi verificar a força ácida e a quantidade dos sítios ácidos presentes na amostra, observando a perda de massa adsorvida com o aumento da temperatura em faixas de temperaturas pré-selecionadas.

## 6. Testes catalíticos

As reações foram realizadas em uma unidade de teste catalítico de vidro equipada com controlador de fluxo, programador e controlador de temperatura e forno, acoplado a um cromatógrafo a gás da marca

Agilent, modelo HP 6850, sendo o mesmo equipado com coluna capilar PONA de 50 metros e um detector de ionização de chama (DIC). Uma bomba seringa foi utilizada para inserir o etanol diretamente no leito catalítico sob pressão atmosférica e vazão controlada, conforme a Figura 4.



**Figura 4.** Unidade Catalítica

Toda a unidade fica sob aquecimento até a entrada da válvula de amostragem, com auxílio de resistência térmica revestida com isolamento térmico. A temperatura da unidade se mantém em 120 °C e a da válvula se mantém em 200 °C, para que os produtos

de interesse permaneçam na fase vapor até o momento da análise.

Realizou-se teste catalítico com cada um dos catalisadores sintetizados, conforme condições da Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições operacionais do teste catalítico para cada catalisador

Catalisador	Gás de Ativação	Tempo de ativação (h)	Gás da reação	Fluxo do gás de reação (mL min <sup>-1</sup> )	Temperatura reacional (°C)
5Ag/Beta_i	H <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40	200
5Ag2Li/Beta_t	H <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	30	200
5Ag2Li/Beta_i	N <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40	210
5Cu/Beta_t	H <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40	200
5Cu2Li/Beta_t	H <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	30	200
5Cu2Li/Beta_i	N <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40	210

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento/ativação a 500 °C por 2h com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob fluxo de H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> a 40 mL min<sup>-1</sup> para ocorrer a redução dos sítios metálicos ou calcinação, respectivamente.

A reação de obtenção dos produtos foi conduzida sob fluxo contínuo de uma carga de etanol a 0,5 mL h<sup>-1</sup> através de uma bomba seringa em fluxo descendente passando pelo leito catalítico à pressão atmosférica, o leito catalítico foi resfriado até a temperatura de reação, variando-se de 200 a 210 °C. Foram feitas injeções em períodos determinados para acompanhar a formação dos produtos, através da válvula de amostragem.

## 7. Resultados iniciais obtidos

### 7.1. Caracterização dos Catalisadores

A Tabela 3 mostra os resultados de fluorescência de raios X para os catalisadores em estudo. Observa-se que o teor de metal não está de acordo com o valor esperado, sugerindo que a troca iônica e a impregnação não foram completas.

**Tabela 3.** Composição química dos catalisadores

Catalisador	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ag/Beta_i	4,27	95,33	0,39	-	-
5Ag2Li/Beta_t	4,15	95,50	0,24	-	0,11
5Ag2Li/Beta_i	4,33	94,61	1,06	-	-
5Cu/Beta_t	2,94	95,34	-	0,98	0,09
5Cu2Li/Beta_t	4,35	94,56	-	1,00	0,09
5Cu2Li/Beta_i	3,57	94,83	-	1,60	-

Como o processo de preparo via impregnação não passa pela etapa de filtração e não tem como haver perdas, provavelmente o sal precursor estava hidratado e/ou com impurezas, levando a uma diminuição da quantidade de metal na etapa de pesagem.

A Figura 5 mostra os perfis de DRX dos

catalisadores à base de prata apresentados na Tabela 1, onde é possível observar que houve uma diminuição considerável da cristalinidade da zeólita ao ser impregnada com 5 % de prata e 2 % de lítio. O mesmo é observado para os catalisadores à base de cobre.

