



ELTON FRANCISQUINI

Conversão catalítica de isopropanol e 1-butanol: emprego de magnetita como catalisador em reator de fluxo contínuo de leito fixo

LAVRAS – MG

2018

ELTON FRANCISQUINI

Conversão catalítica de isopropanol e 1-butanol: emprego de magnetita como catalisador em reator de fluxo contínuo de leito fixo

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa Pós-Graduação Multicêntrico em Química para obtenção do título de Doutor.

Professor Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS – MG

2018

Francisquini, Elton .

Conversão catalítica de isopropanol e 1-butanol: emprego de magnetita como catalisador em reator de fluxo contínuo de leito fixo : Conversão catalítica de isopropanol e 1-butanol: emprego de magnetita como catalisador em reator de fluxo contínuo de leito fixo / Elton Francisquini. - 2018.

66 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2018.
Bibliografia.

1. Reação em fluxo contínuo. 2. Conversão de álcoois. 3. Catálise heterogênea. I. Guerreiro, Mário César. . II. Título.

ELTON FRANCISQUINI

Conversão catalítica de isopropanol e 1-butanol: emprego de magnetita como catalisador em reator de fluxo contínuo de leito fixo

Catalytic conversion of isopropanol and 1-butanol: use of magnetite as fixed bed continuous flow catalyst

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa Pós-Graduação Multicêntrico em Química para obtenção do título de Doutor.

APROVADO em 02 de abril de 2018

Professor Dr ^(a) . Iara do Rosário Guimarães Carvalho	UFLA
Professor Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Professor Dr ^(a) . Maria Cristina Silva	UFJS
Professor Dr ^(a) . Priscila Ferreira de Sales	IFMG

Professor Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Resumo

Um sistema de reação de fluxo contínuo, do tipo reator de leito fixo, foi implementado no grupo de pesquisa com o intuito de conduzir estudos em catálise heterogênea, na avaliação potencial de catalítico de óxidos metálicos em reações de conversão, degradação e oxidação de compostos orgânicos, tais como álcoois. O material empregado nesse trabalho para a avaliação do potencial catalítico na conversão de álcoois foi a magnetita.

A magnetita (Fe_3O_4) foi sintetizada em meio aquoso por meio do método de coprecipitação. O material foi avaliado com o objetivo de oxidar parcialmente isopropanol e 1-butanol em atmosfera inerte e oxidante.

A formação da magnetita foi averiguada através de suas propriedades morfológicas e estruturais com a utilização das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Com as reações realizadas em diferentes temperaturas, se fez necessário a determinação da estabilidade térmica das nanopartículas utilizando as técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura. A morfologia da magnetita verificada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura revelou uma heterogeneidade na morfologia e na distribuição de tamanhos. A estrutura da magnetita, analisada por difração de raios X, indicaram a presença de uma única fase cristalográfica referente a magnetita, cujo grupo de simetria é cúbico $Fd3m$. O tamanho dos domínios com coerência cristalográfica estimado usando a largura a meia altura é 20,30 nm. Por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho foi identificado duas bandas, uma em 424 cm^{-1} outra em 534 cm^{-1} correspondentes a deformação e estiramento das ligações Fe-O associadas aos sítios octaédricos e tetraédricos respectivamente da estrutura de espinélio invertido e bandas entre 1630 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , regiões típicas da presença de água adsorvidas ou de grupos hidroxilas na superfície da magnetita. A estabilidade térmica da magnetita avaliada por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial por varredura não demonstraram transições de fase cristalina na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

O potencial catalítico da magnetita foi avaliado por meio de reações entre a magnetita, isopropanol e 1-butanol, estes empregados como reagente em reator de leito fixo e fluxo contínuo com variação de temperatura em atmosfera inerte e oxidante. A reação, monitorada por cromatografia em fase gasosa apresentou formação de propanona e butanal. O sistema de fluxo contínuo com reator de leito fixo demonstrou eficiência em seu uso para as reações de conversão.

Abstract

A continuous flow, fixed bed reactor type system was implemented without a research group in order to conduct the study in heterogeneous catalysis, in a catalytic potentiation of metal oxides in conversion, degradation and oxidation chains of compounds organic. such as alcohol. The material used in this work to evaluate the catalytic potential in the conversion of alkaline was magnetite.

The magnetite (Fe_3O_4) was synthesized in aqueous medium by means of the coprecipitation method. The material was evaluated in order to oxidize isopropanol and 1-butanol in an inert and oxidizing atmosphere.

The formation of the magnetite was investigated through its morphological and structural properties with the use of scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. With the reactions performed at different temperatures, it was necessary to determine the thermal stability of the nanoparticles, using thermogravimetry and differential scanning calorimetry techniques. The morphology of the magnetite was verified through the scanning electron microscopy technique, which showed a heterogeneity in morphology and size distribution. The structure of the magnetite, analyzed by X-ray diffraction, indicated the presence of a single crystallographic phase related to magnetite, whose symmetry group is cubic, $Fd\bar{3}m$. The size of domains with estimated crystallographic consistency using the half-height width is 20.30 nm. By means of the infrared spectroscopy technique, two bands were identified, one in 424 cm^{-1} in 534 cm^{-1} corresponding to the deformation and stretching of the Fe-O bonds associated with the octahedral and tetrahedral sites, respectively, of the inverted spinel structure and bands between 1630 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} which are typical regions of the presence of adsorbed water or hydroxyl groups on the surface of the magnetite. The thermal stability of the magnetite evaluated by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry did not demonstrate crystalline phase transitions at a temperature of $350\text{ }^\circ\text{C}$.

The catalytic potential of the magnetite was evaluated by means of reactions between magnetite and isopropanol and 1-butanol, which are used as reactors in fixed bed reactor and continuous flow with temperature variation and in inert and oxidizing atmosphere. The reaction, monitored by gas chromatography, showed formation of propanone and butanal. The continuous flow system with fixed bed reactor demonstrated efficiency in its use for conversion reactions.

Índice

Resumo.....	iv
Abstract	v
1.0 Introdução	6
2.0 Referencial Teórico.....	8
2.1 Compostos a base de ferro	8
2.2 Catálise	10
2.3 Síntese dos catalisadores	12
2.4 Caracterização do catalisador -Técnicas Experimentais	13
2.4.1 Análises térmicas	13
2.4.2 Difração de Raios X.....	14
2.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura.....	14
2.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	14
2.5 Conversão parcial de álcoois	15
2.5.1 Isopropanol	15
2.5.2 1-Butanol	16
2.6 Reação de Fluxo Contínuo.....	18
2.7 Caracterização dos produtos de conversão	19
3.0 Objetivos.....	19
4.0 Material e Métodos.....	20
4.1 Gases utilizados.....	20
4.2 Solventes utilizados.....	20
4.3 Síntese da magnetita.....	20
4.4 Caracterização do catalisador (Técnicas Experimentais).....	21
4.4.1 Análises térmicas	21
4.4.2 Difração de Raios X.....	21
4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura.....	22
4.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	22
4.5 Reação de conversão parcial de álcoois.	22
4.6 Cromatografia em fase Gasosa.....	25
4.7 Reações de Conversão Parcial dos Álcoois	25
4.7.1 Cálculos Reator.....	25
4.7.2 Cálculos de Conversão	26
4.7.3 Cálculos de parâmetros cinéticos	27
5.0 Discussão dos resultados	28
5.1 Análises Térmicas	28
5.2 - Difração de raios X.....	29
5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	31
5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	32
5.5 Conversão catalítica dos álcoois.	33
5.6 – Reação de Conversão do álcool isopropílico	33
5.6.1 Reação de conversão do isopropanol	35
5.6.2 Conversão do álcool isopropílico na presença de O ₂	40
5.6.2.1 Reação de conversão do álcool isopropílico com fluxo de 0,8 mL.min ⁻¹ O ₂ - (79.2 mL.min ⁻¹ -0,6 µL.min ⁻¹ – gás de arraste-reagente).....	40
5.6.2.2 Reação de conversão do isopropanol em atmosfera oxidante (fluxo de 4,0 mL.min ⁻¹ O ₂ - 76 mL min ⁻¹ de He e 0,6 µL.min ⁻¹ de isopropanol).....	43
5.7 Reação de conversão do 1-butanol.	47
5.7.1 Reação de conversão do 1-butanol em ambiente inerte.	47

5.7.2	Reação de conversão do 1-butanol em atmosfera oxidante (0,8 mL.min⁻¹ de O₂, 79.2 mL.min⁻¹ de He e 0,6 μL.min⁻¹ de 1-butanol).....	51
5.7.3	Reação de conversão do 1-butanol em atmosfera oxidante (4,0 mL.min⁻¹ de O₂, 76 mL.min⁻¹ de He e 0,6 μL.min⁻¹ de 1-butanol).	54
6.0	Conclusões	57
	Referências Bibliográficas	59

1.0 Introdução

A química verde utiliza de forma eficiente as matérias-primas, eliminando o desperdício e evitando o uso de substâncias tóxicas, reagentes e solventes perigosos na fabricação e aplicação de produtos químicos (FASCIOTTI, M., 2017). Muitas indústrias estão concentrando sua atenção em minimizar o uso de solventes substituindo produtos orgânicos tradicionais, como hidrocarbonetos clorados e aromáticos, por alternativas ecológicas, tais como álcoois de cadeias curtas, ésteres e alguns éteres (TOBISZEWSKI, M.; NAMISNIK J., 2017).

A catálise é muito importante para a química verde por promover síntese de compostos orgânicos de forma eficaz e sustentável. A catálise exerce forte influência no desenvolvimento da síntese de compostos orgânicos se tornando uma das tecnologias mais impactantes do ponto de vista econômico e ecológico. No século XX ocorreu uma das maiores descobertas no mundo da catálise, quando o químico alemão K. Fritz Haber descobriu uma forma eficiente de preparar grandes quantidades de amoníaco a partir do hidrogênio e nitrogênio moleculares

A reação entre os gases N_2 e H_2 responsável pelo processo Haber-Bosch na presença de catalisadores à base de ferro, produziu amônia com grande rendimento. Dentre os catalisadores de ferro, o mais utilizado é a magnetita (Fe_3O_4) composta por alto teor de ferro, (72% de massa). A magnetita e demais óxidos de ferro representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades redox. A necessidade de novos meios de produção, como o desenvolvimento de novas substâncias de valor agregado, de forma ambientalmente correta com baixo custo e grau satisfatório de eficiência, faz o emprego de óxidos de ferro como catalisadores em processos redox e de síntese orgânica uma tecnologia promissora.

A catálise aplicada a reações em fluxo contínuo tem sido cada vez mais consolidada, principalmente ao que se trata de catálise heterogênea. A catálise heterogênea combinada com sistema de fluxo contínuo permite a exploração de ambos os benefícios. A catálise heterogênea proporciona a facilidade da separação do catalisador ao meio reacional,

proporcionando a recuperação e o reuso do catalisador. Do sistema de reações em fluxo contínuo, as vantagens de menor consumo de energia, segurança, facilidade de realização das reações, alta produtividade, diminuição na geração de resíduos, possibilidade de desenvolvimento de rotas sintéticas com o emprego de reagentes que não agridam o meio ambiente.

Com a constante necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias químicas, seja em novas rotas de síntese ou na produção de novos materiais, atendendo os princípios da química verde, o trabalho visa avaliar o potencial e desenvolver reações de conversão de álcoois em sistema de reações de fluxo contínuo somada a catálise heterogênea com empregando de catalisadores de baixo custo.

2.0 Referencial Teórico

2.1 Compostos a base de ferro

O ferro é o mais abundante dos metais na crosta terrestre (4,7% em peso) depois de alumínio. O ferro é o metal mais versátil no comércio presente no solo, nas plantas verdes e na hemoglobina (0,34% de Fe). O ferro é barato, menos tóxico, apresenta estados de oxidação variáveis, é susceptível de ligação com nitrogênio, oxigênio, ou conjuntos de ligantes à base de fósforo e muitos de seus sais e complexos estão disponíveis comercialmente em larga escala ou são fáceis de sintetizar. O ferro foi incorporado nos estudos de catálise por Reppe em 1949, que usou pentacarbonil ferro (descoberto em 1891) para o hidroaminometilação de olefinas. Outras importantes descobertas em química do ferro foi ferroceno em 1951. Desde então, tem havido um grande progresso na concepção e utilização de catalisadores de ferro em síntese orgânica. (GOPALAI AH. K., et al., 2013). O ferro pode ser encontrado na natureza ligado a outros átomos e moléculas e principalmente nas formas de ferritas e óxidos.

