

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE ALUMINA PELO MÉTODO SOL-GEL EMPREGANDO-SE DIFERENTES ÁLCOOIS E APLICAÇÃO DA OZONÓLISE DO NEGRO DE ERIOCROMO T

OURO BRANCO-MG

2016

PRISCILA THAIS DE SOUZA SANTOS

SÍNTESE DE ALUMINA PELO MÉTODO SOL-GEL EMPREGANDO-SE DIFERENTES ÁLCOOIS E APLICAÇÃO DA OZONÓLISE DO NEGRO DE ERIOCROMO T

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Sistemas e Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Bôscaro França

OURO BRANCO-MG 2016

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237s	Santos, Priscila Thais de Souza. Síntese de alumina pelo método sol-gel empregando se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T / Priscila Thais de Souza Santos ; orientador Alexandre Bôscaro FrançaOuro Branco, 2016. 87 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
	1. Alumina . 2. Catalisador. 3. Estudo Cinético . I. França , Alexandre Bôscaro , orient. II. Título.

SUMÁRIO

1. Introdução1
2. Revisão Bibliográfica5
2.1. Método sol-gel
2.1.1. Formação do Sol e Gelificação7
2.1.2. Envelhecimento
2.1.3. Remoção do Solvente e Secagem9
2.1.4. Densificação10
2.1.5. Hidrólise e Condensação dos Alcóxidos Metálicos10
2.2. Alumina (Al ₂ O ₃)
2.3. Alcóxido de alumínio15
2.4. Solventes
2.5. Impregnação com TiO ₂ 18
2.6. Fotocatálise heterogênea
2.6.1. pH da solução20
2.6.2. Concentração do catalisador
2.6.3. Comprimento de onda20
2.6.4. Concentração inicial dos reagentes21
2.6.5. Temperatura
2.7. Processos Oxidativos Avançados (POAs)
2.8. Negro de eriocromo T24
3. Objetivos
4. Materiais e Métodos27
4.1. Estudo da taxa de evaporação do solvente puro utilizado na preparação da γ-alumina27
4.2. Síntese dos suportes
4.3. Síntese dos catalisadores
4.4. Caracterização do suporte

4.4.1. Difração de Raios X (DRX)
4.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)
4.4.3. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂ 31
4.5. Testes catalíticos
4.6. Reagentes utilizados no estudo
. Resultados e Discussão
5.1. Perda de massa do solvente puro
5.2. Método de Newton-Raphson
5.3. Perda de massa final
5.4. Difração de raios X
5.5. Análise Termogravimétrica (ATG)
5.6. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂ 46
5.7. Estudo cinético
5.7.1. Modelo de primeira ordem48
5. Conclusão
. Sugestões para trabalhos futuros
8. Referências Bibliográficas
Anexo A71
Anexo B

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

- Al₂O₃ Óxido de alumínio ou alumina
- ATG Análise Termogravimétrica
- ATSB Tri-sec-butóxido de alumínio
- BET Método de análise área superficial aplicando o modelo de BET
- C1-Valor encontrado na equação do gráfico do Anexo B
- C2 Valor encontrado na equação do gráfico do Anexo B
- C3 Valor da taxa de evaporação constante
- CNTP Condições normais de temperatura e pressão
- DRX Difração de raios X
- N2 Nitrogênio
- nm Nanômetro
- P. F. Ponto de fusão
- pH Potencial Hidrogeniônico
- PM Perda de massa
- MM Massa molecular
- O₃ Ozônio
- R² Valor de R-quadrado do gráfico
- $\gamma-Fase \ gama$
- $\alpha-Fase \ alfa$
- T Temperatura
- t Tempo
- TG Termogravimetria
- TiO₂ Óxido de Titânio
- US Radiação Ultrassônica

Lista de Figuras

Figura 1: Provável estrutura cristalina da γ-alumina em (a) e DRX padrão d	a γ- 3
alumina em (b) (KESHAVARZ; REZAEI e YARIPOUR, 2011; PASSOS, 2013	5).
Figura 2: Produtos formados por sol-gel (NOGUEIRA, 2013).	7
Figura 3: Representação esquemática das etapas durante a transição sol-gel.	8
Figura 4: Esquema representativo das estruturas do tipo aerogel (a) e xerogel	em 10
(b) (SOUZA, MOHALLEM e DE SOUSA, 2011).	
Figura 5: Mecanismo da reação por adição de carga parcial negativa (DUMO	NT, 11
2012).	
Figura 6: Reação de condensação (MARINS, 2010).	12
Figura 7: Fluxograma do método sol-gel para a preparação de pós de óx	idos 13
metálicos (MARINS, 2010).	
Figura 8: Ilustração do Processo Bayer (SILVA FILHO; ALVES e DA MOT	TA, 14
2007).	
Figura 9: Estrutura da célula hexagonal da α -alumina em (a) e DRX padrão d	a α- 15
alumina em (b) (SEPTAWENDAR, 2011; SANTOS, 2012).	
Figura 10: Fórmula estrutural do tri-sec-butóxido de alumínio (DUMONT, 202	12). 16
Figura 11: Mecanismo da reação de hidrólise do tri-sec-butóxido de alum	ínio 16
através de substituição nucleofílica. (DUMONT, 2012).	
Figura 12: Representação da alcoxolação do tri-sec-butóxido de alumínio por n	neio 17
da substituição nucleofílica (DUMONT, 2012).	
Figura 13: Representação da oxolação do tri-sec-butóxido de alumínio a parti	r da 17
substituição nucleofílica (DUMONT, 2012).	
Figura 14: Arranjo geométrico das estruturas cristalinas: rutilo, brrokita e ana	tase 18
(FELTRIN, et al., 2013).	
Figura 15: Influência da massa do catalisador na velocidade da reação do proce	esso 20
de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).	
Figura 16: Influência do comprimento de onda na velocidade da reação do proce	esso 21
de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).	
Figura 17: Influência da concentração inicial dos reagentes na velocidade da rea	nção 21
do processo de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).	
Figura 18: Influência da temperatura na velocidade da reação do processo	o de 22
fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).	

Figura 19: Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos	23
avançados para a mineralização da matéria orgânica.	
Figura 20: Representação do processo fotocatalítico operando no fotocatalisador	24
semicondutor (DE ARAÚJO, 2016).	
Figura 21: Estrutura molecular do negro de eriocromo T (DOS SANTOS, et al.;	25
2016).	
Figura 22: Diagrama de síntese dos suportes.	29
Figura 23: Diagrama de síntese do catalisador.	30
Figura 24: Perda de massa (gramas) x Tempo (min) para os solventes a) Etanol, b)	34
2-Butanol e c) 2-Pentanol.	
Figura 25: Coeficiente Angular x Temperatura (Kelvin). a) Etanol, b) 2-Butanol e	35
c) 2-Pentanol.	
Figura 26: Produto de formação da reação de hidrólise de uma molécula de tri- <i>sec</i> -	36
butóxido de alumínio.	
Figura 27: Perda de massa dos solventes puros.	39
Figura 28. Perfil de DRX dos suportes de alumina obtidos pelo método sol-gel com	40
diferentes álcoois: (1) Etanol, (2) 2-Propanol, (3) 2-Butanol e (4) 2-Pentanol.	-0
Figura 29: Perfil de DRX dos suportes de Al ₂ O ₃ calcinados em diferentes	41
temperaturas.	
Figura 30: Perfil de DRX do suporte Al ₂ O ₃ Etanol (1) e do catalisador: Al ₂ O ₃ Etanol-	43
Ti (2).	
Figura 31: TGA – Amostra Inerte (1) e Amostra Oxidante (2).	44
Figura 32: Teste de comparação das amostras em atmosfera inerte e oxidante.	45
Figura 33: Isotermas de adsorção/dessorção dos suportes: (a) Al ₂ O ₃ Etanol; (b)	47
Al_2O_3 -2Butanol e (c) Al_2O_3 -2Pentanol.	
Figura 34: Curva de calibração do negro de eriocromo T.	49
Figura 35: Ajuste polinomial do negro de eriocromo T para avaliar a influência do	50
TiO ₂ para o catalisador Al ₂ O ₃ Etanol-Ti, em diferentes temperaturas de reação: (a)	
10 °C: (b) 20 °C: (c) 30 °C e (d) 40 °C.	
Figura 36: Aiuste polinomial do negro de eriocromo T para avaliar a influência do	51
TiO ₂ para o catalisador Al ₂ O ₃ -2Butanol-Ti em diferentes temperaturas de reação:	
regrand commission rago, 220 million in enterences competitudes de lougue.	

(a) 10 °C; (b) 20 °C; (c) 30 °C e (d) 40 °C.

Figura 37: Regressão polinomial para determinação do α e k: (a) 10 °C sem 52 catalisador; (b) 10 °C com catalisador; (c) 20 °C sem catalisador; (d) 20 °C com catalisador; (e) 30 °C sem catalisador; (f) 30 °C com catalisador; (g) 40 °C sem catalisador e (h) 40 °C com catalisador.

Figura 38: Regressão polinomial para determinação do α e k: (a) 10 °C sem 53 catalisador; (b) 10 °C com catalisador; (c) 20 °C sem catalisador; (d) 20 °C com catalisador; (e) 30 °C sem catalisador; (f) 30 °C com catalisador; (g) 40 °C sem catalisador e (h) 40 °C com catalisador.

Lista de Tabelas

Tabela 1: pH ideal para vários materiais a partir do ponto isoelétrico.19		
Tabela 2: Características principais do negro de eriocromo T (DE ALMEIDA,	25	
2015).		
Tabela 3: Condições de reação do teste fotocatalítico.	32	
Tabela 4: Tabela de solventes (SIGMA ALDRICH, 2015).	33	
Tabela 5: Diâmetro médio das partículas para os suportes sintetizados.	42	
Tabela 6: Perda de das amostras de TG em % em ambas atmosferas.	45	
Tabela 7: Análise de Adsorção/Dessorção de N2, volume de poros e diametro	46	
médio de poros do suporte.		
Tabela 8: Degradação do negro de eriocromo T em diferentes temperaturas de	55	
reação e empregando ou não o catalisador Al ₂ O ₃ Etanol-Ti:		
Tabela 9: Degradação do negro de eriocromo T em diferentes temperaturas de	55	
reação e empregando ou não o catalisador Al ₂ O ₃ -2Butanol-Ti:		

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e graças que recebo diariamente, e por sempre estar ao meu lado.

Agradeço aos meus pais Aparecida Francisca de Souza Santos e Paulo Fernandes dos Santos que não poupam esforços para que eu corra atrás dos meus sonhos, e por todo amor, carinho e confiança que me são concedidos.

A toda a minha família pelo incentivo, oração e por acreditarem em mim.

Ao meu namorado pela paciência, apoio, confiança, e especialmente por me fazer feliz.

Ao professor Alexandre Bôscaro França pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho e por todo auxílio na orientação.

A todos os meus amigos do mestrado, Aline, Cássia, Daniela, Jamilly (*in memorian*), Jeneine, Maria Rita e Vitor por todas as conversas descontraídas, amizade e ajuda.

A todos os amigos que eu fiz durante esse tempo de mestrado, principalmente aqueles que me fizeram companhia no laboratório.

A UFSJ pela oportunidade de cursar o mestrado em Engenharia Química.

Ao professor Eduardo Baston, pelo fornecimento do tri-sec-butóxido de Alumínio.

À professora, Renata Lofrano, por ter conseguido o tri-*sec*-butóxido de Alumínio para a síntese da alumina com 2-Propanol.

À funcionária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSJ, Cinthya, pelas contribuições e atenção durante o mestrado.

À Universidade Federal Fluminense de Volta Redonda pela realização das análises de TG.

À UFSJ-Campus Dom Bosco, em especial a Raquel Cantelmo pela realização das análises de Fissorção de Nitrogênio.

Aos funcionários do LEQ, Flaviana, José Luiz e Telma, por todo auxílio, paciência e assistência no laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos professores, por todo ensinamento e contribuição.

A FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

E por todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho avaliou as propriedades físico-químicas da alumina como suporte de catalisadores sintetizada pelo método sol-gel, com variação do álcool utilizado na síntese. A alumina é atualmente utilizada em diversas áreas, que vão desde a produção energética até a indústria farmacêutica. É uma das matérias-primas mais empregadas na produção de produtos cerâmicos porosos avançados. Esta vasta gama de aplicações está associada à sua diversidade de propriedades, que resulta das suas diferentes fases cristalinas. A partir do método sol-gel é possível trabalhar com temperaturas inferiores quando comparado com outras técnicas. Para o respectivo trabalho foi utilizado o tri-sec-butóxido de alumínio como fonte precursora de metal, e como solventes foram estudados os álcoois Etanol, 2-Propanol, 2-Butanol e o 2-Pentanol. Primeiramente, foi realizado um estudo da perda de massa dos solventes puros para determinar uma temperatura ideal de síntese. Os métodos de caracterização para avaliação do produto formado foram Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG) e Fissorção de Nitrogênio. Os resultados de DRX apontaram a formação da pseudo-boehmita para os géis secos em estufa e para as amostras calcinadas, a formação da γ-alumina. A partir dos resultados de termogravimetria, nota-se um comportamento semelhante para a perda de massa de ambos produtos obtidos. Contudo, as medidas de Adsorção/Dessorção de N2 demonstraram a estrutura do material obtido, como a área superficial, o volume de poros e o diametro médio dos poros. A partir dos dados de DRX e TG foi possível observar que os picos de difração foram mais intensos com o aumento da cadeia carbônica do solvente e que houve uma maior perda de massa para o solvente com o grupo -OH ligado ao carbono primário. Contudo, após a avaliação dos suportes, foi utilizado o suporte com maior área superficial e sintetizado com o solvente de menor cadeia carbônica e também o suporte que apresentou elevada estabilidade nas temperaturas de calcinação, para serem impregnados com TiO₂, onde o catalisador em conjunto com o agente oxidante (O₃) foram aplicados na reação de fotodegradação do corante negro de eriocromo T. Finalmente, foi realizado o estudo cinético da reação, a partir do método polinomial, onde o mesmo constatou que não há uma ordem de reação explicita para o sistema. Entretanto, o catalisador Al₂O₃Etanol-Ti teve baixa influência na degradação do corante, sendo o ozônio, o agente responsável pela sua descoloração, e para o Al₂O₃-2Butanol-Ti os valores de degradação foram inferiores, mas a diferença para a reação sem e com o catalisador foi consideravelmente maior, apontando para uma melhor influência do mesmo.

