



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ESFERAS
COMPOSTAS DE $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SINTETIZADAS PELO MÉTODO HÍBRIDO
EMPREGANDO-SE OS POLÍMEROS QUITOSANA E PVA (ÁLCOOL
POLIVINÍLICO).**

FORTALEZA

2018

HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ESFERAS
COMPOSTAS DE $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SINTETIZADAS PELO MÉTODO HÍBRIDO
EMPREGANDO-SE OS POLÍMEROS QUITOSANA E PVA (ÁLCOOL
POLIVINÍLICO).**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B277e Barros, Helenilson de Oliveira.
Estudo das propriedades físicas e químicas de esferas compostas de SiO₂-Al₂O₃, sintetizadas pelo método híbrido empregando-se os polímeros Quitosana e PVA (Álcool polivinílico) / Helenilson de Oliveira Barros. – 2018.
61 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Esferas SiO₂-Al₂O₃. 2. Quitosana. 3. Álcool Polivinílico. I. Título.

CDD 540

HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ESFERAS COMPOSTAS
DE SiO₂-Al₂O₃, SINTETIZADAS PELO MÉTODO HÍBRIDO EMPREGANDO-SE OS
POLÍMEROS QUITOSANA E PVA (ÁLCOOL POLIVINÍLICO).

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se a disposição dos interessados.

Aprovada em: 20/07/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr^a. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr^a. Regina Claudia Rodrigues dos Santos
Universidade Estadual do Ceará – UECE

“Se, na verdade, não estou no mundo para simplesmente a ele me adaptar, mas para transformá-lo; se não é possível mudá-lo sem um certo sonho ou projeto de mundo, devo usar toda possibilidade que tenho para não apenas falar de minha utopia, mas participar de práticas com ela coerentes.”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

À Deus por propiciar a vida e a oportunidade de conhecer o mundo e as pessoas que passam pela minha vida;

À minha esposa Ângela Deisy pela paciência, ajuda e força para continuar sempre;

Aos meus pais Maria Vilanilda e José de Matos, a qual dedico esta conquista;

Aos amigos que presenciaram a luta do mundo acadêmico e fizeram essa luta mais amena;

À minha parceira de laboratório Josiane Bezerra, pela ajuda e companheirismo sempre;

Aos amigos que ganhei no decorrer do caminho, em especial a Mayza França, Jessica Miranda, Lucas Coutinho e Sarah Brenda;

Aos companheiros do laboratório Langmuir, em especial, Bárbara Maria, Moacir Junior, Ambrósio Martins e Gerlande Lima;

Ao Prof. Antoninho Valentini pelo apoio, orientação e paciência;

E a todos que torceram por essa conquista.

RESUMO

A ciência dos materiais proporciona o estudo e o entendimento das propriedades dos materiais e o uso nas mais diversas necessidades da nossa sociedade. Hoje em dia percebe-se a grande necessidade de fontes de energia limpa em substituição aos combustíveis fósseis, desta forma observa-se grande quantidade de trabalhos científicos voltados para essa finalidade. É reportado o desenvolvimento de materiais pelos mais diversos métodos de síntese, o que ocasiona materiais com propriedades distintas e extremamente interessantes a catálise. Uma importante classe de materiais aplicada na produção de energia limpa com o auxílio de catalizadores são os aluminossilicatos, esses materiais apresentam sítios ácidos que são importantíssimos nas reações de desidratação e craqueamento, além de proporcionar alta área superficial. Desta forma, foi sintetizada esferas compostas pelos óxidos de alumínio e silício, utilizando o polímero quitosana como direcionador de estrutura e porosidade. Foi estudada a influência da substituição parcial da massa de quitosana por álcool polivinílico em relação às propriedades morfológicas das esferas. Adicionalmente, foi estudado o efeito da presença de silicato de sódio sobre as propriedades ácidas e morfológicas do meio de envelhecimento das esferas. Para tal, empregou-se diferentes soluções alcalinas. A fim de avaliar o comportamento do material sintetizado como suporte catalítico o mesmo foi impregnado com óxido de ferro. Obtendo-se um material com grandes possibilidades de aplicação em diversas reações. As amostras foram caracterizadas com diferentes técnicas, como: (XRF) Florescência de Raio-X, (XRD) Difração de Raio-X, Isoterma de Adsorção e Dessorção de N₂, Espectroscopia de Infravermelho (IR), Dessorção de CO₂ em Temperatura Programada (TPD-CO₂), Isoterma de Adsorção de Piridina, Análise Termogravimétrica e termogravimétrica Diferencial (TG/DTA) e teste catalítico de desidratação de etanol. A substituição da quitosana por álcool polivinílico promove mudanças significativas na área superficial e volume de poros. Os difratogramas das amostras apresentam características amorfas, mesmo após calcinação a 600°C. Foi observado que a conversão é afetada pela progressiva diminuição da área superficial. A seletividade majoritária observada foi a dietil éter; porém a seletividade ao produto eteno aumenta com a substituição do polímero Qts por PVA, o que promove uma maior acidez nas amostras.

Palavras-chave: Quitosana. Álcool Polivinílico. Esferas SiO₂-Al₂O₃.

ABSTRACT

The science of materials provides the study and understanding of the properties of materials and their use in the most diverse needs of our society. Nowadays it is perceived the great need of sources of clean energy in substitution to the fossil fuels, in this way a great quantity of scientific works directed for this purpose is observed. It is reported the development of materials by the most diverse methods of synthesis, which causes materials with distinct properties and extremely interesting catalysis. An important class of materials applied in the production of clean energy with the aid of catalysts are the aluminosilicates, these materials present acidic sites that are very important in the reactions of dehydration and cracking, besides providing high surface area. In this way, spheres composed of aluminum and silicon oxides were synthesized using the chitosan polymer as a structure and porosity conductor. The influence of the partial replacement of the chitosan mass with polyvinyl alcohol in relation to the morphological properties of the spheres was studied. Additionally, the effect of the presence of sodium silicate on the acid and morphological properties of the aging medium of the spheres was studied. For this, different alkaline solutions (NH_4OH or Na_2SiO_3) were used. In order to evaluate the behavior of the material synthesized as catalytic support, it was impregnated with iron oxide. Obtaining a material with great possibilities of application in diverse reactions. The samples were characterized with different techniques, such as: (XRF) X-ray fluorescence, (XRD) X-ray diffraction, adsorption isotherm and N_2 desorption, Infrared Spectroscopy (IR), CO_2 Desorption at Programmed Temperature TPD- CO_2), Pyridine Adsorption Isotherm, Thermogravimetric and Differential Thermogravimetric Analysis (TG/DTA) and catalytic test for ethanol dehydration. The replacement of chitosan (Qts) by polyvinyl alcohol (PVA) promotes significant changes in surface area and pore volume. The diffractograms of the samples have amorphous characteristics, even after calcination at 600°C . The ethanol dehydration reaction was used for the purpose of analyzing the acidity of the material. It was observed that the conversion is affected by the progressive decrease of the surface area. The major selectivity observed was diethyl ether; but the selectivity to the ethylene product increases with the replacement of the Qts polymer with PVA, which promotes a higher acidity in the samples.

Keywords: Chitosan. Polyvinyl Alcohol. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Spheres.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Monômero de Quitosana QTs.....	16
Figura 02 - Monômero de Álcool Polivinílico (A) e Acetato de Polivinila (B).....	16
Figura 03 - Sequência da formação de aluminas de transição via tratamento térmico.	18
Figura 04 - Estrutura da Sílica-Gel, com destaque aos grupos presente Molécula tetraédrica da SiO ₄ .	19
Figura 05 - Estrutura cristalina da Magnetita.....	20
Figura 06 - Produtos obtidos da desidratação do etanol.....	21
Figura 07 - Síntese das Esferas Híbridas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃	24
Figura 08 - Processo de impregnação úmida das esferas SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25
Figura 09 - Molécula de piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis (a) e Sistema de adsorção de piridina (b).	27
Figura 10 - Esquema da linha reacional do teste catalítico da reação de desidratação do etanol.....	28
Figura 11 - Difratogramas das esferas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinados a 600°C. Preparadas a partir de diferentes composições dos polímeros, nas diferentes soluções de envelhecimento Na ₂ SiO ₃ (A) e (B) NH ₄ OH.	31
Figura 12 - Difratogramas das esferas de FeAlSi70-Na calcinados a 600°C.....	32
Figura 13 - Espectros de Infravermelho das esferas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ calcinados a 600°C. Preparada a partir de diferentes composições dos polímeros, nas diferentes soluções de envelhecimento (A) NH ₄ OH e (B) Na ₂ SiO ₃	33
Figura 14 - Análises térmicas: (A) TG/DTA e (B) DSC das esferas SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , envelhecida na solução de NH ₄ OH. Amostras antes do tratamento térmico.	34
Figura 15 - Análise térmica (TG/DSC) da quitosana pura.	35
Figura 16 - Análises térmicas: (a) TG/DTA e (b) DSC das esferas SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , envelhecidas na solução de Na ₂ SiO ₃	36
Figura 17 - Isotermas de adsorção de N ₂ (A) e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) dos óxidos de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , envelhecida em Na ₂ SiO ₃	38
Figura 18 - Isotermas de adsorção de N ₂ (A) e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) dos óxidos de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , envelhecida em NH ₄ OH	38
Figura 19 - Isotermas de adsorção de N ₂ (A) e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) do catalisador FeAlSi70-Na.	40
Figura 20 - Superfícies das esferas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ sintetizadas. Envelhecida em NH ₄ OH (a) e Na ₂ SiO ₃ (b).	41

Figura 21 - Perfil de TPD-CO ₂ das esferas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados a partir de diferentes composições de mistura dos polímeros, (A) NH ₄ OH e (B) Na ₂ SiO ₃	42
Figura 22 - Perfil de Adsorção de Piridina das amostras, nas diferentes soluções de envelhecimento, NH ₄ OH (A) e Na ₂ SiO ₃ (B).	43
Figura 23 - Perfil de Adsorção de Piridina da amostras Fe/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	45
Figura 24 - Perfil de TPR-H ₂ do catalisador FeAlSi70-Na, após calcinação à 600°C/ar.	46
Figura 25 - Perfil de TPR-H ₂ do catalisador FeAlSi70-Na, calcinado à 600°C/ar, após teste catalítico.	47
Figura 26 - Dependência da conversão média em função da área, (A) NH ₄ OH e (B) Na ₂ SiO ₃	48
Figura 27 - Rota de conversão do etanol nos sítios ácidos (ka) e básicos (kb).	48
Figura 28 - Dados de Conversão das amostras repousadas em NH ₄ OH, no intervalo de 0 a 300 min.	49
Figura 29 - Dados da Seletividade em função do tempo das amostras repousadas em NH ₄ OH no intervalo de 0 a 300min.	49
Figura 30 - Dados de Conversão das amostras repousadas em Na ₂ SiO ₃ , no intervalo de 0 a 300 min.	50
Figura 31 - Dados da Seletividade em função do tempo das amostras repousadas em Na ₂ SiO ₃ no intervalo de 0 a 300min.	50
Figura 32 - Esquema do mecanismo, sugerido, para formação dos produtos obtidos no ensaio catalítico.	51
Figura 33 - Dados de Conversão do Etanol da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min.	53
Figura 34 - Dados da Seletividade em função do tempo da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min.	54
Figura 35 - Dados de Conversão de Éter Dietílico da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min.	55
Figura 36 - Mecanismo de formação do produto majoritário eteno a partir do éter dietílico.	55
Figura 37 - Dados da Seletividade em função do tempo da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Área superficial obtida por diferentes técnicas de síntese.....	14
Tabela 02 - Identificação das amostras, segundo os parâmetros de síntese.	25
Tabela 03 - Composição química das esferas de óxidos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas a partir da mistura dos polímeros, envelhecidas na solução de NH_4OH e Na_2SiO_3	30
Tabela 04 - Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho.	33
Tabela 05 - Dados de perda de massa das esferas envelhecidas em NH_4OH após a análise térmica....	35
Tabela 06 - Dados de perda de massa das esferas envelhecidas em Na_2SiO_3 após a análise térmica... ..	36
Tabela 07 - Dados das propriedades texturais obtidos a partir dos testes de adsorção de N_2	39
Tabela 08 - Dados das propriedades texturais obtidos a partir dos testes de adsorção de N_2 para a amostra FeAlSi70-Na.	40
Tabela 09 - Parâmetros da regressão não-linear das isotermas de adsorção de piridina.	44
Tabela 10 - Parâmetros da regressão não-linear das isotermas de adsorção de piridina do catalisador Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Motivação e Justificativa	13
2 Revisão bibliográfica.....	14
2.1 Síntese de Óxidos.....	14
2.2 Óxido de Alumínio	17
2.3 Óxido de Silício.....	18
2.4 Óxido de Ferro.....	19
2.5 Desidratação do Etanol.....	20
3 OBJETIVOS.....	22
3.1 Objetivo Geral	22
3.2 Objetivos Específicos	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Reagentes e materiais.....	23
4.2 Síntese das esferas	23
4.3 Impregnação do ferro no suporte catalítico (Esferas de FeAlSi70-Na)	24
4.4 Caracterizações	26
4.5 Teste de adsorção de piridina.....	27
4.6 Desidratação do Etanol.....	28
4.7 Decomposição do Éter Dietílico	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Difração de raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX).....	30
5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	32
5.3 Análises Térmicas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura), TG (Termogravimetria) e DTA (Termodiferencial).....	33
5.4 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (N₂)	37
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.6 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO₂).....	41
5.7 Isoterma de Adsorção de piridina	43
5.8 Redução em Temperatura Programada	45
5.9 Ensaio Catalíticos	47
5.10 Desidratação do Etanol.....	52

5.11 Teste de decomposição do Éter Dietílico	54
CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e Justificativa

O aumento da população mundial e o processo de globalização resultou em maior consumo dos recursos naturais, como consequências temos observado o surgimento de novos problemas que devem ser tratados e estudados com bastante atenção, dentre estes destacam-se: Aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, grande quantidade de produção de lixo sólido, surgimento de novas doenças e até mesmo aumento da fração da população atingida pela fome, proveniente das desigualdades sociais [1]. Assim como o avanço das tecnologias voltado para os bens de consumo surge também a necessidade de soluções, eficientes, para os problemas modernos decorrentes do nosso estilo de vida, sendo exigido o desenvolvimento de novos materiais que venham à suprir essas necessidades.

Dessa forma desenvolve-se a ciência dos materiais que tem como objetivo principal a obtenção de conhecimentos básicos sobre a estrutura interna, as propriedades e processamento dos materiais para a produção de novos e diferentes materiais com características inéditas, buscando desenvolver métodos de síntese simples e de baixo custo. Portanto é imprescindível uma melhor compreensão das propriedades físicas-químicas dos materiais para melhor aplicação destes nas novas tecnologias. Sendo possível sua aplicação em diversas áreas do conhecimento, tais como: Medicina, química, física, tecnologia aeroespacial ou nas diversas engenharias [2].

Na Química, em especial na catálise, uma das grandes motivações atualmente é a obtenção de novas fontes de energia, que sejam renováveis e limpas, em substituição as fontes derivadas do petróleo. Trabalhos relacionados à produção de biodiesel, reforma do metano[3] e etanol[4] para obtenção de H₂ e conversão de produtos químicos em outros de maior valor agregado[5] tem sido amplamente reportado na literatura. Assim, o presente trabalho foi estruturado visando à síntese e caracterização de novos materiais com aplicações em diversas reações químicas, podendo ser como catalisadores heterogêneos ou suportes catalíticos.

Diversas são as rotas de síntese de materiais, cujas propriedades morfológicas e estruturais são interessantes para aplicação em catálise heterogênea e/ou adsorção; visto que, além da atividade catalítica, estes podem apresentar alta área superficial. Deste modo, para síntese de esferas compostas de óxidos de alumínio e silício optou-se pela rota de síntese de materiais híbridos. O emprego de precursores orgânicos, como o biopolímero quitosana é utilizado como direcionador da forma esférica e porosidade, o que promove elevada dispersão

dos cátions dos metais precursores, resultando em boas propriedades texturais e químicas na superfície.

A rota de síntese desenvolvida por Braga *et al* [6], utiliza apenas quitosana como agente direcionador da forma esférica. Neste trabalho buscamos evidenciar a importância da quitosana no processo de síntese das esferas, realizando a substituição parcial desse polímero por PVA no processo de síntese e avaliar como isso afeta as propriedades físicas-químicas e catalíticas das esferas.

As propriedades mecânicas das esferas de óxidos podem ser melhoradas através da inserção de maior teor de matéria inorgânica, aumentando a densidade das esferas. As propriedades mecânicas assim como a acidez, área superficial e diâmetro de poros são propriedades que merecem atenção na síntese de catalisadores.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Síntese de Óxidos

Pesquisas voltadas ao desenvolvimento de óxidos nanoestruturados ¹ é interessante, haja vista as várias possibilidades de aplicação, tais como em sensores químicos, adsorventes, catálise, produção de H₂ até materiais cerâmicos [7,8]. É possível perceber uma vasta gama de métodos de síntese tais como: Co-precipitação, sol-gel, microemulsão e nanopartículas obtidas a partir de modelos orgânicos (Tabela 1).

Tabela 1: Área superficial obtida por diferentes técnicas de síntese.

Método	Área (m²/g)	Referências
Sol-gel	255	[18]
Co-precipitação	176	[19]
Co-precipitação	190	[20]
Microemulsão	255	[21]

Destes métodos, todos podem ser utilizados na síntese de catalisadores e/ou suportes catalíticos apresentando propriedades físico-químicas diferentes. A mistura dos óxidos Al₂O₃ e SiO₂ também é reportado na literatura, constituindo assim uma classe de materiais com propriedades bem características, os aluminossilicatos [9]. Outra forma e

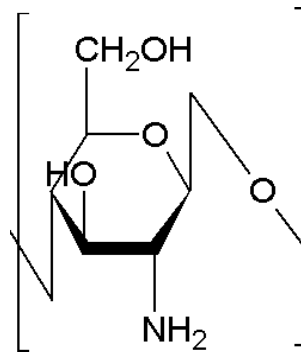
¹ Termo derivado da nanotecnologia para definir um material/óxido com estrutura em escala nanométrica.

obtenção de materiais com propriedades distintas é através da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos. Materiais híbridos constituem uma alternativa para a obtenção de materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicação [10]. O uso de compostos híbridos, orgânico-inorgânico, possibilita a síntese de materiais que apresentam uma grande área superficial e tamanho de poros entre 2nm a 15nm, ótimos para ser explorados em estudos de catálise, adsorção, tecnologia de sensores, cromatografia, armazenamento de gás entre outros, uma vez que são fenômenos que ocorrem na superfície e uma maior área de contato é de extrema importância [11]. Desta forma, nesta dissertação, apresentamos um método de síntese, o qual proporciona materiais com propriedades interessantes em relação a outros métodos reportados na literatura [12]. O método reportado proporciona obtenção de materiais de fácil remoção do meio reacional e baixa probabilidade de empacotamento do leito catalítico. Conservando, também, uma alta área superficial em torno de 370m^2 para a amostra de partida AlSi100. Diferentes substâncias orgânicas podem ser utilizadas na síntese de materiais híbridos. Porém, os polímeros, naturais ou sintéticos, possibilitam a preparação de esferas. [6]

A quitina é um polímero natural, de baixo custo, renovável, biodegradável e não tóxico, de grande importância econômica e ambiental, largamente estudado a partir do início do século XXI [13]. As principais fontes de obtenção de quitina e conseqüentemente quitosana (polímero pseudo-natural) são carapaças de crustáceos, como caranguejo, lagosta, siri, camarão, que são resíduos da indústria. Deste modo a sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo do resíduo gerado [14].