Ferritas são compostos químicos podendo ser obtidos sinteticamente na forma de pó ou corpo cerâmico com propriedades ferrimagnéticas formadas por óxidos de ferro com o seu componente principal a hematita (α -Fe₂O₃) e FeO, o que pode ser parcialmente alterada por óxidos de outros metais de transição. As ferritas podem ser classificadas de acordo com sua estrutura cristalina: hexagonal (MFe₁₂O₁₉), granada (M₃Fe₅O₁₂) e espinélio (MFe₂O₄), onde M representa um ou mais metais de transição bivalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, e Zn) (KHARISSOVA, O. V.; DIAS R.; KHARISOV, B. I, 2014.).

Óxidos de ferro é um termo coletivo para os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de compostos de Fe (II), Fe (III) e cátions de O₂ e ânions OH⁻, classificadas atualmente em dezesseis fases que são: Fe(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe₅HO₈.4H₂O, Fe₃O₄, FeO, cinco polimorfos de FeOOH e quatro de Fe₂O₃ (CHANGZHAO, J.; et al, 2017). Os óxidos de ferro são todos baseados em uma rede de ânions de O²⁻ fechada, com os cátions de Fe menores que ocupam os interstícios coordenados octaédricamente e tetraédricamente. (PETROVA, A. M.; LUDMIL F.; HRISTOV J., 2011). Óxidos de ferro, tem mostrado um desempenho catalítico eficiente nas reações de oxidação, além disso, oferecem muitas vantagens técnicas e comerciais como a facilidade de síntese, funcionalização, alta área superficial e baixo custo, sendo amplamente utilizados como catalisadores em vários processos catalíticos heterogêneos (PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E., 2012).

A magnetita (Fe_3O_4) é um dentre os óxidos de ferro de importância tecnológica para a sua utilização em catálise. Uma importante característica da magnetita refere – se as suas propriedades físicas e químicas em função de seu tamanho, que são particularmente melhoradas quando as partículas atingem a escala nanométrica. (PARKINSON, G. S.). As propriedades ácidas e básicas, aumento da área superficial e maior dispersabilidade em solventes são algumas dessas propriedades. A acidez e basicidade são importantes para aplicação como catalisador nas transformações químicas orgânicas. A área superficial favorece maior contato superficial entre o catalisador e os reagentes (BAEZA, A.; GUILLENA, G.; RAMÚN, D. J., 2016). Porém, as partículas nanométricas de magnetita (Fe_3O_4) apresentam baixa estabilidade estrutural a temperaturas acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$, transformando - se em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e vulnerabilidade á oxidação do ar e na presença de ácidos (Cendrowski, K., 2017). Uma outra característica importante da magnetita é a sua magnetização (BALAEV, D.A. et al, 2017), que permite a criação de dispositivos e processos como adsorção de leito fixo, camas magneticamente estabilizadas, separação magnética, e deposição de materiais perigosos remoto (ZHANG, H. et al., 2017).

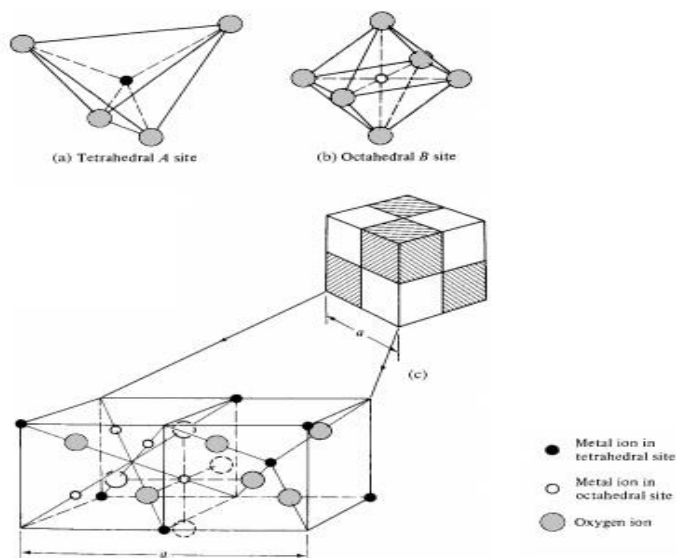
As aplicações das nanopartículas magnéticas com propriedades personalizadas são de grande importância nas diferentes áreas da tecnologia como em nanomedicina, eletrônica, tecnologia de separação, separação magnética e catálise sendo as nanopartículas de magnetita as mais promissoras (CHANGZHAO, J.; et al, 2017).

Na catálise a magnetita tem sido utilizada em reações de redução, na síntese de quinoxalinas, na transformação de nitroarenos em anilinas, em reações fotocatalíticas para a produção de hidrogênio e oxigênio, conversão catalítica de metano em compostos aromáticos entre diversas outras reações (CAMPOS, E. A., et al., 2015). Elas se destacam por, além das suas características estruturais e físicas, são fáceis de sintetizá – las, são de baixo custo e menos tóxicos do que outras nanopartículas magnéticas. (CÍRCU, M. et al, 2016).

A magnetita é um mineral natural do grupo das ferritas ferrimagnéticas com os estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} acomodados em diferentes sítios cristalográficos. A magnetita apresenta estrutura cristalina de espinélio inversa composta por íons metálicos divalentes e trivalentes distribuídos em dois tipos de coordenação, coordenação tetraédrica e coordenação octaédrica (MUNOZ, M. et al, 2015). Os cátions divalentes (Fe^{2+}) estão distribuídas na coordenação tetraédrica, localizados no centro de um tetraedro. Os cátions trivalentes (Fe^{3+}) estão distribuídos em uma coordenação octaédrica, localizados no centro de um octaedro. Entretanto metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) coordenado tetraédricamente, a outra metade

ocupa os sítios octaédricos juntamente com íons de Fe^{2+} (LIU, X. et al, 2013). Os íons de oxigênio (O^{2-}), em um total de 32 íons, localizam – se nos vértices formando uma rede cúbica de face centrada de grupo espacial $Fd3m$ (GAWANDE, M. B.; BRANCO, P. S.; VARMA, R. S., 2013).

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do tipo espinélio.



Legenda: Estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio e a distribuição dos íons nos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b).

Fonte: Cullity, B. D.; Graham, C. D. ,(2017).

2.2 Catálise

A catálise química é a ciência que estuda a influência das taxas de velocidade das reações químicas pelo uso de uma substância. Um catalisador é uma substância que altera a taxa de reação em relação ao equilíbrio, proporcionando maior velocidade e menor consumo de energia sem ser consumida na reação.

O catalisador é empregado na etapa inicial da reação química alterando o mecanismo da reação, onde a energia de ativação da reação seja menor que o mecanismo convencional, sendo regenerado no fim do processo (SCHLÇGL, R. et al., 2015). Deste modo, um catalisador pode proporcionar a conversão de uma grande quantidade de reagentes a produtos em condições mais brandas do que seria requerido pela via de reação estequiométrica.

Um catalisador também pode alterar a distribuição da formação de produtos, quando há formação de mais de um produto, permitindo assim o controle da seletividade de uma reação química. (MOLNÁR, Á.; PAPP., 2017). A catálise é uma tecnologia de extrema

importância, sendo aplicadas em diferentes setores, principalmente nas industriais. São empregadas na indústria petroquímica, na produção de combustíveis, na produção de produtos químicos a granel, na indústria da química fina e na indústria farmacêutica.

Os catalisadores apresentam uma infinidade de formas, variando de átomos e moléculas para grandes estruturas como zeólitas ou enzimas e podem ser empregados em substâncias líquidas, gases ou na superfície de sólidos. Os catalisadores eficientes em combinações a um reator otimizado, criam condições termodinâmicas mais favoráveis com temperaturas e pressões muito mais baixas do que seria preciso sem aplicação do catalisador. Essa atividade é um fator chave para reduzir os custos de investimento e operação de um processo químico (PLIETKER, B. et al. 2011).

O processo catalítico então pode ser dividido em duas categorias: catálise homogênea, onde o catalisador e os reagentes encontram – se no mesmo estado físico, e a catálise heterogênea, onde catalisador e reagentes encontram – se em estados físicos diferentes. Os catalisadores heterogêneos são de extrema importância para muitas indústrias, incluindo manufatura química, aplicações relacionadas com energia e remediação ambiental está intimamente ligado aos princípios da química verde, ou seja, fornecendo rotas de baixa energia aos produtos e omitindo a demanda por espécies colaterais. (LIU, Y. et al., 2015).

Na catálise heterogênea o catalisador encontra – se em um estado físico diferente dos reagentes e produtos, facilitando a separação e a recuperação do mesmo. (WANG, Y. et al., 2017). Geralmente a reação química entre o catalisador e o reagentes ocorrem na superfície de um catalisador sólido, envolvendo a ruptura de uma ou várias ligações químicas e a formação de novas ligações químicas entre os reagentes e produtos. (ZHOU, Y.; LI, Y.; SHEN, W., 2016). De forma mais abrangente, a catálise heterogênea envolve a difusão e a adsorção de reagentes na superfície do catalisador sólido, proporcionando uma reação superficial entre as espécies adsorvidas, e os produtos formados se separam do catalisador através do processo de dessorção.

Com a ocorrência das reações na superfície do catalisador, a área superficial ou superfície catalítica diminui devido a disponibilidade de sítios catalíticos, proporcionando uma diminuição de sua atividade em relação ao tempo de reação e quantidades de reagentes (DUMEIGNIL, F.; PAUL, J. F.; PAUL, S., 2016). A área superficial e a disponibilidade de sítios ativos durante o processo reacional é um elemento crítico na avaliação da eficiência de catalisador na catálise heterogênea (WANG, Y. et al., 2017).

Os óxidos metálicos constituem uma categoria de materiais importantes para a catálise heterogênea e são amplamente usados nas indústrias química e petroquímica. O meio de coordenação do metal de superfície e dos átomos de oxigênio, isto é, seus números de coordenação, arranjos geométricos e padrões de interação com os reagentes, intermediários e produtos são propriedades catalíticas desejáveis em um catalisador (VEDRINE, J. C.; FECHETE, I., 2016). Outra propriedade está relacionada ao tamanho dos óxidos metálicos, podendo ser produzidos na escala nanométrica. O tamanho e a forma das nanopartículas de óxidos variam suas configurações atômicas de superfície e composições químicas, e isso pode, por sua vez, afetar a atividade catalítica e/ou a seletividade. (KHARISOV, B. I. et al. 2014).

Os catalisadores heterogêneos suportados em óxidos são os mais usados em aplicações práticas. A catálise heterogênea no entanto, está longe de ser perfeita. Fatores como o emprego de altas temperaturas proporcionando consumo excessivo energético, baixa seletividade e a desativação do catalisador, impedindo de ser reutilizado diminuindo custos, tornam os processos complexos, não-ecológicos e não econômicos. Essas desvantagens refletem o fato de que apenas um pequeno número de sítios são cataliticamente ativos (PELLETIER, J. D. A.; BASSET J. M., 2016).

2.3 Síntese dos catalisadores

A síntese da magnetita pode ser realizada por diferentes estratégias, como: síntese por reações hidrotermais (SHARMA, R. K., et al., 2016.), sol – gel, decomposição térmica (KOSTYUKOVA, D.; CHUNG Y. H., 2016), síntese por injeção de fluxo, líquido iônico e coprecipitação (WANG, J.; BAI Z., 2017).

A síntese hidrotérmica é realizada em meio aquoso em reatores ou autoclaves com temperaturas acima de 200 °C e pressões que podem ser superiores a 2000 psi (BYRAPP, S. et al. 2016). A síntese por reações hidrotérmicas pode ser desenvolvida por duas rotas principais: a hidrólise e oxidação ou neutralização de hidróxidos metálicos mistos. Estas duas reações são muito similares, exceto que os sais ferrosos são usados no primeiro método (SATO, J. et al. 2014).