ABSTRACT

This study evaluated the physicochemical properties of alumina as catalyst support synthesized by the sol-gel method, the variation of the alcohol used in the synthesis. Alumina is currently used in several areas, ranging from energy production to the pharmaceutical industry. It is one of the raw materials most used in the production of advanced porous ceramic products. This wide range of applications is associated with its diversity of properties resulting from their different crystalline phases. From the sol-gel method it is possible to work with lower temperatures when compared with other techniques. For their work was used tri-sec-butoxide and aluminum metal precursor source, and ethanol as solvents were studied alcohols, 2propanol, 2-butanol and 2-pentanol. Firstly, there was a weight loss study of pure solvents to determine an optimum temperature synthesis. The following methods for the product evaluation formed were X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG) and Nitrogen Physical Adsorption. The XRD results displayed the formation of pseudo-boehmite to dried gels in oven and to calcined samples for γ -alumina formation. From the Thermogravimetry results, it is possible to notice a similar behavior of mass loss in both obtained products. However, N2 adsorption/desorption measurements have shown the obtained material structure, such as surface area, pore volume and average pore diameter. Based on XRD and TG data, it was possible to observe that the diffraction peaks are more intense with the solvent carbon chain increasement and there was a higher weight loss for the one with -OH group attached to primary carbon. However, after the evaluation of the media was used support with higher surface area and synthesized with the solvent of lower carbon chain and also support that showed high stability in the calcination temperatures to be impregnated with TiO₂, wherein the catalyst together with the oxidizing agent (O_3) were applied to photodegradation reaction of eriochrome black dye T. Finally, the kinetic study of the reaction was carried out from the polynomial method, where it was found that there is no explicit reaction order for the system. However, Al₂O₃Etanol-Ti catalyst had little influence on the dye degradation, and ozone, the agent responsible for discoloration, and the Al₂O₃-2Butanol-Ti degradation values were lower, but the difference for the reaction with and without the catalyst was considerably higher, pointing to a better influence of the same.

1. Introdução

Um dos maiores problemas que a sociedade vem enfrentando atualmente, é quanto a contaminação do meio ambiente, onde há um amplo número de poluentes que vem sendo lançados no mesmo a partir de diversas fontes, tais como, indústria, esgoto doméstico e agricultura. Esses poluentes, intitulados contaminantes emergentes englobam surfactantes, cosméticos, aditivos para gasolina, corantes, fármacos, compostos orgânicos fluorados, ente outros. No caso dos corantes em especial, eles representam uma série de riscos para o meio aquático, à proporção que alteram a difusão da luz solar no mesmo, por sua vez, o ecossistema (LACEY e SCHIRMER, 2008).

Atualmente, para o tratamento de contaminantes, o processo fotocatalítico heterogêneo vem ganhando importância. O processo é fundamentado na irradiação de luz ultravioleta de semicondutores inorgânicos, normalmente o dióxido de titânio (TiO₂). Este é muito aplicado devido às suas características importantes como a baixa toxidade e fotoestabilidade e o baixo custo. Os processos de fotocatálise possuem uma tecnologia muito interessante, pois tratam quimicamente os compostos poluentes convertendo os contaminantes em produtos mineralizados. Apesar de ser confirmado o potencial de degradação dessa técnica empregando a luz solar, sua utilização em escala industrial ainda exige maiores estudos para transformá-los em acessíveis e competitivos aos processos convencionais prescritos no mercado (LACEY e SCHIRMER, 2008; MERG, *et al.*, 2010).

Embora os catalisadores à base de TiO₂ tenham elevada atividade catalítica, o seu reaproveitamento como catalisador se torna comprometido, tendo em vista que seu tamanho de partícula é muito pequeno, o que dificulta o processo de filtração. Desse modo, a imobilização de TiO₂ sobre suportes inorgânicos que possuem partículas com tamanho micrométrico, vem resultando como estratégia para superar este obstáculo. Contudo, a superfície do suporte, como por exemplo, alumina, zeólita, zircônia, entre outros, deve proporcionar os processos de adsorção de moléculas para uma subsequente degradação (LACEY e SCHIRMER, 2008).

O óxido de alumínio (Al_2O_3) chamado comumente como alumina é proveniente da bauxita pelo processo Bayer e pode existir em diversas fases cristalinas, sendo usado pela humanidade desde muitos séculos atrás (DE JESUS e OLIVEIRA, 2008).

A alumina é atualmente utilizada em diversas áreas, que vão desde a produção energética até a indústria farmacêutica. É uma das matérias-primas mais empregadas na produção de produtos cerâmicos porosos avançados. Esta vasta gama de aplicações está

associada à sua diversidade de propriedades, que resulta das suas diferentes fases cristalinas (DO ROSÁRIO, 2012). Estudos mostram que há 15 formas alotrópicas distintas da alumina, que podem ser submetidas a transformações até se atingir a forma mais estável, que é a α -alumina (DROZDA, 2012).

Há apenas um óxido de alumínio puro e estável termodinamicamente encontrado na natureza, que possui fórmula Al₂O₃ e é chamado de α -alumina ou coríndon. Os demais compostos com mesma constituição, podem ser adquiridos a partir da calcinação de hidróxidos e outros compostos de alumínio que são os polimorfos metaestáveis de alfa-alumina. As fases intermediárias da alumina (η , γ , χ , δ , $\kappa \in \theta$) são chamadas tradicionalmente de aluminas de transição (DO ROSÁRIO, 2012). As aluminas de transição não podem ser renomadas como autênticos polimorfos já que as fases que são obtidas à baixa temperatura podem possuir hidroxilas. Outro fator, é que nem a fase da α -alumina e nem outras quaisquer fases de alumina de transição de alta temperatura podem ser transformadas em aluminas de transição de baixa temperatura. Este óxido é amplamente utilizado como suporte para catalisadores, possuindo boa estabilidade térmica (HART, 1990; LEVIN, 1998; CASTRO, 2005).

Como principais propriedades, a alumina (ponto de fusão ~ 2050° C), possui elevada resistência mecânica, elevado isolamento elétrico, elevada dureza e boa resistência à abrasão (JI, 2015). Apesar de sua resistência mecânica ser alta em temperatura ambiente, isso não ocorre em temperaturas superiores a 1100 °C. A alumina também apresenta sensibilidade quando submetida ao choque térmico, o que ocasiona rachaduras. É insolúvel em água e pouco solúvel em soluções com pH ácidos e básicos. Os diamantes, natural e sintético são os únicos a exceder a dureza da α -alumina (HART, 1990; CHIANG, 1997; CALLISTER, 2002; COSTA, 2014).

Dentre suas fases metaestáveis, a que vem chamando maior atenção é a γ -alumina, visto que é a fase mais aplicada em processos catalíticos em virtude de sua elevada área superficial (próximo de 150 m²/g, podendo esse valor ser maior ou menor), baixa cristalinidade e também por apresentar estabilidade térmica superior quando comparada com fases de baixa temperatura. (HART, 1990; CASTRO, 2005; DO ROSÁRIO, 2012). A fase γ da alumina ainda gera algumas discordâncias, porém, a sua estrutura mais aceita é a que a retrata como espinélio defeituoso ou distorcido. A Figura 1 retrata a célula unitária da γ -alumina (LEVIN, 1998; CASTRO, 2005; DO ROSÁRIO, 2012).



Figura 1: Provável estrutura cristalina da γ-alumina em (a) e DRX padrão da γ-alumina em (b) (KESHAVARZ; REZAEI e YARIPOUR, 2011; PASSOS, 2015).

Neste trabalho, a alumina foi sintetizada pelo método sol-gel, onde é formado um material homogêneo. Este processo parte de um líquido, também chamado de sol coloidal, que se transforma em um gel, material sólido tridimensional. Como vantagem desse método, pode ser citada a possibilidade de trabalhar com temperaturas mais baixas e por seu produto final possuir elevada estabilidade térmica. Sua metodologia parte do alcóxido metálico como precursor de metal. Os alcóxidos tem tido boa aceitação na síntese de suportes, onde o mesmo é dissolvido em água destilada, ocorrendo posteriormente a evaporação do solvente e em seguida a formação do gel. Os alcóxidos são compostos resultantes da reação entre metal e

álcool, podendo sofrer dois tipos de reações na síntese: hidrólise e condensação (BARBOSA, 2009).

Há uma gama de processos industriais, com diferentes reações químicas, sendo que de modo geral, a catálise pode ser dividida em três grandes grupos: homogênea, enzimática e heterogênea. O que difere uma da outra é a fase envolvida. A catálise homogênea tem sido uma das mais empregadas na indústria química. De acordo com a classificação da matéria, a enzimática seria um tipo de catálise heterogênea, visto que as enzimas se encontram na forma de dispersão e não de solução (RABELO, 2013).

Na catálise heterogênea a fase do catalisador se difere dos reagentes. Contudo, essa diferença de fase gera algumas vantagens e desvantagens (ROSENTHAL, 2011). Como ponto positivo tem-se a facilidade de separar o catalisador do meio reacional, o que diminui o número de etapas realizadas no processo químico, levando a uma redução do custo e também menor quantidade de volume de efluente gerado (RABELO, 2013).

Mesmo a catálise heterogênea sendo aplicada em muitos sistemas tecnológicos e também ser uma das primeiras linhas da catálise estudada, há muitos problemas em determinados processos químicos que não foram solucionados, como por exemplo, craqueamento, hidrogenação, reforma de hidrocarbonetos e também em aplicações atuais tais como oxidação parcial de compostos orgânicos e epoxidação de olefinas. Dos principais problemas encontrados, destaca-se a baixa seletividade e rendimento e elevada temperatura. No entanto, atender a essas exigências ainda é um desafio para os cientistas, assim como também substituir a catálise homogênea pela heterogênea, já que esta é ambientalmente mais favorável (FEDERMAN, 2007; ZAERA, 2012).

Na catálise homogênea, sabe-se que o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase. Como vantagens, destacam-se que durante a ação catalítica, quase todas as moléculas do catalisador são utilizadas. Também é importante ressaltar que é mais fácil controlar alguns parâmetros como temperatura e pressão e também que dispõe de alta seletividade em algumas reações. No entanto, a catálise homogênea também apresenta desvantagens como, por exemplo, os elevados custos na regeneração do catalisador e nos processos de separação. Também há inconveniências como a degradação em certas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e uma possível contaminação devido ao catalisador ou pelos resíduos formados através do processamento (RUSSEL, 1994).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Método sol-gel

Óxidos inorgânicos são muito importantes nas indústrias de vidro e cerâmica, sendo também estudados para diversas aplicações. Na confecção de produtos cerâmicos são utilizadas técnicas de sinterização em elevadas temperaturas, assim como para a fabricação de vidro é utilizada a fusão. Nessas rotas de processamento, há o consumo de alta quantidade de energia, levando a aquisição de materiais não homogêneos (ALVES, 2005).

No século XIX, houve então o desenvolvimento de um processo, onde era possível obter materiais vítreos e cerâmicos em temperaturas relativamente baixas, com os estudos de Ebelmen e Graham sobre géis a base de sílica (MEDEIROS, 2007). Este processo implica-se na transição de um sistema líquido (sol), em um sistema sólido (gel), sendo, portanto, denominado sol-gel (ALVES, 2005). Contudo, este processo não foi muito exercido até o final da Segunda Guerra Mundial, passando a ser usado com maior assiduidade depois de 1950.

Os materiais obtidos por este processo podem ser amorfos ou cristalinos, dependendo de sua composição, do precursor utilizado, das etapas de fabricação e dos tratamentos térmicos que o material é submetido. É uma metodologia eficaz, pois facilita o controle da porosidade, da estrutura cristalina e até o tamanho das partículas. Esses fatores são importantes, pois influenciam nas diversas propriedades óticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final. A tecnologia sol-gel é utilizada em uma gama de áreas como indústria cerâmica, nuclear e eletrônica (MEDEIROS, 2007). Este método apresenta uma importante evolução, já que permite controlar o tamanho, morfologia, estrutura e propriedades físicas e químicas de óxidos inorgânicos (SHARBATDARAN, AMINI e MAJDABADI, 2010).

O método sol-gel pode ser dividido em cinco estágios: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação (ALVES, 2005).

Segundo (TSENG et al., 2010) algumas das vantagens do método sol-gel são:

- Materiais homogêneos e com elevada pureza a partir das matérias primas.
- Baixa temperatura de preparação.
- Controle efetivo do tamanho das partículas, da morfologia, diâmetro de poros e da cristalinidade do produto formado.
- Fabricação de produtos especiais como filmes e sólidos não cristalinos.

- Possibilidade de obter materiais híbridos orgânico-inorgânico.
- Possibilidade de projetar a estrutura e propriedade do material através da seleção adequada do precursor e outros utilizados na síntese.

O método sol-gel possui um grande número de variáveis que gerencia o processo de hidrólise e condensação dos precursores. As variáveis importantes são o tipo do(s) precursor(es), o tipo de solvente, a razão água/metal, temperatura, concentração dos constituintes na mistura dos precursores, pH e o envelhecimento (KUNDE e YADAV, 2016).

Tipo do precursor: A velocidade da reação de hidrólise é dependente da estrutura molecular dos alcóxidos metálicos, visto que quanto maior o número de ligantes coordenados ao redor do centro metálico, mais lenta é a hidrólise. Desse modo, as taxas mais lentas de hidrólise são aquelas que os alcóxidos tendem a formar oligômeros, logo, são mais fáceis de manipular e controlar. Contudo, o isopropóxido é o alcóxido preferido a ser utilizado em vista do n-butóxido, pois o mesmo alcança o equilíbrio entre a oligomerização e o efeito estérico (impedimento de uma parte da molécula de reagir) (SOBRINHO, 2006).

Tipo do solvente: A utilização do solvente no processo sol-gel se faz importante na homogeneização da mistura, principalmente no início da reação. A estrutura final do material e a velocidade da reação são influenciadas pela viscosidade, polaridade, caráter prótico e não prótico e pelo momento dipolo do solvente (SOBRINHO, 2006).

Razão molar água/metal: As características dos materiais formados são influenciadas pela quantidade de água presente no meio. Na reação de hidrólise, a água é o reagente, e seu excesso desloca o equilíbrio para os produtos. Porém, nas reações de condensação, a água é o produto, e seu excesso desloca o equilíbrio para os reagentes, dificultando a reação (SOBRINHO, 2006).

Temperatura: Influencia a velocidade de reação da hidrólise e condensação, e também na cristalização do material (SOBRINHO, 2006).

Concentração dos constituintes: Influencia na velocidade de reação de hidrólise e condensação, alterando a velocidade e o modo de aglomeração das partículas para a formação da rede sol-gel (SOBRINHO, 2006).

pH: Em pH ácido são obtidos pós finos, em razão da maior velocidade de hidrólise dos precursores moleculares. Em pH básico são formados aglomerados maiores, em razão da maior velocidade da condensação dos precursores moleculares (SOBRINHO, 2006).

Envelhecimento: As partículas menores são solubilizadas durante o envelhecimento, onde há o crescimento das partículas maiores por meio da condensação. O aumento da temperatura pode contribuir para este processo, formando partículas maiores (SOBRINHO, 2006).

O método sol-gel é empregado na preparação de diversos materiais, como por exemplo, peças cerâmicas densas ou maciças, vidros, filmes finos, recobrimentos, pós-cerâmicos e compósitos. A Figura 2 retrata a formação de diversos produtos a partir do sol-gel.



Figura 2: Produtos formados por sol-gel (NOGUEIRA, 2013).