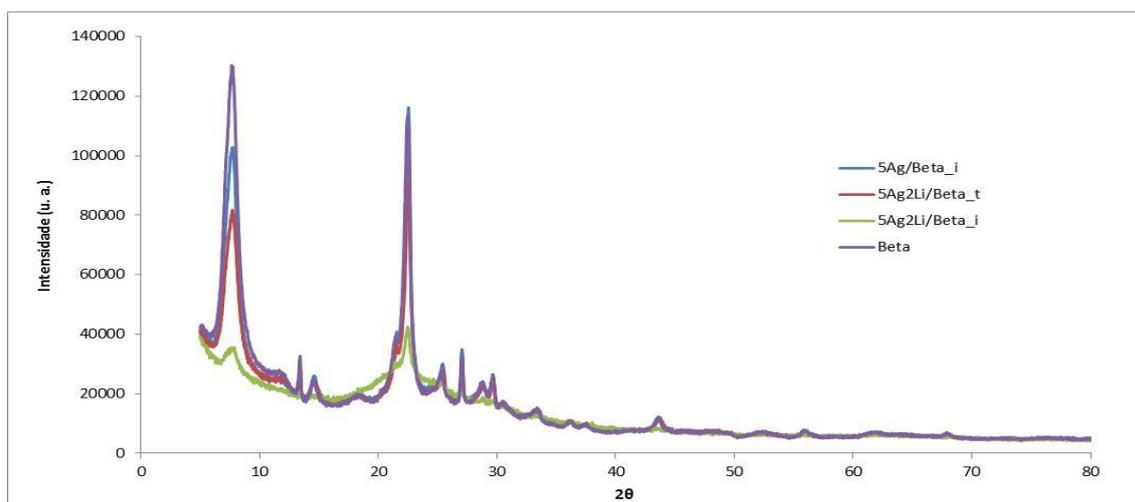


Figura 5. Espectro de DRX dos catalisadores a base de prata

Os resultados de TGA por adsorção de *n*-butilamina estão descritos na Tabela 4. Pode-se observar que houve uma diminuição na acidez total dos catalisadores se comparado a zeólita Beta sem metal. O catalisador 5Ag2Li/Beta\_i não apresentou acidez, devido à grande quantidade de metal em sua

superfície que pode ter ocupado os sítios ácidos. Esse resultado corrobora a análise de difração de raios X, pois o mesmo catalisador apresentou um perfil bastante amorfo o que pode ter levado à diminuição da porosidade e consequentemente a destruição dos sítios ácidos da zeólita.

Tabela 4. Acidez dos catalisadores

Catalisadores	Sítios Fracos		Sítios Fortes		Acidez Total (mol/g)
	Temp (°C)	Acidez (mmol/g)	Temp (°C)	Acidez (mmol/g)	
Beta	135-304	0,29	310-545	0,58	0,87
5Ag/Beta_i	195-270	0,034	313-482	0,48	0,51
5Ag2li/Beta_t	165-310	0,14	316-412	0,062	0,20
5Ag2li/Beta_i	-	0	-	0	0
5Cu/Beta_t	60-200	0,20	544-796	0,082	0,28
5Cu2Li/Beta_t	-	0	313-492	0,23	0,23
5Cu2Li/Beta_i	-	0	236-533	0,51	0,51

## 7.2. Testes catalíticos com catalisadores de prata

Os resultados obtidos de conversão e seletividade para cada um dos catalisadores a base de prata estão listados na Tabela 5.

Pode-se observar que os catalisadores 5Ag/Beta\_i e 5Ag2Li/Beta\_t formam produtos majoritariamente de desidratação, o que era de se esperar pois os mesmos possuem pouca quantidade de metal em sua composição, ao contrário do 5Ag2Li/Beta\_i. Os testes realizados na ausência de oxigênio

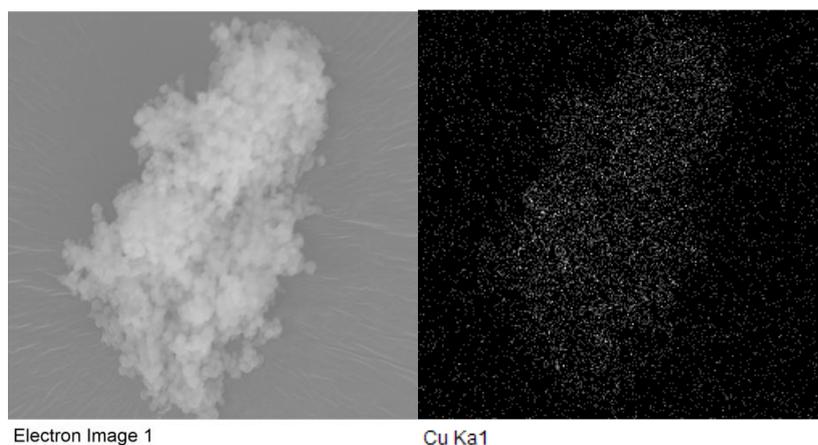
formam exclusivamente produtos de desidratação, com exceção do catalisador 5Ag2Li/Beta\_i, já que os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio e não possuem oxigênio na estrutura e nem metal suficiente para realizar a oxidação do etanol.