O processo sol-gel é uma rota úmida adequada para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados. Este processo é baseado na hidroxilação e condensação de precursores moleculares em solução, originando um "sol" de partículas nanométricas

(SCIANCELEPORE C. et al. 2014). A condensação e polimerização inorgânica formam uma rede de óxido metálico tridimensional denominada gel úmido. Como essas reações são realizadas à temperatura ambiente, são necessários mais tratamentos térmicos para adquirir o estado cristalino final. (OWENS, G. J. et al., 2016)

A técnica de síntese de óxidos metálicos por injeção de fluxo consiste em uma mistura contínua ou segmentada de reagentes sob regime de fluxo laminar em um reator capilar. A técnica possui como vantagens a reprodutibilidade, devido ao fluxo de alimentação e condições laminares, homogeneidade da mistura e um controle preciso do processo. (ALVAREZ, G. S. et al., 2006)

O método de co-precipitação, envolve a precipitação da forma de oxo-hidróxido a partir de uma solução de um precursor de sal (nitratos ou cloretos metálicos) em um solvente utilizando um meio precipitante (STANKIC S.; et al, 2016). A co-precipitação é comumente usada para a preparação de nanopartículas magnéticas, tais como a magnetita, utilizando uma base, NaOH ou NH₄OH, para co-precipitação alcalina de sais ferrosos e férricos dissolvidos em meio aquoso. (MASCOLO, M. C.; PEI, Y.; RING, T. A., 2013) O método de co-precipitação oferece a vantagem de ser um método de preparo rápido, simples e de proporcionar possibilidades para modificar a superfície da partícula (KUMAR, H.; MANISHA, SANGWAN, P., 2013)

2.4 Caracterização do catalisador -Técnicas Experimentais

2.4.1 Análises térmicas

Análise térmica é o nome utilizado para designar uma série de técnicas analíticas que medem alterações químicas e físicas dos materiais em função da temperatura. As duas principais técnicas de análise são a análise termogravimétrica e a calorimetria diferencial de varredura (IONASHIRO, M., 2004). A primeira mede especificamente a mudança de massa em materiais quando estes são aquecidos em atmosfera controlada, fornecendo informações sobre a estabilidade térmica do material, bem como os ganhos e perdas na composição do material. A segunda mede a variação do fluxo de calor para a amostra ou da amostra em função da temperatura, possibilitando caracterizar, dentre outros efeitos, transições de fase estruturais, eletrônicas ou magnéticas no material em estudo (HAINES, P. J., 1995).

2.4.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica extremamente importante no campo da caracterização de materiais para obter informações em uma escala atômica de materiais cristalinos e não cristalinos (amorfos). A técnica é aplicada na determinação de estruturas cristalográficas de metais e ligas, minerais, compostos inorgânicos, polímeros e materiais orgânicos (OTT, W. B., 2011).

Esta técnica baseia-se no fato de que as distâncias entre os átomos nos cristais serem da mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda dos raios X (da ordem de 1 Å). Deste modo um cristal age como uma grade de difração tridimensional para um feixe de raios-X. O padrão de difração resultante pode ser interpretado para fornecer as posições internas dos átomos no cristal definindo assim distâncias e ângulos interatômicos (SMART, L. E.; MOORE, E. A., 2005). Posteriormente, a técnica de difração de raios X também é aplicada para obter informações sobre a estrutura fina de tamanho de cristalito, tensão da rede, composição química (SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G., 1998)

2.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis para a observação e análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade de obtenção de imagens de alguns materiais, as imagens obtidas são de fácil interpretação (MANNHEIMER, W. A., 2002). A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as imagens são formadas, valores da ordem de dois a cinco nanômetros podem ser alcançados em ótimas condições. Outras duas características importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo, e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química (DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G., 2007)

2.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

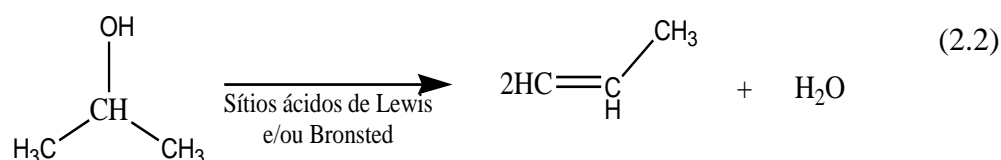
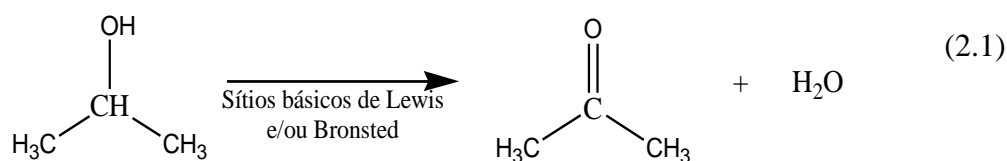
A técnica de espectroscopia é o estudo da interação da luz com a matéria. Consequentemente a espectroscopia de infravermelho é definida como o estudo da interação da luz infravermelha com a matéria. As análises por espectros de infravermelho são muito

utilizadas a décadas e tem como objetivo identificar quais moléculas estão presentes em uma amostra e em quais concentrações (Smith, B. C., 2011).

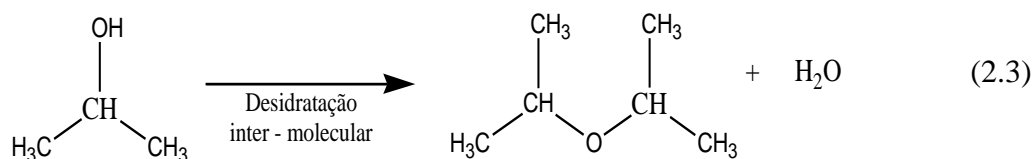
2.5 Conversão parcial de álcoois

2.5.1 Isopropanol

Uma variedade de óxidos metálicos únicos ou binários, em especial óxidos de ferro, têm sido empregados como catalisadores para a transformação de álcoois. A transformação de álcoois tem como objetivo a formação de compostos de interesse para a indústria como cetonas e aldeídos, e caracterizar os sítios catalíticos quanto a acidez e basicidade do catalisador (SANTO, V. D. et al, 2012). O álcool isopropílico, um álcool secundário, tem atraído a atenção como matéria-prima por sua utilização como solvente em indústrias químicas e petroquímicas, e utilizado como um modelo de compostos orgânicos oxigenados (HEYNE, J. S., et al., 2015). O álcool isopropílico também é utilizado na avaliação das propriedades ácido-base dos catalisadores por meio de sua conversão em outros compostos (ALI, I. O. et al., 2014). A conversão do álcool isopropílico ocorre por duas reações paralelas: em catalisadores com características básicas a conversão ocorre por reação de eliminação produzindo propanona (BEDIA, J. et al., 2010), Equação 2.1, enquanto catalisadores com características ácidas ocorre o processo de desidratação para propeno (ZHU, J. et al., 2014), Equação 2.2.



Em algumas condições (baixas temperaturas, alta pressão parcial de isopropanol), a formação de éter di-isopropílico por desidratação envolvendo duas moléculas de isopropanol também é observado, ocorrendo em centros ácidos, Equação 2.3 (HEYNE, J. S., et al, 2015).

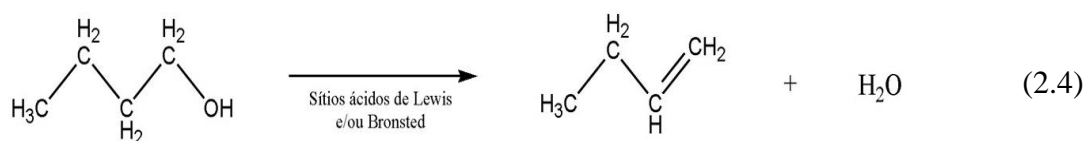


2.5.2 1-Butanol

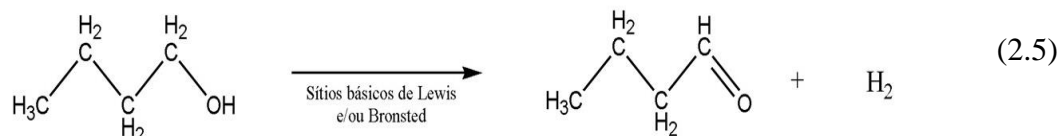
1-butanol é um álcool saturado alifático com fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (MM 74,12 g mol^{-1}), completamente miscível com solventes orgânicos comuns, mas apenas moderadamente solúvel em água (7,7% em peso a 20 °C). O 1-Butanol é um produto químico com um uso diversificado sendo usado principalmente para revestimento superficial, solventes para vernizes ou convertido em derivados que são usados como solventes ou monómeros. 1-Butanol também pode ser usado para a produção de butilaminas, cujas são aplicados na indústria de plásticos e têxteis, por exemplo, como uma coagulação em banho para fiação de fibras acrílicas. (UYTTEBROEK, M.; HECKE, W. V.; VANBROEKHOVEN, K., 2015).

O 1-butanol pode ser produzido por processos biológicos com a utilização de biomassas como matéria prima, sendo proposto como uma alternativa à combustíveis convencionais como a gasolina e diesel (MISTRY, H., et al. 2014). Este álcool oferece vantagens, como uma menor pressão de vapor que o etanol ou a gasolina, maior conteúdo energético e teor de hidrogênio que o etanol ou o metanol (SU, T. et al. 2018). Portanto, o 1-butanol também foi sugerido como fonte de geração de hidrogênio para aplicações como célula de combustível. (MEDRANO, J.A., 2014). Em comparação com os álcoois da cadeia de carbono menores, o 1-butanol se apresenta menos higroscópico e com alta densidade de energia.

O butanol pode ser convertido em butenos de alto valor por meio da desidratação sobre sítios ácidos de um catalisador (Equação 2.4). O próprio Buteno é um composto altamente valorizado e pode ser usado como matéria-prima para combustível de alta qualidade, como a gasolina. (CHOI, H. et al. 2014).



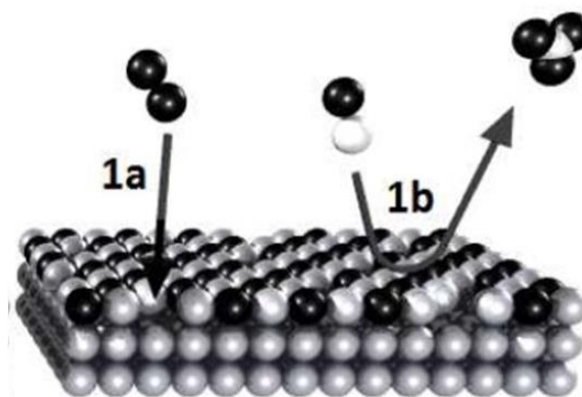
Outro produto passível de formação por meio da conversão do 1-butanol e o seu respectivo aldeído, o butanal. Já a formação do butanal ocorre por meio da desidrogenação do butanol sobre sítios básicos do catalisador, Equação 2.5 (HARJU, H.; LEHTONEN, J.; LEFFERTS, L., 2015).



O butanal é aplicado na produção de resinas sintéticas, aceleradores de borracha, plastificantes (Geravand, E., et al., 2015), em polímeros de alto peso molecular (WEIDEMAN, I.; PFUKWA, R.; KLUMPERMAN, B., 2017) e são usados como aceleradores em vulcanização de borracha. Uma abordagem para a produção do butanal é por meio da oxidação parcial de 1-butanol que pode ser conduzido com catalisadores heterogêneos (REQUIES, J. et al., 2012). Catalisadores de cobre ou de rutênio já mostraram resultados promissores na conversão do n-butanol em butanal por meio de sistemas contínuos de leito fixo (HARJU, H.; LEHTONEN, J.; LEFFERTS, L., 2016).

A oxidação parcial do álcool para butanal segue uma via de oxi-redução chamada de mecanismo Mars-van Krevelen. Uma molécula de álcool é adsorvida quimicamente na superfície do catalisador e forma um alcóxido e um hidroxilo. Posteriormente, o alcóxido desidrogena e desorve da superfície como aldeído, o hidroxido reduz a superfície por desidratação. (JIANG, B. S. et al., 2012)

Figura 2.2 – Mecanismo Mars-van Krevelen.



Legenda: reação 1a - o reagente forma uma ligação química com a superfície catalítica formando uma fina camada superficial de Metal-Reagente. Reação 1b – Outra molécula do reagente diretamente com os átomos do reagente quimicamente ligado na superfície catalítica.

Fonte: Misono, M., 2013.