2.1.1. Formação do Sol e Gelificação

A solução coloidal, chamada de sol funciona como um precursor para a formação do gel. O sol, trata-se de uma dispersão de partículas coloidais variando entre 1 e 100 nm, com ocorrência da predominância de interações intermoleculares fracas, como Forças de Van der Waals, e o gel, é formado por uma estrutura rígida tridimensional (gel coloidal) ou também cadeias poliméricas (gel polimérico). O termo gel, aplicado a precipitados gelatinosos, formase quando uma substância muito pouco solúvel é rapidamente precipitada. A formação do gel é devida a precipitação incompleta de um sol, onde as partículas coloidais do sol se unem formando fibras, que se entrelaçam dando origem a um sólido muito poroso. Neste processo, pode ocorrer a solvatação das partículas. Porém, a maior parte do solvente pode ficar retida nas cavidades da estrutura porosa. Quando o sol é deixado em repouso ocorre a gelificação, se o gel for agitado, retorna-se o sol. Esta transformação isotérmica reversível é devida a diminuição da viscosidade pela agitação (MAMANI, 2009).

A Figura 3 ilustra esquematicamente as modificações que ocorrem durante a passagem sol-gel. De início, o sistema é composto por partículas coloidais, onde estas podem ligar-se e formar pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, que são denominadas microgel. A rede sólida cresce e ocupa cerca da metade do volume total, onde a viscosidade tende ao infinito, ou seja, o sistema atinge o ponto de gel (DA SILVA, 2012).



Figura 3: Representação esquemática das etapas durante a transição sol-gel.

De acordo com a Figura 3, em (a) as partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, em (b) regiões de microgel, (c) o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão e, portanto, não decantam. Em (d) a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel. A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e-f) (BRAGA *et al.*, 2014).

2.1.2. Envelhecimento

A etapa de envelhecimento ocorre durante o repouso do gel, que é antes de sua secagem. Nesta fase, há a ocorrência de uma breve evaporação do solvente no interior dos poros, e as propriedades físicas do gel podem ser alteradas devido aos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase (HSIANG e LIN, 2004).

Durante o processo de formação e envelhecimento dos géis, ocorre a hidrólise, que diminui o tamanho das partículas. Em ambientes que possuem alta umidade, as amostras envelhecidas tendem a absorver água contribuindo para a formação de líquidos viscosos. Já amostras em ambientes de baixa umidade, os sólidos se tornam quebradiços (ALVES, 2005).

2.1.3. Remoção do Solvente e Secagem

As dificuldades encontradas neste processo se dão principalmente na etapa de secagem do gel, pois o encolhimento não uniforme produz tensões residuais que acabam causando trincas ou deformações nas peças obtidas (ALVES, 2005).

O tipo de solvente, concentração dos alcóxidos, temperatura, pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado (DE LIMA, BERTRAN e THIM, 1998).

Segundo Guang e Sun (2000), um ponto negativo desse método, é o tempo de secagem do gel, pois quando se utiliza apenas água, chega a demorar quase um mês, porém, quando é usada a mesma proporção de álcool como solvente e água, este tempo é reduzido para dias. Quando a evaporação do solvente é realizada em temperatura e pressão ambientes, há a formação de um xerogel, que gera maior contração do material e redução do tamanho dos poros, devido à pressão capilar sofrida. Quando a dispersão sofre uma secagem supercrítica, como por exemplo, colocado em uma estufa, elevando sua temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente, origina-se um aerogel, que leva a formação de materiais com elevado volume de poros. Os aerogeis possuem alta área superficial e presença de macroporos, enquanto que os xerogéis apresentam formação de micro e mesoporos e área superficial menor (DE JESUS e OLIVEIRA, 2008; SOUZA, MOHALLEM e DE SOUSA, 2011).



Figura 4: Esquema representativo das estruturas do tipo aerogel (a) e xerogel em (b) (SOUZA, MOHALLEM e DE SOUSA, 2011).

A maioria dos géis formados possui estrutura amorfa, mas grande parte se cristaliza sob aquecimento quando ocorre a secagem. Os materiais obtidos por sol-gel podem ter porosidade de até 70 %. Durante a secagem, na fase inicial, o gel se comprimi devido a evaporação do solvente gerando um gel transparente e sem poros, posteriormente, acontece a secagem do restante do solvente originando os poros (MARINS, 2010).

2.1.4. Densificação

A formação das partículas do óxido do metal presente no precursor é resultado da calcinação, que deve ocorrer em temperaturas elevadas até que a fase estável do material seja formada. Juntamente com esta etapa, é interessante realizar algumas análises para caracterizar o tipo de modificação sofrida na estrutura do material como DRX, TG e BET. Durante a calcinação, o material sofre uma considerável perda de massa devido à combustão dos materiais orgânicos e a desidratação ocorrida. Uma das vantagens desse método quanto às técnicas convencionais, é que a etapa de densificação pode ocorrer em temperaturas mais baixas.

2.1.5. Hidrólise e Condensação dos Alcóxidos Metálicos

Os precursores utilizados podem ser sais metálicos e organometálicos ou alcóxidos metálicos, seguidos pela gelificação do sol e posteriormente a remoção do solvente. Os precursores são compostos que participam da reação química na formação de outro material, e este passa por duas etapas na preparação do sol: hidrólise e condensação ou polimerização. A utilização dos alcóxidos tem ganhado destaque em muitos estudos (RICCI *et al.*, 2010). As reações de condensação durante o processo sol-gel podem acontecer a partir de dois mecanismos nucleofílicos, como substituição nucleofílica quando a coordenação preferencial

do metal é satisfeita e condensação por adição, quando a coordenação preferencial do metal não é satisfeita. Uma propriedade única desse processo é a possibilidade de se obter o produto final partindo dos precursores por infinitas rotas, permitindo o melhor controle de todo o processo (DUMONT, 2012).

Dentre os precursores utilizados, destacam-se os alcóxidos, sendo mais conhecidos os dos elementos de silício, alumínio, zircônio e titânio, que são amplamente empregados. Os alcóxidos podem ser entendidos como um composto resultante da reação de um metal com um determinado álcool.

Para o método sol-gel, as espécies de materiais mais utilizados são os alcóxidos, que possuem um radical orgânico oxigenado ligado a um átomo metálico com ligações carbonooxigênio-metal. Sua fórmula geralmente é representada por M-(OR)_z, onde o M é representado por um metal ou semimetal, o "O" se trata do oxigênio, o R um substituinte orgânico e o Z é a valência do metal ou semimetal (AIROLDI e DE FARIAS, 2004). No método sol-gel polimérico, há a dissolução de compostos organometálicos num dado solvente apropriado seguidamente de reações de hidrólise e condensação, onde se produz um gel com rede inorgânica contínua. A síntese desse gel é realizada de duas formas: por intermédio de alcóxidos metálicos estáveis em meio orgânico, sendo este, livre de água ou por um metal quelante estável em soluções aquosas.

Os alcóxidos facilmente se hidrolisam pela adição de água, como é representado na Equação (1):

$$Al(OR)_x + H_2O \rightarrow Al(OH)(OR)_{x-1} + ROH$$
 Eq. 1

O mecanismo de reação da hidrólise entende-se por adição de uma carga parcial negativa do grupo OH⁻ até o centro metálico que possui uma carga elétrica positiva M⁺. Desse modo, o próton que é carregado com carga elétrica positiva, é transferido para um grupo alcóxi onde ocorre a remoção do ROH, como mostra a Figura 5.

Figura 5: Mecanismo da reação por adição de carga parcial negativa (DUMONT, 2012).

Após a hidrólise ocorre a condensação para que ocorra a formação das ligações – M – O – M -, seja por meio da desidratação ou desalcolização, como está descrito nas Equações 2 e 3.

$$M - OH + HO - M \rightarrow M - O - M + H_2O$$
 Eq. 2

$$M - OH + RO - M \rightarrow M - O - M + ROH$$
 Eq. 3

A reação de condensação acontece quando o hidróxido das moléculas se liga e ocorre a liberação de moléculas de água, e então, uma rede de gel do hidróxido é formada como está ilustrada na Figura 6.

Figura 6: Reação de condensação (MARINS, 2010).

O que vai determinar a velocidade das reações de hidrólise, condensação e polimerização, para a síntese de rede dos polímeros é o pH, temperatura, quantidade de água, concentração dos alcóxidos e o tipo de solvente, também é importante que o produto originário da hidrólise possua ponto de ebulição moderadamente baixo, para que o mesmo consiga ser removido do gel por intermédio de um aquecimento moderado. Outra necessidade é que os alcóxidos sejam solúveis em álcoois ou nos solventes utilizados.

A velocidade da reação de hidrólise entre os elementos da mistura precursora forma géis com diferentes níveis de homogeneidade e relações estequiométricas. Desse modo, esses fatores, afetam as características do produto final. Quando a hidrólise é mais lenta e controlada por exemplo, há a formação de partículas menores, sendo que esta taxa de velocidade da hidrólise e da condensação depende da eletronegatividade do metal, do solvente, do grupo alcóxi e da estrutura molecular do alcóxido metálico, e quanto maior for a eletronegatividade do metal, mais lenta será a hidrólise.

Uma interessante aplicação do processo sol-gel é quanto a preparação de óxidos metálicos a partir da hidrólise de precursores de metal reativo, normalmente alcóxidos em uma solução alcoólica, resultando no hidróxido correspondente. Condensação das moléculas de hidróxido e eliminação de água leva à formação de uma rede de hidróxido metálico. Quando todas as espécies de hidróxido estão ligadas em uma estrutura de rede, a gelificação é alcançada e um gel denso e poroso é obtido. O gel, é um polímero de um esqueleto de três dimensões com

poros interconectados. Depois que ocorre a remoção do solvente e a secagem do gel adquirido, obtém-se um pó ultrafino do hidróxido metálico (MARINS, 2010).

Na figura 7 está apresentado um fluxograma de como os materiais são formados a partir do método sol-gel.



Figura 7: Fluxograma do método sol-gel para a preparação de pós de óxidos metálicos (MARINS, 2010).

2.2. Alumina (Al₂O₃)

O óxido de alumínio (alumina) é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo muito utilizado na forma de alumina fundida ou calcinada. Também é amplamente usada como suporte para catalisadores metálicos, sendo um material inerte e de menor custo. Dentre algumas de suas principais propriedades podem ser citadas a sua baixa condutividade térmica, alta resistência química e alta resistividade elétrica. Essas características são dependentes da pureza química do material, distribuição do tamanho das partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros (ALVES, 2005).

Algumas das principais utilizações da alumina são na produção de peças cerâmicas, indústrias têxteis, refratários, porcelanas, filmes finos, implantes, bicos para pulverização agrícola, entre outras.

Segundo (MACHADO, 2009) a alumina calcinada é produzida especialmente pelo processo Bayer (Karl Josef Bayer), por meio da extração de alumina a partir da bauxita, que é um mineral encontrado em abundância na crosta terrestre e é constituído por óxidos hidratados de alumínio, ferro e óxido de titânio. A bauxita é então, primeiramente enriquecida e submetida à digestão em alta temperatura na presença de hidróxido de sódio (NaOH). Há então, a formação do aluminato de sódio, como é mostrado na reação abaixo:

$$Al_2O_3 + 3 H_2O + 2 NaOH \rightarrow 2 NaAlO_2 + 4 H_2O$$
 Eq. 4

As impurezas, são então, retiradas por decantação e filtragem. Após o resfriamento, acrescenta-se partículas de gipsita, que atuam como agentes de precipitação, onde estes precipitados são lavados para remoção do sódio e por fim, calcinados em temperaturas que variam de 1100-1200 °C, obtendo como resultado a α-alumina.



Figura 8: Ilustração do Processo Bayer (SILVA FILHO; ALVES e DA MOTTA, 2007).

A alumina- α apresenta uma estrutura cristalina romboédrica que compreende uma rede hexagonal, onde na estrutura coríndon (alumina), os íons Al³⁺ estão coordenados a seis íons de oxigênio (DE SÁ e DE MORAES, 2004). A mesma pode ser produzida a partir de precursores

de aluminas variados como hidróxido de alumina, boehmita e sulfato de alumina, por diferentes métodos de sínteses, que posteriormente por tratamento térmico produz nanopartículas de alumina-α cristalina. A partir da gelificação de um sol constituído de um precursor orgânico ou inorgânico e após o tratamento térmico, o processo sol-gel permite a obtenção de vidros e pós cerâmicos monolíticos, compósitos e/ou nanocompósitos (PASSONI e CAMARGO, 2010).



Figura 9: Estrutura da célula hexagonal da α-alumina em (a) e DRX padrão da α-alumina em (b) (SEPTAWENDAR, 2011; SANTOS, 2012).

2.3. Alcóxido de alumínio

Em 1972, Yoldas torna viável uma rota líquida capaz de obter óxidos metálicos, na qual é muito importante para o processo sol-gel. O método Yoldas é o mais empregado para alcançar o xerogel a partir de alcóxido de alumínio, onde primeiramente o alcóxido sofre hidrólise em excesso de água, resultando no hidróxido de alumínio. O processo Yoldas, logo, forma géis monolíticos de alumina a partir do precursor alcóxido de alumínio, representado pela fórmula, Al(OR)₃, onde normalmente utiliza-se o tri-*sec*-butóxido de alumínio, com fórmula molecular $C_{12}H_{27}AlO_3$ (SILVA FILHO, 2007). A água é tipicamente diluída em um álcool, e logo após, adiciona-se lentamente a solução de alcóxido, de modo a evitar a precipitação (JANSEN *et al.*, 1994).

As moléculas de água são difundidas no sol, onde são parcialmente hidrolisadas ou condensadas, contendo ainda o grupo orgânico *sec*-butoxi, que também pode ser hidrolisado, sendo o produto final da hidrólise, um hidróxido e *sec*-butanol (KURETI e WEISWEILER, 2002).



Figura 10: Fórmula estrutural do tri-sec-butóxido de alumínio (DUMONT, 2012).

Os alcóxidos de alumínio são hidrolisados em água na qual produzem mono-hidróxido ou tri-hidróxido de alumínio. As transições de sol em gel não alteram as propriedades do material, apenas sua viscosidade. A Figura 11 mostra a reação de hidrólise do tri-*sec*-butóxido de alumínio que ocorre pela substituição nucleofílica. Primeiro ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons livres da água sobre o átomo de alumínio (\rightarrow) seguido pela transferência do próton da água para o radical (\rightarrow) e a eliminação do grupo *sec*-butanol (\rightarrow).



Figura 11: Mecanismo da reação de hidrólise do tri-*sec*-butóxido de alumínio através de substituição nucleofílica. (DUMONT, 2012).

A Figura 12 mostra a reação de condensação por alcoxolação. Primeiro acontece o ataque nucleofílico do par de elétrons livres do alcóxido mono-hidrolisado sobre o átomo de alumínio do alcóxido não hidrolisado (\rightarrow) seguido pela transferência do próton para o grupo *sec*-butanol (\rightarrow) e então a eliminação do mesmo (\rightarrow).



Figura 12: Representação da alcoxolação do tri-*sec*-butóxido de alumínio por meio da substituição nucleofílica (DUMONT, 2012).