Outro biopolímero orgânico, também utilizada em estudos voltados ao tratamento de águas contaminadas por metais ou corantes [15], é a quitosana. Quitosana é um biopolímero proveniente da desacetilação da quitina, Figura 1. É o segundo polímero mais abundante na natureza, depois da celulose. Suas aplicações são diversas, vai desde biomedicina com a aplicação em liberação de fármaco, biotecnologia, agricultura, veterinária, proteção ambiental, cosméticos, papel e biossensores [16].

Figura 1: Monômero de Quitosana QTs.

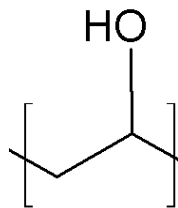


Fonte: Próprio Autor.

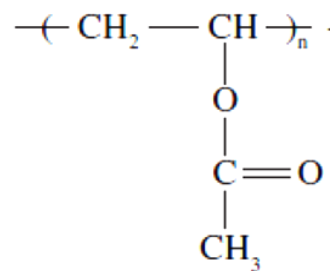
Dentre os polímeros sintéticos o álcool polivinílico (PVA) apresenta interesse em pesquisas na área, devido a presença de grupos hidroxila, o que afeta a solubilidade ou dispersão em meio aquoso e também na interação com cátions metálicos. O PVA, Figura 2, é o polímero sintético mais produzido em todo mundo, é solúvel em água, não tóxico, apresenta estrutura semicristalina, boas características mecânicas e baixo custo, sendo produzido a partir da hidrólise do acetato de polivinila (PVAc) [17,18]. Encontra-se na literatura trabalhos que reportam o uso do PVA como imobilizadores de enzimas [19], nanocompósitos orgânicos/inorgânicos [17] e transistores orgânicos [18].

Figura 2: Monômero de Álcool Polivinílico (A) e Acetato de Polivinila (B).

(A)



(B)



Fonte: Próprio Autor.

Wu (2017)[20] estudou a mistura dos óxidos de silício, alumínio e titânio (Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2) observando seus efeitos sobre as características texturais e estruturais com o aumento da temperatura. Obtendo material mesoporoso, com alta área superficial e poros volumosos características de grande interesse para aplicação como catalisador ou suporte catalítico.

Bisen (2017)[21] sintetizou filme híbrido biocompatível a partir dos polímeros quitosana e PVA para potencial aplicação médica como curativos. Foi analisado absorção de água, compatibilidade sanguínea e resistência mecânica mediante a variação do teor de quitosana. O trabalho reporta ainda que a síntese a partir da misturas dos polímeros quitosana e PVA com a utilização de raios gama com a finalidade de obtenção do filme biocompatível. O material obtido apresentou maior resistência mecânica, flexibilidade e diferentes respostas com a variação da massa de quitosana. Também outro parâmetro avaliado foi a baixa adsorção de proteínas, esse parâmetro é de extrema importância, visto que, isso propicia uma baixa formação de trombos tornando o material de grande importância para aplicação médica.

Estudo similar foi realizado por Hu *et al* (2017), onde também foi desenvolvido filme a partir das misturas de cloreto de quitosana de N-(2-hidroxil)propil-3-trimetilamonio, álcool polivinílico (PVA) e carboximetilcelulose de sódio para uso médico. Foi obtido material com maior flexibilidade, capacidade de adsorção de água e resistência mecânica com a variação do carboximetilcelulose de sódio. Também, uma boa atividade antibacteriana contra “*Escherichia coli*” e “*Staphylococcal aureus*”. Por fim, o uso de polímeros com objetivo de melhora das características dos materiais como catalisadores e/ou suportes é amplamente discutido, obtendo-se resultados tais como: Melhora da estabilidade térmica, facilidade de remoção de metais do meio reacional e aumento de área superficial [8].

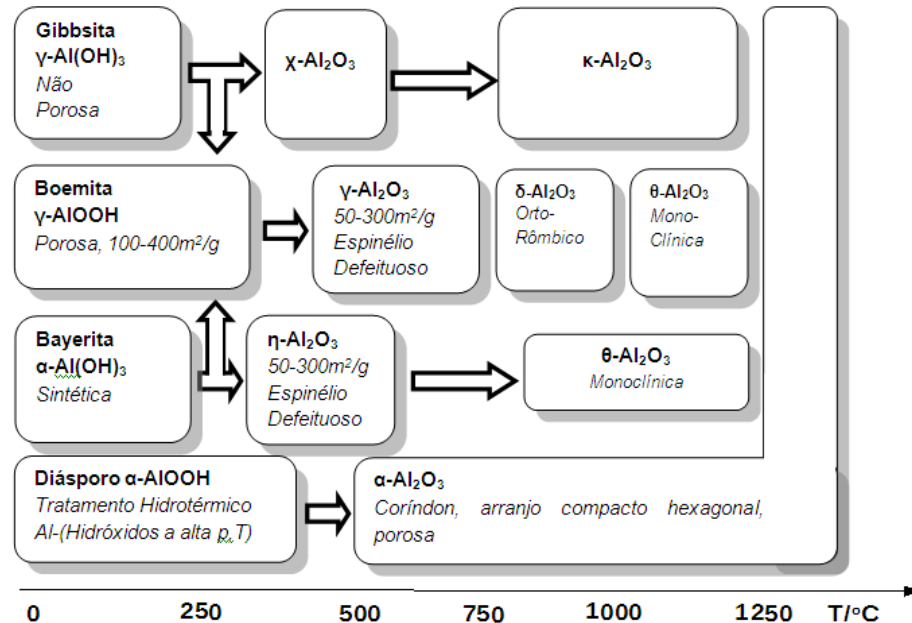
2.2 Óxido de Alumínio

Um dos materiais amplamente empregado em processos catalíticos é a alumina, cobre cerca de 20% da crosta terrestre, e ocorre em três formas distintas, sendo elas: Gibbsita, Nordstrandita e Bayerita [23]. Porém, apresenta sete fases cristalográficas com propriedades e aplicações diversas, estas fases são: Chi (χ), Delta (δ), Eta (η), Gama (γ), Kapa (κ), Rho (ρ), Teta (θ) e a fase termodinâmica mais estável, Alfa (α). A alumina apresenta características de extremo interesse à aplicação em catálise heterogênea, é um material de alta área superficial, porosa, apresenta relativa resistência a ataques químicos e resistência térmica e mecânica. A Figura 3 apresenta as transformações da alumina a partir dos seus óxidos-hidróxidos, não podendo ser confundido com um diagrama de fases. [24].

A utilização da alumina como suporte catalítico vem sendo estudada a bastante tempo, porém ainda apresenta fenômenos novos e resultados interessantes, além de ser um material de baixo custo, interessantes propriedades catalíticas e altíssima atividade [25]. Em especial destaque está a γ -alumina que apresenta alta área superficial, uma vez que as reações de catalisadores heterogêneos são fenômenos de superfície, esta forma cristalográfica da

alumina apresenta-se como a mais adequada. Porém não podemos relacionar sua importância exclusivamente a sua área superficial, apesar de que as propriedades morfológicas e texturais das aluminas influenciam na atividade e seletividade [26].

Figura 3: Sequência da formação de aluminas de transição via tratamento térmico.

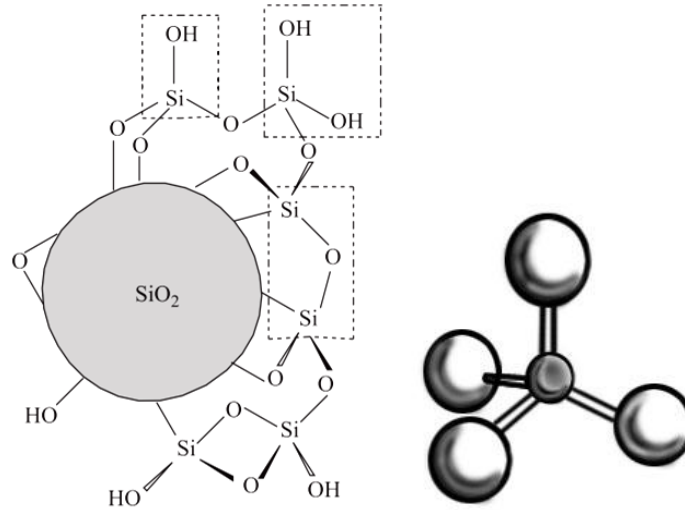


Fonte: Adaptado de TONIOLO, 2006

2.3 Óxido de Silício

O óxido de silício também apresenta propriedades morfológicas interessantes como suporte catalítico para catálise heterogênea. O silício é um dos elementos mais abundantes e os silicatos representam cerca de 60% de todo silício encontrado na terra. Apresenta características interessantes para aplicação em catálise, como: Alta área superficial e elevada porosidade, além do que a sílica apresenta estabilidade térmica e mecânica. Uma das características que faz da sílica um material de grande importância é a presença de grupos silanóis (Si-OH) na superfície, Figura 4, grupos reativos que permitem a imobilização de moléculas orgânicas, possibilitando a combinação e desenvolvimento de novos materiais [27].

Figura 4: Estrutura da Sílica-Gel, com destaque aos grupos presentes e Molécula tetraédrica da SiO_4 .



Fonte: YAZICI, 2008.

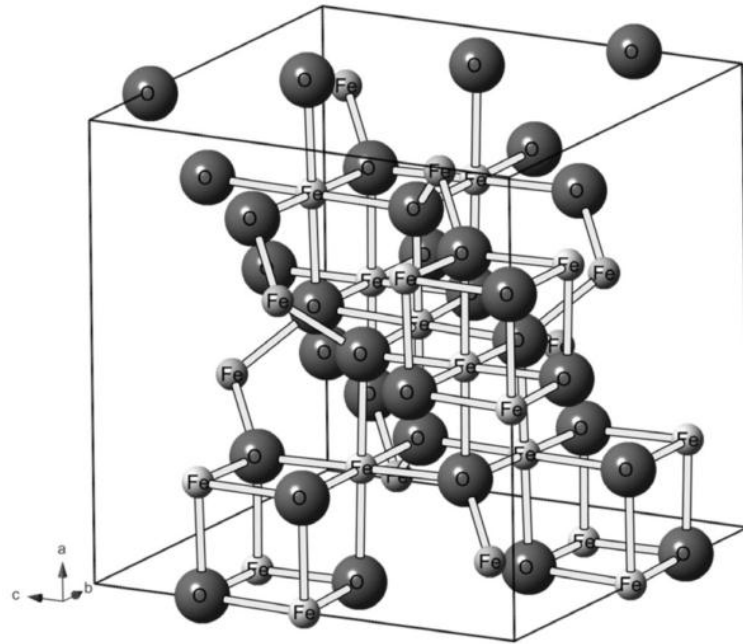
ROCIO IVASSECHEN, (2016)[27] estudou a imobilização da molécula, 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole, em sílica porosa no tratamento de águas contaminadas com Cu(II) , Cd(II) , Ni(II) , Pb(II) e Co(II) . O material obtido apresentou altas respostas com capacidade de adsorção de aproximadamente 0,10 mmol/g de metal a ser removido, com até 24 ciclos de adsorção/dessorção.

2.4 Óxido de Ferro

O óxido de ferro é um dos minérios encontrado em abundância no nosso planeta. As reservas mundiais de minério de ferro totalizam 170 bilhões de toneladas, cerca de 35% de toda a massa do planeta, e o Brasil possui a maior reserva com aproximadamente 23 bilhões de toneladas, que corresponde a aproximadamente 13,5 % das reservas mundiais [28].

O óxido de ferro apresenta características de grande importância nos processos catalíticos como: baixo custo, estabilidade térmica e resistência ao envenenamento, além de propriedades redox e texturais bastante interessantes [29]. Economicamente favorável a exploração podemos citar as 3 principais fontes do minério de ferro que são: A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a magnetita que apresenta teores de ferro em torno de 70% em massa, porém existe outras fontes de minério de ferro não tão atrativas a exploração como a siderita (FeCO_3) e a pirita (FeS_2) [30].

Figura 5: Estrutura cristalina da Magnetita.



Fonte: [30]

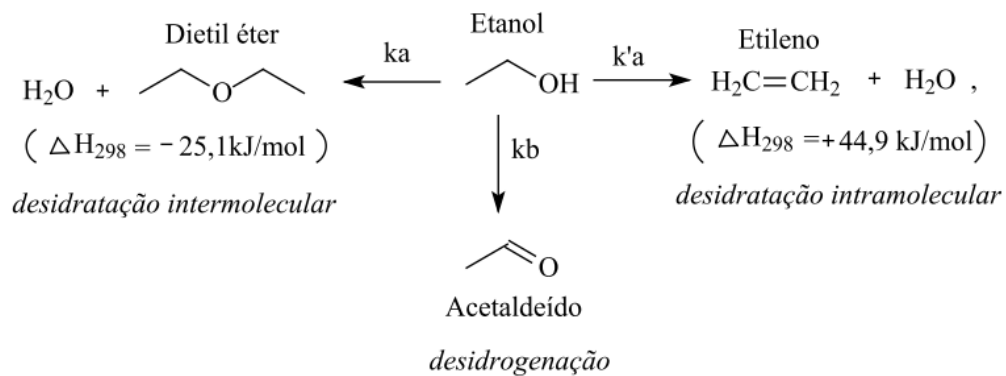
A fase ativa é a magnetita (Fe_3O_4) que surge a partir da redução da hematita. ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) Apresenta nesta fase Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura, por esse motivo possibilita várias aplicações com maior destaque para a síntese de amônia, processo Fischer-Tropsch, desidrogenação do etilbenzeno, produção de acrilonitrila a partir da amoxidação do propeno e desidrogenação oxidativa de buteno [31,30]. Entender, por meio do TPR- H_2 , o momento da redução ajudará a explicar os eventos que ocorrem na estrutura do catalisador quando em funcionamento e justificar possíveis falhas ou mudanças de fase na reação catalítica.

2.5 Desidratação do Etanol

A produção de hidrocarbonetos a partir do etanol vem sendo reportado a aproximadamente 50 anos, desde a crise do petróleo de 1970 quando a produção de etanol foi favorecida por ser obtida a partir do milho ou cana de açúcar [31]. Agora, com a aproximação de uma nova crise, busca-se o fim da dependência energética relacionada à extração do petróleo e a preocupação com meio ambiente, surgindo novas tecnologias que proporcionam a obtenção de energia de fontes renováveis e limpas. Nesse contexto o uso de catalisadores são largamente utilizados no beneficiamento do etanol, principalmente catalisadores ácidos que proporcionam a quebra da estrutura do reagente produzindo com isso hidrocarbonetos e/ou compostos oxigenados dependendo das características ácidas ou básicas [32,33]. Entender os centros ativos dos catalisadores que proporcionam o avanço das reações é fundamental para

interpretar os resultados de seletividade, atividade e conversão catalítica permitindo relacionar suas propriedades catalíticas com as propriedades ácidas e básicas. [34] Uma das técnicas que proporcionam o entendimento dessas propriedades é a utilização de reações modelos como a desidratação do etanol. A utilização de reações modelo permite caracterizar a acidez de um sólido, devendo ser simples e ter uma velocidade inicial fácil de medir e com precisão, também não deve ser catalisada por vários tipos de centros ativos. A reação de desidratação do etanol ocorre sobre sítios ácidos resultando em produtos já conhecidos como éter dietílico, eteno e acetaldeído sobre sítios básicos ou na presença de sítios metálicos (Figura 6). Desse forma a desidratação proporciona a ferramenta adequada para entender o mecanismo que leva a formação dos produtos, proporcionando o entendimento das propriedades ácido/básicas do material sintetizado. [34,35]

Figura 6: Produtos obtidos da desidratação do etanol.



3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Sintetizar, caracterizar e aplicação catalítica de esferas compostas pelos óxidos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando como direcionador de forma o biopolímero orgânicos quitosana.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar esferas porosas de óxidos misto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando quitosana com direcionador da forma esférica e porosidade.
- Avaliar o efeito da substituição parcial da massa do polímero quitosana por álcool polivinílico PVA sobre as propriedades texturais, morfológicas, estruturais e químicas do material sintetizado.
- Verificar a possibilidade de inserção de maior teor de matéria inorgânica na esfera, através da solução de envelhecimento.
- Avaliar o desempenho catalítico do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ através da reação modelo de desidratação do etanol.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e materiais

Na produção das esferas foram empregados os seguintes reagentes: Hidróxido de amônio (NH_4OH , 36% v/v, $d = 0,85 \text{ g.cm}^{-3}$), Tetraetilortosilicato (TEOS), nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Silicato de sódio (Na_2SiO_3), ácido acético (CH_3COOH , 3% v/v) e os polímeros quitosana (Qts) e álcool polivinílico (PVA), todos com grau de pureza analítica. Já para a impregnação superficial das amostras sintetizadas, foi utilizado como precursor do metal, nitrato de ferro III da VETEC.

4.2 Síntese das esferas

A rota de síntese aplicada (Figura 7), utilizando-se apenas quitosana, se encontra descrita em detalhes em [6]. Neste trabalho a massa de Qts foi parcialmente substituída por PVA nas proporções mássicas de QTs:PVA em 10:0, 7:3 e 1:1. Como exemplo, para a amostra com relação de 7:3 foram utilizados 4,04g de Qts e 1,73g de PVA, esta mistura foi dispersa em 150 mL de solução de ácido acético (3% v/v) e mantida sob agitação por 5h à 25°C, obtendo com isso uma total homogeneização da mistura. Ainda sob agitação foram adicionados os precursores dos metais que compõem o suporte catalítico. Por meio de gotejamento e previamente diluído em 20 mL de água destilada, foi pesado 10,24 g do precursor de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, e adicionado à solução de quitosana/PVA. Também, por gotejamento, a fim de conseguir uma melhor dispersão, foi adicionado à solução 5,56 mL do precursor da sílica (TEOS). A solução obtida contendo agora $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ (TEOS) disperso em quitosana/PVA foi gotejada, com o uso de uma bomba peristáltica e utilização de uma ponteira de micropipetador, em solução de NH_4OH . A solução de NH_4OH é o agente coagulante que irá proporcionar a forma esférica, ver figura 7 processo de esferificação. A forma esférica é obtida ao se formar a gota na saída da ponteira e no caminho até a solução coagulante em contato com os gases formados da solução e completa-se na solução adquirindo maior resistência.