2.6 Reação de Fluxo Contínuo

O processamento de reações em fluxo contínuo, ou química de fluxo, vem atraindo recentemente, o interesse de diferentes setores da academia e da indústria química, principalmente farmacêutica e de química fina (GUTMANN, B.; CANTILLO, D.; KAPP, C. O., 2015). Os diferentes design para reator de fluxo em acordo com a necessidade da reação, a variedade de opções de reações sintéticas exotérmicas, são uns dos motivos no interesse nesse modelo de reação. Os reatores para reações de fluxo geralmente apresentam geometria tubular, com diâmetro interno podendo variar de micrometros a milímetros (MORSE, P. D.; BEINGESSNER, R. L.; JAMISON, T. F., 2016).

Em um reator de fluxo tubular, os reagentes são consumidos continuamente à medida que fluem pelo seu comprimento. Na modelagem deste reator, admite-se que a concentração varia continuamente na direção axial ao longo do mesmo. (FOGLER, 1999). Na sua forma mais simples, um reator de fluxo contínuo compreende o bombeamento contínuo de reagentes, com taxas predeterminadas para um reator tubular e o isolamento de produtos que saem do reator, sendo coletados em recipientes ou direcionados a outro reator para um novo ciclo de reação e assim por quantos outros ciclos necessários. (CAMBIE, D. et al., 2016)

Os processos contínuos são geralmente mais eficientes devido a procedimentos altamente automatizados (BAXENDALE, I. R.; BROCKEN, L.; MALLIA, C. J., 2013). O uso do sistema de fluxo contínuo apresenta uma variedade de vantagens cujas são: grandes proporções de superfície para volume e qualidade de mistura aprimorada (SANS, V.; CRONIN, L., 2016); velocidade e eficiência na transferência de massa e calor, seletividade, rendimento e escalabilidade (BATTEN, M. P., et. Al., 2015), utilização de pequenas quantidades de material, proporcionando baixa concentração de reagentes e intermediários (GALY, N., et al., 2017), reações sustentáveis devido a minimização da formação de resíduos (MOHAMED, D. K. B., et al., 2016), aumento a taxa de reação (tempo de residência), redução dos produtos laterais (ESTEL, L., et al., 2016), Monitoramento de reações em tempo real pela incorporação de dispositivos analíticos em linha que permitindo rastreo e otimização de reações rápidas (ATODIRESEI, I.; VILA, C.; RUEPING M., 2015).

As reações em modo contínuo constituem uma abordagem bem consolidada quando se trata de catálise heterogênea (ROSSETTI, I., 2017). A catálise heterogênea combinada ao sistema de fluxo contínuo tem atraído interesse por permitir a exploração dos benefícios de ambas tecnologias. Da catálise, a facilidade de separação do meio reacional, proporcionando a

recuperação do catalisador e a sua reutilização (NGUYEN, X.; CARAFA, A.; HORNUNG, C.H., 2017). Do sistema de fluxo contínuo, a alta produtividade, segurança, geração de resíduos minimizadas e menor consumo de energia. (TANIMU, A.; JAENICKE, S.; ALHOOSHANI K., 2017).

2.7 Caracterização dos produtos de conversão

A cromatografia é definida como uma técnica de separação de compostos no qual os componentes a serem separados se distribuem entre duas fases, uma denominada de estacionária e outra de fase móvel (KARASEK, F.W.; CLEMENT, R.E., 2003). A fase estacionária, onde os compostos ficam retidos, pode ser um sólido, um líquido retido sobre um sólido ou um gel. A fase móvel, por onde os compostos se movimentam em uma direção definida, pode ser um líquido ou um gás (CAZES, J., 2004). A cromatografia é dividida em duas classes, cromatografia em fase líquida, onde a fase móvel é um líquido, e cromatografia em fase gasosa, cuja fase móvel é um gás. A cromatografia em fase gasosa é uma técnica de separação de componentes de misturas com o objetivo de obter informações sobre suas composições e quantidades moleculares (POOLE, C. F., 2009). A cromatografia em fase gasosa é uma das técnicas mais utilizadas para análise qualitativa e quantitativa. Os produtos formados da reação de conversão do álcool isopropílico e 1-butanol foram monitorados por meio da técnica de cromatografia em fase gasosa, e identificados por meio de cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas.

3.0 Objetivos

Os objetivos do desenvolvimento deste trabalho foram:

Empregar um sistema para o desenvolvimento de reações de fluxo contínuo em reator de leito fixo com monitoramento em tempo real de reação.

Preparar um catalisador a base de óxido de ferro para aplicação em reações de conversão de álcoois.

Avaliar as reações de conversão de isopropanol e n-butanol empregando-se o sistema de reação em fluxo contínuo.

4.0 Material e Métodos

A magnetita (Fe_3O_4), de estrutura cristalina cúbica de espinélio invertido, foi empregada como catalisador no estudo do potencial de conversão de álcoois. O procedimento da síntese do catalisador, as caracterizações físicos – químicas, a análise da atividade catalítica como os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho estão descritos abaixo.

4.1 Gases utilizados

Os gases utilizados tanto para a formação do plasma no cromatógrafo gasoso, como para o gás de arraste e para a reação de oxidação e as respectivas especificações são relacionadas na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1 – Gases utilizados no processo reacional e as respectivas purezas.

Gás	Pureza (%)	Utilização
Hélio	99,999	Formação do plasma (CG)
Hélio	99,999	Gás de arraste
Oxigênio	99,999	Reação catalítica
Ar sintético	21% de O_2 e balanço com N_2 99,995%	Reação catalítica

Fonte: Do autor (2017)

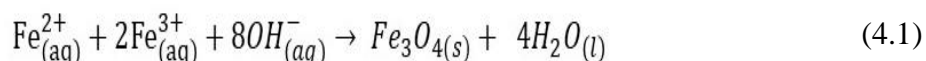
4.2 Solventes utilizados

Para a síntese do catalisador utilizou – se água deionizada, hidróxido de amônio de grau de pureza 99,5%. Nas reações catalíticas, foi utilizado o álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) da marca VETEC com grau de pureza de 99,5% e acetona (CH_3) $_2\text{CO}$, também da marca VETEC com grau de pureza de 99,5%.

4.3 Síntese da magnetita

A magnetita foi sintetizada em meio aquoso através do método de coprecipitação em temperatura controlada e atmosfera inerte (SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R., 2000). Os reagentes utilizados foram o cloreto de ferro III (FeCl_3) e cloreto de ferro II (FeCl_2), ambos Sigma-Aldrich. As soluções aquosas de sais de ferro (0,07 mol/L FeCl_2 e 0,14 mol/L FeCl_3) foram adicionadas em um balão de fundo redondo em uma razão molar de 2:1 (FeCl_3 : FeCl_2)

com vigorosa agitação e temperatura constante de 60 °C em atmosfera de nitrogênio por 20 minutos. Foi adicionado à solução de cloreto de ferro, hidróxido de amônio concentrado até a solução adquirir o pH igual a 11, permanecendo sob agitação por mais 20 minutos. Em seguida o material magnético foi separado por filtração a vácuo e seco em estufa a 60 °C. A reação química da síntese da magnetita é mostrado na Equação 4.1 (Sophie Laurent et al. 2008)



4.4 Caracterização do catalisador (Técnicas Experimentais)

As técnicas empregadas para a caracterização das nanopartículas de magnetita foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória de varredura (DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

4.4.1 Análises térmicas

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento modelo DTG-60AH – Shimadzu, em um intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Já o equipamento utilizado para a análise de calorimetria exploratória de varredura foi o DSC modelo DSC-60A – Shimadzu, em intervalo de temperatura de 25 °C a 550 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ também em atmosfera de nitrogênio.

4.4.2 Difração de Raios X

Foi utilizado um difratômetro XPERT-PRO da marca PANalytical, em temperatura ambiente na faixa angular de $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ com velocidade de varredura de 1° min^{-1} , no sistema de geometria Bragg Brentano, usando um tubo de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A técnica de difração de raios X corresponde à principal técnica de caracterização estrutural de materiais cristalinos. A principal aplicação da difração de raios X é na identificação e refinamento de estruturas cristalográficas de compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos.

4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Lavras, com uma resolução de 4,0 nm, corrente de 0,6 mA e potencial de aceleração de 25 kV. A amostra foi aderida diretamente ao um stub (porta amostra) por meio de fita carbono e inserida no equipamento.

4.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Para a análise vibracional na região do infravermelho foi utilizado o espectrômetro de infravermelho de refletância total atenuada (ATR), Piker Technologies modelo GladiATR com faixa espectral de 400 a 4400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras em forma de pó foram submetidas a análise sem nenhum pré-tratamento.

4.5 Reação de conversão parcial de álcoois.

Para a realização das reações de conversão dos álcoois com o uso da magnetita como catalisador foi montado um sistema para reações de fluxo contínuo em reator de leito fixo acoplado a um cromatógrafo gasoso. O cromatógrafo gasoso foi acoplado ao sistema com o objetivo de desenvolver o monitoramento da reação em tempo real.

A reação de conversão foi desenvolvida com 30 mg de catalisador acondicionado em tubo de quartzo, $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro, sendo acomodado entre dois suportes de lã de quartzo e inserido no reator de leito fixo. Os reagentes foram injetados em um fluxo de 0,6 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. O fluxo do gás de arraste, foi de 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para as reações na presença de gás oxidante (O_2), foram injetados dois fluxos diferentes, um fluxo de 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e de 4,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondendo a 1% e 5% do fluxo de do gás arraste. As temperaturas aplicadas às reações de conversão foram de temperatura ambiente a 350 °C com intervalos de 50 °C.

A FIGURA 4.1 mostra a imagem do sistema real montado para a aplicação em reações de fluxo contínuo em reator de leito fixo.

Figura 4.1 – Foto do sistema empregado para reações químicas em reator de fluxo contínuo.



Legenda: Foto dos equipamentos utilizados para a realização das reações de conversão de álcoois. A – bomba injetora dos álcoois, B – controladores de fluxo de injeção de gás, C – reator de leito fixo, D – controlador de temperatura do reator, E – cromatógrafo gasoso para monitoramento em tempo real.

Fonte: Do autor (2018).

Para possibilitar a reação em fluxo contínuo, foi acoplado ao reator de leito fixo um sistema de injeção de fluxo de solvente e de gás. O fluxo de solvente foi injetado por meio de uma bomba injetora de cromatografia líquida modelo LC-20AD Shimadzu (FIGURA 4.2 A) e o fluxo de gás por um controlador de fluxo de gases modelo Smart-Trak 2 da marca Sierra Instruments (FIGURA 4.2 B).

Os injetores foram conectados em um tubo de quartzo de $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro onde neste o catalisador foi acomodado (FIGURA 4.2 C), sendo em seguida inserido no reator tubular de leito fixo (FIGURA 4.2 D). As temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C, aplicadas ao reator, foram programadas e executadas por meio de um controlador de temperatura modelo FE50RPN da fabricante FLYEVER, monitoradas por dois termopares, um externo para monitoramento do forno de aquecimento do reator e outro interno para o monitoramento da temperatura sobre a amostra acomodada no tubo de quartzo (FIGURA 4.2 E e F respectivamente).

Na saída do reator outra conexão é realizada no tubo de quartzo, acoplando o sistema de reação em fluxo contínuo ao cromatógrafo gasoso (FIGURA 4.2 G), Tracera modelo GC-2010 Plus da marca Shimadzu, com detector de ionização por descarga de barreira (BID, do inglês, “Barrier Discharge Ionization Detector”).

Figura 4.2 – Equipamentos do sistema de reação em fluxo contínuo.