A Figura 13 representa a reação de condensação por oxolação. Neste caso ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons livres do alcóxido mono-hidrolisado sobre o átomo de alumínio de outra molécula desse mesmo composto (\rightarrow) seguido pela transferência do próton de um hidroxo para o de outra molécula (\rightarrow) e a eliminação da água (\rightarrow).



Figura 13: Representação da oxolação do tri-*sec*-butóxido de alumínio a partir da substituição nucleofílica (DUMONT, 2012).

Contudo, todo o radical formado ataca a molécula do tri-*sec*-butóxido de alumínio, formando uma molécula de 2-butanol e aumentando a rede do óxido de alumínio para então, formar o gel.

2.4. Solventes

A adição de solventes orgânicos no processo sol-gel se faz necessária para diminuir o tempo de secagem das amostras. Sendo solventes utilizados como o metanol, etanol, 2-Butanol, entre outros. A escolha dos precursores e dos solventes, é de suma importância, pois podem formar produtos ou características diferentes a partir dos materiais utilizados. Os solventes devem solubilizar o alcóxido e reagir com o mesmo (LEE *et al.*, 2005 e BRAGA, 2014).

2.5. Impregnação com TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor e está apresentado principalmente em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita. O mesmo vem sendo muito estudado devido as suas propriedades que tornam sua utilização muito atrativa em catálise, células solares, sensores, luminescência e fotocatálise. Alguns dos benefícios da aplicação do TiO₂ são o baixo custo, a não solubilidade em água, fotoestabilidade, imobilização sobre materiais sólidos e o equilíbrio químico em elevada faixa de pH. As fases anatase e rutilo são as mais estudadas e aplicadas. A fase anatase apresenta elevada atividade fotocatalítica e área superficial e também a grande compatibilidade na absorção de compostos orgânicos (MARIA e DE FARIA, 2015).



Figura 14: Arranjo geométrico das estruturas cristalinas: rutilo, brrokita e anatase (FELTRIN, *et al.*, 2013).

Segundo Forbeck (2012) e colaboradores, o início da transformação da fase anatase em rutilo ocorre a aproximadamente em 450 °C, onde essas fases ainda coexistem a uma temperatura próxima a 700 °C.

A impregnação deve ocorrer de modo que o suporte e o material a ser impregnado obtenham cargas opostas, visto que o pH deve ser controlado segundo o ponto isoelétrico dos materiais aplicados. A Tabela 1 retrata o pH favorável para vários materiais, sendo que a impregnação de TiO₂ em Al₂O₃, o pH ideal é entre 5 e 9, de modo a garantir a atração eletrostática dos materiais (FRANCO, 2016).

Material	pH (Isoelétrico)
SiO ₂	2,0
Al_2O_3	9,0
ZrO_2	4,7
MgO	12,0
Cr_2O_3	7,0
TiO ₂	5,0

Tabela 1: pH ideal para vários materiais a partir do ponto isoelétrico.

Segundo Airoldi (2004), quando utilizado o isopropóxido de titânio IV como fonte de titânio, o mesmo é facilmente hidrolisado quando em contato com a água, sendo a velocidade de formação das partículas mostrada na Equação 5, a seguir:

Velocidade = k
$$[Ti(OR)_4][H_2O]$$
 Eq. 5

E a seguir, encontra-se as respectivas reações de hidrólise e policondensação:

$$Ti(OR)_4 + 3H_2O \rightarrow Ti(OR) (OH)_3 + 3ROH$$
 Eq. 6

$$Ti(OR) (OH)_3 \rightarrow + (1-x)H_2O + RHO$$
Eq. 7

Seguidamente da hidrólise e policondensação, o óxido de titânio irá reagir com a superfície da alumina, como mostra a equação a seguir:

$$TiO_{2,x}H_2O + Al-OH \rightarrow Al-O-Ti (H_2O)_{x-1} + H_2O \qquad \qquad Eq. 8$$

2.6. Fotocatálise heterogênea

No processo de fotocatálise heterogênea, existem alguns parâmetros que influenciam na eficácia da degradação de compostos orgânicos, como o pH da solução, a concentração do catalisador, a radiação utilizada, concentração inicial dos reagentes e a temperatura. Estes fatores estão descritos a seguir.

2.6.1. pH da solução

O pH é capaz de controlar a adsorção do substrato na superfície do catalisador, pois ele, influencia diretamente na carga elétrica do catalisador (HEWER, 2006 e PAZ, 2012).

2.6.2. Concentração do catalisador

A massa do catalisador está comumente relacionada com a velocidade inicial da reação de fotodegradação. No entanto, quando a massa do catalisador está acima de certa quantidade, este processo é independente. Esse limite de massa é dependente das condições de trabalho e geometria do fotoreator, correspondendo a quantidade máxima de catalisador em que todas as superfícies são atingidas pela radiação. Para quantidades maiores que o limite, ocorre o efeito de espalhamento da radiação pelo excesso das partículas (HEWER, 2006; PAZ, 2012).



Figura 15: Influência da massa do catalisador na velocidade da reação do processo de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).

2.6.3. Comprimento de onda

A reação fotocatalítica está relacionada com o comprimento de onda de absorbância do catalisador. O TiO₂, apresenta um valor de Eg = 3,02 eV que demanda de radiações com

comprimento de onda menores ou iguais a 384 nm (UV-visível), para que a excitação eletrônica do semicondutor ocorra. Um importante fator, é que as demais espécies presentes não devem absorver radiação, no intuito da mesma ser destinada unicamente ao fotocatalisador (HEWER, 2006; PAZ, 2012).



Figura 16: Influência do comprimento de onda na velocidade da reação do processo de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).

2.6.4. Concentração inicial dos reagentes

A adsorção dos reagentes na superfície do catalisador normalmente influencia a cinética nesse processo, onde a velocidade de degradação varia de acordo com nível de recobrimento do semicondutor até uma concentração igual ou superior a quantidade de sítios superficiais. Contudo, percebe-se que em soluções mais concentradas, a interação do composto de interesse com a radiação torna-se um fator limitante (HEWER, 2006; PAZ, 2012).



Figura 17: Influência da concentração inicial dos reagentes na velocidade da reação do processo de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).

2.6.5. Temperatura

Temperaturas entre 20 e 80 °C tem a energia de adsorção reduzida. No entanto, em temperaturas abaixo de 0 °C a energia de ativação aumenta e a atividade diminui, para solução aquosa por exemplo, há o congelamento da água em 0 °C, e ainda a limitação da dessorção dos produtos finais. Em condição distinta, para temperaturas acima de 80 °C, a adsorção exotérmica dos reagentes é prejudicial e esta fase torna-se limitante. Contudo, a temperatura ideal para este sistema catalítico, encontra-se entre 20 e 80 °C (HEWER, 2006; PAZ, 2012).



Figura 18: Influência da temperatura na velocidade da reação do processo de fotocatálise heterogênea (HEWER, 2006).

2.7. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

São tecnologias que comumente empregam um forte agente oxidante (O₃, H₂O₂) e/ou catalisadores (Mn, Fe, TiO₂), na presença ou não de uma fonte de irradiação, para produzir radicais livres OH• (E^0 = 2,80V), que são altamente reativos e capazes de mineralizar substâncias orgânicas presentes nos efluentes industriais (ARAUJO, YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006).

Para a remoção do corante, há também outros métodos que empregam agentes oxidantes fortes, como por exemplo, o ozônio. Em fase aquosa, o ozônio dissocia em oxigênio e outras moléculas radicalares, que possuem elevado poder de oxidação. Os grupos cromóforos de um corante são normalmente formados por ligações duplas conjugadas. E essas ligações podem ser quebradas por compostos oxidantes como o ozônio, produzindo moléculas menores (DE ALMEIDA, 2015).

Os principais POAs são: Químicos (Processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Foton-Fenton, Fotocatálise Heterogênea), Sonoquímicos (US,

O₃/US, H₂O₂/US, Fotocatálise/US, Sono-Fenton) e Eletroquímicos (Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton) (DE ALMEIDA, 2015).

Os POAs fotoquímicos fundamentam-se em tecnologias simples e eficientes que podem desinfetar águas e destruir uma alta porcentagem de poluentes presentes. A combinação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes, tais como, ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e catálise com dióxido de titânio (TiO₂), produz variados tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes por meio de três reações que induzem à formação de radicais hidroxila: oxidação por fotocatálise com TiO₂, foto-decomposição (fundamentada na irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes) e oxidação por ação direta de H₂O₂ e O₃ (DE ALMEIDA, 2015).





A combinação entre ozônio e irradiação UV (O₃ e UV) gera radicais hidroxila que (OH•) que são produzidos direta e indiretamente, e aumentam a degradação da matéria orgânica. Em soluções aquosa, o ozônio absorve irradiações UV entre 200 e 360 nm formando radicais hidroxila, como está apresentada na Equação 9 (DE ARAÚJO, 2016).

$$O_3 + H_2 O \rightarrow O_3 + HO_2^- \rightarrow 2HO \bullet$$
 Eq. 9

A fotocatálise heterogênea, é uma tecnologia de foto-indução que atua sobre a superfície do catalisador sólido, sendo ele um semicondutor. Comumente, o dióxido de carbono (TiO₂) é o mais empregado nesse processo, onde o mesmo é deixado sob irradiação UV ou luz visível. Este processo pode ser visto na Figura 20.

O processo abaixo ilustrado, mostra que no fotocatalisador semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV- região de energia mais baixa) e a
banda de condução (BC – região de energia mais alta). Quando a energia de irradiação (hv) é igual ou maior do que a energia do "band-gap" (diferença de energia entre a BV e a BC) os elétrons saltam da BV para a BC e consequentemente, deixam buracos (H_{bv}^+) que originam um par de elétron (e_{bc}^-/h_{bv}^+), que podem recombinar-se ou migrar para a superfície do fotocatalisador, induzindo as reações de oxidação-redução. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e as hidroxilas ou água, formando os radicais hidroxila. E as reações de redução podem acontecer entre o e_{bc}^- e o oxigênio, estimulando reações que acarretam a geração de radicais hidroxila (ANGELO, *et al.*, 2013; DE ARAÚJO, 2016).



Figura 20: Representação do processo fotocatalítico operando no fotocatalisador semicondutor (DE ARAÚJO, 2016).

2.8. Negro de eriocromo T

O negro de eriocromo T (1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato) é um corante azo (–N=N-), que é responsável pela cor e pelo aparecimento da banda de adsorção eletrônica na região do visível. É um corante do tipo ácido e um dos mais utilizados como indicador metalocrômico em titulação de complexação com EDTA. Dependendo do pH, sua estrutura pode ser convertida em três reações de ionização (LUNA, 2013). Ele representa a classe dos corantes que possui mais da metade da produção mundial de corantes no mundo.



Figura 21: Estrutura molecular do negro de eriocromo T (DOS SANTOS, et al.; 2016).

Na Tabela 2 estão apresentadas as características do negro de eriocromo T.

Corante	Especificação
Fórmula Molecular	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$
Massa Molar	461,38 g/mol
Solubilidade em água (20 °C)	50 g/L
Comprimento onda máximo	530 nm
Cor	Preto

Tabela 2: Características principais do negro de eriocromo T (DE ALMEIDA, 2015).

O negro de eriocromo é um indicador típico de íons metálicos utilizado em titulações de complexação com diferentes cátions (Mg, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca). O mesmo é um ácido fraco onde seu comportamento pode ser resumido pelas seguintes reações a seguir:

 $H_2 ln^- + H_2 O \implies H_3 O^+ + H ln^{2-}$ $K_1 = 5,0 \times 10^{-7}$ vermelho azul

$$Hln^{2-} + H_2O = H_3O^+ + ln^{3-}$$

azul laranja $K_2 = 2,8 \times 10^{-12}$

Como mostrado nas reações acima, o "ln" refere-se ao estado ionizado do indicador. A solução natural do corante tem um pH próximo de 5, e seu comprimento de onda máximo é de 530 nm (DOS SANTOS, *et al.*; 2016).

3. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são:

- ✓ Sintetizar suportes de γ -alumina com diferentes álcoois como solventes, sendo eles o Etanol, 2-Propanol, 2-Butanol e 2-Pentanol, pelo método sol-gel e avaliar as suas propriedades como morfologia, diâmetro e volume de poros, área superficial e cristalinidade do suporte.
- ✓ Julgar a possibilidade de se obter um produto com propriedades satisfatórias para aplicação em catálise com base nos suportes sintetizados.
- ✓ Preparar o catalisador a partir do isopropóxido de titânio IV e caracterizar o mesmo segundo as técnicas de caracterização: DRX e BET.
- Aplicar o catalisador no estudo da cinética de reação do negro de eriocromo e avaliar a adsorção e a degradação do mesmo, de modo a analisar se a reação escolhida favorece a utilização do catalisador.

4. Materiais e Métodos

4.1. Estudo da taxa de evaporação do solvente puro utilizado na preparação da γalumina

Inicialmente foram realizados testes de taxa de evaporação dos solventes puros para prever a temperatura de cada síntese visando uma taxa constante de evaporação dos solventes selecionados para a síntese da γ-alumina. Para tal etapa, uma massa de solvente puro era mantida em uma isoterma (abaixo do ponto de ebulição) e com intervalo regular de tempo, a massa do solvente era pesada para determinar a perda de massa. Para o etanol e o 2-pentanol foram realizados testes em cinco isotermas distintas, e para o 2-butanol, teste com seis isotermas para confirmação do caráter linear e exponencial, pois. As temperaturas variaram desde a temperatura ambiente do dia (22 °C) até 2 ou 3 graus abaixo do ponto de ebulição de cada solvente. Desse modo, era adicionado cerca de 150 mL do álcool a ser aplicado na síntese em um béquer, e sua massa pesada em determinado intervalo de tempo para o cáculo da perda de massa.

4.2. Síntese dos suportes

• Alumina sintetizada com Etanol: O suporte de alumina obtido pelo método sol-gel foi preparado a partir dos três reagentes, 14,483 g do tri-*sec*-butóxido de alumínio (ATSB), 36,570 g de etanol e 3,814 g de água destilada. Os cálculos dos reagentes utilizados, também foram realizados em termos de moles e volume, sendo 0,059 mol e 15,45 mL de ATSB, 0,795 mol e 46,54 mL de etanol e 0,212 mol e 3,81 mL de água destilada. Primeiramente, foi colocado o ATSB em um balão de fundo chato de 500 mL, onde é misturado o solvente e a água destilada. Essa mistura é mantida sob agitação magnética durante 20 min em temperatura ambiente. O sistema contendo a mistura foi deixado por 1h10min sob refluxo, onde o balão contendo o sol era acoplado a um condensador de bolas e colocado em um banho de aquecimento a 100 °C e sob agitação constante. Desse modo, o condensador estava interligado a um banho termostártico para resfriamento. Logo após, a mistura foi mantida em rota-evaporador para secagem do álcool, durante 43 dias a uma temperatura de 34 °C. Essa temperatura foi empregada a partir das curvas obtidas dos gráficos do coeficiente angular obtidas no estudo da

perda de massa dos álcoois. Finalmente, o suporte foi seco em estufa a 150 °C por 24 h e calcinado nas temperaturas de 350, 500 e 650 °C em atmosfera oxidante, a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min ao longo de 3 h.