As esferas de gel formadas permaneceram na solução de NH_4OH por período de 24h e transferidas para as soluções de envelhecimento (NH_4OH ou Na_2SiO_3) onde permaneceram por 72h. Após o tempo estipulado, as esferas foram removidas da solução de envelhecimento com a utilização de uma peneira de polipropileno e lavadas com água destilada até pH 7. As esferas de Quitosana/PVA-hidróxidos de Al e Si, foram secas à temperatura ambiente, 28°C, por 5 dias e então submetidas a tratamento térmico de

calcinação à $600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, sob fluxo de ar e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para eliminação da matéria orgânica.

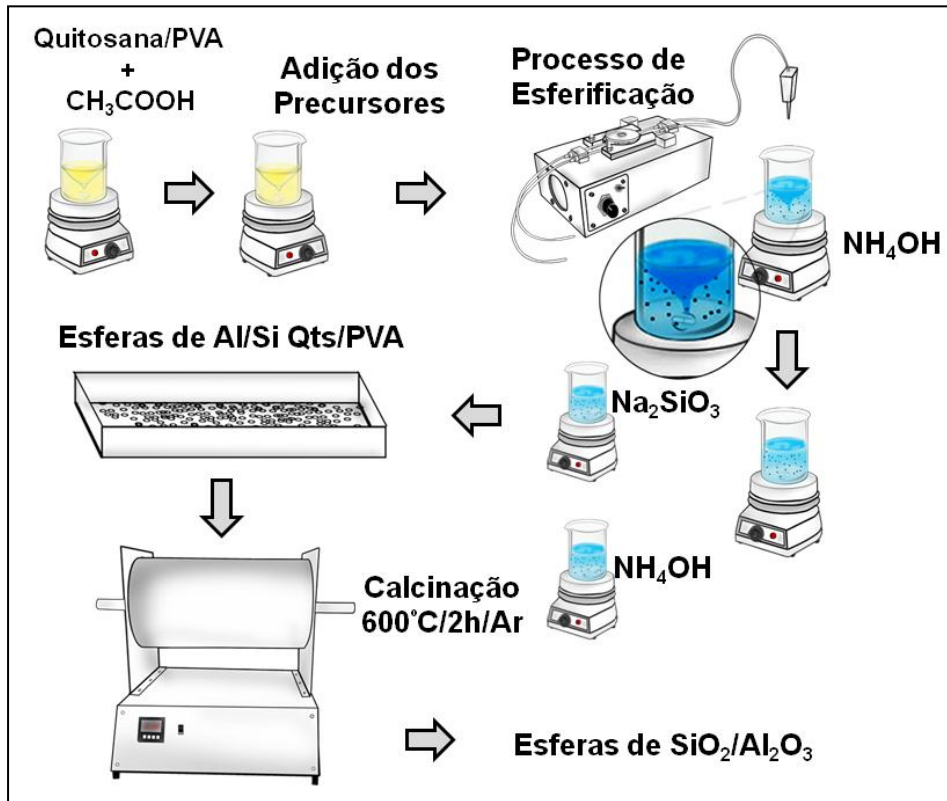


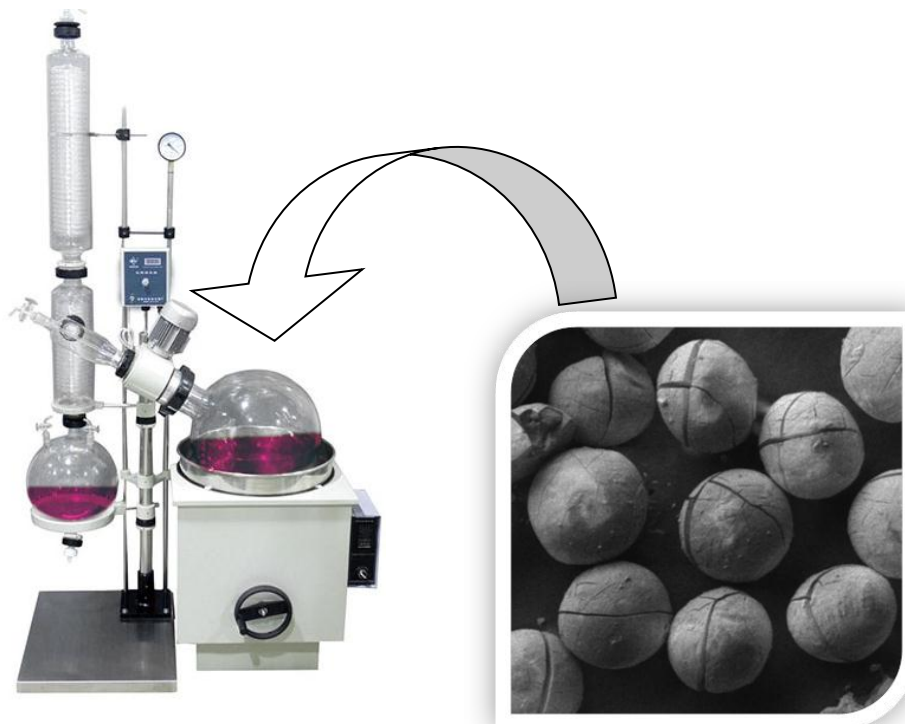
Figura 7: Síntese das Esferas Híbridas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Fonte: Próprio Autor.

4.3 Impregnação do ferro no suporte catalítico (Esferas de FeAlSi70-Na)

A impregnação do metal na superfície das esferas se deu por impregnação úmida. Dentre as esferas sintetizadas foi selecionada uma delas para impregnação do metal. A amostra selecionada foi a AlSi70-Na por apresentar, além de propriedades físicas e químicas interessantes que será abordado nos resultados e discussão, uma alta área superficial e maior resistência ao manuseio, sugerindo maior resistência mecânica.

Com o objetivo de impregnar 4% em massa de óxido de ferro na superfície do material foi adicionado 0,26g do precursor do metal, nitrato de ferro III, em 10 mL de água destilada até que todo o sólido estivesse completamente diluído. Em um rota-evaporador foi misturado a solução contendo o metal e a massa de suporte necessário para preparar 1g do catalisador finalizado que foi de 0,99g (Figura 8).

Figura 8: Processo de impregnação úmida das esferas SiO₂-Al₂O₃.



Fonte: Próprio Autor

Com o objetivo de facilitar a identificação das amostras estas foram nomeadas conforme consta na Tabela 2

Tabela 2: Identificação das amostras, segundo os parâmetros de síntese.

Amostra	Quitosana (%) em massa de QTS	Álcool Polivinílico (%) em massa de PVA	Solução Alcalina		Nome
			NH ₄ OH 3,5 M	Na ₂ SiO ₃ 0,2 M	
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	100	0	X		AlSi100
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	70	30	X		AlSi70
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	50	50	X		AlSi50
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	100	0		X	AlSi100-Na
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	70	30		X	AlSi70-Na
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	50	50		X	AlSi50-Na
Fe/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	70	30		X	FeAlSi-Na

Sendo que o número após os símbolos de Al e Si indicam a percentagem de quitosana em relação à massa total de substância orgânica empregada. Enquanto que Na indica que as esferas ficaram em contato com solução de silicato de sódio durante 72 h.

4.4 Caracterizações

A Espectroscopia de infravermelho (FTIR) das amostras foi registrado num intervalo de 400 à 4000 cm^{-1} em um equipamento Shimadzu FTIR 8300, usando pastilha de KBr. Os testes de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria e Termodiferencial (TG-DTA) foram realizadas em equipamento modelo TGA, DSC-60 e DTG-60, Shimadzu. A análise foi conduzida a temperatura de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, em atmosfera de ar sintético. Simultaneamente foi realizado a análise de DTA (Termodiferencial) das amostras. A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizado em equipamento de termoanálise da Shimadzu DSC-60 com faixa de temperatura de 25°C a 600°C.

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada no equipamento da marca Rigaku, modelo ZSX mini II utilizando-se como condições de operação 40KV, 1,2 mA e tubo de Pd. Para os testes de Difração de raios-X utilizou-se um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical com uma óptica para o feixe incidente que consiste de um espelho parabólico e monocromador de Ge que produz feixe paralelo e monocromático. O tubo de raios-X de cobalto com $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ foi operado com 40kV e 30 mA. A análise foi conduzida num intervalo angular 2θ de 10° a 90. Os difratogramas obtidos foram comparados com os arquivos obtidos do banco de dados do “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD) para confirmação das possíveis fases.

Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , para a determinação da área específica, volume de poros e diâmetro de poros do catalisador. A medida foi realizada em um analisador por adsorção gasosa modelo Autosorb-1C, Quantachrome Instruments, utilizando-se os modelos propostos por BET (Brunauer- Emmett- Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda), usando, aproximadamente, 50mg da amostra degaseificada a 77K por 24h. Nas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizou-se um aparelho de fonte FEG (Field Emission Gun), marca FEI® e modelo INSPECT F50. Com sistema de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) acoplado ao microscópio e operando a 20 kV.

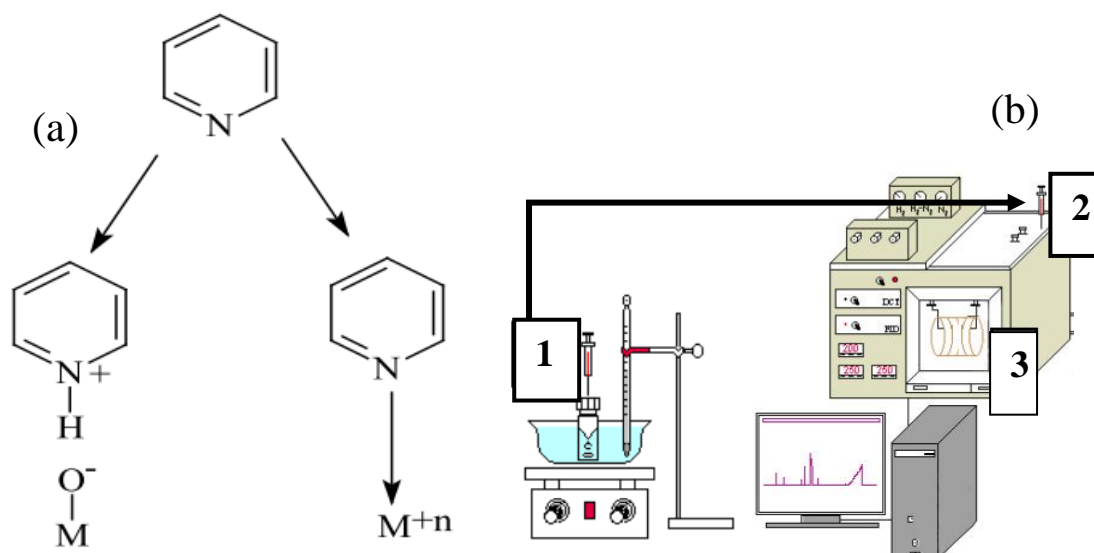
A dessorção a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) ocorreu no intervalo de 30°C - 600°C sob fluxo de hélio (10°C/min, 20 mL/min), a ativação foi realizada à temperatura de 600°C e adsorção de CO_2 por 30 minutos a 40°C. A dessorção foi então acompanhada com um detector de condutividade térmica. Por fim, análise de redução à temperatura programada com hidrogênio (TPR- H_2) foi realizado usando, 50mg da amostra calcinada, inserida em um reator de quartzo e alimentado com uma mistura gasosa redutora (8%

em vol. de H₂ em N₂) a uma vazão de 20 mL/min. Empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 970°C. Ao longo da análise, para mensurar a temperatura de redução, foi registrado o consumo de hidrogênio utilizando um detector de condutividade térmica.

4.5 Teste de adsorção de piridina

O teste de adsorção de piridina foi realizado de acordo com método de titulação desenvolvido pelo grupo Langmuir. Este método possibilita estimar a quantidade de sítios ácidos presente no material a partir da obtenção da isoterma de adsorção de piridina, uma vez que a molécula de piridina poderá ser adsorvida pelos diferentes sítios (Figura 9). A massa da amostra (50mg) foi colocada em um frasco de vidro tipo vial fechado (1) e adicionado um volume de 4mL de ciclohexano, em seguida, o frasco foi deixado em um banho de água à temperatura ambiente (25 °C) sob constante agitação magnética. Volumes de uma solução padrão contendo, piridina (0,1mol/L), heptano (0,05mol/L) como padrão interno, em ciclohexano, foram adicionados ao frasco contendo a amostra adsorvente (2). Um tempo de equilíbrio de adsorção de 10min foi estabelecido e por fim a alíquota coletada era analisada em um cromatógrafo com ionização de chama, FID.

Figura 9: Molécula de piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis (a) e Sistema de adsorção de piridina (b).



Autor: [36]

Decorrido tempo de equilíbrio, a concentração de piridina em solução foi monitorada injetando-se uma alíquota, na fase líquida, da solução em um cromatógrafo

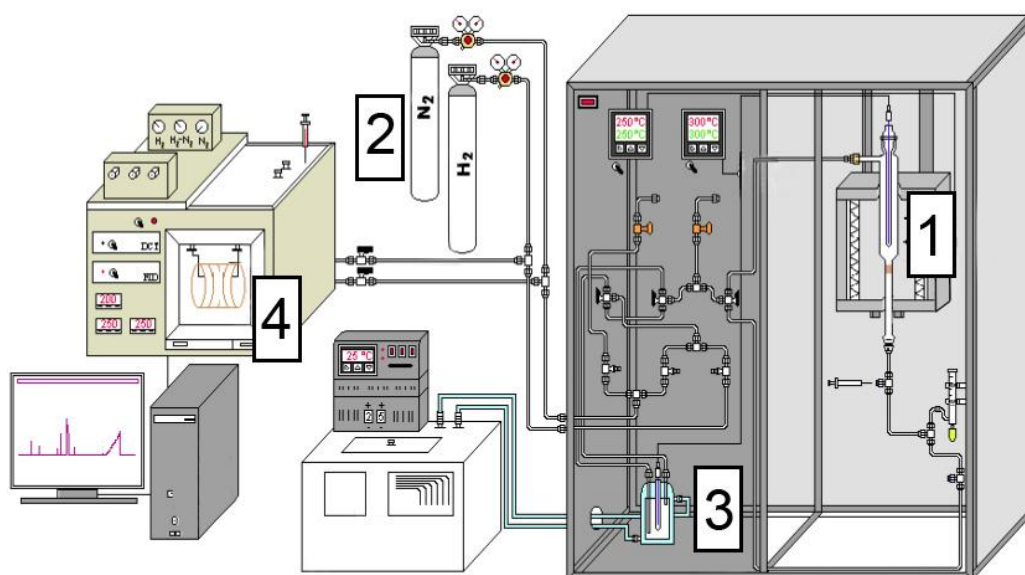
gasoso contendo detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar DB-5 (20m x 0.18mm x 0.4 μ m) (3).

De posse dos dados coletados de área da piridina e do padrão interno (heptano), pode-se calcular a concentração de piridina na solução de equilíbrio e, conseqüentemente, a quantidade de piridina adsorvida pela amostra.

4.6 Desidratação do Etanol

Os testes catalíticos foram realizados na linha reacional de acordo com o descrito na Figura 10. Um reator de leito fixo(1), utilizando 150 mg de massa e temperatura de reação em 250°C. O catalisador foi ativado sob fluxo de N₂(2), durante 1 hora à pressão atmosférica e 350°C. Uma mistura contendo N₂ e vapor de etanol, pressão de vapor de 16 mmHg, (Fluxo total de 30 mL/min), que fluiu através do reator, foi estabelecida por uma corrente de N₂ através de um sistema de saturação (vaso termostatzado)(3) contendo etanol a 25°C. A mistura na saída do sistema foi analisada por cromatografia em fase gasosa equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar (DB-5)(4) o qual foi injetado 200uL em intervalos de 10 min. de reação.

Figura 10: Esquema da linha reacional do teste catalítico da reação de desidratação do etanol.



Fonte: SANTOS, 2016.

4.7 Decomposição do Éter Dietílico

O teste catalítico foi realizado na mesma linha reacional (Figura 10) descrita anteriormente e mantida as mesmas condições, para ativação e reação, em comparação ao teste de desidratação do etano. Porém, no novo teste, utilizou-se o reagente éter dietílico com a temperatura do vaso termostaticado em 5° C, afim de manter a menor pressão de vapor, uma vez que se trata de um reagente mais volátil em comparação ao etanol. A mistura na saída do sistema foi analisada por cromatografia em fase gasosa equipado com um detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar.

Considerando os resultados obtidos no teste desidratação do etanol onde um dos produtos obtidos foi éter dietílico, uma das possibilidades de formação do produto majoritário eteno, poderia ser advindo do próprio produto e não da ação catalítica do material sobre o etanol. Sendo assim, um novo teste foi realizado partindo do produto éter dietílico e não mais do etanol, esse teste mostrou que a contribuição do produto eteno parte de dois caminhos distintos, sendo o primeiro a partir do etanol e a segunda rota partindo do éter dietílico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX)

Sabe-se que a composição química do material afeta diretamente suas propriedades físicas e químicas. Portanto, as amostras sintetizadas foram submetidas a análise semi-quantitativa de FRX. Os resultados de fluorescência de raios-x, apresentados na Tabela 3, mostram pequena variação da proporção entre Al e Si, mostrando a eficiência no método de síntese, uma vez que as amostras devem apresentar o mesmo ou uma quantidade similar de % Si e %Al em todas elas. No entanto, merece destaque a presença de cálcio (Ca), cujo teor decresce com o acréscimo de teor de PVA. Esse decréscimo sugere que a fonte de contaminação de Ca seja o biopolímero quitosana, o qual é obtido pela desacetilação da quitina extraída da carapaça de crustáceos. A amostra AlSi50-Na apresenta superior teor de Na, Ca e Fe, possivelmente em decorrência da variação da composição de solução de silicato de sódio empregada. Essa diferença na composição pode afetar nas propriedades físico-químicas superficiais, diferenciando seu desempenho em relação às demais amostras.

Tabela 3: Composição química das esferas de óxidos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas a partir da mistura dos polímeros, envelhecidas na solução de NH_4OH e Na_2SiO_3 .