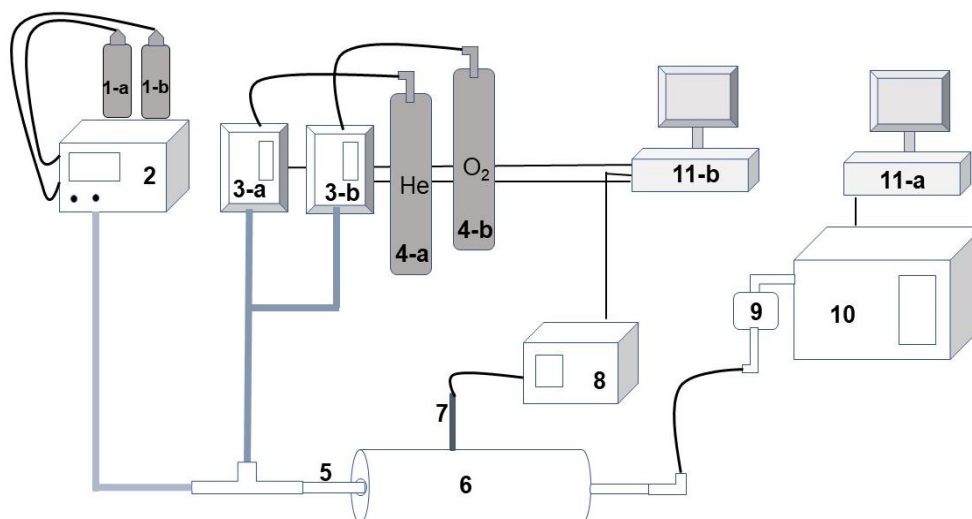


Legenda: Equipamentos utilizados para a constituição do sistema de reações em fluxo contínuo: A - bomba injetora de cromatografia líquida modelo LC-20AD Shimadzu, B - controlador de fluxo de gases modelo Smart-Trak 2 da marca Sierra Instruments, C - tubo de quartzo de $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro, D - reator tubular de leito fixo, E - controlador de temperatura modelo FE50RPN da fabricante FLYEVER, F - termopares, G - cromatógrafo gasoso (FIGURA 4.3 G), Tracera modelo GC-2010 Plus da marca Shimadzu.

Fonte: Do autor (2018)

A FIGURA 4.3 mostra um esquema detalhado do sistema para realização de reações em fluxo contínuo.

Figura 4.3 – Esquema do sistema para realização de reações químicas em reator de fluxo contínuo.



Legenda: Equipamentos e reagentes empregados na reação de conversão de álcoois em sistema de fluxo contínuo: 1a e 1b- frascos de reagentes (isopropanol, 1-butanol), 2- bomba de HPLC, 3- controladores de fluxo de gás, 4- cilindros de gás de arrastes (He) e gás oxidante (O₂), 5- tubo de quartzo, 6- reator tubular de fluxo contínuo, 7- termopar, 8- controlador de aquecimento, 9- injetor automático, 10- cromatógrafo gasoso com detector de ionização por barreira, 11- computadores para compilação de dados.

Fonte: Do autor (2018)

4.6 Cromatografia em fase Gasosa

Os produtos formados da reação de conversão do isopropanol foram analisados por meio da técnica de cromatografia em fase gasosa, cujo equipamento utilizado foi o cromatógrafo gasoso Tracera modelo GC-2010 Plus da marca Shimadzu, com detector de ionização por descarga de barreira (BID, do inglês, “Barrier Discharge Ionization Detector”). O cromatógrafo foi configurado com um fluxo de coluna de 1,44 mL/min com velocidade linear e razão Split de 50. O plasma foi formado a partir do gás hélio de grau 5.0 em temperatura de 200 °C e fluxo de gás de 50 mL/min. A coluna de separação empregada foi uma coluna RTX-Wax com comprimento de 30 metros e diâmetro interno de 0,25 µm com temperatura fixa de 40 °C. Os compostos após separados pela coluna cromatográfica foram ionizados em plasma e detectados pelo detector de ionização por descarga de barreira.

Os produtos formados foram injetados através de um injetor automático modelo VICI E60 da Valco Instruments co, Inc. acoplado ao cromatógrafo e conectado ao sistema do reator. O injetor foi configurado para o modo de injeção splitless com temperatura de 150 °C.

4.7 Reações de Conversão Parcial dos Álcoois

4.7.1 Cálculos Reator.

A finalidade do uso de um reator de fluxo contínuo é possibilitar a reação entre os reagentes para a recuperação dos produtos simultaneamente e de maneira contínua, uma boa eficiência de conversão ou reação, redução de custo de operação e facilitar o controle da qualidade dos produtos. Um parâmetro comumente usado como medida de capacidade do reator é definido como o tempo médio de reação ou o tempo espacial (τ). O tempo espacial é o tempo necessário para processar um volume de alimentação, correspondente a um volume de reator, medido em condições específicas. O tempo espacial é determinado por meio da Equação 4.2.

$$t = \frac{V_{\text{leitocatalitico}}}{V_0} \quad (4.2)$$

Onde, t é o tempo espacial, $V_{\text{leitocatalitico}}$ é o volume útil do catalisador, determinado através da obtenção do volume ocupado pela massa do catalisador no reator. A vazão do gás (V_0) é

relativa a massa do catalisador, O qual consiste da soma do volume do gás de arraste e do álcool em seu estado gasoso.

Outro parâmetro é a velocidade espacial horária de gás (GHSV = Taxa de fluxo de gás do volume do reator), ou velocidade espacial (S) que é denominado pelo inverso do tempo espacial. A velocidade espacial é o número de volumes de reator que foram alimentados, que podem ser tratados na unidade de tempo. A velocidade espacial é determinada por meio da Equação 4.3.

$$S = \frac{1}{t} \quad (4.3)$$

4.7.2 Cálculos de Conversão

Para avaliar a eficiência na conversão catalítica no sistema de fluxo contínuo foi determinada a conversão do reagente, seletividade, rendimento e a taxa de reação, monitorados pela técnica de cromatografia em fase gasosa. Para a avaliação da conversão dos álcoois foi calculada a diferença entre as áreas do sinal cromatográfico de entrada e saída do reagente (HUANG, L. et al. 2013) cuja equação é descrita a seguir

$$X\% = \frac{A_E - A_S}{A_E} \times 100 \quad (4.4)$$

Onde: X% é porcentagem do reagente convertido em produtos, A_(E) é a área do sinal cromatográfico de reagente inserido no reator, A_(S) é a área do sinal cromatográfico de reagente de saída do reator. O rendimento da formação de produto foi determinado por meio da razão entre área do produto formado e a diferença das áreas de entrada e de saída do reagente. A equação empregada é citada a baixo

$$R\% = \frac{A_P}{A_E - A_S} \quad (4.5)$$

onde, R% é o rendimento do produto formado, A_P é a área do produto formado, A_E é a área do reagente inserido para a reação e A_S é a área do reagente que não foi convertido em produto. A seletividade na formação de um determinado produto é uma característica desejável em um catalisador. A verificação da seletividade, característica desejável de um catalisador, foi determinada por meio da equação 4.6 (CRUZ, V. J., 2006).

$$S_i = \left(\frac{A_p}{\sum A_p} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

Onde S_i é a seletividade de determinado produto, A_p é a área do produto em questão dividida pelo somatório das áreas de todos os produtos formados.

A taxa de reação é determinada por meio da equação 4.7, onde T_R corresponde a taxa de reação, n é o número de mols do reagente, %conversão é a porcentagem da conversão do reagente e massa cat. é a massa do catalisador.

$$T_R = \frac{n \times \%conversão}{massacat. \times 100\%} \quad (4.7)$$

4.7.3 Cálculos de parâmetros cinéticos

De acordo com a teoria das colisões moleculares, uma reação ocorre por meio de colisões entre as moléculas com energias iguais ou superiores a energia de ativação. A concentração e temperatura são dois parâmetros que interferem na eficiência com que as colisões ocorrem por alteram a velocidade do movimento molecular. A influência da temperatura na velocidade das reações como na conversão dos álcoois e na formação dos produtos foi analisada por meio da constante de velocidade k e pela determinação do valor da energia de ativação. A constante de velocidade foi determinada utilizando a Equação 4.8 (modificada de BEDIA, J. et al., 2010)

$$\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = k \cdot P_{xe} \cdot t \quad (4.8)$$

onde x é a taxa de conversão do álcool, k a constante de velocidade, P_{xe} a pressão parcial de entrada e t é a taxa do fluxo molar de entrada correspondente ao volume do reator (tempo espacial). Já a energia de ativação foi determinada por meio da inclinação da curva de $\ln k$ em função de $1/T$ aplicada a Equação 4.9 (Russel, J. B., 1994).

$$inclinação = \frac{-E_a}{R} \quad (4.9)$$

onde a inclinação é referente ao valor obtido da curva de $\ln k$ em função de $1/T$, $-E_a$ é a energia de ativação e R a constante dos gases em $J.mol^{-1}$. A Equação 4.9 é uma derivação da equação de Arrhenius utilizada para a determinação da energia de ativação ao aplicar os

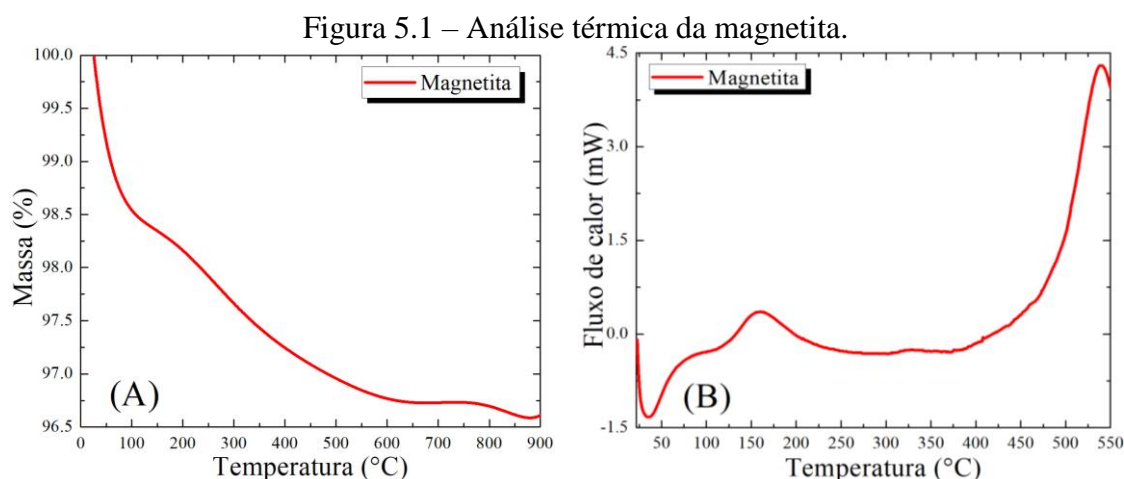
parâmetros da constante de velocidade e temperatura na construção de uma curva. A Equação 4.9 foi derivada da Equação 4.10 mostrada a baixo

$$k = A_e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.10)$$

5.0 Discussão dos resultados

5.1 Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas com o intuito de obter as temperaturas críticas de perda de massa como a de transições de fase cristalina. O objetivo principal de realizar estas análises é o de determinar a estabilidade térmica do catalisador, que possui uma transição de fase cristalina acima de 350 °C. A determinação da perda de material foi desenvolvida através da análise termogravimétrica (TG). A análise da transição de fase cristalina, foi realizada através da técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC). Esta técnica permite estudar reações de transição endotérmicas e/ou exotérmicas em função da temperatura. As medidas de TG e DSC estão representadas na Figura 5.1 A e 5.1 B.



Legenda: Medidas termogravimétrica (TG) para determinação de variação de massa (A), e calorimetria exploratória de varredura (DSC), determinação de transição de fase cristalina (B).

Fonte: Do autor (2017).

A Figura 5.1 A apresenta a variação de massa em função da temperatura para a magnetita sintetizada em meio aquoso. Uma variação é observada em 150 °C e em 260 °C com uma variação de 3,10% de massa. É observado na Figura. 5.1 A que a variação da massa se mantém até a temperatura de 900 °C com uma perda total de 3.4% de massa. A variação de

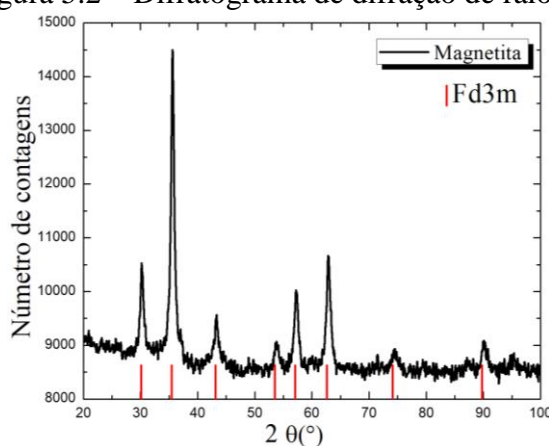
massa observada através da medida de TG é atribuída a presença de água, definida na temperatura de 150 °C, e impurezas presentes na amostra.