• Alumina sintetizada com 2-Propanol: O suporte de alumina obtido pelo método solgel foi preparado a partir dos três reagentes, 14,490 g de ATSB, 47,727 g de 2-propanol e 3,811 g de água destilada. Os cálculos dos reagentes utilizados, também foram realizados em termos de moles e volume, sendo 0,059 mol e 15,45 mL de ATSB, 0,795 mol e 61,19 mL de 2-propanol e 0,212 mol e 3,81 mL de água destilada. O restante da síntese foi conduzido como está descrito na síntese com Etanol. Entretato, a temperatura de secagem do solvente no rota-evaporador foi de 45 °C.

• Alumina sintetizada com 2-Butanol: O suporte de alumina obtido pelo método sol-gel foi preparado a partir dos três reagentes, 14,492 g de ATSB, 58,854 g de 2-butanol e 3,821 g de água destilada. Os cálculos dos reagentes utilizados, também foram realizados em termos de moles e volume, sendo 0,059 mol e 15,45 mL de ATSB, 0,795 mol e 73,02 mL de 2-butanol e 0,212 mol e 3,81 mL de água destilada. O restante da síntese foi conduzido como está descrito na síntese com Etanol. Entretato, a temperatura de secagem do solvente no rota-evaporador foi de 56 °C.

• Alumina sintetizada com 2-Pentanol: O suporte de alumina obtido pelo método solgel foi preparado a partir dos três reagentes, 14,593 g de ATSB, 69,983 g de 2-pentanol e 3,817 g de água destilada. Os cálculos dos reagentes utilizados, também foram realizados em termos de moles e volume, sendo 0,059 mol e 15,45 mL de ATSB, 0,795 mol e 86,19 mL de 2-pentanol e 0,212 mol e 3,81 mL de água destilada. O restante da síntese foi conduzido como está descrito na síntese com Etanol. Entretato, a temperatura de secagem do solvente no rota-evaporador foi de 70 °C.

Na Figura 22 tem-se o diagrama de sínteses dos suportes utilizado para a realização de cada um deles.



Figura 22: Diagrama de síntese dos suportes.

4.3. Síntese dos catalisadores

A impregnação com TiO₂ foi realizada no suporte de alumina sintetizada com Etanol, que foi o suporte sintetizado com o solvente de menor cadeia carbônica e que apresentou maior área superficial segundo as medidas de adsorção/dessorção de N₂ (Al₂O₃Etanol), e também o suporte que se manteve constante nas três temperaturas de calcinação, no qual foi possível formar a γ -alumina na temperatura de calcinação de 350 °C (Al₂O₃-2Butanol).

A síntese foi preparada de modo a hidrolisar 0,6 ml de isopropóxido de titânio juntamente com 4,5 ml de uma solução aquosa de ácido nítrico (1,0 mol/L). Em seguida, foi adicionado 0,300 g do suporte sob constante agitação e temperatura ambiente por 2 horas. Logo após, foi efetuado o ajuste de pH em 7 com solução aquosa de hidróxido de sódio (1,0 mol/L), pois a impregnação de alumina e dióxido de titânio determina um pH ideial entre 5 e 9. Para finalização, a amostra obtida foi centrifugada por 10 minutos, e logo após, seca em estufa a 60 °C durante 5 horas, e calcinado a 300 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min durante 6 horas. A temperatura proposta teve como finalidade, evitar a formação da fase rutilo, pois, a mesma possui baixa atividade fotocatalítica.

Na Figura 23 tem-se o diagrama de sínteses dos catalisadores utilizado para a realização de cada um deles.



Figura 23: Diagrama de síntese do catalisador.

4.4. Caracterização do suporte

A seguir, estão as técnicas de caracterização que o gel seco em estufa e o suporte calcinado foram submetidos.

4.4.1. Difração de Raios X (DRX)

O equipamento utilizado para a realização das análises é o Difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex 600, no qual opera com radiação K α do cobre (λ = 1,5405 *nm*), tensão de 40 *kV* e corrente de 15 *mA*. A coleta de dados foi realizada na faixa angular de 2 Θ de 5 a 80° com passo de varredura de 0,02 °, com velocidade de 0,5 °/min.

4.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

O equipamento utilizado foi o TGA/DSC da TA Instruments do tipo SDT Q600. O software de aquisição de dados é o TA Universal Analysis 2000. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 1000 °C em atmosfera oxidante (ar comprimido) e inerte (nitrogênio).

As análises foram realizadas no Laboratório de Fluidos e Ciências Térmicas, localizado na Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense – UFF, em Volta Redonda.

4.4.3. Medidas de Adsorção/Dessorção de N2

O cálculo de medida de área superficial, volume de poros e distribuição do diâmetro médio de poros a partir da técnica de adsorção/dessorção de N₂ foram realizados no Laboratório de Química Ambiental da UFSJ-Campus Dom Bosco.

O equipamento empregado para a realização das análises foi o ASAP 2020 da Micromeritics. A temperatura de tratamento térmico dos suportes foi de 190 °C durante 2 horas.

4.5. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma caixa escura, onde a mesma era capaz de comportar um agitador magnético com um reator em batelada. A caixa possui 5 posições de lâmpadas UV, onde apenas duas foram acesas. O reator em batelada possui uma jaqueta de aquecimento para circulação e refrigeração da água, podendo desse modo, controlar a temperatura do meio. Para controle e variação da temperatura foi utilizado um banho termostático da marca SOLAB Científica modelo SL 152/10.

Os experimentos foram conduzidos segundo o trabalho de Kansal *et al.* (2013), entretanto, com variação da temperatura (10, 20, 30 e 40 °C) e com o emprego do ozônio na reação. As lâmpadas utilizadas são da marca OSRAM com potência de 45 W.

O início do teste catalítico avaliou a degradação de 100 ml do corante utilizando apenas o ozônio sob agitação, num período de 2 horas de reação e logo após, uma alíquota da amostra era colhida a cada 15 minutos, centrifugada durante 4 minutos e levada ao espectrofotômetro da marca SPECTROPHOTOMETER modelo AJX-1600 para avaliação da absorbância. As análises foram feitas numa absorbância de 530 nm (comprimento de onda máximo do negro de eriocromo T). Em seguida, 100 ml do corante era colocado no reator em batelada com o catalisador e o ozônio sob agitação, sem a presença de luz durante 30 minutos, para que ocorra os processos de adsorção e dessorção do corante na superfície do catalisador, e estes entrem em regime permanente. Desse modo, foi possível determinar as absorbâncias e analisar a influência do catalisador no processo (KANSAL, *et al.*, 2013; DE ALMEIDA, 2015). A potência do ozônizador utilizado é de 220 VA, sendo consumida apenas 20 % da mesma.

O cálculo da nova concentração do corante, foi realizado por meio da equação da reta da curva de calibração. As condições da reação estão expressas na Tabela 3.

Corante	[Co]	[Cat]	Tempo de	Volume da	Temperatura
	(mg/L)	(mg/L)	reação (h)	solução (mL)	(°C)
Negro de	25,0	-	2,0	100,0	10,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	250,0	2,0	100,0	10,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	-	2,0	100,0	20,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	250,0	2,0	100,0	20,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	-	2,0	100,0	30,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	250,0	2,0	100,0	30,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	-	2,0	100,0	40,0
eriocromo T					
Negro de	25,0	250,0	2,0	100,0	40,0
eriocromo T					

Tabela 3: Condições de reação do teste fotocatalítico.

*[Co] = Cocentração do corante.

*[Cat] = Concentração do catalisador.

A metodologia descrita acima foi reproduzida para os dois catalisadores Al₂O₃Etanol-Ti e Al₂O₃-2Butanol-Ti. Os testes foram realizados com o objetivo de equacionar a eficácia na remoção do corante.

4.6. Reagentes utilizados no estudo

Os reagentes utilizados no estudo realizado estão apresentados na Tabela 4 a seguir.

Reagente	Especificação	Fornecedor
Etanol	P.A.	Alphatec
2-Propanol	99,5 %	Dinâmica
2-Butanol	P.A.	Vetec
2-Pentanol	98 %	Aldrich
Tri-sec-butóxido de Alumínio	97 %	Aldrich
Isopropóxido de Titânio (Ti(OR)4)	97 %	Aldrich
Ácido nítrico (HNO3)	70 %	Dinâmica
Hidróxido de sódio (NaOH)	P.A.	CRQ
Negro de Eriocromo T	P.A.	Vetec

Tabela 4: Tabela de solventes (SIGMA ALDRICH, 2015).

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão abordados os resultados obtidos por meio dos experimentos realizados e das técnicas de caracterização que envolvem a perda de massa e a taxa de evaporação dos solventes utilizados na síntese dos suportes e a formação da γ -alumina. Onde a primeira síntese realizada com o etanol, serviu de base para as demais.

5.1. Perda de massa do solvente puro

Primeiramente, foram realizados testes para determinar a taxa de evaporação dos solventes puros visando o cálculo da temperatura de envelhecimento da alumina para que em cada síntese, o solvente utilizado evaporasse a uma mesma taxa.



Figura 24: Perda de (gramas) x Tempo (min) para os solventes a) Etanol, b) 2-Butanol e 2-Pentanol.

Na Figura 24, encontra-se os gráficos das isotermas de evaporação dos solventes utilizados neste trabalho, com a sua perda de massa em gramas em função do tempo em minutos. Pode-se observar que a taxa de evaporação em ambas as isotermas são lineares e quanto mais próxima da temperatura de ebulição, maior é a inclinação da reta. As temperaturas aplicadas estão mostradas na legenda do gráfico, partindo dos 22 °C até 2 °C abaixo da temperatura de evaporação dos solventes. No anexo A estão apresentadas as regressões lineares das curvas obtidas.



Figura 25: Coeficiente Angular x Temperatura (Kelvin). a) Etanol, b) 2-Butanol e c) 2-Pentanol.

Posteriormente, a partir dos dados de regressão obtidos por meio dos gráficos da Figura 24, da perda de massa das isotermas acima, foi calculado o coeficiente angular da reta em função de suas temperaturas, porém, na escala absoluta em Kelvin, como mostra os gráficos da Figura 25 acima. Para todos os solventes, é observado uma tendência exponencial com o aumento da temperatura.

Para o gráfico do coeficiente angular em função da temperatura para o 2-pentanol, pode ser notado um pequeno desvio, que não interfere em sua predisposição exponencial como pode ser visto pelo coeficiente de correlação (R^2).

Esta etapa de estudo se faz necessária para que posteriormente seja possível calcular as temperaturas que deverão ser utilizadas em cada síntese. No anexo B estão apresentadas as regressões exponenciais das curvas obtidas.

A partir do coeficiente angular das isotermas versus temperatura pode-se relacionar indiretamente a taxa de evaporação de cada solvente com a temperatura conforme as equações 10 e 11.

$$MM = C_1 \cdot t$$
 Eq. 10

$$C_1 = \frac{PM}{t} = Taxa \ de \ evaporação$$
 Eq. 11

É importante ressaltar que na reação de hidrólise de uma molécula de tri-*sec*-butóxido de alumínio são geradas três moléculas de 2-butanol como mostra a Figura 26.



Figura 26: Produto de formação da reação de hidrólise de uma molécula de tri-*sec*-butóxido de alumínio.

Para manter uma taxa constante da evaporação do solvente (adicionado + gerado) na síntese foi considerado a presença de todos os solventes. A efeito de cálculo, foi considerado que 100 % do precursor de alumina sofreu hidrólise durante a síntese. Sabendo-se que o número de mols do precursor de alumínio foi igual para ambas as sínteses, a quantidade de 2-Butanol e do solvente adicionado foi de 18,18 e 81,82 % respectivamente. Fixando uma taxa de evaporação de 6,74.10⁻⁴ mols/min dos solventes na síntese foi possível montar uma equação (Equação 13) para determinar em qual temperatura cada síntese deveria ser submetida. Primeiramente, deve-se estimar um valor de temperatura, a partir de análises feitas sobre a taxa de evaporação constante. Então é calculada a função de *f*(*T*).

Devido à dificuldade de evidenciar a temperatura (T) na Equação 12, foi aplicado um método iterativo para determinação da mesma.

5.2. Método de Newton-Raphson

A partir dos gráficos de taxa de evaporação, torna-se necessário o cálculo das temperaturas a serem trabalhadas nas sínteses. Para isso, existem métodos iterativos, como o método de Newton-Raphson, que é o mais utilizado para obter raízes reais de sistemas de equações não-lineares. Tal método, resume em fornecer iterativamente estimativas para essas raízes, através de linearizações sucessivas da função f(x) em volta da raiz aproximada na iteração (FERNANDES, 2014). É um método que apresenta grande vantagem quando comparado ao método de aproximações sucessivas, já que o mesmo converge mais rapidamente e é consideravelmente mais estável (RODRIGUES FILHO, 2007).

Nas equações a seguir estão representados os cálculos realizados a partir do método de Newton-Raphson que foram utilizados para definir a temperatura empregada em cada síntese.

$$f(T) = \mathscr{W}_{(solv.)} \cdot \mathcal{C}_{1(solv.)} \cdot e^{m_{(solv.)} \cdot T} + \mathscr{W}_{(2-But.)} \cdot \mathcal{C}_{2(2-But)} \cdot e^{n_{(2-But)} \cdot T} + \mathcal{C}_{3} \qquad \text{Eq. 12}$$

Mediante as curvas obtidas pelo gráfico das Figuras 25 foi possível calcular as constantes C_1 , C_2 e C_3 para cada solvente (Anexo A e B).

A constante C_1 , pode ser encontrada a partir da equação do gráfico, que corresponde ao solvente adicionado na síntese. A C_2 , é dada pelo solvente gerado na hidrólise do precursor de alumínio. E a C_3 , corresponde à taxa de evaporação constante na síntese. A taxa de evaporação do solvente é dada pela perda de massa dividida pelo tempo. O valor de cada constante encontra-

se no anexo B, que corresponde às regressões exponenciais das curvas obtidas. Para a síntese que utiliza o 2-butanol, a porcentagem de solvente adicionado é zerada, e a de solvente gerado equivale a 100 %.

A partir da equação acima, é possível substituir a C_3 pelo valor da taxa de evaporação constante, obtendo assim, a seguinte equação:

$$f(T) = \%_{(solv.)} \cdot C_{1(solv.)} \cdot e^{m_{(solv.)} \cdot T} + \%_{(2-But.)} \cdot C_{2(2-But)} \cdot e^{n_{(2-But)} \cdot T} - 6,74.10^{-4}$$
Eq. 13

Logo após, é calculada a primeira derivada da função.

$$f'(T) = \mathscr{W}_{(solv.)} \cdot m \cdot \mathcal{C}_{1(solv.)} \cdot e^{m_{(solv.)} \cdot T} + \mathscr{W}_{(2-But.)} \cdot n \cdot \mathcal{C}_{2(2-But)} \cdot e^{n_{(2-But)} \cdot T}$$
Eq. 14

Somente então, é calculada a temperatura a ser utilizada na síntese de cada solvente a partir dos valores encontrados nas equações acima.

$$T_{calculado} = T_{estimada} - \frac{f(T)}{f'(T)}$$
 Eq. 15

A partir dos cálculos realizados mediante ao método, foi possível encontrar as três temperaturas a serem trabalhadas em cada síntese, e devido aos testes efetuados para os solventes, foi possível calcular manualmente a temperatura a ser utilizada na síntese com o 2-Propanol, sendo elas: 34 °C para a síntese que utiliza o etanol, 45 °C para o 2-Propanol, 56 °C para o 2-butanol e 70 °C para o 2-pentanol.