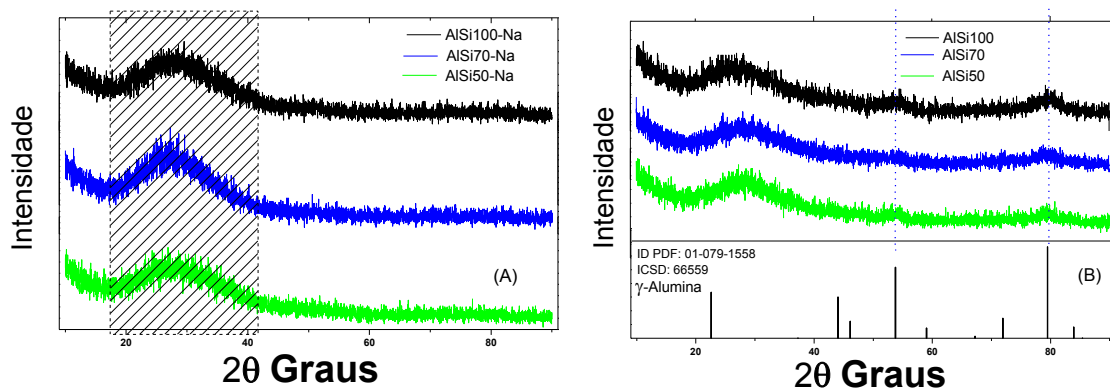
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	Na(%)
Quitosana*	18,1	0,0	66,8	8,94	-
AlSi100	34,7	57,3	4,83	0,33	0,0
AlSi70	35,5	61,5	2,11	0,36	0,0
AlSi50	32,6	64,8	2,02	0,34	0,0
AlSi100-Na	78,4	17,6	2,07	0,50	1,1
AlSi70-Na	83,2	13,8	1,18	0,54	0,4
AlSi50-Na	71,1	22,6	3,20	1,30	2,8
FeSiAl70-Na**	71,0	14,0	1,0	13,0	1,0

*[38]

**Amostra impregnada com Fe_2O_3

Os perfis de difração observados das amostras (Figura 11) remete a características de material amorfo, com a presença de um largo pico de ângulo de Bragg 2θ entre 20 e 40 graus, decorrente da presença da sílica, esse perfil se manifesta nas duas séries e é destacado na Figura 11a. As esferas dos óxidos de Al-Si mostram que a presença do silício dificulta a cristalização do material [39], uma vez que a alumina submetida as mesmas condições de temperatura já seria observado picos de difração mais definidos, como picos característicos da γ -alumina em quantidade majoritária e intensos [40]. Na série que apresentou menor quantidade de Si ou série envelhecida em hidróxido de amônio (NH_4OH), observa-se discretos picos surgindo nos ângulos de 2θ em 53 e 79 (Figura 11b).

Figura 11: Difrátogramas das esferas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 600°C . Preparadas a partir de diferentes composições dos polímeros, nas diferentes soluções de envelhecimento Na_2SiO_3 (A) e (B) NH_4OH .

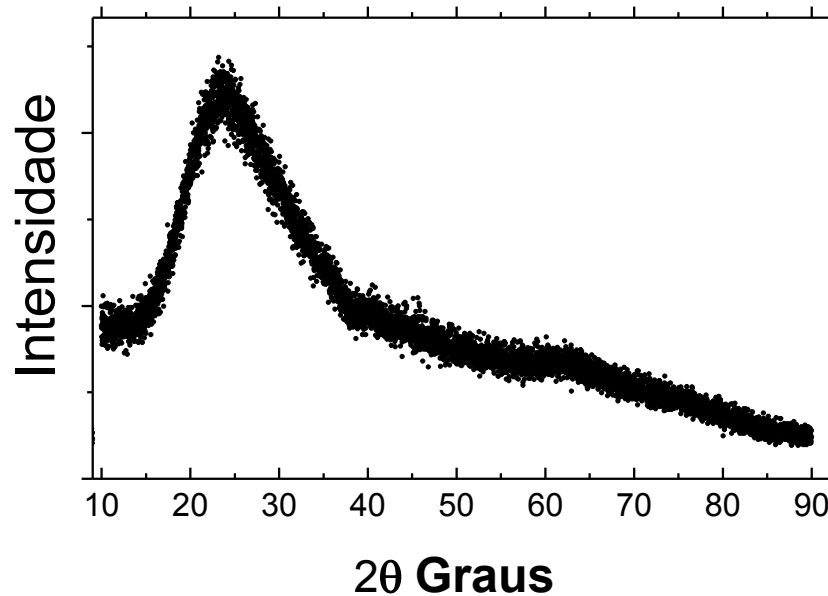


A calcinação a 600°C e o maior teor de alumínio indica o surgimento desses discretos picos estão relacionados ao surgimento da fase cristalográfica γ -alumina, comparados com os obtidos no banco de dados da “*Inorganic Crystal Structure Database*” com o código ICDS: 66559. Portanto, os dados sugerem que a presença do óxido de silício atua como uma barreira ao processo de sinterização do óxido de alumínio para formação da fase cristalina.

Uma das amostras foi impregnada com óxido de ferro, com a finalidade de identificar sua ação catalítica frente reações modelos de desidratação de etanol e decomposição do éter dietílico para melhor esclarecer os mecanismos propostos. Para isso, após impregnação, a primeira das técnicas de caracterização utilizada foi a difração de raios-X (DRX), que é uma técnica eficaz e não destrutiva, realizada em amostras sólidas na forma de pó. A técnica consiste no fenômeno da difração de raio-X, ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos da rede cristalina, sendo possível retirar informações a respeito da estrutura do material

sintetizado [41]. Permitindo com isso a identificação das possíveis fases formadas e as propriedades estruturais obtidas pelos óxidos formadores da estrutura cristalina da amostra.

Figura 12: Difratomogramas das esferas de FeAlSi70-Na calcinados a 600°C.



A amostra apresentou perfil majoritário tipo amorfo (Figura 12), decorrente da dispersão do metal de forma homogênea na superfície do suporte catalítico, esse comportamento remete a um pequeno tamanho de partícula ou baixa cristalinidade. A técnica de fluorescência de raio-X forneceu informações sobre a percentagem dos elementos na amostra, desta forma, observa-se que houve um aumento significativo do teor de ferro. Esse comportamento já era esperado, porém a análise mostra valores superiores aos esperados devido ao efeito matriz, onde um elemento próximo pode promover inconsistências no método [42].

5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho (Na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) cujos resultados estão apresentados na Figura 13, foram realizadas com a finalidade de evidenciar os grupamentos (Si-OH, Al-O e Si-O-Si), já esperados de acordo com o processo de síntese, confirmando assim a eficiência da síntese. Sendo úteis para a discussão e elucidar as respostas encontradas nos testes de adsorção de piridina e testes catalíticos.

Nos espectros podem ser observados cerca de 5 bandas características e que são observadas em todas as amostras, destacadas na Tabela 4. Porém é possível observar uma mudança ao se comparar as amostras em diferentes séries. Uma larga banda entre 600 e 800

cm^{-1} é observada, com maior clareza, na série envelhecida em NH_4OH referente a vibração de estiramento da ligação (Al-O). Já as amostras que permaneceram na solução de Na_2SiO_3 apresentam, com maior evidência, grupamentos característico da sílica, bandas em 450 cm^{-1} referentes as vibrações de siloxanos (δ O-Si-O) [6], também duas bandas de adsorção, uma intensa em 1100 cm^{-1} e outra apresentando-se como um ombro, em 1200 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico (ν Si-O-Si) [43,44], por fim bandas largas em 3500 cm^{-1} , características do estiramento ($-\text{OH}$) de H_2O adsorvido. Como já esperado as bandas características da sílica estão mais evidentes nas amostras envelhecida na solução de Na_2SiO_3 , decorrente da difusão do silício nas esferas, aumentando o teor de sílica na superfície.

Figura 13: Espectros de Infravermelho das esferas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 600°C . Preparada a partir de diferentes composições dos polímeros, nas diferentes soluções de envelhecimento (A) NH_4OH e (B) Na_2SiO_3 .

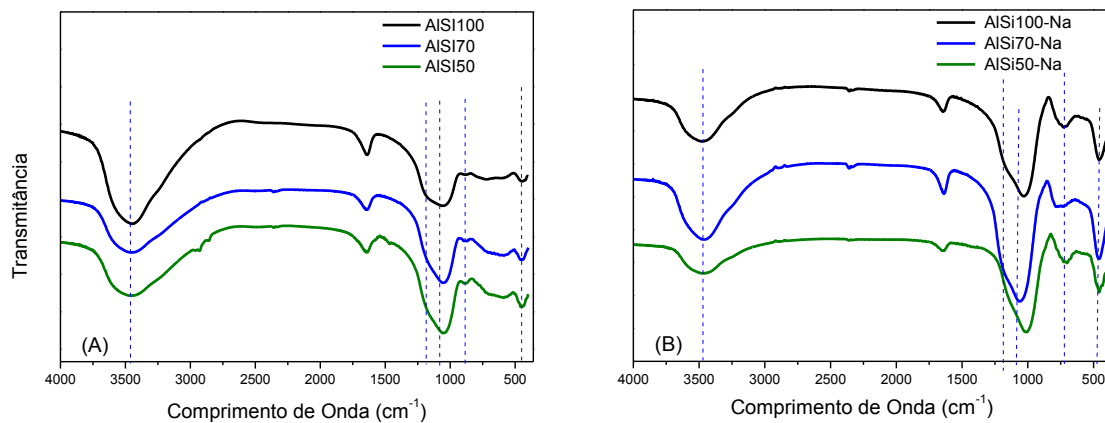


Tabela 4: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho.

Tipo do Evento	Comprimento de onda (cm^{-1})	Referências
δ O-Si-O	450	[6]
δ Si-OH	750	[44]
δ Al-O	900	[45]
ν Si-O-Si	1200	[44]
ν Si-O-Si	1100	[46]
ν -OH	3490	[33]

5.3 Análises Térmicas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura), TG (Termogravimetria) e DTA (Termodiferencial).

Os resultados das medidas de DSC, TG e DTA, em conjunto, proporcionam melhor entendimento dos eventos que ocorrem no decorrer do tratamento térmico. Observou-se que a variação da razão Qts/PVA, não resultou em mudanças significativas nos perfis de análise térmica, nas diferentes séries (Figura 14 e Figura 16), porém observa-se que o evento

próximo a 300°C (Figura 15) está diretamente relacionado a substituição da Qts por PVA, esse evento é característico de resíduos de proteína que não são eliminados do processo de síntese da quitosana [47], resumidamente os eventos e as faixas de aquecimento onde são observados encontra-se expresso nas Tabela 5 e Tabela 6. São observados 3 eventos principais de perda de massa, o primeiro, (endotérmico) que inicia próximo a 30°C e estende-se à 150°C é relacionado a dessorção de H₂O fisicamente adsorvida. O segundo evento, com perda de massa que começa em 150 °C e termina em 400°C, está associado a decomposição dos polímeros Qts e/ou PVA e decomposição de nitratos (NO_x), provenientes do precursor de Al³⁺ (Al(NO₃)₃.9H₂O) e solução coagulante (NH₄OH), empregada no envelhecimento em uma das séries (NH₄OH). Também é possível observar uma banda larga exotérmica no intervalo de temperatura de 450°C a 600°C, o que é devido ao continuado processo de combustão do carbono residual. É importante destacar que nessa mesma faixa de temperatura ocorre a desidroxilação da amostra. [38]

Os mesmos eventos foram observados por Santos [47] (Figura 15) ao analisar o comportamento de quitosana comerciais de diferentes graus de desacetilação e obtidas de diferentes origens. Com esse trabalho foi possível também obter resposta das melhores condições de aplicação da análise de TG/DTA e DSC, como taxa de aquecimento para conseguir melhor resolução dos eventos e massa a ser utilizado, o que foi replicado no tratamento térmico das esferas.

Figura 14: Análises térmicas: (A) TG/DTA e (B) DSC das esferas SiO₂-Al₂O₃, envelhecidas na solução de NH₄OH. Amostras antes do tratamento térmico.

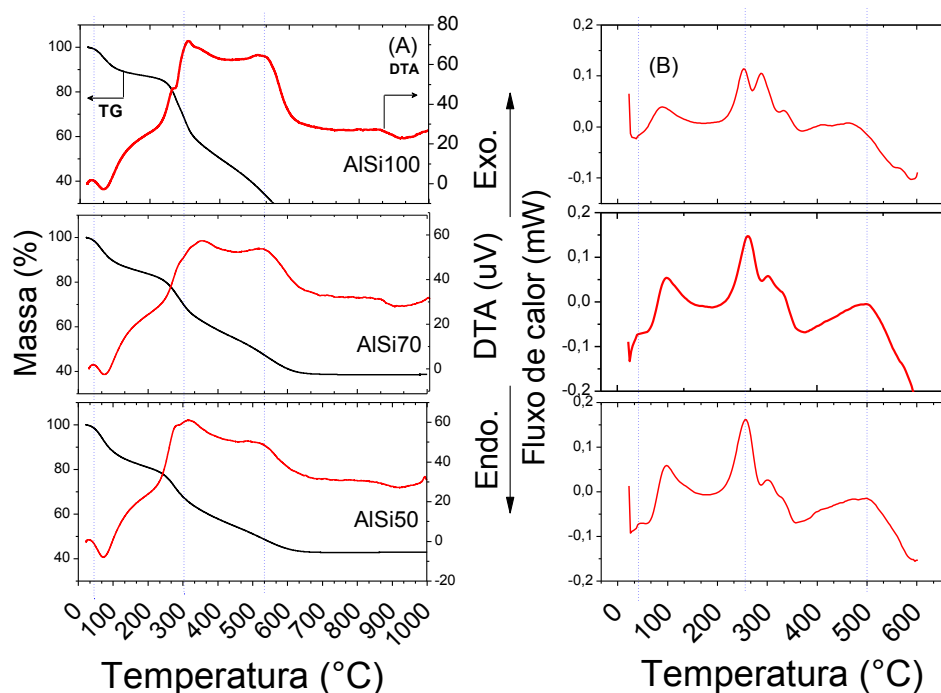
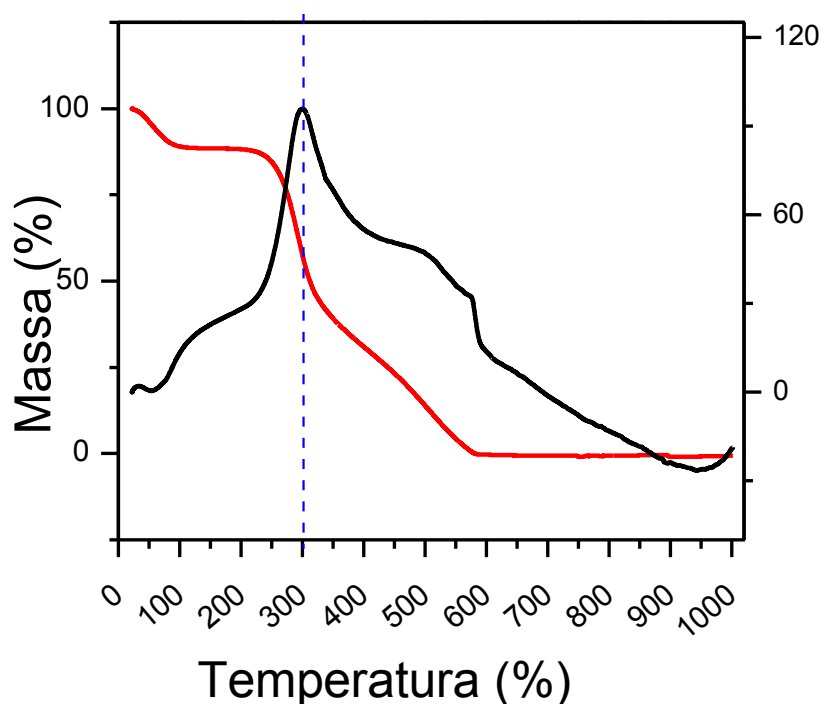


Tabela 5: Dados de perda de massa das esferas envelhecidas em NH_4OH após a análise térmica.

Amostras	I Evento de perda de Massa 30°C ~ 150°C	II Evento de perda de Massa 150°C ~ 400°C	III Evento de perda de Massa 450°C ~ 600°C	Massa Residual
AlSi100	12%	39%	25%	24%
AlSi70	14%	27%	19%	40%
AlSi50	19%	23%	16%	42%

Figura 15: Análise térmica (TG/DSC) da quitosana pura.



Fonte: Próprio Autor.

As amostras apresentam uma importante diferença quando se observa a matéria residual após a análise, Figura 14 e 16. As amostras que ficaram em solução de hidróxido de amônio tiveram uma maior perda de matéria. Observa-se valores em torno de 40% da massa inicial. Também foi observado que a interação entre os polímeros Qts/PVA promove a dificuldade da saída da matéria orgânica e a menor perda de massa, é possível concluir que a mistura dos polímeros diminui o processo de combustão/eliminação da matéria orgânica para o segundo evento. Por outro lado, as amostras da série envelhecida em, Na_2SiO_3 , apresentam aproximadamente 55% de massa inicial.

Esse comportamento pode estar relacionado ao superior teor de silício obtido nas amostras envelhecidas na solução de Na_2SiO_3 , o que afeta as propriedades texturais. Assim, é

possível observar que as amostras com maior perda de massa apresentam maior área superficial e/ou volume de poros, de acordo com os dados observados nas análises de adsorção de N_2 Figura 17/18.

Figura 16: Análises térmicas: (a) TG/DTA e (b) DSC das esferas $SiO_2-Al_2O_3$, envelhecidas na solução de Na_2SiO_3 .

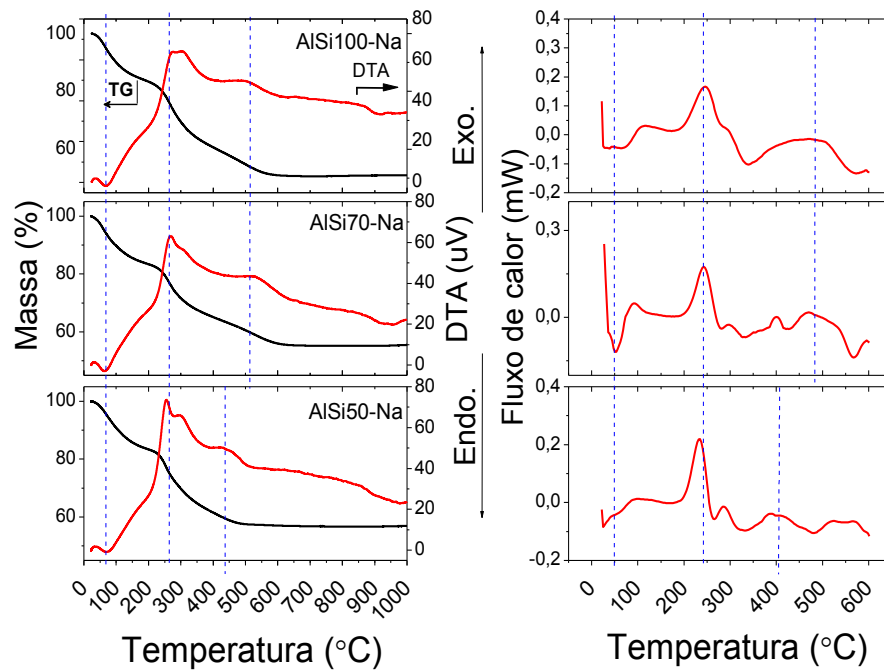


Tabela 6: Dados de perda de massa das esferas envelhecidas em Na_2SiO_3 após a análise térmica.