A curva de DSC para a magnetita (FIGURA 5.1 B) demonstra eventos característicos de reações endotérmicas. O primeiro entre 100 e 200 °C, refere-se à desidratação do material. O segundo, e de maior intensidade, entre 400 °C e 550 °C, correspondendo à faixa de temperatura de transição da fase cristalina da magnetita a hematita. Como na faixa de temperatura situada entre a temperatura ambiente e 350 °C, não foi observado eventos endotérmicos ou exotérmicos que caracterizem transições de fase cristalina, pode – se evidenciar manutenção da fase cristalina correspondente a magnetita.

5.2 - Difração de raios X

Na Figura 5.2 apresenta o perfil de difração de raios x para a magnetita. Comparando as reflexões observadas a um banco de dados (JCPD 75-0033) foi identificado e confirmado a fase cristalina da amostra. As reflexões de Bragg identificadas no difratograma são característicos da estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio de grupo espacial $Fd3m$.

Figura 5.2 – Difratograma de difração de raios x



Legenda: Difratograma de difração de raios X de nanopartículas de magnetita sintetizadas em meio aquoso.

Fonte: Do autor (2017).

A partir dos ângulos observados no difratograma, foram determinados os parâmetros de rede e os índices de Miller (hkl) (TABELA 5.1 e 5.2).

Tabela 5.1 – Parâmetros estruturais cristalográficos para magnetita.

Amostra	Fase	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Magnetita	$Fd3m$	8,36	8,36	8,36	90	90	90

Fonte: Rajput, S.; Pittman, C. U. Jr.; Mohan, D. (2017)

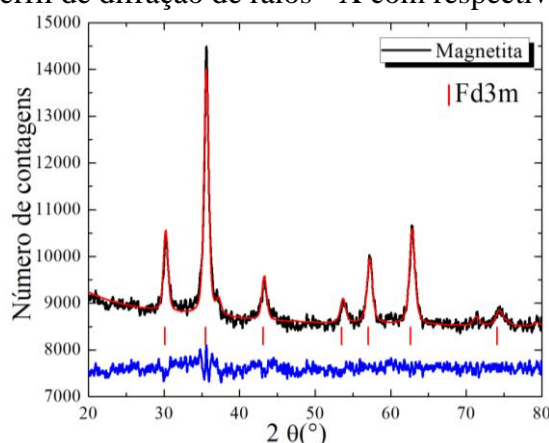
Tabela 5.2 – Valores do índice de Millier (hkl) para os ângulos observados

Planos hkl	2θ
220	30,26°
311	35,54°
400	43,25°
422	53,64°
511	57,20°
440	62,83°
620	71,28°
533	74,34°

Fonte: Arteaga, K. A.; Rodriguez, J. A.; Barrado, E., (2010)

Todos os parâmetros foram determinados através da técnica de refinamento denominada de método de Rietveld. Para o refinamento dos dados foi utilizado software livre, Gsas-expegui. A Figura 5.3 refere – se ao difratograma com o respectivo refinamento.

Figura 5.3 - Perfil de difração de raios - X com respectivo refinamento.



Fonte: Do autor (2017).

A difração de raios X, além de identificar a estrutura cristalina de um composto, fornece parâmetros para se determinar os tamanhos dos domínios cristalinos e auxilia na obtenção do tamanho das partículas. A determinação do tamanho dos domínios cristalinos com coerência cristalográfica pode ser realizada utilizando a equação de Scherrer.

$$d_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)_{hkl}} \quad (5.1)$$

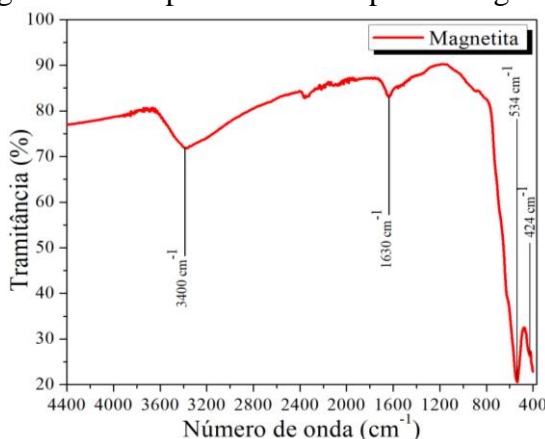
onde λ é o valor do comprimento de onda do feixe de raios x utilizado (1,54 Å). β é a largura a meia altura de uma dada reflexão de Bragg. Os valores da largura a meia altura (β) foram determinados utilizando uma função gaussiana. Com o valor da largura a meia altura das reflexões de maior intensidade, de plano cristalográfico (311) e (440), posição angular

35,54 graus e 62,83 graus respectivamente, aplicadas a equação de Scherrer, o diâmetro médio determinado foi de cada reflexão foi de 31,03 nm e 29,25 nm. O valor da largura a meia altura foi calculado para todas posições angulares referentes ao plano cristalino da magnetita, realizando um cálculo médio dos valores de diâmetros obtidos. O diâmetro médio dos cristalitos calculado das nanopartículas de magnetita foi de 20,30 nm.

5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia na região de infravermelho é uma poderosa ferramenta para verificar a frequência de alongamento vibratória de moléculas. De um modo geral, as bandas de estiramento (ν) e deformação (δ) da ligação Fe-O correspondente a magnetita ocorrem na região entre 650 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Bandas de baixa frequência na faixa de 800 a 400 cm^{-1} em óxidos de ferro são atribuídas a estrutura de espinélio. A Figura 5.4 demonstra o espectro de FTIR referente a magnetita.

Figura 5.4 – Espectro de FTIR para a magnetita.



Legenda: Espectro de FT – IR para a magnetita, com as bandas de estiramento de 424 cm^{-1} e 534 cm^{-1} (deformação e estiramento de ligação Fe-O), e as de 1630 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , (presença de água adsorvidas ou de grupos hidroxilas na superfície).

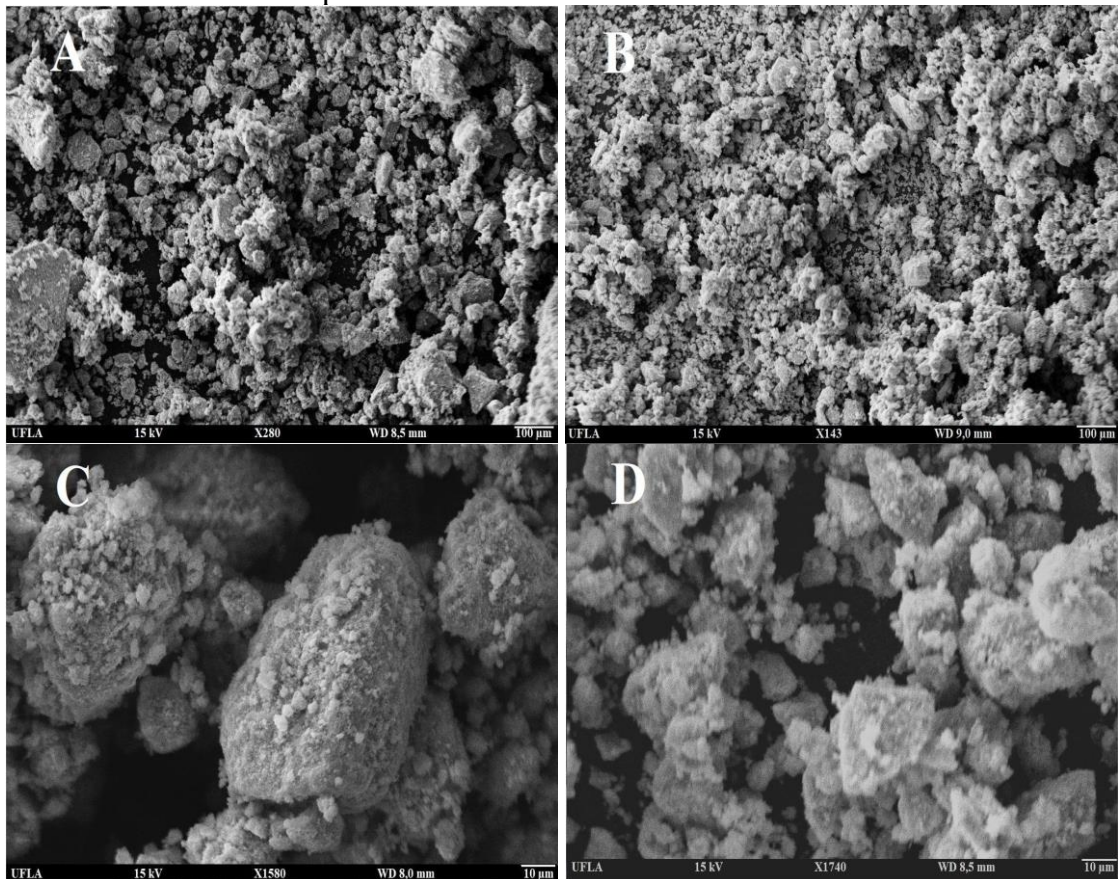
Fonte: Do autor (2017).

Analisando o espectro pode - se identificar duas bandas, uma em 424 cm^{-1} e outra em 534 cm^{-1} correspondentes a deformação e estiramento das ligações Fe-O. Essas bandas estão associadas respectivamente aos sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura de espinélio. Bandas entre 3400 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} também foram identificadas no espectro e são regiões típicas da presença de água adsorvidas ou de grupos hidroxilas na superfície da magnetita.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As propriedades morfológicas das amostras foram estudadas através de medidas de microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 5.5. Para a obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o método de elétrons secundários. As ampliações ocorreram entre 280 e 143 vezes, Figura 5.5 A e 5.5 B visualizadas em uma escala de 100 μm e 1580 e 1740 vezes Figura 5.5 C e 5.5 D, visualizadas em uma escala de 10 μm .

Figura 5.5 – Imagens de nanopartículas de magnetita obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Do autor (2017).

Nas imagens mostradas na Figura 5.5 A, B e D é observado uma heterogeneidade na distribuição de tamanhos e morfologia, não sendo possível definir com clareza as formas das partículas. As imagens apresentadas na Fig 5.5 A, B e C mostram partículas agregadas, comportamento que sugere um efeito de atração magnética entre as nanopartículas.

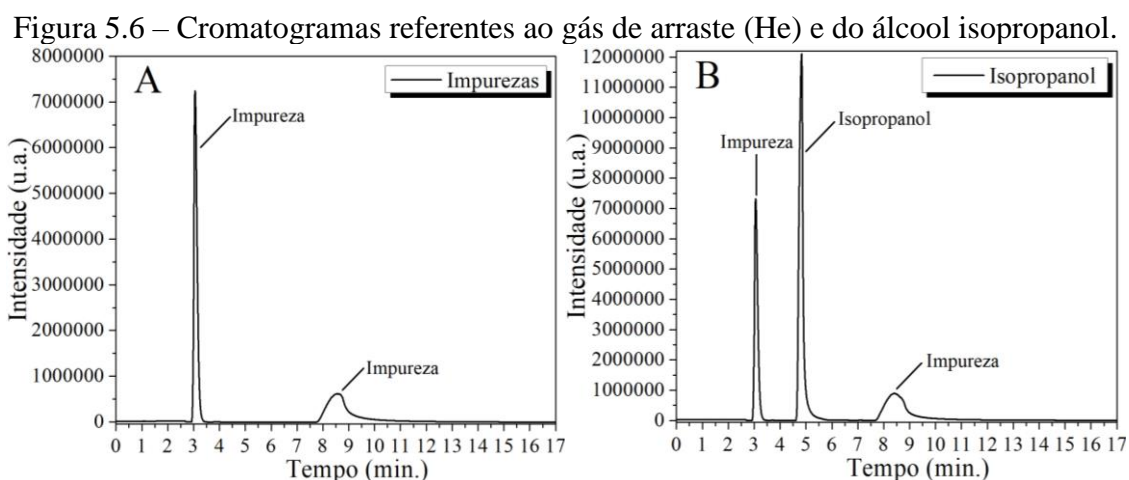
5.5 Conversão catalítica dos álcoois.