Entretanto, o comportamento da evaporação destes solventes no gel apresentou um grande desvio do comportamento esperado.

5.3. Perda de massa final

A pesagem das sínteses para comparar a perda de massa utilizando cada solvente, foi efetuada de modo que a síntese com etanol, que serviu de base para as demais fosse monitorada durante 12 horas diariamente, cumprindo a pesagem a cada 2 horas. As demais sínteses foram pesadas 2 vezes ao dia.

Após as sínteses sol-gel realizadas, o gráfico a seguir justifica que parte do solvente está agregado ao gel, o que dificulta a sua evaporação, e que isso ocorre a medida que a cadeia carbônica do solvente aumenta, onde o Etanol é o solvente a evaporar mais aceleradamente, e o 2-Pentanol mais lentamente.



Figura 27: Perda de massa dos solventes puros.

5.4. Difração de raios X

A difração de raios X é sem dúvida umas das técnicas mais utilizadas na caracterização de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Estes cristais apresentam um arranjo interno bem definido e ordenado. Desse modo, a interação dos raios X com os átomos da estrutura cristalina da amostra pode ou não resultar no fenômeno chamado de difração, e o conjunto de picos que aparecem no difratograma são característicos para cada material (NOGUEIRA, 2013). Dentre algumas vantagens que podem ser destacadas sobre a técnica de raios X pode-se citar sua simplicidade, rapidez, confiabilidade nos resultados obtidos, possibilidade de análise quantitativa e de materiais compostos (ALBERS *et al.*, 2002).

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) dos precursores da alumina obtidos pela síntese sol-gel. Os suportes foram secos em estufa a 150 °C, onde é possível perceber que os mesmos apresentam a fase pseudo-boehmita, representada pela fórmula geral AlOOH, onde é possível analisar que quanto maior a cadeia carbônica dos

solventes, mais cristalina é a formação da boehmita. (SILVA, 2010). Os picos característicos da estrutura da pseudo-boehmita em 20 são: 12, 28, 38, 48, 55, 64 e 72 ° (RIBEIRO, 2011).



Figura 28: Perfil de DRX dos suportes de alumina obtidos pelo método sol-gel com diferentes álcoois: (1) Etanol, (2) 2-Propanol, (3) 2-Butanol e (4) 2-Pentanol.

Os suportes sintetizados com diferentes álcoois foram calcinados nas temperaturas de 350, 500 e 650 °C durante três horas, com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min., com o objetivo de avaliar em qual temperatura acontece a cristalização da alumina. Para a calcinação na temperatura de 350 °C observou-se que a fase pseudo-boehmita ainda está presente em sua estrutura. Para o suporte calcinado nas temperaturas de 500 e 650 °C os picos de difração são característicos ao óxido de alumínio relacionados à fase da gama-alumina. Todos os suportes apresentam os mesmos índices de difração, entretanto, para o suporte com 2-pentanol os índices de difração assumem maior intensidade. Em consequência do tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio hidratados, é possível verificar uma série de alterações de fase devido à perda dos grupos hidroxilas, que pode resultar na formação de fases metaestáveis de alumina, como por exemplo, a γ -alumina. Os picos característicos observados, são largos e com baixo grau de cristalinidade para os suportes obtidos na presença de etanol e 2-propanol, apontando para um material formado por cristalitos muito pequenos (TABARELLI, 2012; GAMA *et al.*, 2015; CHÁVEZ *et al.*, 2016).

Os resultados de DRX das amostras calcinadas seguem o mesmo comportamento dos géis secos em estufa, sendo perceptível um aumento na intensidade dos picos de difração com o aumento da cadeia carbônica do solvente, sendo a diferença mais evidente do suporte sintetizado com etanol em relação aos demais.

Em concordância com o DRX padrão da γ -alumina apontado na "Figura 1", pode-se observar na Figura 29, que os picos mais intensos constatados em 2 Θ na temperatura de calcinação de 650 °C, são: 19,7 °; 31,9 °; 37,7 °; 39,8 °; 45,8 °; 60,8 ° e 66,7 °, que correspondem aos picos de formação da γ -alumina, sendo em 37,7 °; 45,8 ° e 66,7 °, os picos mais acentuados (CARRÍON, 2015). O gráfico do suporte sintetizado com 2-butanol aponta que sua estrutura é estável, e que a fase γ -alumina está presente desde a temperatura de calcinação a 350 °C, o que não é percebido nos demais suportes. O suporte sintetizado com etanol é o que se apresenta mais amorfo dentre os demais.



Figura 29: Perfil de DRX dos suportes de Al₂O₃ calcinados em diferentes temperaturas.

Atualmente, a Equação de Scherrer é a mais aplicada para o cálculo do tamanho das partículas, como está representada na equação abaixo (BARBOSA, *et al.*, 2005):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)}$$
 Eq. 16

Onde:

D = Diâmetro médio das partículas

K = Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

 λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

 $\Theta = \hat{A}$ ngulo de difração

 β (2 Θ) = Largura na metade da altura do pico de difração

Na Tabela 5 estão apresentados os valores obtidos para o diâmetro médio dos cristalitos para os suportes:

Suporte	Diâmetro médio da partícula (nm)
Al ₂ O ₃ Etanol	3,58
Al ₂ O-2Propanol	3,28
Al ₂ O ₃ -2 Butanol	4,38
Al ₂ O ₃ -2Pentanol	4,38

Tabela 5: Diâmetro médio das partículas para os suportes sintetizados.

Segundo a análise da Tabela 5, nota-se que o suporte Al₂O₃-2Propanol apresentou os menores cristalitos. Logo após, o segundo suporte com menores cristalitos é o Al₂O₃Etanol, e o Al₂O₃-2 Butanol e o Al₂O₃-2Pentanol apresentaram valores exatos para o tamanho dos cristais, onde pode-se observar que estes apresentam um valor muito próximo de área superficial.

De acordo com o difratograma do catalisador mostrado na Figura 30, é possível verificar a presença dos picos pertencentes ao Al₂O₃ e TiO₂, onde o mesmo encontra-se amorfo no suporte. A proporção em massa utilizada de fase ativa (TiO₂) em Al₂O₃ foi de 34,45 %, e os picos mais acentuados demonstrados em 2 Θ para o Al₂O₃Etanol-Ti são: 27,35 °, 29,49 °, 37,29 °, 39,82 °, 42,77 °, 45,8 °, 47,62 °, 50,36 °, 56,69 °, 62,38 °, 67,3 ° e 71, 11 °. E em relação ao Al₂O₃-2Butanol-Ti, ele apresenta todos os picos mostrados acima, exceto em 27,35 °, 29,49 °. Comparando os picos do suporte com o catalisador para o gráfico (a), percebe-se que este último possui um melhor ordenamento na amostra (ÇELIK, 2016). Segundo a Equação de Scherrer, o tamanho dos cristalitos para o Al₂O₃Etanol-Ti é de 11, 13 nm, sendo este valor, superior ao que foi encontrado para os suportes, já o tamanho dos cristalitos para o Al₂O₃-2Butanol-Ti é de 4,38 nm, o que corresponde ao tamanho do cristalito para o suporte.



Figura 30: Perfil de DRX do suporte Al₂O₃Etanol (1) e do catalisador: Al₂O₃Etanol-Ti (2) para o gráfico (a) e do suporte Al₂O₃-2Butanol (1) e do catalisador: Al₂O₃-2Butanol-Ti (2) para o gráfico (b).

5.5. Análise Termogravimétrica (ATG)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que determina as alterações como ganho ou perda de massa ocorrida na amostra em função da temperatura e/ou tempo (BANNACH, 2011).

Conforme apresentada na Figura 31, as Análises Termogravimétricas (ATG), mostram as transformações do hidróxido de alumínio, até atingir a sua fase estável. As mesmas foram realizadas em atmosfera inerte (N₂) e oxidante (ar comprimido). A partir das figuras, é possível analisar o comportamento de decomposição térmica do pó de alumina, comprovando as duas principais etapas de perda de massa (CORDEIRO, 2015).

A atmosfera em meio inerte é importante na decomposição térmica a fim de remover os compostos gasosos que são liberados. E as amostras em atmosfera oxidante, quando a temperatura do forno é elevada, se a amostra libera um composto gasoso reversível, ela começa a desagregar-se assim que a pressão de dissociação ultrapasse a pressão do gás ou do vapor na sua vizinhança (IONASHIRO, 2004).

Na primeira etapa, na faixa de temperatura entre 50 e 150 °C, a perda de massa pode ser atribuída à evaporação de moléculas de água não estrutural. Na segunda etapa, na faixa de temperatura de 150 até 500 °C, tem-se, a evaporação das moléculas de água estrutural (desidroxilação da alumina ou decomposição térmica da estrutura do hidróxido), volatização e o começo da combustão do carbono resultante dos solventes orgânicos não volatilizados (Etanol, 2-Butanol e 2-Pentanol). O hidróxido é transformado em óxido em temperaturas de calcinação acima de 500 °C, sendo observado que as perdas de massa não são mais tão significativas após essa temperatura (CORDEIRO, 2015).

A calcinação do hidróxido de alumínio compreende dois estágios principais até 500 °C: sendo o primeiro evento de perda de massa, próximo a 91 °C, que está relacionado com as moléculas de água adsorvidas à superfície do hidróxido de alumínio (AlOOH), onde as mesmas sofrem reações de dessorção. E a variação mássica, percebida na temperatura próxima a 410 °C é característica da estrutura γ -alumina (E SILVA, 2005).



Figura 31: TGA – Amostra Inerte (1) e Amostra Oxidante (2).

Os resultados de TG mostram um comportamento similar para as amostras sintetizadas com Etanol e 2-Pentanol, e diferente para a sintetizada com 2-Butanol, podendo isso ser justificado pelo erro do próprio equipamento ou devido a alguma contaminação. Entretanto, o que mais fica evidenciado é o maior percentual de perda de massa para a síntese que utilizou o etanol como solvente.

Segundo Cordeiro (2015), a pequena diferença de perda de massa apresentada pelas amostras relacionadas a atmosfera as quais foram submetidas na TG, indica que a volatilidade dos compostos presentes nos precursores e mudança nas estruturas, são as principais responsáveis pela variação e não a combustão/oxidação destes compostos. A Tabela 6 apresenta os resultados de TG:

Amostra	Perda de massa (%)
Al ₂ O ₃ Etanol_Oxidante	40.4
Al ₂ O ₃ Etanol_Inerte	35.3
Al ₂ O ₃ -2Butanol_Oxidante	24.9
Al ₂ O ₃ -2Butanol_Inerte	27.4
Al ₂ O ₃ -2Pentanol_Oxidante	24.9
Al ₂ O ₃ -2Pentanol_Inerte	23.6

 Tabela 6: Perda de massa das amostras de TG em % em ambas atmosferas.

A partir dos resultados de ATG, pode-se dizer que a atmosfera inerte e oxidante, obtiveram dados semelhantes para a perda de massa da amostra, sendo este fato, comprovado pelo teste de comparação das amostras, na Figura 32.



Figura 32: Teste de comparação das amostras em atmosfera inerte e oxidante.

Por meio dos dados de TG e DRX da pseudo-boehmita, presume-se que o radical hidroxila ligado a um carbono primário, exerce uma maior influência negativa na taxa de

hidrólise do que o tamanho da cadeia carbônica do solvente em si. Os resultados de TG indicam uma maior perda de massa na região que compreende a perda de água por evaporação para a síntese que utilizou como solvente o etanol (hidroxila ligada ao carbono primário do solvente) diferentemente das sínteses que utilizaram como solvente álcoois secundários (hidroxila ligada ao carbono secundário do solvente). Essa perda de massa ainda foi mais significativa quando realizada em atmosfera oxidante. Após a calcinação a 500 °C, em termos de estrutura cristalina observa-se a mesma formação predominante da fase gama-alumina para ambas as sínteses, porém com picos de baixa intensidade para o sol-gel sintetizado com etanol.

5.6. Medidas de Adsorção/Dessorção de N2

A área superficial das amostras foi estudada utilizando a adssorção de nitrogênio a baixa temperatura, onde a amostra é inserida em uma unidade de adsorção, para que o nitrogênio possa entrar em contato com a mesma, na temperatura do nitrogênio líquido e a diferenciadas pressões de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ onde ocorre o fenômeno de adsorção. Por meio dos dados obtidos, foi possível calcular pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a área superficial (S_{BET}) e o volume de poros (Vp).

Para calcular a distribuição do tamanho poro nas amostras estudadas, foi utilizado o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), com base na isoterma de adssorção (BASTON, 2011; ANDRADE, 2014).

Segundo a IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados de acordo com o tamanho de seus poros, onde: microporosos (poros com tamanho ≤ 2 nm), mesoporosos (poros com tamanho entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros com tamanho acima de 50 nm). Os resultados da caracterização textural estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Análise de Adsorção/Dessorção de Na	, volume de poros e diametro médio de poros
do sup	orte.

Amostras	Área BET (m²/g)	Vol. Poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de
			poros (nm)
Al ₂ O ₃ Etanol	189, 355	0,706	15,630
Al ₂ O ₃ -2Butanol	160,139	0,995	22,670
Al ₂ O ₃ -2Pentanol	162,548	0,818	22,776

Os gráficos da Figura 33 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N₂. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e o volume de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). A partir da revisão na literatura, é possível observar os perfis das isotermas de adsorção e dessorção das amostras, que apresentam um comportamento semelhante a isoterma do tipo III, que origina-se de interações fracas entre o adsorvato-adsorvente e de superfícies não porosas ou macroporosas. Segundo o tipo de histerese, pode-se dizer que as amostras apresentam um comportamento misto entre o tipo H1 e o tipo H3, que corresponde a formação de mesoporos, onde o tipo I está geralmente associado a materiais com poros composto por aglomerados rígidos e partículas com tamanho ordenado, e o tipo III é observado em partículas com poros em formato de fendas (DE ANDRADE, 2014; ZATTA *et al.*, 2012).



Figura 33: Isotermas de adsorção/dessorção dos suportes: (a) Al₂O₃Etanol; (b) Al₂O₃-2Butanol e (c) Al₂O₃-2Pentanol.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂, é possível avaliar a variação do volume adsorvido, o qual aumenta na ordem dos suportes: $Al_2O_3Etanol < Al_2O_3-2Pentanol < Al_2O_3-2Butanol.$

Conforme a Tabela 7, os suportes apresentaram área superficial de acordo com a literatura para a alumina, em torno de 150 m²/g, e seu diâmetro médio de poros e volume de poros também demonstraram valores elevados quando comparados com outros autores (em torno de 7,5 nm para o primeiro e 0,20 cm³/g para o segundo). O suporte sintetizado com etanol foi o que obteve maior área superficial, entretanto, o volume de poros e o diâmetro médio de poros apresentam valores inferiores aos outros dois materiais. O Al₂O₃-2Butanol e o Al₂O₃-2Pentanol, expressam valores muito próximos para o diâmetro médio de poros, sendo condizente com a literatura, onde este diminui quando a área superficial decresce.