Amostras	I Evento de perda de Massa 30°C ~ 150°C	II Evento de perda de Massa 150°C ~ 400°C	III Evento de perda de Massa 450°C ~ 600°C	Massa Residual
AISi100-Na	19%	21%	20%	40%
AISi70-Na	17%	16%	12%	55%
AISi50-Na	16%	21%	7%	56%

É possível inferir que a menor perda de massa das amostras envelhecidas em Na_2SiO_3 está relacionada a maior quantidade de matéria inorgânica difundida pelo envelhecimento. Também observa-se que a substituição do polímero quitosana por PVA contribui para uma menor perda de massa, assim como observado anteriormente para as amostras da outra série. A análise dos dados de termogravimetria sugere que a calcinação, a 600°C, é suficiente para eliminar a matéria orgânica proveniente dos polímeros utilizados na síntese, este é um dos principais objetivos, pois a saída dos polímeros é o que confere maior porosidade ao material.

5.4 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (N₂)

Com o método de caracterização da superfície específica através de adsorção de molécula sonda, foi possível observar material com características micro e mesoporosas, com majoritária presença de mesoporos, sugerido pelo perfil de isoterma de adsorção de N₂ que foi do tipo IV(a) e Histerese tipo H2 (b) [48], (Figura 17/18) de acordo com os sugeridos pela IUPAC. Quando o sólido apresenta poros na região entre 2 e 50 nm, ocorre o fenômeno de condensação capilar, onde a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com o N₂ adsorvido no estado líquido [34]. As isotermas mostram adsorção de N₂ em baixos valores de pressão relativa (P/P₀), principalmente para as amostras envelhecidas em NH₄OH. Portanto, as sílica-alumina amorfas, apresentaram mesoporos, mas também microporos. O aumento do teor de álcool polivinílico (PVA) na mistura reacional promove uma diminuição gradativa de microporos, contribuindo para uma diminuição da área superficial.

As maiores áreas foram observadas nas amostras envelhecidas em NH₄OH (Figura 18), isso pode estar associado a menor resistência à fissura desse material decorrente das interações inter e intramolecular da mistura dos polímeros, onde observou-se uma superfície com maiores irregularidades [21].

Na outra série essas consequências ficaram menos evidentes (Figura 17), pois a presença majoritária de sílica, aparentemente, confere uma maior rigidez às esferas por apresentar maior teor de matéria inorgânica [49], isso também pode ser inferido observando-se as análises termogravimétricas (Figura 16).

Figura 17: Isotermas de adsorção de N_2 (A) e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) dos óxidos de $SiO_2-Al_2O_3$, envelhecidas em Na_2SiO_3 .

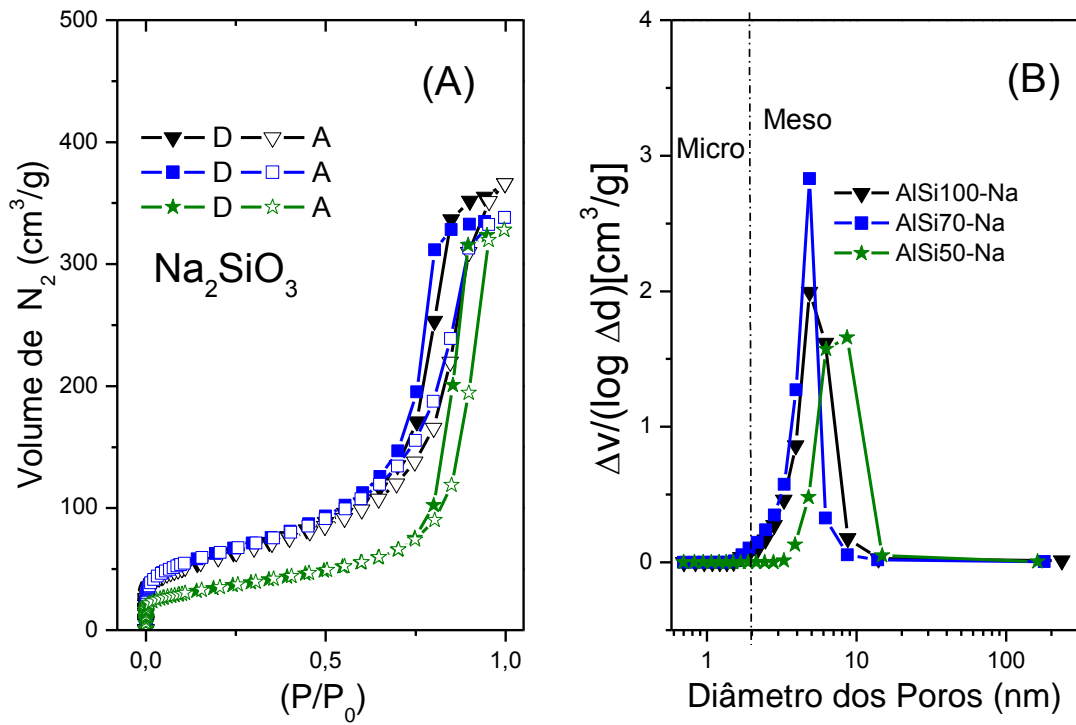


Figura 18: Isotermas de adsorção de N_2 (A) e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) dos óxidos de $SiO_2-Al_2O_3$, envelhecidas em NH_4OH

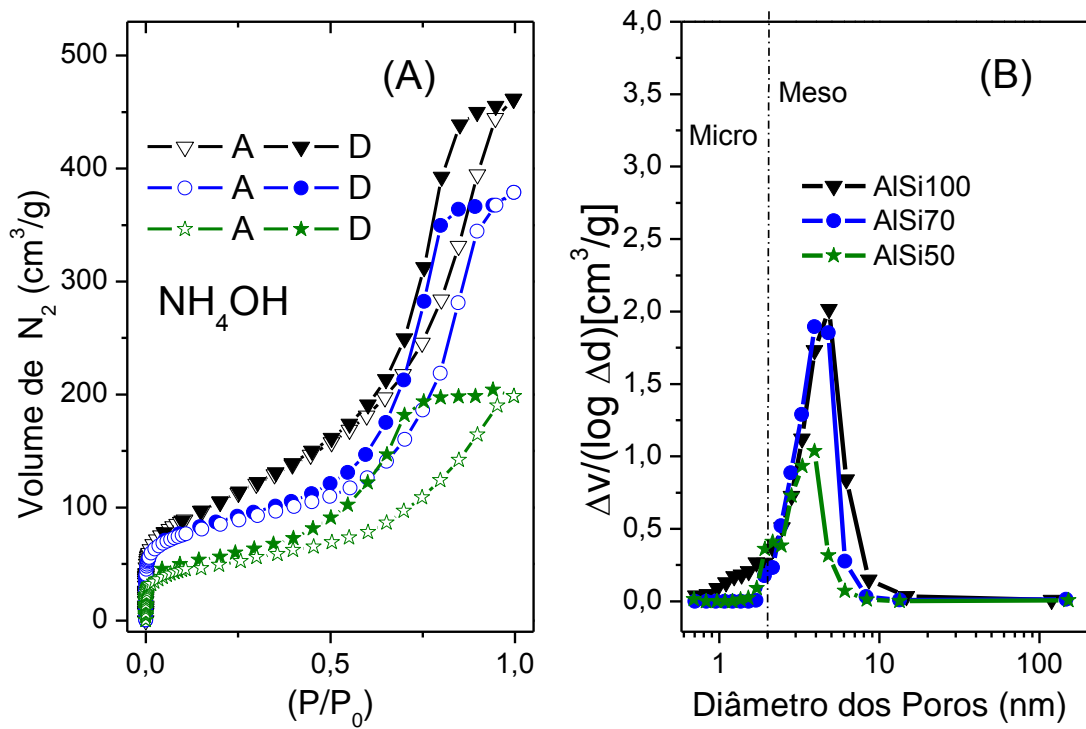


Tabela 7: Dados das propriedades texturais obtidos a partir dos testes de adsorção de N₂

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Área _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
AlSi100	372	3,4	0,5449
AlSi70	285	4,1	0,5873
AlSi50	181	3,5	0,3186
AlSi100-Na	209	5,4	0,5679
AlSi70-Na	220	4,7	0,5243
AlSi50-Na	122	8,2	0,5088
Fe/Al₂O₃-SiO₂	199	4,8	0,5054

D_p - Diâmetro dos Poros

V_p - Volume dos Poros (P/P₀)

Todas as amostras apresentaram alta área superficial, acima de 100m²/g, sendo que as amostras envelhecidas em solução de silicato de sódio apresentaram área superficial ligeiramente inferior. Essa propriedade está relacionada à saída da matéria orgânica (TG Figura 16). Quanto maior for o teor de matéria orgânica a ser eliminada, mais favorável é a obtenção de amostras com superior área e volume de poros. Outra evidência disso é o ciclo de histerese a altas pressões relativas a partir de P/P₀ igual a 0,7. O volume dos poros na série em Na₂SiO₃ apresentou uma organização, com poucas diferenças, também influenciado pela presença de excesso do Si na superfície da amostra. Podemos inferir a partir da distribuição dos poros (Figura 17) que todas as amostras apresentam poros na região, majoritariamente, após 2 nm caracterizando o material como sendo mesoporoso. Apesar de ser escala logarítmica, a distribuição de poros entre 2 e 20 nm de diâmetro pode ser considerada estreita. Principalmente se considerarmos o método de síntese, o qual não emprega direcionador de poros, como na síntese de zeólitas.

Após a impregnação de óxido de ferro na amostra selecionada foi realizado teste de adsorção/dessorção de nitrogênio para averiguar quais efeitos a adição de ferro provoca na superfície do material em relação a sua área superficial. Uma vez que a área é de extrema importância para os catalisadores heterogêneos a diminuição drástica da área não é desejada.

Figura 19: Isotermas de adsorção de N₂(A) e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) do catalisador FeAlSi70-Na.

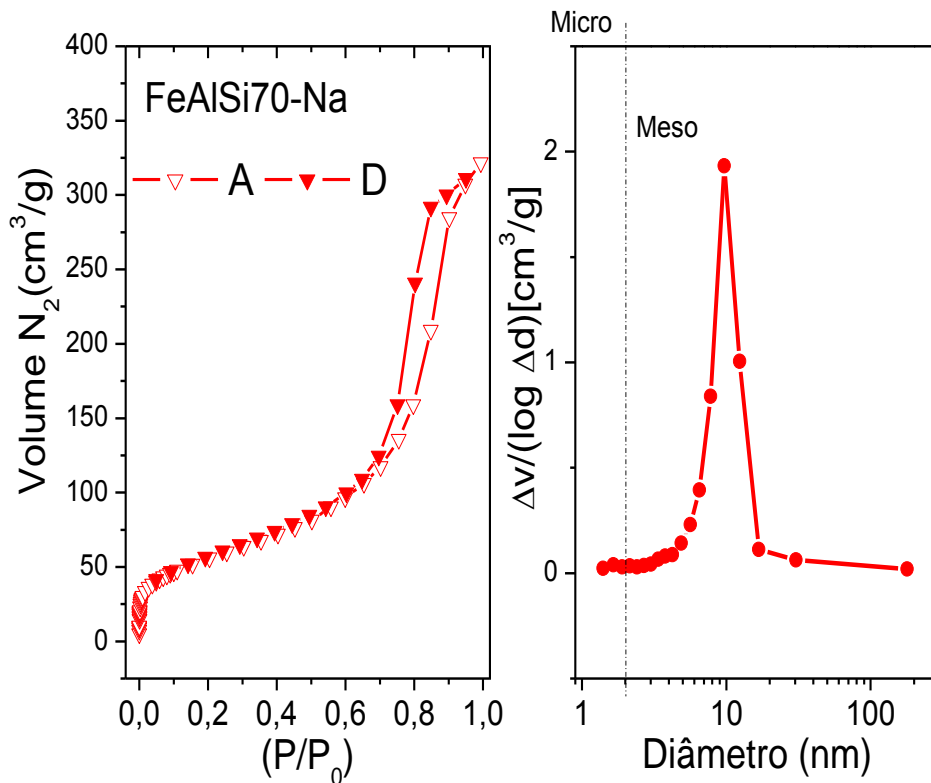


Tabela 8: Dados das propriedades texturais obtidos a partir dos testes de adsorção de N₂ para a amostra FeAlSi70-Na.

Amostra	Área _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
Fe/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	199	4,8	0,5054

D_p - Diâmetro dos Poros

V_p - Volume dos Poros (P/P₀)

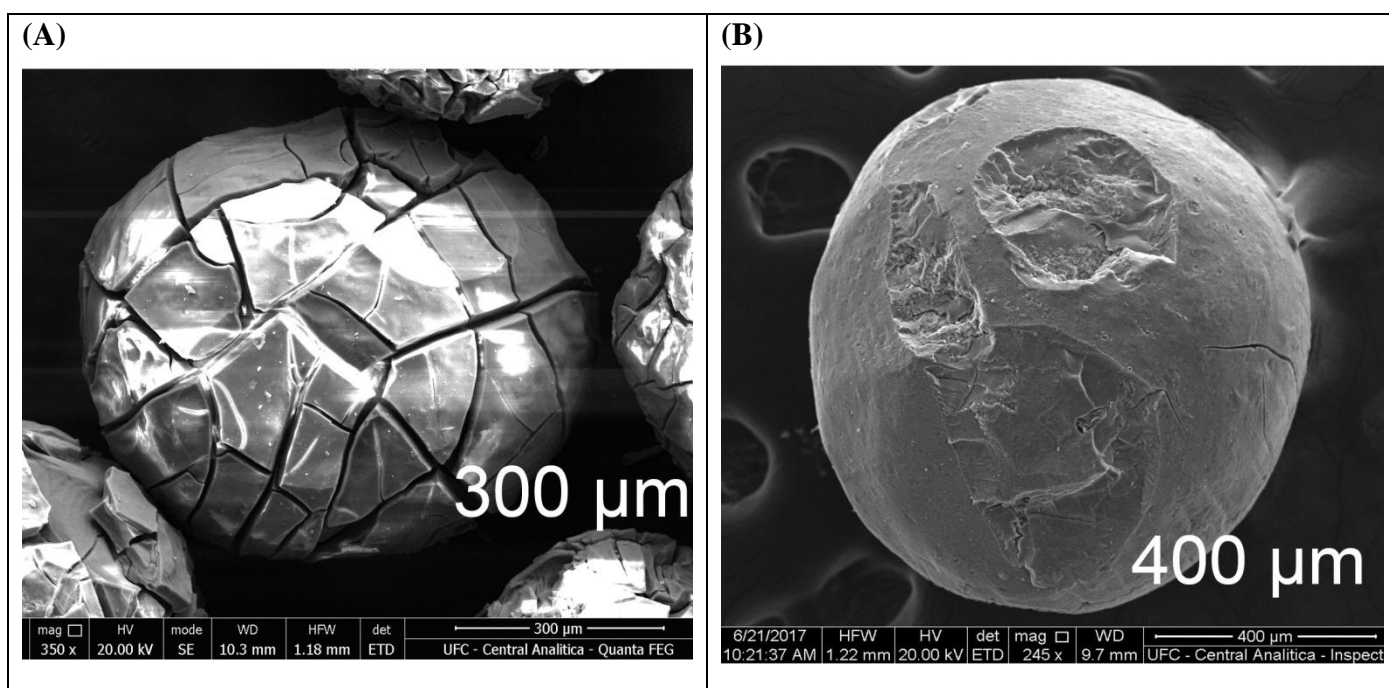
A impregnação do metal promoveu um decréscimo da área superficial do material selecionado (Tabela 8), o que é consistente com o observado nas adsorções de N₂, pois a impregnação ocasiona o recobrimento dos poros de menor diâmetro pelo óxido de ferro e sinterização do material [50]. Entretanto mantiveram-se as características de isoterma do tipo IV(a) e estereose tipo H2(b), que sugere material mesoporoso com diâmetro de poros, majoritariamente, em torno de 10 nm. Também é possível inferir que se mantiveram valores similares de diâmetro de poros e volume de poros.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades morfológicas dos catalisadores foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 20 são apresentadas as micrografias de amostras representativas das séries, NH₄OH (A) e Na₂SiO₃ (B), das esferas sintetizadas. Ao observar as

superfícies é possível sugerir uma maior resistência mecânica das amostras envelhecidas em Na_2SiO_3 , decorrente do superior teor de inorgânico na esfera, conferindo maior resistência a estrutura esférica de SiO_2 [2]. No entanto análises mecânica não foram realizadas necessitando de um melhor estudo sobre as propriedades mecânicas do material. É possível perceber (Figura 20A) fissuras (fendas) na superfície de toda a esfera e observada em todas as esferas visíveis na imagem em análise. Estas falhas podem estar associadas à saída dos gases no momento do tratamento térmico para eliminação dos polímeros utilizados e precursores dos metais e a baixa resistência da esfera.

Figura 20: Superfícies das esferas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas. Envelhecidas em NH_4OH (a) e Na_2SiO_3 (b).



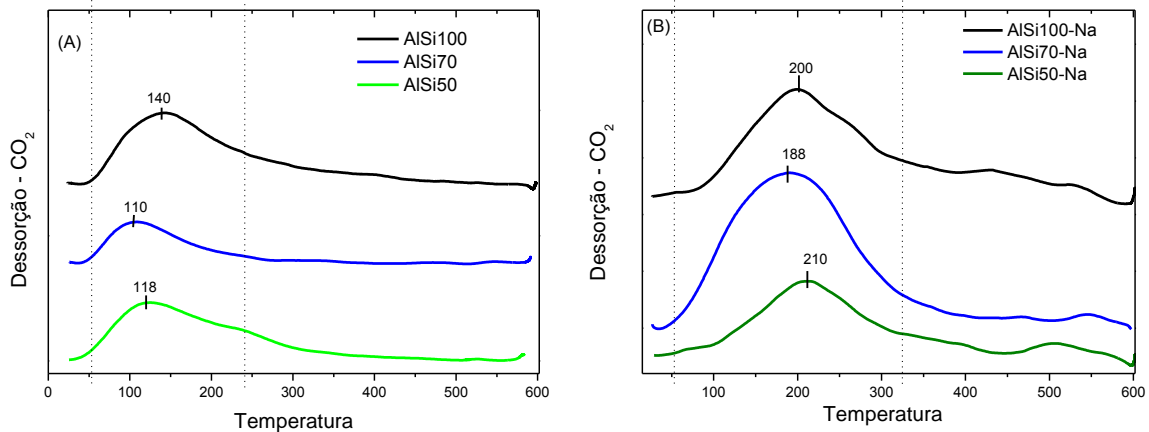
Já na Figura 20B, a esfera que ficou na solução de silicato de sódio, observa-se uma superfície com menor número de fendas e sem grandes falhas. Isso aponta também para maior densidade, provocando, como observado nos testes de adsorção de nitrogênio (Figura 18), menor área superficial e inferior volume de poros. Essas fendas podem ter sido originadas principalmente pela ação da decomposição de nitratos, cujo processo resulta em liberação significativa de energia devido à reação com a estrutura carbônica. O envelhecimento em solução de Na_2SiO_3 pode resultar em inferior teor de nitrato residual.