A correta configuração dos parâmetros de um reator como o tempo espacial e a velocidade espacial, que é a velocidade que o catalisador está sendo preenchido, é essencial para obter um grau de conversão eficiente. O fluxo de reagente de $0,6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de catalisador correspondente a 30 mg para a reação de conversão resultaram em um tempo espacial (equação 4.2) de $4,09 \times 10^{-4}$ min, $4,07 \times 10^{-4}$ min. Os valores mostram que o volume do reator é alimentado em um curto período de tempo, sendo assim satisfatório o emprego do fluxo de $0,6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

A velocidade espacial, calculado por meio da equação 4.3, foi de $2.445,00 \text{ min}^{-1}$ e $2.457,00 \text{ min}^{-1}$ para o álcool isopropílico e 1-butanol respectivamente. Levando em consideração a velocidade espacial e o número de volumes de reator alimentados, o fluxo aplicado a massa de 30 mg permitiu que o reator fosse alimentado em mais de duas mil vezes por minuto.

5.6 – Reação de Conversão do álcool isopropílico

As análises da conversão dos álcoois empregando a magnetita como catalisador monitoradas em tempo real por cromatografia em fase gasosa deram início analisando primeiramente o gás de arraste e do álcool isopropílico. Os cromatogramas de ambas análises são mostradas na FIGURA 5.6 A e 5.6 B com os respectivos tempo de retenção.

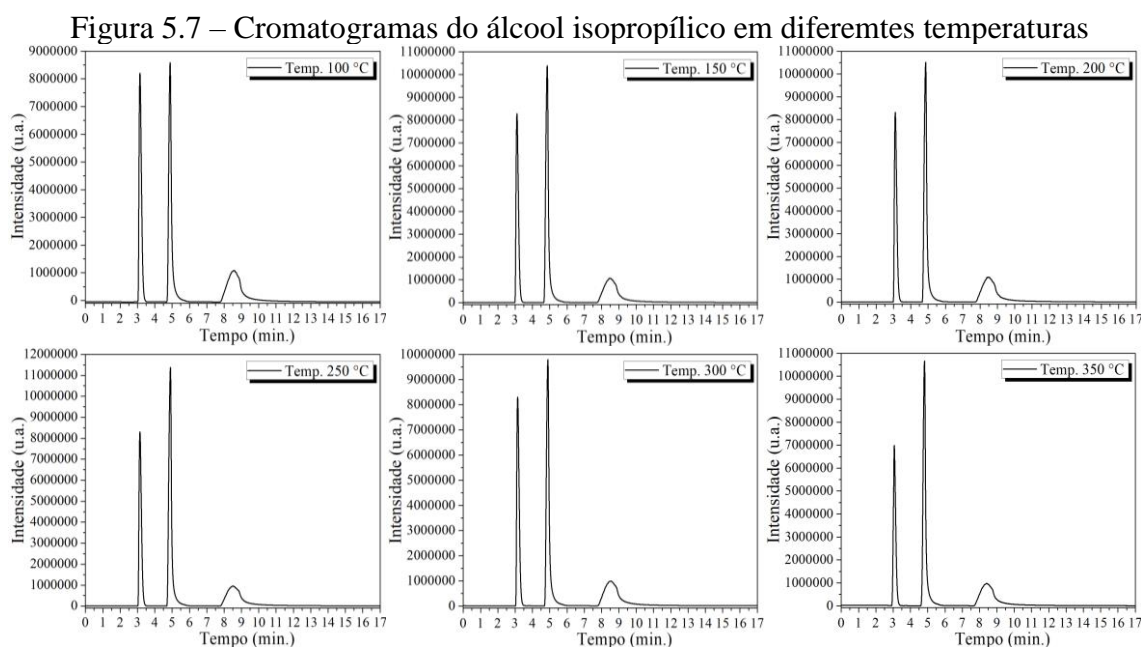


Legenda: Cromatogramas com os sinais cromatográficos nos tempos de retenção de 3,1 e 8,56 minutos (Figura A) são referentes ao gás de arraste, e o de 4,96 minutos (Figura B) do álcool isopropílico.

Fonte: Do autor (2017).

O gás de arraste (grau de pureza 5.0) foi analisado devido ao detector empregado que por ser de alta sensibilidade pode vir a identificar a existência de impurezas presentes nesse gás. Por outro lado a análise do isopropanol foi realizada com o objetivo de determinar o tempo de retenção do sinal cromatográfico referente ao álcool, obtendo o padrão de comparação.

Também foi analisado o efeito que a temperatura pode vir a exercer sobre a conversão do álcool isopropílico. A análise foi desenvolvida aplicando o álcool isopropílico no sistema de fluxo contínuo e monitoras por meio da cromatografia gasosa para as temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C sem a presença do catalisador. Os cromatogramas são mostrados na Figura 5.7



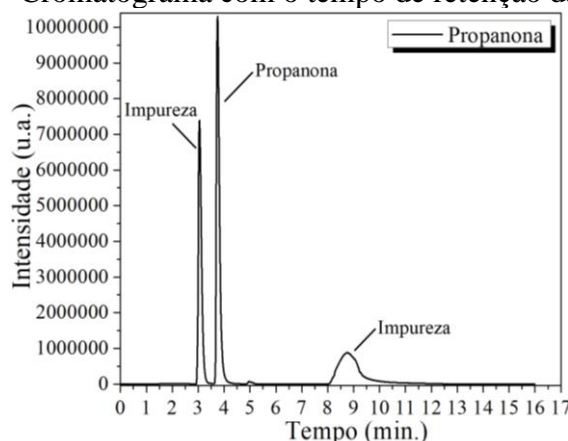
Legenda: Cromatogramas da análise do álcool isopropílico sob efeito das temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C em sistema de fluxo contínuo na ausência de catalisador.

Fonte: Do autor (2017).

De acordo com os sinais cromatográficos mostrados na Figura 5.7, não ocorreram conversões do álcool isopropílico sem a presença de catalisador nas temperaturas empregadas nas reações de conversão.

Um dos produtos formados pela conversão do isopropanol consiste em propanona. Deste modo, também foi realizado a análise cromatográfica de propanona (padrão), conforme mostrado na Figura 5.8. O tempo de retenção do sinal cromatográfico pertencente a propanona foi de 3,80 minutos.

Figura 5.8 – Cromatograma com o tempo de retenção da propanona



Legenda: Cromatograma da análise da propanona por cromatografia em fase gasosa com o seu respectivo tempo de retenção de 3,80 minutos.

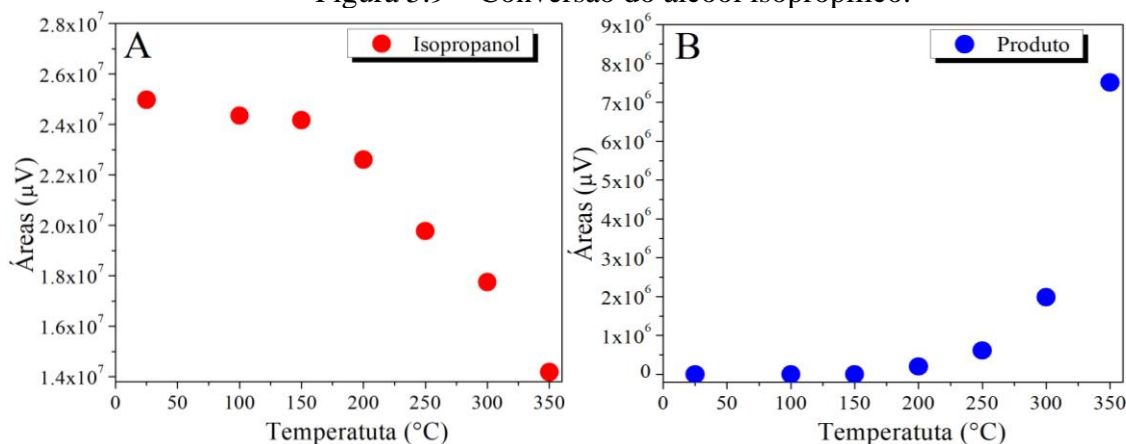
Fonte: Do autor (2017).

As análises do gás de arraste, álcool isopropílico, da propanona e as análises na ausência do catalisador foram obtidos aplicando os mesmos procedimentos utilizados para a reação de conversão.

5.6.1 Reação de conversão do isopropanol

As reações de conversão foram realizadas com a aplicação do fluxo de gás inerte (He) de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de álcool isopropílico de $0,6 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. As reações foram investigadas nas temperaturas ambiente, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $350 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 5.9 mostra curva da conversão do álcool isopropílico e a de formação do produto.

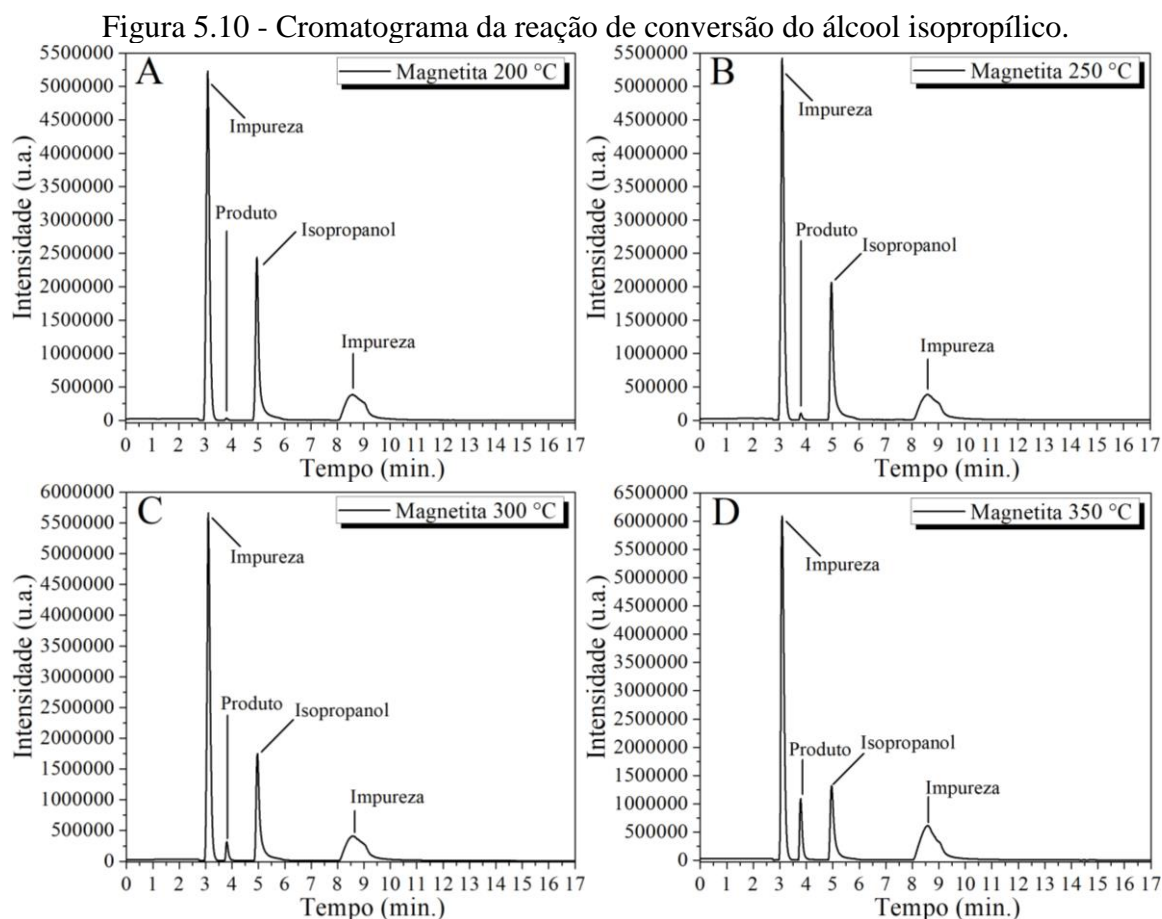
Figura 5.9 – Conversão do álcool isopropílico.



Legenda: Variação dos valores de área, (A) no processo de conversão do álcool isopropílico, (B) formação de produto.

Fonte: Do autor (2018).