É relevante ressaltar que as sínteses de cada suporte foram realizadas separadamente, logo, divergências observadas na área superficial dos suportes podem ser decorrentes a possíveis erros e desvios experimentais.

5.7. Estudo cinético

A cinética química é responsável por estudar as velocidades das reações e seus mecanismos. Desse modo, os estudos cinéticos são de suma importância, pois é por meio deles que é possível obter informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente, e a eficiência do processo de adsorção. A adsorção pode ocorrer a partir da adsorção química (quimissorção) ou adsorção física (fisissorção). A quimissorção é caracterizada pelo compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, onde altera a estrutura eletrônica do adsorvato. E a fisissorção é representada pela atração das moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente por forças de Van der Waals, que não altera a estrutura do adsorvato de modo significativo (DA ROCHA *et al.*, 2012; GARCIA, 2015).

São diversos, os modelos cinéticos que são aplicados nos estudos de mecanismo de adsorção. Ente eles destacam-se os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (SIMONIN, 2016).

5.7.1. Modelo de primeira ordem

Segundo Fogler (2009), em um reator em batelada a volume constante, o balanço molar

é:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$
 Eq. 17

Se a reação é de primeira ordem, a integração da combinação do balanço molar com a lei de velocidade é:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$
 Eq. 18

Com a condição inical: $C_A = C_{A0}$ em t = 0, obtem-se a equação de primeira ordem:

$$ln\frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$
 Eq. 19

Primeiramente, foi feita a curva de calibração do corante, sendo a sua concentração inicial de 25 mg.L⁻¹, onde a mesma foi diluída no intuito de obter outras concentrações. A seguir, tem-se a curva de calibração do negro de eriocromo T.



Figura 34: Curva de calibração do negro de eriocromo T.

Para o estudo da cinética de adsorção foram utilizados os catalisadores Al₂O₃Etanol-Ti e Al₂O₃-2Butanol-Ti. Os testes foram realizados com a concentração inicial de corante negro de eriocromo T (25 mg.L⁻¹), concentração do catalisador (250 mg.L⁻¹) e com variação da temperatura empregada, sendo elas 10, 20, 30 e 40 °C. A massa de catalisador aplicada para todos os ensaios foi de 0,025 g, e o volume da solução de 0,1 L.

Na Figura 35 estão expressos os resultados obtidos pelo ajuste polinomial com e sem catalisador.



Figura 35: Ajuste polinomial do negro de eriocromo T para avaliar a influência do TiO₂ para o catalisador Al₂O₃Etanol-Ti, em diferentes temperaturas de reação: (a) 10 °C; (b) 20 °C; (c) 30 °C e (d) 40 °C.

Um dos métodos utilizados para determinar o (dC_A/dt) é a partir do ajuste da concentração por um polinômio no tempo, e posteriormente pela diferenciação do polinômio resultante. Primeiramente, faz-se a escolha do grau do polinômio, onde para o catalisador Al₂O₃-Etanol-Ti foi escolhido polinômio de terceiro e quinto grau como mostra a Figura 35, no qual a reação para o gráfico (a) foi a que apontou maior concentração para o tempo de 120 minutos e a reação do gráfico (d) a que obteve menor valor, sendo este próximo para as reações dos gráficos (b) e (c).

A Figura 36 aponta o ajuste polinomial realizado para as reações com e sem o catalisador referentes ao Al₂O₃-2Butanol-Ti, onde os polinômios definidos foram de quinto e sexto grau.

A partir disto, a variação do tempo e a concentração são conhecidas em qualquer tempo (t). A seleção do grau do polinômio deve ser efetuada cuidadosamente, uma vez que o grau muito baixo não interpretará a predisposição dos dados e não percorrerá muitos pontos. No entanto, quando o grau é muito elevado, a curva de ajuste ao buscar o ajuste dos dados poderá obter muitos máximos e mínimos, que podem gerar erros significativos no cálculo das derivadas.



Figura 36: Ajuste polinomial do negro de eriocromo T para avaliar a influência do TiO₂ para o catalisador Al₂O₃-2Butanol-Ti em diferentes temperaturas de reação: (a) 10 °C; (b) 20 °C; (c) 30 °C e (d) 40 °C.

Como é possível perceber na Figura 36, houve um desvio no gráfico (c) para a reação que envolve o catalisador. Nos gráficos (c) e (d) as concentrações desta também apresentaram valores inferiores para o tempo de 120 min quando comparada com os gráficos (a) e (b).

Após os dados obtidos na Figura 35 e Figura 36, foi possível determinar os parâmetros para o ajuste polinomial para o catalisador Al₂O₃Etanol-Ti na Figura 37 e Al₂O₃-2Butanol-Ti na Figura 38 (FOGLER, 2009).



Figura 37: Regressão polinomial para determinação do α e k: (a) 10 °C sem catalisador; (b) 10 °C com catalisador; (c) 20 °C sem catalisador; (d) 20 °C com catalisador; (e) 30 °C sem catalisador; (f) 30 °C com catalisador; (g) 40 °C sem catalisador e (h) 40 °C com catalisador.



Figura 38: Regressão polinomial para determinação do α e k: (a) 10 °C sem catalisador; (b) 10 °C com catalisador; (c) 20 °C sem catalisador; (d) 20 °C com catalisador; (e) 30 °C sem catalisador; (f) 30 °C com catalisador; (g) 40 °C sem catalisador e (h) 40 °C com catalisador.

A Figura 37 detalha a regressão polinomial feita para cada reação, onde a constante cinética para a reação sem catalisador aumenta com a temperatura, bem como há uma redução na ordem de reação. E para a reação com catalisador, a constante cinética também aumenta com a temperatura, porém, a taxa de reação varia pouco, mesmo com a variação de temperatura na reação.

Em relação à Figura 38, a constante cinética da reação sem o catalisador também é elevada com a temperatura, no entanto, a ordem de reação não estabelece uma ordem, variando seus valores com a condição de temperatura. Contudo, para a reação com o catalisador, a constante cinética pouco diferencia com o aumento da temperatura, e a sua ordem de reação como ocorre para a reação sem o catalisador não designa uma ordem, no qual, possui valores que são diversificados para as temperaturas.

Segundo a inclinação da reta, a reação de fotodegradação não compreende uma ordem de reação em relação ao negro de eriocromo T, sendo o ozônio empregado na reação como sistema contínuo e o corante o sistema em batelada. Esse comportamento pode ser justificado pela difusão do ozônio no meio da reação, onde a degradação do corante está diretamente proporcional à quantidade de gás que está presente no meio. Segundo a teoria de transferência de massa do ozônio em corantes, os resultados encontrados estão em concordância com a mesma, visto que a difusão das bolhas de ozônio está apoiada na transferência de massa do gás para a solução de corante, onde ocorre o aumento da taxa de oxidação e descoloração (CARVALHO, *et al.*, 2014).

As análises dos dados cinéticos, buscam por uma função da concentração, que corresponde a uma lei de velocidade específica, e que seja linear com o tempo. A Figura 37 também demonstra que o catalisador pouco influenciou na reação de degradação do corante, sendo o ozônio, o agente oxidante fundamental na reação de descoloração (FOGLER, 2009).

A eficiência de degradação do corante foi calculada em (%) com base na Equação 20, e Tabela 8 e a Tabela 9 demonstram os resultados encontrados para os dois catalisadores (KANSAL, *et al.*, 2013).

Degradação do corante (%) =
$$\frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$
 Eq. 20

Sendo:

 $C_0 = Concentração inicial do corante;$

C = Concentração do corante após a foto-irradiação.

Temperatura	Degradação do corante (%)
10 °C sem catalisador	74,60 %
10 °C com catalisador	75,52 %
20 °C sem catalisador	91,30 %
20 °C com catalisador	92,94 %
30 °C sem catalisador	91,47 %
30 °C com catalisador	95,33 %
40 °C sem catalisador	96,98 %
40 °C com catalisador	99,00 %

Tabela 8: Degradação do negro de eriocromo T em diferentes temperaturas de reação e empregando ou não o catalisador Al₂O₃Etanol-Ti:

Segundo o trabalho de Kansal (2013), ele teve uma degradação máxima do negro de eriocromo a partir do catalisador sintetizado de 82 %, sem a utilização do ozônio. E para o presente estudo, foi possível conseguir uma degradação máxima de 99 % com o emprego do O₃ para o catalisador Al₂O₃Etanol-Ti e 87,96 % para o Al₂O₃-2Butanol-Ti. Esse valor pode ser justificado pela elevada degradação à fase anatase presente no catalisador, morfologia do material e ao pequeno tamanho das partículas formadas após o processo de impregnação.

Tabela 9: Degradação do negro de eriocromo T em diferentes temperaturas de reação e empregando ou não o catalisador Al₂O₃-2Butanol-Ti:

Temperatura	Degradação do corante (%)
10 °C sem catalisador	55,09 %
10 °C com catalisador	60,75 %
20 °C sem catalisador	57,28 %
20 °C com catalisador	61,48 %
30 °C sem catalisador	66,23 %
30 °C com catalisador	81,57 %
40 °C sem catalisador	54,36 %
40 °C com catalisador	87,96 %

Com base na Tabela 8, nota-se que com o aumento da temperatura, houve também aumento na taxa de degradação do corante, e que o percentual de degradação para a reação sem e com o catalisador Al₂O₃Etanol-Ti foram muito próximos. Para a Tabela 9, verifica-se que as reações apresentaram valores inferiores de degradação à tabela anterior, no entanto, as reações de descoloração com a presença do catalisador Al₂O₃-2Butanol-Ti alcançaram valores mais elevados e significativos, principalmente para as reações a 30 e 40 °C com catalisador. Quanto ao aumento de temperatura, a porcentagem de degradação também é crescente, exceto para a reação a 40 °C sem catalisador, podendo esse comportamento ser justificado por algum erro experimental.

6. Conclusão

De acordo com a perda de massa dos três solventes utilizados na síntese, pode-se observar que a mesma é linear e que o quão mais próximo estiver do ponto de ebulição do solvente, mais inclinada é a reta. Os gráficos do coeficiente angular versus temperatura apresentaram predisposição exponencial, e a evaporação dos solventes ocorreu como esperado, do álcool com cadeia carbônica menor para o álcool com cadeia carbônica maior. Entretanto, a evaporação solvente demorou mais tempo do que o previsto, totalizando 43 dias para cada síntese.

Baseado nos resultados obtidos, a perda de massa apresentada na análise de TG está relacionada principalmente pela perda de água (não estrutural e estrutural) e evaporação dos solventes presentes nas amostras e não pela combustão de compostos orgânicos presentes na estrutura. De acordo com dados de TG e DRX, o carbono (primário ou secundário) no qual a hidroxila está ligada exerce maior influência na síntese do que o tamanho da cadeia carbônica do solvente.

Os difratogramas de DRX dos suportes secos em estufa mostraram a formação da pseudo-boehmita para todos, e os suportes calcinados demonstraram que a disposição dos picos é referente a γ -alumina. As análises de termogravimetria apresentaram resultados muito próximos para os três suportes, no entanto, o suporte sintetizado com etanol foi o que obteve maior diferença em relação aos demais.

Para melhor estudar a estrutura dos suportes, foi realizada a fissorção de N₂, visto que a área superficial dos três suportes apresentou valores próximos dos que são encontrados na literatura. O suporte sintetizado com etanol foi o que apontou maior área superficial, porém, o volume de poros e o diâmetro médio dos poros demostraram valores inferiores quando comparado com os outros dois suportes.

Contudo, foi realizada a impregnação de TiO₂ no suporte Al₂O₃Etanol e no suporte Al₂O₃-2Butanol, onde os resultados de DRX mostraram que os picos característicos estão relacionados tanto ao Al₂O₃ quanto ao TiO₂. Posteriormente, os catalisadores foram aplicados na reação de degradação do negro de eriocromo T, juntamente com o ozônio, visto que o O₃ por ser um agente oxidante forte, se mostrou responsável pela descoloração do corante, e o catalisador Al₂O₃-Etanol-Ti demonstrou-se não favorecido na reação onde foi aplicado, sendo os valores de degradação muito próximos para as quatro temperaturas aplicadas e próximos das reações utilizando ou não o TiO₂. E para a reação que utilizou o Al₂O₃-2Butanol-Ti como

catalisador, os resultados mostraram que a degradação atingiu um valor inferior, mas as reações sem e com o catalisador apresentaram valores que diferenciaram entre si, principalmente para as reações que ocorreram a 30 e 40 °C, onde o diferencial de degradação chegou a 33,60 %, confirmando que o catalisador contribuiu para a descoloração do corante.

Para melhor avaliação da reação, foi efetuado o estudo cinético apoiado no método polinomial, em que as reações estudadas não dispõem de uma ordem particular de reação. A partir dos gráficos para o Al₂O₃-Ettanol-Ti foi possível observar que a reação com catalisador e sem o mesmo teve pouca diferença, evidenciando que o ozônio foi o maior responsável pela degradação do corante. Desse modo, é necessário o estudo de outras reações que possam favorecer o emprego do catalisador. E os gráficos para o Al₂O₃-2Butanol-Ti constaram que o emprego do catalisador na reação, favoreceu a descoloração do corante.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Utilização de outros tipos de catalisadores na reação de degradação do negro de eriocromo T com ozônio.
- ✓ Estudar e aplicar outros tipos de reações de fotodegradação de corantes.
- ✓ Estudar o emprego de variáveis como concentração e pH do corante utilizado na fotodegradação e investigar suas influências.
- ✓ Aplicar outros suportes para o catalisador de TiO₂.
8. Referências Bibliográficas

- AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88. 2004.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. Cerâmica. n. 305. v. 48. 2002.
- ALVES, A. K. Obtenção e controle da morfologia de Aluminas sintetizadas por sol-gel. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2005.
- ANDRADE, J. C. S. Síntese e caracterização de pigmentos nanométricos encapsulados pelos métodos dos precursores poliméricos, hidrotermal de microondas e coprecipitação associado à Química sol-gel convencional. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- ANGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. Journal of Environmental Management. v. 129, p. 522-539. 2013.
- ARAUJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/uv. Química Nova. n. 1. v. 29, p. 11-14. 2006.
- BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, E. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: um experimento para ensino de análise térmica. Química Nova, n. 10, v. 34, 2011.
- BARBOSA, E. M. C. Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual do Centro-Oeste, Gurapuava-PR, 2009.