5.6 Dessorção a Temperatura Programada (TPD- CO_2)

As análises termoprogramadas de dessorção de CO_2 são de fundamental importância para o entendimento da basicidade superficial do material. As moléculas de CO_2

são adsorvidas na superfície do material sobre os sítios básicos uma vez que essa molécula sonda tem caráter ácido, podendo ser, com isso, mensurado a força do sítio na temperatura de dessorção; sendo que sítios mais fortes irão promover a dessorção em temperaturas mais elevadas. As curvas de TPD-CO₂ são apresentadas na Figura 21.

Figura 21: Perfil de TPD-CO₂ das esferas de SiO₂-Al₂O₃ preparados a partir de diferentes composições de mistura dos polímeros, (A) NH₄OH e (B) Na₂SiO₃.



As amostras apresentaram, sítios com propriedades básicas que podem estar relacionados com a presença de CaO na superfície do material. Tal fato pode ser confirmado também pela técnica de fluorescência de raio-x, onde o teor de cálcio, proveniente do polímero quitosana, se apresenta com progressiva diminuição (Tabela 3), em função da substituição do biopolímero quitosana pelo polímero PVA. A Figura 21A, da série de NH₄OH, mostra uma banda de dessorção larga que vai de 50 a 250°C, essa banda está relacionada a presença de microporos (Figura 17). A dificuldade na saída das moléculas de CO₂ promove a dessorção em temperaturas mais elevadas, isso em função da presença desses poros com diâmetros menores

Todas as amostras, para a série envelhecida em NH₄OH, apresentam uma única banda de dessorção que se localizam entre 50 a 250 °C, com máximos de temperatura entre 110 a 140°C. Já para a série envelhecida em Na₂SiO₃ observa-se temperaturas entre 188 a 210°C, também a presença do sódio na estrutura da amostras, age como dopante, contribuindo para o caráter básico, esse comportamento também foi observado por Cortez [26]. Estes valores de máximo sugerem sítios básicos mais fortes o que pode afetar a seletividade reacional [50]. Também é possível observar, na faixa de 500 a 550°C, possíveis eventos decorrente de sítios básicos ainda mais forte.

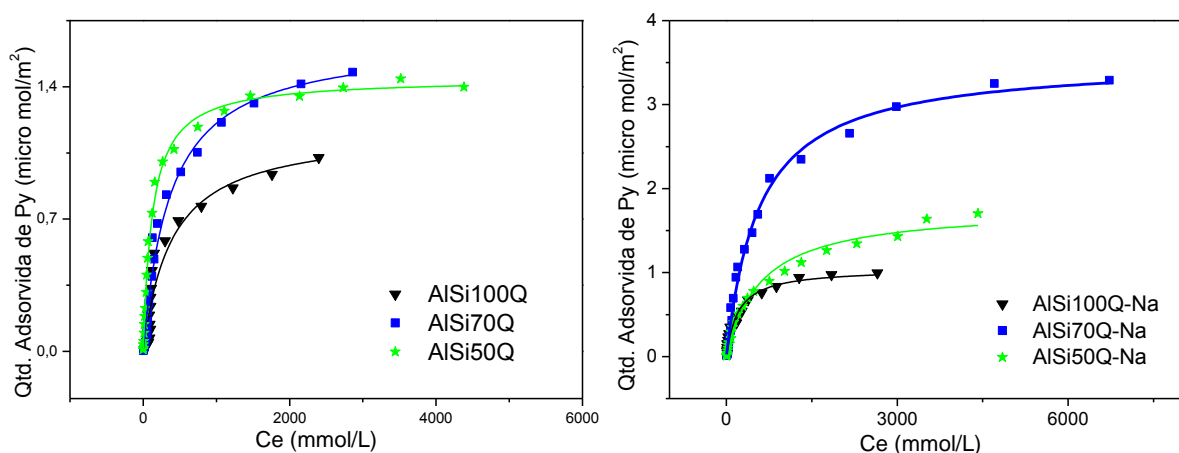
De modo geral as amostras que foram envelhecidas em solução de silicato de sódio apresentam perfil de dessorção de CO_2 que evidenciam a presença de sítios básicos mais fortes que os observados na série de NH_4OH .

5.7 Isoterma de Adsorção de piridina

Análise do perfil de adsorção de piridina mostra sutil distinção entre as amostras nas diferentes séries. Entre as amostras envelhecidas em hidróxido de amônio (Figura 22a), o que apresentou quantitativamente menor densidade de sítios ácidos foi à amostra preparada empregando-se apenas Qts, fato observado para ambas as séries. O decréscimo do teor de Qts na mistura reacional resultou em menor teor de cálcio na amostra obtida (Tabela 1), sendo consistente com relação a superior capacidade de adsorção de piridina. No entanto, observando mais detalhadamente as curvas de distribuição de diâmetro de poros (Figura 17b e Figura 18b), o acréscimo do teor de PVA tende a suprimir os microporos. Portanto, as diferenças obtidas na capacidade de adsorção de piridina pode está relacionada à variação da porosidade.

Por outro lado, a molécula sonda, piridina, é uma base relativamente forte, capaz de interagir com os ácidos fracos, sítios presentes na superfície do material, logo a análise não mensura a força e sim, apenas, a presença de sítios ácidos capazes de adsorver piridina, seja ele de Lewis ou de Brønsted. De acordo com os dados da Tabela 9 é possível acompanhar o valor de **S (Quantidade de sítios por área)** referente ao número de sítios ácidos totais encontrados.

Figura 22: Perfil de Adsorção de Piridina das amostras, nas diferentes soluções de envelhecimento, NH_4OH (A) e Na_2SiO_3 (B).



Os sítios ácidos foram mensurados seguindo o modelo de adsorção de Langmuir e utilizado o cálculo matemático de ajuste não linear “*Fiting no linear*” para mensurar a quantidade de sítios e o modelo que mais se adéqua as possíveis situações, de um ou dois

sítios distintos de adsorção. Os dados obtidos com a aplicação do modelo se encontram expresso na Tabela 9.

$$q_{ads} = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Onde: q_{ads} é a quantidade de substrato adsorvida; q_{max} é a quantidade máxima de substrato adsorvida, correspondendo ao número máximo de sítios de adsorção ou formação da monocamada; K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio do substrato.

A forma como está escrita é decorrente da consideração de homogeneidade de sítios de adsorção, assim como da formação de uma única camada. No entanto, deve ser considerada também a ocorrência de apenas uma forma de adsorção da molécula sonda, que semelhantemente a homogeneidade de sítios, significa mesma energia de interação para todas as moléculas adsorvidas.[36][34]

Tabela 9: Parâmetros da regressão não-linear das isotermas de adsorção de piridina.

PARÂMETROS	<i>Amostras</i>						
	*Fe/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	AlSi100	AlSi70	AlSi50	AlSi100-Na	AlSi70-Na	AlSi50-Na
Ka (L/μmol)	2,1 x 10 ⁻⁴	2,6 x 10 ⁻³	2,7 x 10 ⁻³	8 x 10 ⁻³	4,9 x 10 ⁻³	1,11 x 10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻³
Kb (L/μmol)	0,07734						
Sa (μmol/m²)	1,20998	1,35	1,65	1,44	1,05	3,53	1,78
Sb (μmol/m²)	0,70794						
S (μmol/m²)	1,92	1,35	1,65	1,44	1,05	3,53	1,78
R²	0,97	0,91	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98

*Essa Amostra será abordada mais a frente.

Após a impregnação do metal observou-se relativa diminuição da acidez, de 3,53 para 1,92 μmol/m² isso ocorreu devido, principalmente, à diminuição da área superficial. O metal suprime os micro poros que apresentavam sítios ácidos de Lewis, contribuindo para uma menor acidez. Pode inferir, também, por meio desse comportamento que o metal ficou bem disperso na superfície do suporte catalítico, uma vez que a área acessível à interação da piridina diminuiu.

Figura 23: Perfil de Adsorção de Piridina da amostras Fe/Al₂O₃-SiO₂.

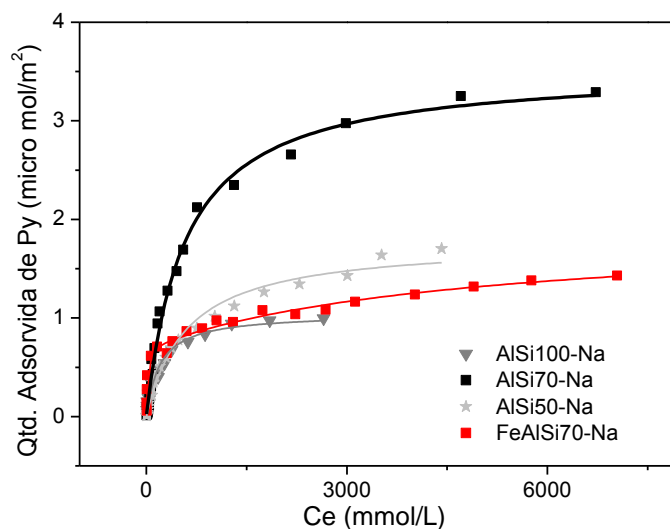


Tabela 10: Parâmetros da regressão não-linear das isotermas de adsorção de piridina do catalisador Fe/Al₂O₃-SiO₂.

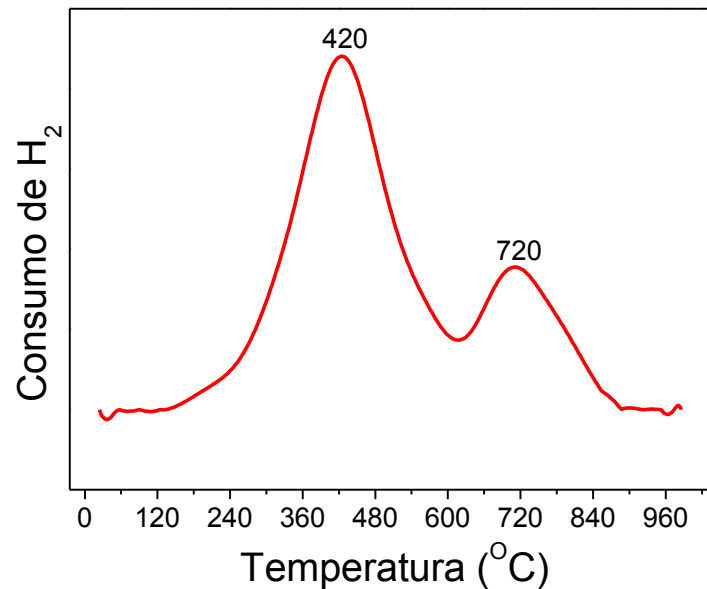
PARÂMETROS	<i>Amostra</i>	
	Fe/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	AlSi70-Na
Ka (L/μmol)	2,1 x 10 ⁻⁴	1,11 x 10 ⁻⁴
Kb (L/μmol)	0,07734	
Sa (μmol/m²)	1,20998	3,53
Sb (μmol/m²)	0,70794	
S (μmol/m²)	1,92	3,53
R²	0,97	0,99

Foi utilizado, assim como para os suportes separadamente, o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood para dois sítios distintos de adsorção, pois esse apresentou resultados mais satisfatórios. Com isso foi possível mensurar quantitativamente os sítios ácidos presentes na superfície do material.

5.8 Redução em Temperatura Programada

O entendimento, por meio do TPR-H₂, do momento da redução ajudará a explicar os eventos que ocorrem na estrutura do catalisador quando submetido ao teste catalítico. Propicia, também, entender o funcionamento e justificar possíveis falhas ou mudanças de fase que podem interferir ou modificar os resultados na reação catalítica, através das diferentes interações metal/suporte.

Figura 24: Perfil de TPR-H₂ do catalisador FeAlSi70-Na, após calcinação à 600°C/ar.

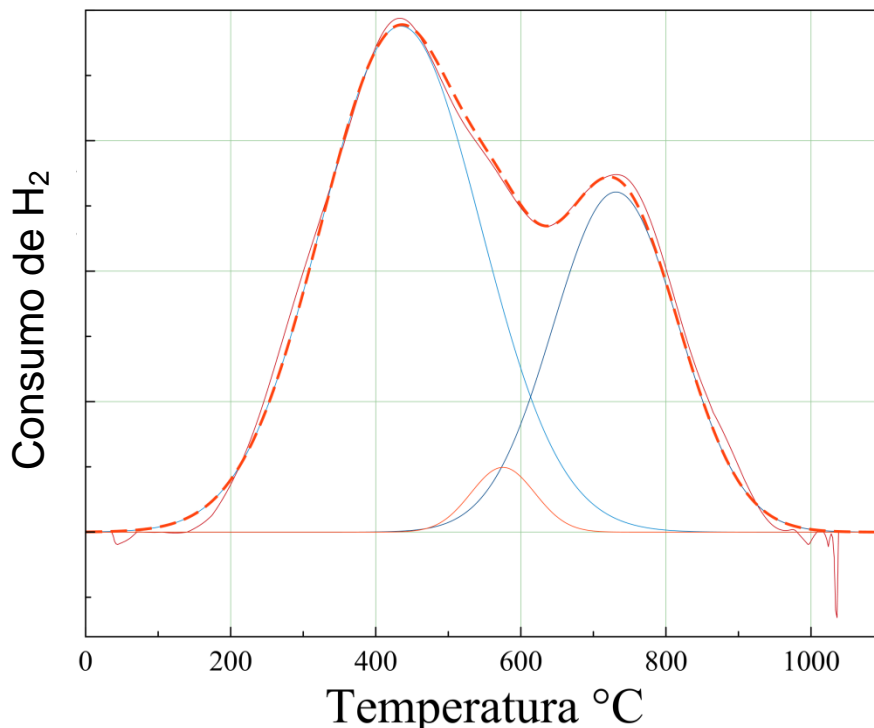


Por meio da análise de redução a temperatura programada (TPR-H₂) observa-se duas principais bandas de redução. A primeira, com máximo, em aproximadamente 420°C relacionada a redução do ferro, de Fe³⁺ à Fe²⁺, (Fe₂O₃ a Fe₃O₄) (Eq.1) e subsequente redução de Fe²⁺ à Fe⁰ (Fe₃O₄ a FeO) (Eq.2), sugerindo também, por meio da maior banda de redução, uma grande exposição do metal ao H₂ e a segunda em aproximadamente 720°C relacionado à redução de Fe²⁺ a Fe⁰[51][52] (Eq.3). Desta forma é possível inferir que no momento do teste catalítico o material apresenta o óxido de ferro no estado de oxidação 3+ como majoritário, uma vez que o teste se realiza em moderadas temperaturas, aproximadamente 250°C.



Com o objetivo de verificar a permanência da fase cristalográfica inicial, foi realizado o teste de redução a temperatura programada de H₂, após o teste catalítico. Espera-se que o material não sofra modificação ou mudança de fase no decorrer do teste, pois isso apresentaria uma instabilidade, comportamento diferente do esperado, o que não é interessante.

Figura 25: Perfil de TPR-H₂ do catalisador FeAlSi70-Na, calcinado à 600°C/ar, após teste catalítico.



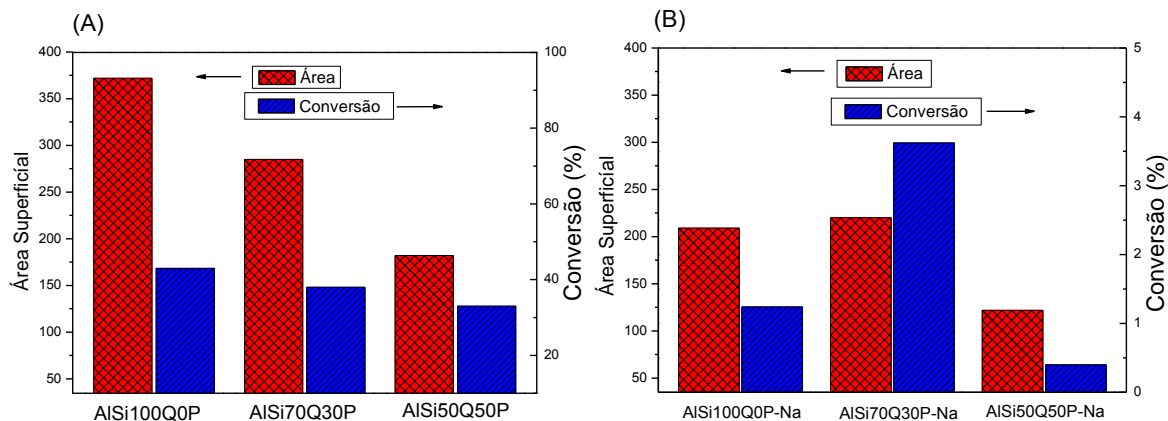
Assim como no teste de TPR-H₂ antes do teste reacional, é possível perceber a presença de duas bandas principais de consumo de hidrogênio, porém, agora é possível perceber uma terceira banda de redução em aproximadamente 575°C, relacionada a redução parcial do óxido de ferro (Eq.2). Com isso podemos inferir que a fase cristalográfica inicial se alterou durante o teste reacional. Essa evidência é importante, pois relaciona a atividade catalítica aos sítios metálicos ativos da hematita que favoreceu a desidrogenação, essa evidência é demonstrada na maior conversão à acetaldéido quando comparamos as amostras sem a impregnação do ferro e aplicando-se, às amostras, o mesmo teste nas mesmas condições reacionais.

5.9 Ensaio Catalítico

Uma das técnicas de caracterização dos catalisadores é a utilização de reação modelo que possa explorar as características em condições reais. [34]. Os testes catalíticos mostraram que o material apresenta sítios ativos com capacidade de promover a reação de desidratação do etanol (Figura 27). Os maiores valores de conversão, se manifestaram na série repousada em hidróxido de amônio, em torno de 43%, para a mostra AlSi100 seguida da AlSi70 com 39% (Figura 26). É observado que a taxa de conversão possui relação direta com a variação de área superficial (Figura 26), sendo assim, o decréscimo da área superficial, para todas as amostras, resulta em inferiores taxas de conversão. Também é importante ressaltar

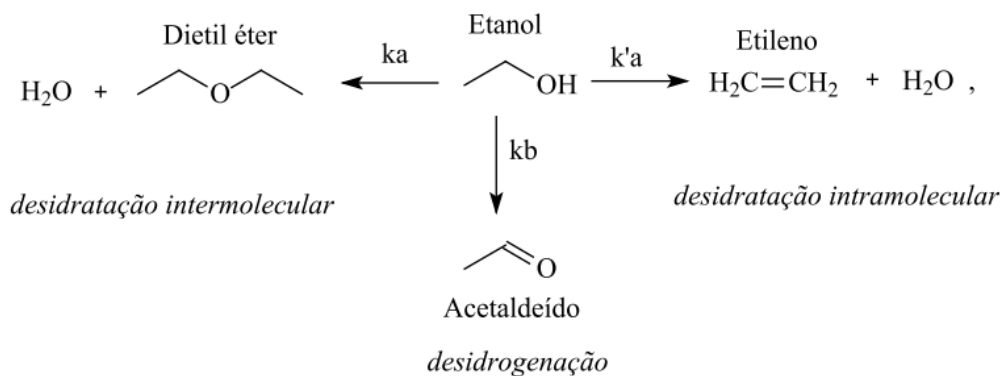
que a conversão poderá ser maximizada pelo aumento da temperatura, de forma moderada [53], sendo de maior interesse para o trabalho os valores de seletividade.