**Tabela 5.** Conversões e seletividades para as reações na presença e ausência de oxigênio utilizando catalisadores a base de prata

Catalisadores		5Ag/ Beta_i	5Ag2Li/ Beta_t	5Ag2Li/ Beta_i	5Ag/ Beta_i	5Ag2Li/ Beta_t	5Ag2Li/ Beta_i
		Presença de O <sub>2</sub>			Ausência de O <sub>2</sub>		
<b>Conversão (%)</b>		<b>88</b>	<b>79</b>	<b>98</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>2</b>
<b>Seletividade (%)</b>	<b>Metano</b>	-	-	6	-	-	-
	<b>Etileno</b>	75	8	4	75	57	-
	<b>Propeno</b>	2	-	1	-	-	-
	<b>Acetaldeído</b>	2	3	75	-	1	100
	<b>OE</b>	2	1	-	-	-	-
	<b>Éter</b>	17	88	-	25	41	-
	<b>Ácido acético</b>	1	-	4	-	-	-
	<b>Outros</b>	1	-	10	-	1	-

A seletividade ao óxido de etileno foi bastante pequena. Para que esse resultado melhore o ideal é que o sítio metálico, responsável pela oxidação, esteja próximo o suficiente para que o etanol ao se transformar em etileno no sítio ácido entre

em contato rapidamente com o sítio metálico para ocorrer a oxidação seletiva. Porém, não aumentou a seletividade ao óxido de etileno, pois a fase metálica foi formada na superfície externa do catalisador e não ficou bem dispersa como mostra a Figura 6.



**Figura 6.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador 5Cu2Li/Beta\_i

### 7.3. Testes catalíticos com catalisadores de cobre

**Tabela 6.** Conversões e seletividades para as reações na presença e ausência de oxigênio utilizando catalisadores a base de cobre

Catalisadores		5Cu/ Beta_t	5Cu2Li/ Beta_t	5Cu2Li/ Beta_i	5Cu/ Beta_t	5Cu2Li/ Beta_t	5Cu2Li/ Beta_i
		Presença de O <sub>2</sub>			Ausência de O <sub>2</sub>		
Conversão (%)		85	87	100	85	87	86
Seletividade (%)	Metano	-	-	3	-	-	-
	Etileno	46	74	96	50	69	10
	Propeno	-	2	-	-	1	6
	Acetaldeído	2	2	-	-	1	21
	OE	1	1	-	-	1	9
	Éter	49	20	-	48	28	38
	Acetato de Etila	-	-	-	-	-	2
	Outros	2	1	1	2	-	16

Pode-se observar que os catalisadores sintetizados por troca iônica apresentaram uma baixa seletividade a acetaldeído e óxido de etileno, que são produtos de oxidação do etanol e que, provavelmente, são formados sobre sítios metálicos dos catalisadores. Já com o catalisador impregnado a seletividade a esses produtos de oxidação é bem maior, sugerindo que houve formação de sítios metálicos na superfície externa da zeólita.

Provavelmente o procedimento de troca iônica não foi bem sucedido já que majoritariamente são formados produtos via catálise ácida, ou seja, os hidrogênios ácidos no interior dos poros da zeólita não foram trocados com os íons metálicos como era o desejado.

Em temperaturas mais baixas a formação de éter é favorecida como era de se esperar, já que esse produto é formado preferencialmente em menores temperaturas. Observou-se uma grande diminuição na formação dos produtos de uma maneira geral quando as reações foram realizadas acima de 300 °C. Uma amostra dos

produtos foi coletada na saída do CG e injetada em um Cromatógrafo a Gás com Detector de Condutividade Térmica (TCD) onde foi observada a formação de CO<sub>2</sub>. Logo, em temperaturas muito elevadas ocorre oxidação total do etanol não sendo interessante para o estudo realizado.

Para ocorrer a formação do óxido de etileno, primeiramente o etanol deve ser desidratado a etileno nos sítios ácidos e este, posteriormente, sofrer uma oxidação parcial sobre a fase metálica do catalisador. Os dois sítios, ácido e metálico, devem estar próximos para permitir a rápida migração do etileno e permitir a sua oxidação parcial no sítio metálico responsável por essa etapa. O catalisador 5Cu2Li/Beta\_i deve estar com um excesso de metal impregnado em sua superfície, pois está formando muito acetaldeído antes mesmo da desidratação do etanol ocorrer.

## 8. Conclusões

A utilização de etanol para produção de óxido de etileno, que é um importante intermediário na indústria química, é viável. O catalisador produzido a base de cobre foi o que obteve o melhor resultado em termos de seletividade, ao contrário do observado na literatura onde a prata é largamente empregada e com os melhores resultados. Como a zeólita possui estrutura microporosa, a passagem dos átomos de prata para o interior desses poros pode ter sido um pouco mais prejudicada em relação aos átomos de cobre, pois eles são ligeiramente maiores. Todas as reações obtiveram conversões altas com exceção do catalisador 5Ag2Li/Beta<sub>i</sub> que perdeu a acidez e principalmente sua cristalinidade após a impregnação dos metais (Figura 5).

### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Do Carmo, J. B.; Filoso, F.; Zotelli, L. C.; Neto, E. R. S.; Pitombo, L. M.; Duarte-Neto, P. J.; Vargas, V. P.; Andrade, C. A.; Gava, G. J. C.; Rossetto, R.; Cantarella, H.; Neto, A. E.; Martinelli, L. A. Infield greenhouse gas emissions from sugarcane soils in Brazil: effects from synthetic and organic fertilizer application and crop trash accumulation. *Global Change Biology Bioenergy* **2013**, *5*, 267. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Sítio da Revista Exame. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/economia/noticias/producao-de-cana-de-acucar-deve-crescer-11-preve-conab>> Acesso em: 17 agosto 2013.
- <sup>3</sup> Macedo, I. C.; Seabra, J. E. A.; Silva, J. E. A. R. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy* **2008**, *32*, 582. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Perrone, C. C.; Appel, L. G.; Lellis, V. L. M.; Ferreira, F. M.; de Sousa, A. M.; Ferreira-Leitão, V. S. Ethanol: An Evaluation of its Scientific and Technological Development and Network of Players During the Period of 1995 to 2009. *Waste and Biomass Valorization* **2011**, *2*, 17. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Takei, T.; Iguchi, N.; Haruta, M. Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol. *Catalysis Surveys from Asia* **2011**, *15*, 80. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Posada, J. A.; Patel, A. D.; Roes, A.; Blok, K.; Faaij, A. P. C.; Patel, M. K. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technology* **2013**, *135*, 490. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>7</sup> Sítio da Ultrapar. Disponível em: <[http://www.ultra.com.br/Ultra/Show.aspx?id\\_canal=SFqHZrK/DnKcO98GlmQttg==>](http://www.ultra.com.br/Ultra/Show.aspx?id_canal=SFqHZrK/DnKcO98GlmQttg==>)>. Acesso em: 20 janeiro 2014.
- <sup>8</sup> McClellan, P. P. Manufacture and Uses of Ethylene Oxide and Ethylene Glycol. *Industrial & Engineering Chemistry* **1950**, *42*, 2402. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Sítio do OSHA. Disponível em: <[https://www.osha.gov/OshDoc/data\\_General\\_Facts/ethylene-oxide-factsheet.pdf](https://www.osha.gov/OshDoc/data_General_Facts/ethylene-oxide-factsheet.pdf)>. Acesso: 23 setembro 2013.
- <sup>10</sup> Sítio da Wikipédia. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_oxide)>. Acesso em: 18 julho 2013.
- <sup>11</sup> Lippits, M. J.; Nieuwenhuys, B. E. Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on copper and silver nanoparticles: Effect of addition of CeO<sub>x</sub> and Li<sub>2</sub>O. *Catalysis Today* **2010**, *154*, 127. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Petrov, L. A.; Alhamed, Y.; Al-Zahrani, A.; Daous, M. Role of Chemical Kinetics in the Heterogeneous Catalysis Studies. *Chinese Journal of Catalysis* **2011**, *32*, 1085. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Martins, L.; Cardoso, D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. *Química Nova* **2005**, *28*, 264. [CrossRef]

Sítio da Ultrapar. Disponível em:

<sup>14</sup> <[http://ultrapar.homolog.riweb.com.br/Ultra/Show.aspx?id\\_canal=SFqHZrK/DnKcO98GImQttg==](http://ultrapar.homolog.riweb.com.br/Ultra/Show.aspx?id_canal=SFqHZrK/DnKcO98GImQttg==)> Acesso em: 03 setembro 2013.

<sup>15</sup> Lippits, M. J.; Nieuwenhuys, B. E. Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on gold-based catalysts: Effect of CeO<sub>x</sub> and Li<sub>2</sub>O addition on the selectivity. *Journal of Catalysis* **2010**, *274*, 142. [CrossRef]

<sup>16</sup> Luna, F. J.; Schuchardt, U. Modificação de Zeólitas para uso em Catálise. *Química Nova* **2001**, *24*, 885. [CrossRef]

<sup>17</sup> Gounder, R.; Iglesia, E. The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3491. [CrossRef] [PubMed]

<sup>18</sup> Moreira, F. S.; *Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.