- BARBOSA, R.; BARROS, B. S.; PORTO, R. I.; GAMA, L. Síntese e caracterização do espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ dopado com Terras Raras. **Revista Matéria**. n. 2. v.10, p. 364-369. 2005.
- BASTON, E. P. Catalisadores à Base de Mo, CoMo e NiMo Incorporados por Impregnação ou In Situ em γ-Al2O3, ZrO2 e γ-Al2O3-ZrO2- Avaliação na Hidrodessulfurização do Tiofeno. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos -SP, 2011.
- BRAGA, A. N. S. *et al.* Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura.Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 2, p. 60-73. 2014.
- CALLISTER, Jr. William D. Ciência Engenharia de Materiais Uma Introdução. Quinta edição. Editora LTC, 2002.
- CASTRO, R. H. R. Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gamaalfa da alumina. Tese (Doutorado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- CHÁVEZ, G. T.; RODRÍGUEZ, J. C. P.; MEDINA, J. Z.; YESCAS, R. M. Reactions analysis during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor of gamma-alumina. Catalysis Today. v. 271, p. 207-212. 2016.
- CHIANG, Y. M. B.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics principles for ceramic** science **and engineering**. New York, John Wiley & Sibs Inc., 1997.
- ÇELIK, I. Structure and surface properties of Al₂O₃–TiO₂ ceramic coated AZ31 magnesium alloy. Ceramics International. v. 42, p. 13659-13663. 2016.
- CARVALHO, H. C.; ALVES, L. P.; FERNANDES, A. B.; LIMA, C. J.; MELO, M. S.; ZÂNGARO, R. A. Efeito do ozônio em corantes. Trabalho apresentado ao XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, 2014.

- CORDEIRO, G. L. Estudo de síntese de catalisadores de Níquel suportados em Alumina-Lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.
- COSTA, C. de M. Efeito da adição de Alumina nas Propriedades Químicas e Mecânicas de Biocerâmicas de apatitas Nanométricas Sintetizadas via sol-gel.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- DA ROCHA, O. R. S.; DO NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; DA SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. Química Nova. n. 7. v. 35, p. 1369-1374. 2012.
- DA SILVA, R. F. L. Preparação de espumas cerâmicas de TiO2 a partir do processo sol-emulsão-gel. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- DE ALMEIDA, J. M. F. Aplicação da perlita expandida modificada com ortofenantrolina na remoção do negro de eriocromo T gerado em laboratórios de ensino de Química. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015.
- DE ANDRADE, R. C. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2014.
- DE ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente & Água. n. 2. v. 11, p. 387-401. 2016.

- DE JESUS, P. da C. C; OLIVEIRA, H. P. Síntese de alumina pelo método sol-gel e caracterização acompanhada pelo tratamento térmico. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.
- DE LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e Cordierita. **Química Nova**, 21 mai. 1998.
- DE SÁ, M. C. C.; DE MORAES, B. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais)-Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- DOS SANTOS, A. J.; DE LIMA, M. D.; DA SILVA, D. R.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Influence of the water hardness on the performance of electro-Fenton approach: Decolorization and mineralization of Eriochrome Black T. Sciene Direct. v. 208, p. 156-163. 2016.
- DO ROSÁRIO, D. C. C. Estudo da influência dos íons Mg²⁺ e Zr⁴⁺ na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- DUMONT, M. R. Síntese e caracterização de alumina-γ nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em *washcoat* de catalisadores automotivos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- DROZDA, F. O. Desenvolvimento in situ de revestimentos cerâmicos de Alumina pelo processo de plasma com arco transferido. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- E SILVA, J. M. de S. Estéreo e Sítio seletividade da Epoxidação de diferentes terpenos com Al₂O₃ obtida via sol-gel. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

- FEDERMAN, S. R. Recobrimento de aço inoxidável ABNT 409 empregando filme fino bioativo obtido via sol-gel. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JUNIOR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. Cerâmica, n. 352, v. 59. 2013.
- FERNANDES, A. A. Uma estrutura de solucionador iterativo linear com aplicação à solução de equações do problema de fluxo de carga. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica)–Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4. ed. Rio de Janeiro : LTC, 2009. 853 p.
- FORBECK, G.; FOLGUERAS M. V.; CHINELATTO, A. L. Obtenção de pós de TiO₂ para Fotoeletrodos de Células Solares sensibilizadas por corante. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
- FRANCO, V. A. de S. Preparação de Catalisadores à Base de SBA-15-Ce/Ti Aplicação na Fotodegradação de Compostos Orgânicos Poluentes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2016.
- GAMA, P. E.; LACHTER, E. R.; SAN GIL, R. A. S.; COELHO, A. V.; SIDI, I. A.; POUBEL, R. L.; FARO JUNIOR, A. da C.; SOUZA, A. L. F. Caracterização e atividade catalítica de K₂CO₃/Al₂O₃ na transesterificação do óleo de girassol com aquecimento convencional e micro-ondas. Química Nova, v. 38, n. 2. 2015.
- GARCIA, P. R. de A. F. Síntese e análise da sílica mesoporosa SBA-15 para incorporação de moléculas. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

- GUANG, J.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α-alumina powder. Acta Materialia, n. 48, p. 3103-3112. 2000.
- HART, L. D. Alumina chemicals: Science and technology handbook. Westerville, OH, 617 p. 1990.
- HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.
- HSIANG, H. I., LIN, S. C. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels. Materials Science and Engineering A, n. 380, p. 67-72. 2004.
- IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial: Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. Araraquara: Massao Ionashiro, 2004. 98 p.
- JANSEN, J. C.; STBCKER, M.; KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. Sol-Gel Chemistry and Molecular Sieve Synthesis. Elsevier Science B.V. v. 85. 1994.
- JI, X.; TANG, S.; GU, L.; LIU, T.; ZHANG, X. Syntesis of rod-like mesoporous γ-Al₂O₃ by an ionic liquid-assisted sol-gel method. **Science Direct**, v. 151, p. 20-23. 2015.
- KANSAL, S. K.; SOOD, S.; UMAR, A.; MEHTA, S. K. Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase TiO₂ nanoparticles.
 Journal of Alloys and Compounds. v. 571, p. 392-397. 2013.
- KESHAVARZ, A. R.; REZAEI, M.; YARIPOUR, F. Preparation of nanocrystalline γ-Al₂O₃ catalyst using different procedures for methanol dehydration to dimethyl ether. Science Direct. v. 20, p. 334-338. 2011.

- KUNDE, G. B.; YADAV, G. D. Green approach in the sol-gel synthesis of defect free unsupported mesoporous alumina films. **Science Direct**. v. 224, p. 43-50. 2016.
- KURETI, S.; WEISWEILER, W. A novel sol–gel method for the synthesis of γ-aluminium oxide: development of the sol–gel transformation and characterization of the xerogel. Journal of Non-Crystalline Solids. n. 303, p. 253-261. 2002.
- LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatálise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v. 4, n. 2. 2008.
- LEE, H. C.; KIM, H. J.; RHEE, C. H.; LEE, K. H.; LEE, J. S.; CHUNG, S. H. Synthesis of nanostructured γ-alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. Micropor. Mesopor. Mat., v. 79, p. 61-68. 2005.
- LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 8, p. 1995-2012. 1998.
- LUNA, M. D. G. *et al.* Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls - Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 575, p. 646-653. 2013.
- MACHADO, G. A. F. Desenvolvimento de Compósitos Cerâmicos a partir de mistura de Alumina e Polímero Precursor Cerâmico Polissilsesquioxano. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais)-Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- MAMANI, J. B. Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel. Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- MARIA, T. C. S.; DE FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. Química Nova, v. 38, n. 1, p. 55-59. 2015.

- MARINS, A. A. L. Metodologia de obtenção de precursores cerâmicos a base de Titânio. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.
- MEDEIROS, A. M. de L. Síntese e caracterização de Nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel proteico. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2007.
- MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego da fotocatálise heterogênea. Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1525-1528. 2010.
- NOGUEIRA, N. A. de S. Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de NiFe2O4 produzidas via método sol-gel proteico. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- PASSONI, L. S.; Feit, G.; CAMARGO, N. H. A. Síntese e Caracterização de alumina-α solgel nanométrica: Para elaboração de biomateriais nanoestruturados para aplicações biomédicas.19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21-25 nov. 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.
- PAZ, D. S. Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)-Universidade de Santa Maria, Santa Maria. 2012.
- PASSOS, A. R. Alumines macro- mésoporeuses produites par procédé sol-gel pour une application en catalyse hétérogène. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.
- RABELO, A. C. Nanopartículas de Pt-TiO₂ com propriedades catalíticas e fotocatalíticas. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2013.

- RIBEIRO, R. U. Nanopartículas de Pt suportadas em Al₂O₃ e CeO₂-Al₂O₃: Síntese e caracterização de catalisadores aplicados à reação de deslocamento Gás-Água. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- RICCI, G. P.; ROCHA, Z. N.; NAKAGAKI, S.; CASTRO, K. A. D. F.; MILLER CROTTI, A. E. CALEFI, P. S.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Iron-alumina Materials Prepared by the non-hydrolytic sol–gel route: Synthesis, characterization and application in hydrocarbons oxidation using hydrogen peroxide as oxidant. Science Direct. Applied Catalysis A: General. n. 389, p. 147-154. 2010.
- RODRIGUES FILHO, B. A. Estudo da convergência no método de elementos finitos aplicado a dispositivos eletromagnéticos não lineares. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- ROSENTHAL, D. Functional surfaces in heterogeneous catalysis: A short review. Phys. Status Solidi A, 208 (6): 1217, 2011.
- RUSSEL, J. B. Química Geral. v. 2. São Paulo, Makron Books, 1994. 1268 p.
- SANTOS, C. do N. Estudo de cerâmicas de SiC e Al₂O₃ tratadas por expansor de plasma de nitrogênio. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.
- SEPTAWENDAR, R.; Nanocrystalline α-Al2O3 powder preparation with sucrose as a template through a chemical route. Journal of Ceramic Processing Research. n. 4. v. 12, p. 365-370. 2011.
- SHARBATDARAN, M.; AMINI, M. M.; MAJDABADI, A. Effect of aluminium alkoxide with donor-functionalized group on texture and morphology of the alumina prepared by sol–gel processing. Science Direct. n. 64, p. 503-505. 2010.

- SIGMA ALDRICH. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html. Acesso em: 27/mai./2015.
- SILVA, J. do N. Esferas de Alumina funcionalizadas com nanopartículas de ouro e prata obtidos a partir do biopolímero quitosana. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria. n. 2. v. 12, p. 322-338. 2007.
- SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. Chemical Engineering Journal. v. 300, p. 254-263. 2016.
- SOBRINHO, R. R. Síntese de aluminas sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D. S.; DE SOUSA, E. M. B. Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em Biomedicina. **Química Nova**. n. 10. v. 34. 2011.
- TABARELLI, T. R. E. Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- TSENG, T. K. et al. A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. International Journal of Molecular Sciences. n. 11, p. 2336-2361. 2010.
- ZAERA, F. New challenges in heterogeneous catalysis for the 21 st century. Catal. Lett., 142 (5): 501, 2012.

ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (M)etílica de ácido láurico. Química Nova, n. 9, v. 35, p. 1711-1718. 2012.

Anexo A

Regressões lineares das curvas obtidas:

				Etanol					
$T = 22 \ ^{\circ}C$		T = 35 °C		$T = 50 \ ^{\circ}C$		$T = 60 \ ^{\circ}C$		T = 74 °C	
	Tempo		Tempo		Tempo		Tempo		Tempo
Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,0180	40	0,0292	30	0,0179	10	0,0270	5	0,0407	3
0,0360	80	0,0487	60	0,0346	20	0,0524	10	0,0757	6
0,0582	120	0,0681	120	0,0494	30	0,0794	15	0,1055	9
0,0791	160	0,0866	150	0,0657	40	0,1072	20	0,1348	12
								0,1648	15
								0,1918	18
y = 4,84E-04x		y = 6,02E-04x		y = 1,66E-03x		y = 0,0053x		y = 0,0111x	
$R^2 = 9,97E-01$		$R^2 = 9,31E-01$		R ² = 9,98E-01		$R^2 = 0,9998$		$R^2 = 0,9915$	

					2-Butan	ol					
T = 22 °C		T = 35 °C		$T = 50 \ ^{\circ}C$		$T = 68 \ ^{\circ}C$		T = 85 °C		T = 93 °C	
	Tempo		Tempo		Tempo		Tempo		Tempo		Tempo
Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,0050	40	0,0057	30	0,0068	10	0,0110	5	0,0154	5	0,0103	3
0,0099	80	0,0107	60	0,0112	20	0,0191	10	0,0331	10	0,0210	6
0,0164	120	0,0158	90	0,0160	30	0,0262	15	0,0455	15	0,0304	9
0,0227	160	0,0210	120	0,0210	40	0,0328	20	0,0596	20	0,0424	12
										0,0556	15
										0,0699	18
y = 0,0001x		y = 0,0002x		y = 0,0005x		y =0,0017x		y = 0,003x		y = 0,0037x	
$R^2 = 0,9945$		$R^2 = 0,9993$		$R^2 = 0,9906$		$R^2 = 0,9826$		R ² = 0,9961		$R^2 = 0,993$	

				2-Pe	ntanol				
$T = 22 \ ^{\circ}C$		T = 72 °C		T = 82 °C		T = 99 °C		T =115 °C	
	Tempo		Tempo		Tempo		Tempo		Tempo
Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)	Mols	(min.)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,0018	40	0,0049	10	0,0040	5	0,0099	3	0,0135	3
0,0036	80	0,0102	20	0,0082	10	0,0202	6	0,0263	6
0,0060	120	0,0155	30	0,0118	15	0,0294	9	0,0372	9
0,0084	160	0,0205	40	0,0155	20	0,0382	12	0,0485	12
								0,0593	15
								0,0697	18
y = 5E-05x		y = 0,0005x		y = 0,0008x		y =0,0032x		y = 0,004x	
$R^2 = 0,9922$		R ² = 0,9997		R ² = 0,9988		$R^2 = 0,9988$		$R^2 = 0,996$	

Anexo B

Regressões exponenciais das curvas obtidas:

Coeficiente	Temperatura			
Angular	(Kelvin)			
0,011	347,15			
0,005	333,15			
0,00166	323,15			
6,02E-04	308,15			
4,84E-04	295,15			

Etanol

Coeficiente	Temperatura				
Angular	(Kelvin)				
0,0037	366,15				
0,003	358,15				
0,0017	341,15				
5,00E-04	323,15				
2,00E-04	308,15				
0,0001	295,15				

$y = 1,98E-12e^{6,44E-02x}$
$R^2 = 9,58E-01$
<i>C</i> ₁ =1,98E-12

m = 6,44E-02

$y = 1,91E-11e^{5,27E-02x}$
$R^2 = 9,85E-01$
<i>C</i> ₂ =1,91E-11
<i>n</i> = 5,27E-02

Coeficiente	Temperatura		
Angular	(Kelvin)		
0,004	388,15		
0,0032	372,15		
0,0008	355,15		
5,00E-04	345,15		
5,00E-05	295,15		

$y = 2,25E-11e^{4,94E-02x}$	
$R^2 = 9,82E-01$	
<i>C</i> ₁ =2,25E-11	
m = 4,94E-02	