Figura 26: Dependência da conversão média em função da área, (A) NH_4OH e (B) Na_2SiO_3 .



A seletividade aos produtos reacionais, eteno, acetaldeído e éter dietílico, está associada às características ácidas ou básicas dos catalisadores de acordo com as possíveis rotas descritas (Figura 27)[38]. Todas as amostras, com exceção da AISi50-Na, apresentam maior seletividade a produtos de desidratação, inter e intramolecular (Figura 28).

Figura 27: Rota de conversão do etanol nos sítios ácidos (ka) e básicos (kb).



A seletividade catalítica apresenta variação devido ao caráter ácido, que sofre mudanças de acordo com a adição de PVA como observado no teste de adsorção de piridina. O principal produto observado para as três amostras, nas diferentes séries, foi éter dietílico, Figura 28. Porém, a variação de teor de Ca, observada nos resultados de FRX (Tabela 3), afeta diretamente a seletividade catalítica (Figura 29), uma vez que contribui com o caráter básico. O decréscimo do teor de Ca resulta em acréscimo da acidez do material conforme observado por TPD- CO_2 e isoterma de adsorção de piridina (Figura 21 e Figura 22). Consequentemente observa-se acréscimo de seletividade para eteno, produto majoritário quando observado maior acidez [54], o que está relacionado com o decréscimo do teor de Qts,

é possível inferir que o mecanismo formador do produto eteno pode apresentar dois caminhos; o primeiro a partir do reagente e outro a partir do produto éter dietílico [55].

Figura 28: Dados de Conversão das amostras repousadas em NH_4OH , no intervalo de 0 a 300 min.

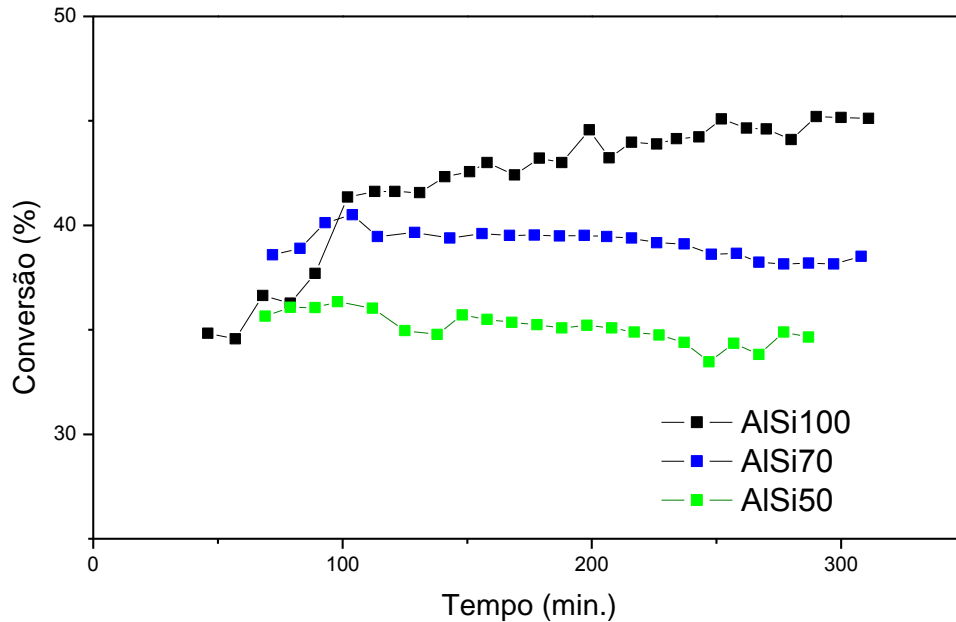
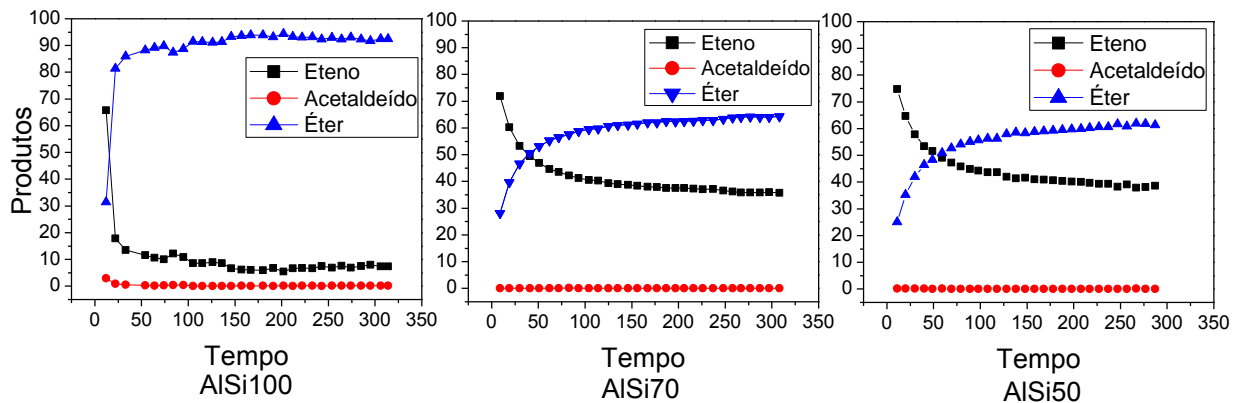
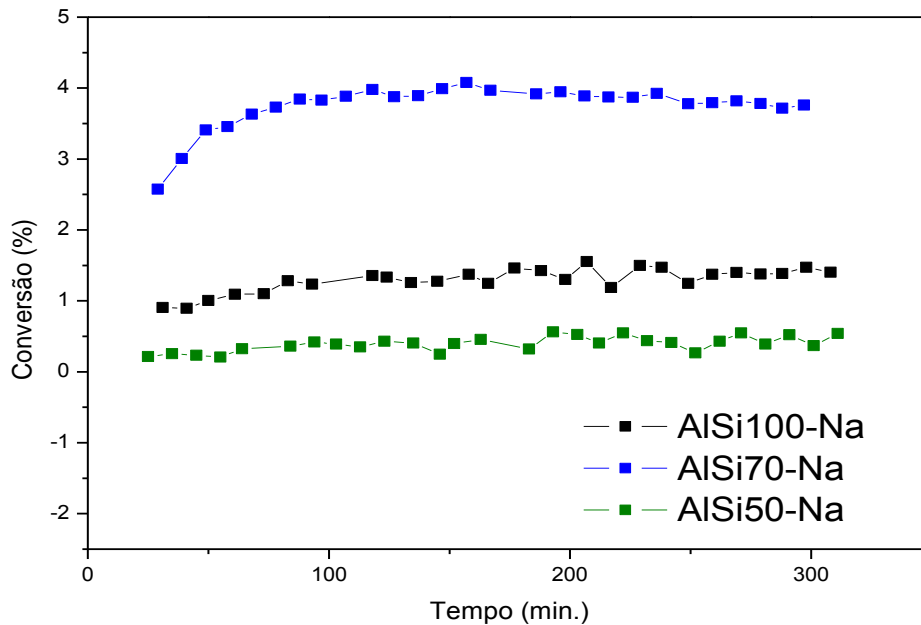


Figura 29: Dados da Seletividade em função do tempo das amostras repousadas em NH_4OH no intervalo de 0 a 300min.



A conversão catalítica das amostras repousadas em Na_2SiO_3 (Figura 30) apresentam valores muito inferiores aos encontrados para as amostras repousadas em NH_4OH (Figura 28), com um máximo de 4% para a amostra AISi70-Na. Essa observação, da baixa conversão, esta relacionado diretamente com a presença majoritária de sílica amorfa na superfície do material, promovendo uma superfície com sítios ácidos de Bronsted mais fracos com predominância dos grupos silanóis (Si-OH) [56]. Porém é possível inferir, também, que a conversão está diretamente relacionada à área superficial (Figura 26).

Figura 30: Dados de Conversão das amostras repousadas em Na_2SiO_3 , no intervalo de 0 a 300 min.



A amostra AISi50-Na apresenta um comportamento diferente das outras amostras analisadas. O produto majoritário continua sendo éter dietílico, porém o produto de desidrogenação, acetaldeído, que antes era observado em torno de 0,1% passou para 33%, esse produto está relacionado a sítios básicos de Lewis [54], assim como com a presença de sítios redox [56] como o $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que, de acordo com os dados de TPD- CO_2 , apontam para a presença de sítios básicos mais fortes, com máximo em 210°C e outros em 510°C e a quantidade percentual de ferro que chega a 1,3% da amostra, que podem promover a desidrogenação de forma preferencial.

Figura 31: Dados da Seletividade em função do tempo das amostras repousadas em Na_2SiO_3 , no intervalo de 0 a 300min.

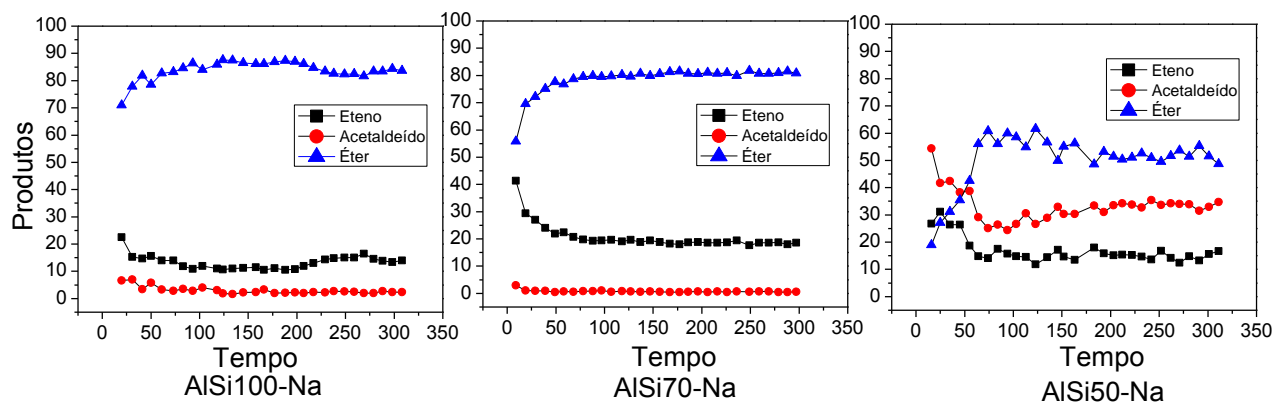
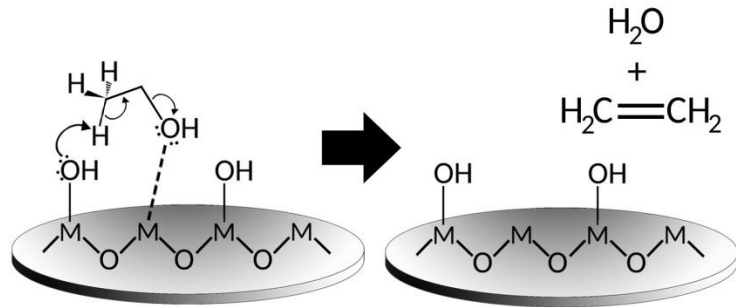
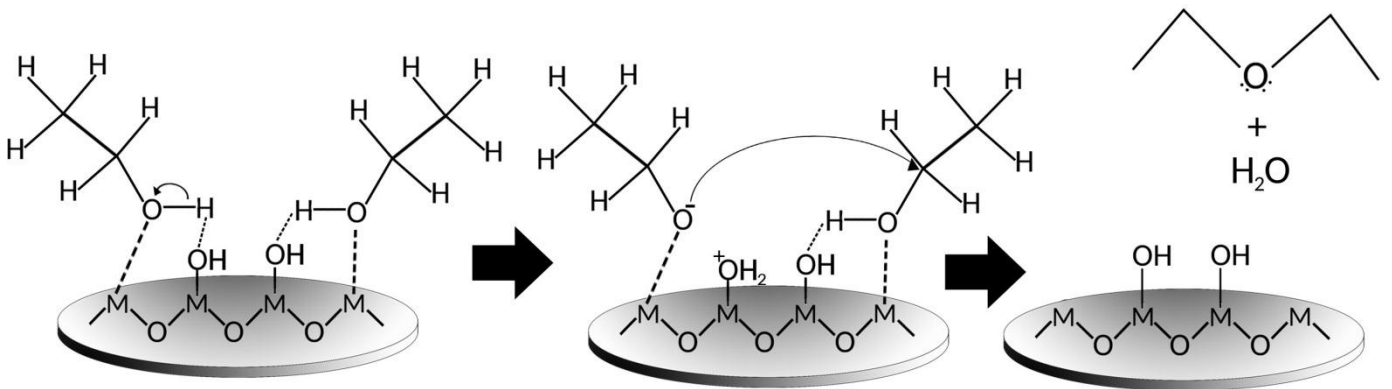


Figura 32: Esquema do mecanismo, sugerido, para formação dos produtos obtidos no ensaio catalítico.

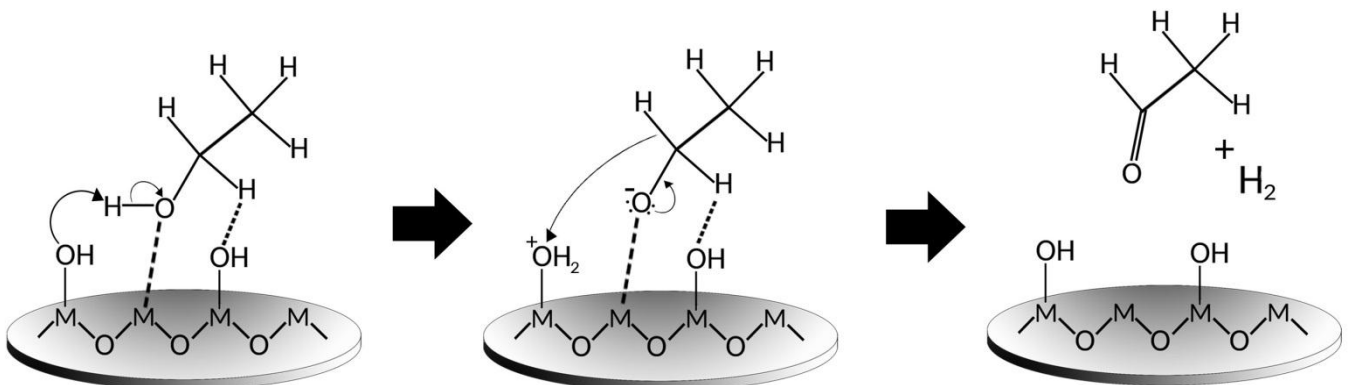
(A)



(B)



(C)



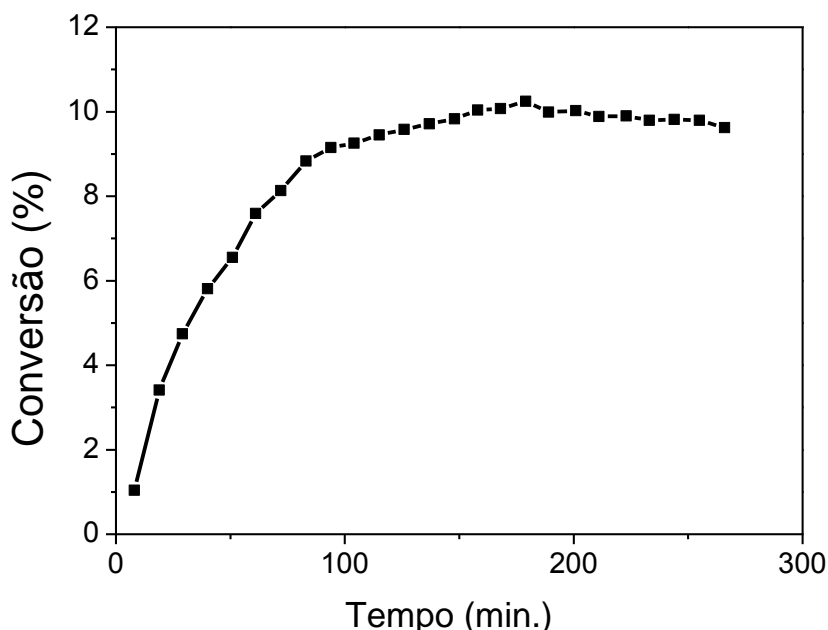
Fonte: Próprio Autor.

Como observado nas análises de adsorção de piridina Figura 22 as amostras com maior razão do polímero PVA promovem uma maior presença de sítios ácidos. Esses sítios, em especial os sítios ácidos de Lewis, estão diretamente relacionados à seletividade dos produtos como observado na reação modelo de desidratação do etanol. A presença majoritária dos sítios ácidos fortes promove uma maior desidratação intramolecular favorecendo a seletividade a Eteno, mecanismo mais simples e dependente da adsorção de apenas uma molécula de etanol (Figura 32, Esquema A). A presença de superfície com sítios de Lewis mais básico ou menos ácido favorece a desidratação intermolecular, sendo mais seletivo a éter dietílico. Dois sítios vizinhos são ocupados ocorrendo uma substituição nucleofílica (SN-1) gerando os produtos, e após a desidratação são restituídos os sítios de adsorção (Esquema B). A seletividade mais significativa a desidrogenação envolvendo abstração de H da molécula do álcool em torno da superfície, observado apenas na amostra AlSi50-Na onde o mecanismo envolve etapas similares a observada para o eteno com o ataque ao hidrogênio mais próximo a hidroxila. Porém essa seletividade pode está relacionado aos possíveis contaminantes decorrente do processo de síntese, essa hipótese surgiu após análise dos dados de FRX, Tabela 3, que apontam para maiores percentagem em massa de Ca, Fe e Na. No entanto, o mecanismo também pode envolver a atuação de sítios redox, como o Fe^{3+}/Fe^{2+} com a transferência de hidretos (Esquema C). Na proposta apresentada tem-se a formação de acetaldeído e eteno. O acréscimo na produção de acetaldeído pode propiciar a ocorrência de reações consecutivas como a condensação aldólica e assim resultar na produção de butanol.

5.10 Desidratação do Etanol

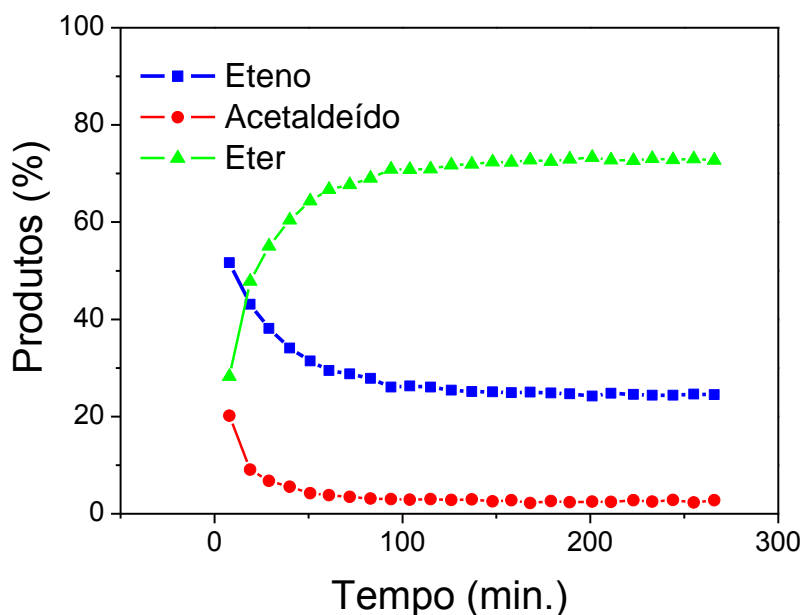
A amostra impregnada com óxido de ferro foi submetida ao teste catalítico de desidratação do etanol. Observa-se que a amostra apresentou superior conversão em relação ao teste realizado sem o metal, passando de 3,9 % para aproximadamente 8,5%, assim como um aumento da seletividade ao produto de desidrogenação acetaldeído. Sugerindo uma boa dispersão do metal em todo o suporte catalítico e uma atuação relevante dos sítios metálicos para isso.

Figura 33: Dados de Conversão do Etanol da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min.



Observa-se que o catalisador apresenta no início da reação, entre 0 a 90 minutos, uma crescente na conversão catalítica, é possível associar esse comportamento aos sítios ácidos de Brønsted que gradativamente são formados no momento dos processos de desidratação, inter e intramolecular sobre sítios de Lewis mais fortes. Outra contribuição para o aumento de conversão observado foi a redução parcial do ferro, como observado no TPR-H₂ pós-teste (Figura 25), onde é possível perceber uma nova banda em torno de 580°C, relacionada a redução parcial do metal. Observa-se que adquire estabilidade a partir de 100 minutos quando os sítios de Lewis estão totalmente ocupados com moléculas de OH que agora formam os novos sítios de adsorção com forças moderadas que possibilitem a adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos reacionais. Consequência disso observa-se que a conversão de éter-dietílico (Figura 34), agora com maior quantidade de sítios disponível, apresenta acréscimo de seletividade sendo a partir de então mais favorecido.

Figura 34: Dados da Seletividade em função do tempo da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min à 250°C.

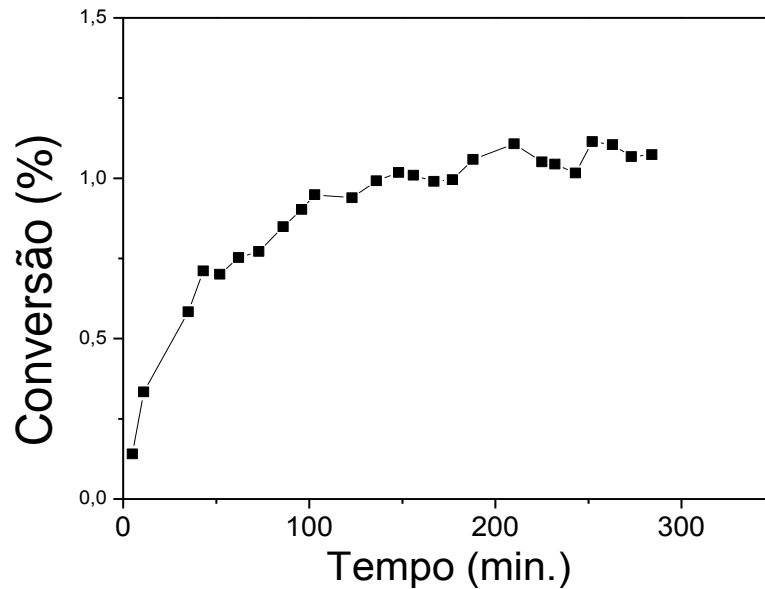


Os produtos obtidos foram similares aos encontrados com o suporte catalítico separadamente, porém a presença dos sítios metálicos favoreceu, de forma discreta, uma maior conversão aos produtos reacionais. Também se manteve a seletividade majoritária a éter dietílico seguido pelo eteno e por fim a acetaldeído. Importante ressaltar, também, que a seletividade a acetaldeído esta relacionada aos sítios metálicos, assim podemos inferir que o aumento da seletividade a acetaldeído, comparativamente a amostra sem o metal, é decorrente da presença dos sítios metálicos que após desidrogenação do etanol promovem a redução do ferro. Podemos perceber, de acordo com os testes de redução a temperatura programada (Figura 25), que após o teste catalítico o material passou por um processo de redução parcial, modificando sua estrutura.

5.11 Teste de decomposição do Éter Dietílico

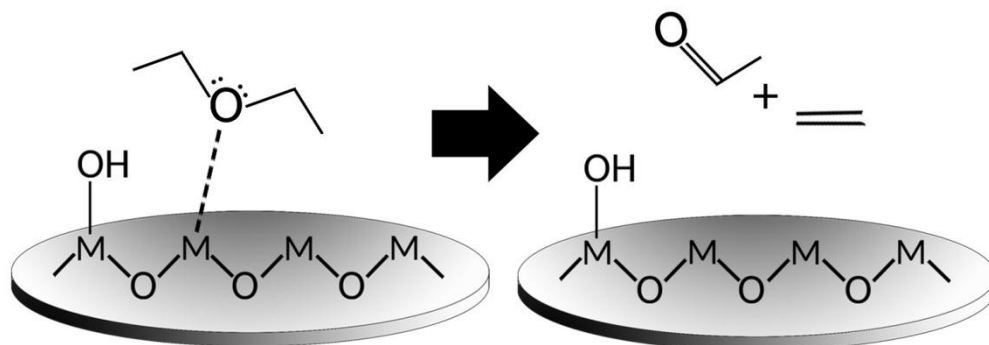
O teste de decomposição do éter dietílico ajudou no entendimento das etapas do mecanismo de formação do eteno e acetaldeído formados na reação. O teste foi realizado nas mesmas condições da desidratação do etanol, à 250 °C e fluxo de 30mL/min⁻¹. A taxa de conversão ficou em torno de 1% (Figura 35), porém obtivemos taxas de seletividade de, aproximadamente, 50%. As seletividades, como observado na Figura 37, foi exclusivamente para eteno e acetaldeído.

Figura 35: Dados de Conversão de Éter Dietílico da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min à 250°C.



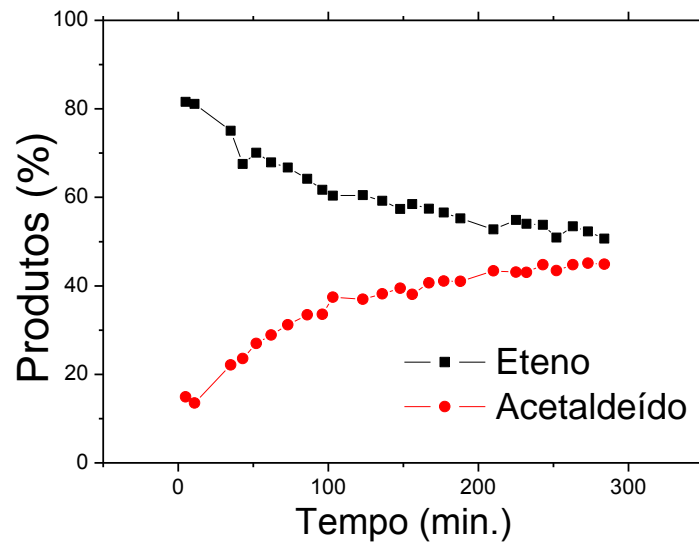
O mecanismo proposto na Figura 32 sugere formação de acetaldeído a partir da adsorção de uma molécula de etanol que sofre desidrogenação; eteno a partir de uma desidratação intramolecular e éter-dietílico a partir de uma desidratação intermolecular. Com o teste é possível perceber que a formação do produto majoritário eteno, também, tem contribuição do éter dietílico formado (Figura 36), ocorrendo uma segunda reação catalítica que favorece a formação do produto. Sendo possível que ambas ocorram ou uma seja preferencialmente favorecida, mas observa-se que o produto eteno será preferencialmente formado.

Figura 36: Mecanismo de formação do produto majoritário eteno a partir do éter dietílico.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 37: Dados da Seletividade em função do tempo da amostra FeAlSi70-Na no intervalo de 0 a 300 min.



CONCLUSÕES

O método híbrido de síntese utilizando a mistura dos polímeros, confere ao material uma alta área superficial e uma estreita distribuição de poros com diâmetros entre 2 e 10nm, característica de extremo interesse para a catálise heterogênea. A substituição parcial do biopolímero Qts pelo polímero PVA, afeta significativamente as propriedades texturais e químicas do material sintetizado, assim como o caráter ácido decorrente da presença de Cálcio proveniente da substituição do biopolímero. A seletividade observada no ensaio catalítico está diretamente relacionada ao caráter ácido/base e a temperatura a qual a reação foi submetida, sendo mais seletivo ao produto de desidratação intermolecular Dietil Éter.

O envelhecimento do material em silicato de sódio aumenta teor de matéria inorgânica, SiO_2 , por difusão diminuindo a sinterização, contribuindo para amostras amorfas. Também, essa solução de envelhecimento confere ao material uma aparente melhora da resistência à formação de fissuras na superfície das esferas e propriedades ácido/base diferentes. Também o material sintetizado proporciona uma boa dispersão de metais, sendo de interesse para reações de reforma, desidratação, decomposição e outros de interesse científico. Conserva área superficial acima de $50\text{m}^2/\text{g}$ e as propriedades texturais como perfis e diâmetros de poros.

O teste de desidratação catalítica do etanol confirma que a amostra que permaneceu em solução de silicato de sódio possui baixa acidez. O teste catalítico se mostrou mais adequado que a adsorção de piridina na determinação da força ácida. O ensaio catalítico realizado com éter dietílico sugere que a produção de acetaldeído e eteno pode ser promovida por sítios com propriedades redox.

REFERÊNCIAS

- [1] COELHO, E.; BUSSINGUER, D. A.; SALLES, S. M. **As mudanças climáticas e o comprometimento da existência da vida na terra: A baixa eficácia dos acordos internacionais para a estabilização das temperaturas.** p. 218–240, 2016.
- [2] SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos da engenharia e ciência dos materiais,** 2012.
- [3] LI, L. et al. **Effect of Ni loadings on the catalytic properties of Ni/MgO(111) catalyst for the reforming of methane with carbon dioxide.** Journal of Fuel Chemistry and Technology, v. 43, n. 3, p. 315–322, 2015.
- [4] BINELI, A.; TASIC, M.; FILHO, R. **Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production: Brief status.** Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, v. 22, n. 4, p. 327–332, 2016.
- [5] CHIMENTÃO, R. J. et al. **Sources of deactivation during glycerol conversion on Ni/ γ -Al₂O₃.** Molecular Catalysis, v. 435, p. 49–57, 2017.
- [6] BRAGA, T. P. et al. **Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 355, n. 14–15, p. 860–866, Jun. 2009.
- [7] JOSÉ A. RODRÍGUEZ, M. F.-G. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials.** Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [8] ASTRUC, D. **Nanoparticles and Catalysis.** Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [9] OLIVEIRA, M. L. DE; SANTOS, R. C. **Craqueamento catalítico do hexano utilizando.** n. 1984.
- [10] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. DE A. **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações.** Química Nova, v. 28, n. 2, p. 281–288, Mar. 2005.
- [11] HOFFMANN, F. et al. **Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials.** Angewandte Chemie - International Edition, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.
- [12] ZHANG, Q. et al. **Improvement of a Mesh-Type Cu/Ni/ γ -Al₂O₃/Al Catalyst for Steam Reforming of Dimethyl Ether by Metal (Fe, Zn or La) Addition for CO in Situ Removal.** Modern Research in Catalysis, v. 07, n. 01, p. 1–16, 2018.
- [13] NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. **Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery.** Tissue Engineering I, n. October 2005, p. 47–90, 2005.
- [14] LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.
- [15] LIU, Z. et al. **Activity enhancement of WO₃modified Fe₂O₃catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃.** Chemical Engineering Journal, v. 299, n. x, p. 255–262,

2016.

- [16] BISPO, V. M. **Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA.** p. 206, 2009.
- [17] CRUZ, T. A. DA; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. **Estudo do Comportamento do PVA com Aditivos Inorgânicos.** Anais do 14 Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIV ENCITA, p. 14, 2008.
- [18] ETTEN, E. A. VAN et al. **Polivinil álcool como dielétrico de porta para eletrônica orgânica.** p. 4–7, 2013.
- [19] SIMÕES, A. S. et al. **Desempenho da matriz híbrida SiO₂-quitosana na imobilização da lipase microbiana de candida rugosa.** Quimica Nova, v. 34, n. 1, p. 33–38, 2011.
- [20] WU, X. et al. **Investigation on textural and structural evolution of the novel crack-free equimolar Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ ternary aerogel during thermal treatment.** Ceramics International, v. 43, n. 5, p. 4188–4196, 2017.
- [21] BISEN, D. S. et al. **Reverse indentation size effects in gamma irradiated blood compatible blend films of chitosan-poly (vinyl alcohol) for possible medical applications.** Materials Science and Engineering: C, v. 71, p. 982–993, Feb. 2017.
- [22] HU, D.; QIANG, T.; WANG, L. **Quaternized chitosan/polyvinyl alcohol/sodium carboxymethylcellulose blend film for potential wound dressing application.** Wound Medicine, v. 16, p. 15–21, 2017.
- [23] COSTA., V. V. C. N. L. F. H. L. L. A. C. F. M. **Obtenção de alumina por síntese de combustão:** Para Preparação De Membranas Assimétricas. 2010.
- [24] RODRIGUES, A. J. **Síntese e caracterização de aluminas e aluminas modificadas para uso como suporte de catalisadores na propulsão de satélites e controle ambiental.** 2012.
- [25] NETO, A. S. B. et al. **Characterizations of nanostructured nickel aluminates as catalysts for conversion of glycerol:** Influence of the preparation methods. Advanced Powder Technology, v. 28, n. 1, p. 131–138, 2017.
- [26] CORTEZ, L. B. T. H. J. I. F. W. . M. M. A. Z. J. A. J. R. G. G. **Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador.** 2004.
- [27] ROCIO IVASSECHEN, J. DO. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3- hidrazino-5-mercaptop-1 , 2 , 4-triazole e aplicação na adsorção de Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Co (II) em amostras aquosas.** Disse. n. Ii, 2016.
- [28] INTERIOR, U. S. D. OF THE; SURVEY, U. S. G. **Mineral commodity summaries 2017:** U.S. Geological Survey. [s.l: s.n.]. v. 1
- [29] SILVA, L. O.; SANTOS, M. S.; RANGEL, C. **Efeito da temperatura de calcinação no**

desempenho da hematita frente à oxidação do azul de metileno em meio aquoso . p. 2–3.

[30] OLIVEIRA, L. C. A. **Oxidos de ferro e suas aplicações em processos.** Quimica Nova, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

[31] PIMENTEL, D.; PATZEK, T. **Ethanol production using corn, switchgrass and wood; Biodiesel production using soybean.** *Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks*, v. 14, n. 1, p. 373–394, 2008.

[32] XIANJUN DU, DENGSONG ZHANG,* LIYI SHI, RUIHUA GAO, AND J. Z. **Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane.** *J. Phys. Chem. C*, p. 10009–10016, 2012.

[33] GARBARINO, G. et al. **Ethanol and diethyl ether catalytic conversion over commercial alumina and lanthanum-doped alumina: Reaction paths, catalyst structure and coking.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 236, n. March, p. 490–500, 2018.

[34] FIGUEIREDO, J. L. **Catálise Heterogênea.** Porto:1976, p.100-145.

[35] SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Synergia ed. Rio de Janeiro: 2010.

[36] SANTOS, R. C. R. **Catalisadores bimetálicos de óxido de Mo-Cu (Ni-Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários químicos.** p. 181, 2016.

[37] SANTOS, R. C. R. DOS. **Catalisadores bimetálicos de óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários químicos.** 2016. Universidade Federal do Ceará. 2016.

[38] SANTOS, R. C. R. et al. **Simple synthesis of Al₂O₃ sphere composite from hybrid process with improved thermal stability for catalytic applications.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 160, p. 119–130, Jun. 2015.

[39] XU, B. et al. **Synthesis and characterization of mesoporous Si-modified alumina with high thermal stability.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 238, p. 84–89, Jan. 2017.

[40] WATERHOUSE, G. I. N. et al. **Structural, optical, and catalytic support properties of γ -Al₂O₃ inverse opals.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 12, p. 6647–6659, 2015.

[41] SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** 1^o Edição ed. Rio de Janeiro: Synergia: [s.n.].

[42] MIESSLER, G. L. et al. **Inorganic Chemistry .** v. 41

[43] SUGAWARA, E.; NIKAIDO, H. **Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of *Acinetobacter baumannii* compared with those of the AcrAB-TolC system of *Escherichia coli*.** *Antimicrobial agents and chemotherapy*, v. 58, n. 12, p. 7250–7, 25 Dec. 2014.

[44] PRADO, A. G. S.; PADILHA, P. M. **Aplicação e modificação química da sílica gel**

obtida de areia. Quimica Nova, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

[45] MONTANARI, T. et al. **Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina.** Applied Catalysis A: General, v. 400, n. 1–2, p. 61–69, 2011.

[46] AHN, S.-J. et al. **Synthesis and characterization of hydrogen selective silica membranes prepared by chemical vapor deposition of vinyltriethoxysilane.** Journal of Membrane Science, v. 550, p. 1–8, 15 Mar. 2018.

[47] SANTOS, J. E. DOS et al. **Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens.** Polímeros, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.

[48] THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 Jan. 2015.

[49] VLACK, L. H. VAN. **Princípios de ciência dos materiais** Quimica, 2AD. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=bASsPgAACAAJ&pgis=1>>

[50] HAKIM, A. et al. **Studies on CO₂ Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO, Fe₂O₃, and Fe₃O₄).** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 55, n. 29, p. 7888–7897, 2016.

[51] CHEN, M. et al. **Effect of Ce doping into V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃.** Journal of Rare Earths, v. 35, n. 12, p. 1206–1215, Dec. 2017.

[52] CHEN, Z. et al. **Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Fe–Mn Mixed-Oxide Catalysts Containing Fe₃Mn₃O₈ Phase.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 1, p. 202–212, 2012.

[53] OSMARI, T. A. **Cinética da reação de desidratação de etanol em alumina.** 2015. Universidade Federal de Santa Maria. 2015.

[54] JAIN, J. R.; PILLAI, C. N. **Catalytic Dehydration.** Journal of Catalysis, v. 9, p. 322–330, 1967.

[55] TAKAHARA, I. et al. **Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts.** Catalysis Letters, v. 105, n. 3–4, p. 249–252, 2005.

[56] GALLO, J. M. R.; SCHUCHARDT, U. **Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries.** v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.