A conversão do reagente em função da temperatura juntamente com a formação do produto foi analisado com base nas áreas dos sinais cromatográficos. De acordo com a Figura 5.9, as reações realizadas na temperatura ambiente, 100 °C, 150 °C apresentaram variação nos valores das áreas dos sinais cromatográficos (FIGURA 5.9 A), porém sem formação de produto (FIGURA 5.9 B). A formação de produto foi identificada a partir da temperatura de 200 °C como mostra a Figura 5.9 B. Ao elevar a temperatura para 250 °C, 300 ° e 350 °C, observamos um aumento nos valores das áreas que referem – se a formação de produto, como a diminuição dos valores das áreas relacionadas ao reagente. Este efeito também pode ser observado por meio da variação dos sinais cromatográfico do reagente e do produto formado. Os sinais cromatográficos referentes ao monitoramento por cromatografia em fase gasosa é mostrado na Figura 5.10. São apresentados os cromatogramas das reações realizadas a partir de 200 °C, temperatura na qual foi identificado a primeira formação de produto.



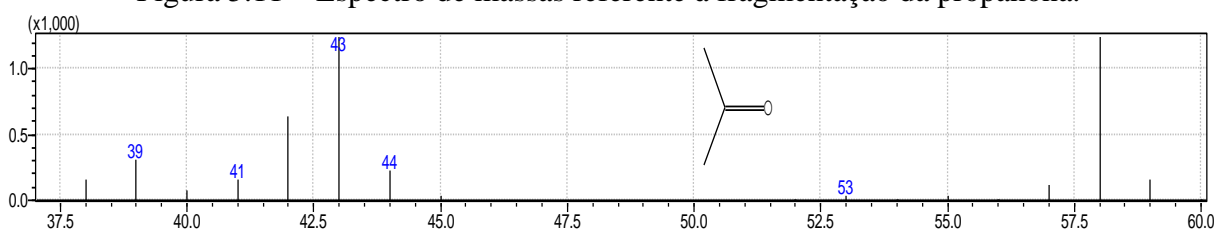
Legenda: Cromatogramas da reação de conversão do álcool isopropílico com os fluxos de 80 mL.min⁻¹ e 0,6 µL.mim⁻¹ de gás de arraste e álcool respectivamente nas temperaturas de 200 °C (A), 250 °C (B), 300 °C (C) e 350 °C (D).

Fonte: Do autor (2017).

Os sinais presentes no cromatograma são referentes ao tempo de retenção do álcool isopropílico, 4,96 minutos, das impurezas do gás de arraste, 3,10 e 8,56 minutos, e do produto formado em 3,80 minutos, sendo este o tempo de retenção referente ao tempo de retenção da propanona. De acordo com os cromatogramas da Figura 5.10 é observado a presença de um único sinal cromatográfico referente a formação de produto. De acordo com os sinais cromatográficos o aumento da temperatura tem proporcionado maior formação de produto.

Contudo, foi realizada a identificação do produto formado por meio da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas. O gás com o produto formado foi coletado em uma seringa de gás na saída do reator e em seguida injetado no cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas. Os compostos formados foram separados em uma coluna cromatográfica com rampa de aquecimento de 40 °C a 80 °C com uma taxa de 5 °C.min⁻¹ e razão split de 200/1. O espectro de massas referente ao produto da reação de conversão é mostrado na Figura 5.11.

Figura 5.11 – Espectro de massas referente à fragmentação da propanona.

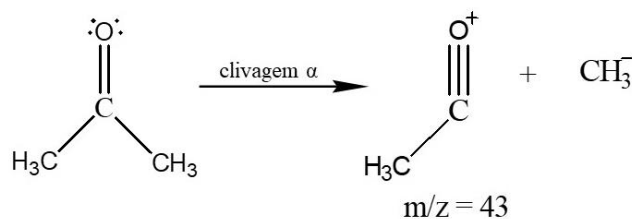


Legenda: Espectro de fragmentação da propanona, produto formado por meio da conversão catalítica do álcool isopropílico.

Fonte: Do autor (2018).

As razões massa/carga dos fragmentos mostrado no espectro de massas da Figura 5.11 confirma a propanona como o produto formado da reação de conversão do álcool isopropílico. A Figura 5.12 mostra o mecanismo da fragmentação da propanona. A fragmentação ocorre predominantemente com a clivagem α entre uma das ligações alquila com a carbonila formando um cátion acílio, razão massa/carga 43, e um radical alquila.

Figura 5.12 – Mecanismo de fragmentação da propanona.



Fonte: Vollhardt, P.; Schore, N. (2013)

A formação da propanona na reação de conversão é característico de sítios catalíticos básicos, sendo a propanona formada por meio da reação de eliminação. A conversão resultou na formação de um único produto, sendo a assim a seletividade resultou em 100% para a formação de propanona.

Com a temperatura sendo um fator de influência na conversão do álcool e formação do produto, foi determinado a porcentagem do rendimento da formação do produto, por meio da Equação 4.4, para cada temperatura juntamente com a variação da conversão do álcool isopropílico, por meio da Equação 4.5. O valor da área utilizada como branco, ou seja, o valor de entrada de reagente no reator foi de 26327906.1. Os valores das porcentagens são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores de conversão de reagente e rendimento de produto para a reação com fluxo de $0,6\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de álcool isopropílico (isopropanol) e $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás.

Temperatura	Área Isopropanol	Área Propanona	Conversão Isopropanol (%)	Rendimento Propanona (%)
Temp. amb.	24973613.6	0	5,14	0
100 °C	24347157.7	0	7,52	0
150 °C	24165795.8	0	8,21	0
200 °C	22601251.1	202301.0	14,15	5,43
250 °C	19771103.7	614564.6	24,90	9,37
300 °C	17745097.3	1985680.3	32,60	23,14
350 °C	14175719.4	7512017.5	46,16	61,82

Legenda: Valores das áreas dos sinais cromatográficas de reagente e produto com respectivas porcentagens de degradação do álcool isopropílico (isopropanol) e rendimento da formação do produto em diferentes temperaturas.

Fonte: Do autor (2017).

O aumento da temperatura da reação proporcionou além do aumento na conversão do isopropanol, maiores rendimentos na formação do produto. A formação da propanona apresentou maior desempenho na temperatura de 350 °C, com 61,82% de rendimento para uma conversão de 46,16% do reagente. De acordo com a teoria das colisões, uma reação ocorre por meio de colisões moleculares efetivas, ou seja, colisões que conduzem a formação de produtos com energias iguais ou excedentes à energia de ativação. O aumento da temperatura proporciona aumento da velocidade molecular movendo - se mais rapidamente, colidindo com mais força e frequência acarretando ao equilíbrio da reação o direcionamento para a formação de produto. O aumento na temperatura da reação proporcionou maior velocidade do movimento molecular do reagente acarretando na frequência de colisões entre as moléculas e o catalisador resultando em maior conversão e formação de produto.

A influência da temperatura sobre a velocidade do movimento molecular pode ser verificada por meio da constante de velocidade em função da temperatura. A constante de velocidade para cada temperatura empregada na reação foi determinada por meio da Equação 4.8. A Tabela 5.4 mostra os valores da constante de velocidade juntamente com os parâmetros utilizados para a determinação da energia de ativação por meio da Equação de Arrhenius (Equação 4.10).

Tabela 5.4 – Parametros cinéticos para a conversão do álcool isopropílico.

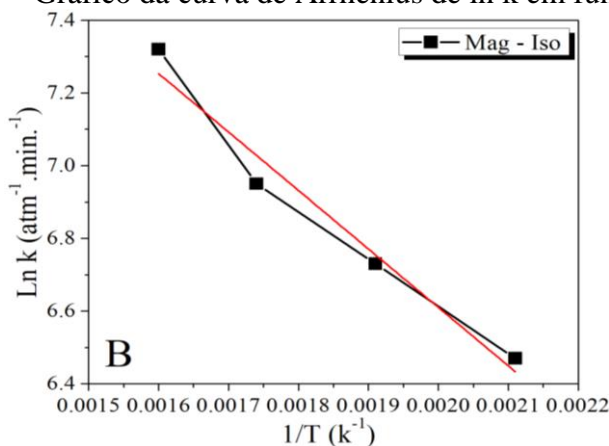
Temperatura	k (atm ⁻¹ .min ⁻¹)	1/T (K)	ln k
Temp. amb.	248,52	0.003354	5,54
100 °C	275,71	0.00268	5,61
150 °C	309,86	0.002363	5,74
200 °C	477,48	0.002113	6,47
250 °C	835,35	0.001911	6,73
300 °C	1048,49	0.001745	6,95
350 °C	1506,56	0.001605	7,32

Legenda: Valores dos parâmetros cinéticos da constante de velocidade (k) e logaritmo da constante de velocidade em função da temperatura.

Fonte: Do autor (2018).

A equação de Arrhenius expressa de forma quantitativa a relação entre a energia de ativação, temperatura e a constante de velocidade. Uma forma de determinar a energia de ativação é graficamente, construindo um gráfico de ln k em função de 1/T (FIGURA 5.13) que resulta em uma reta cuja inclinação é igual a $-E_a/RT$ (Equação 4.9). O valor da energia de ativação na faixa de temperatura de formação de produtos é de 13,37 kJ.mol⁻¹.

Figura 5.13 – Gráfico da curva de Arrhenius de ln k em função de 1/T.



Legenda: Gráfico da curva de Arrhenius para a conversão do álcool isopropílico de acordo com a constante de velocidade k e temperatura.

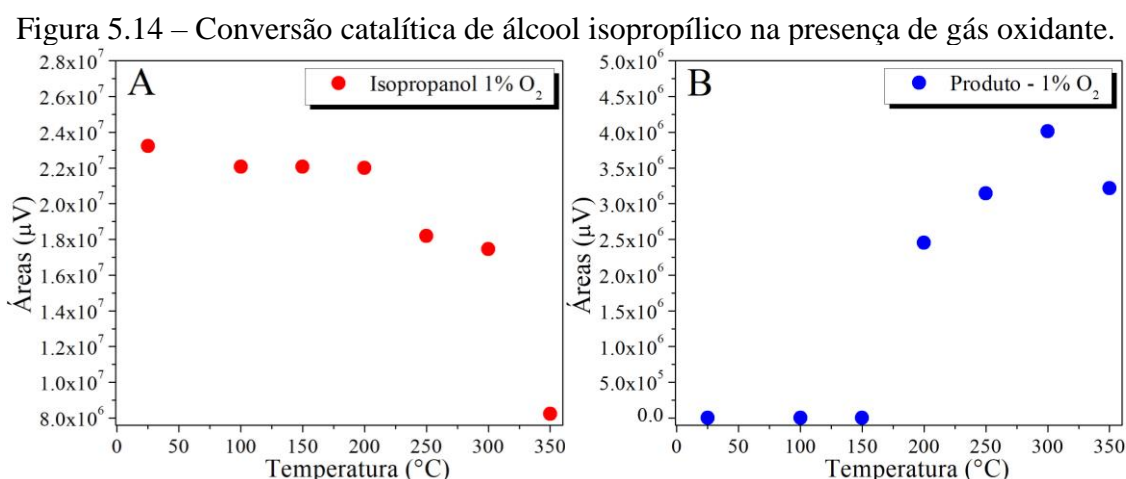
Fonte: Do autor (2018).

5.6.2 Conversão do álcool isopropílico na presença de O₂

A aplicação de O_{2(g)} no meio reacional foi realizada buscando melhorar a atividade do catalisador na conversão dos álcoois pela ativação do catalisador em temperaturas inferiores a 200 °C, seja na obtenção de maior conversão para a formação do produto. Foram aplicados os fluxos de 0,8 mL.min⁻¹ (1%) e 4,0 mL.min⁻¹ (5%) do volume total de gás de arraste. As temperaturas da reação, massa do catalisador e a configuração do procedimento de separação e detecção no cromatógrafo gasoso foram similares em todas as reações. Os resultados obtidos para cada fluxo de gás e mostrado nos subitens

5.6.2.1 Reação de conversão do álcool isopropílico com fluxo de 0,8 mL.min⁻¹ O₂ - (79.2 mL.min⁻¹ -0,6 µL.min⁻¹ – gás de arraste-reagente)

Na reação de conversão do álcool isopropílico, na presença de oxigênio, a formação do produto é identificada a partir da temperatura de 200 °C. A Figura 5.14 mostra duas curvas referentes a conversão do álcool e outra referente a formação do produto, ambas em função da temperatura. A conversão do reagente em função da temperatura juntamente com a formação do produto foi analisado com base nas áreas dos sinais cromatográficos.



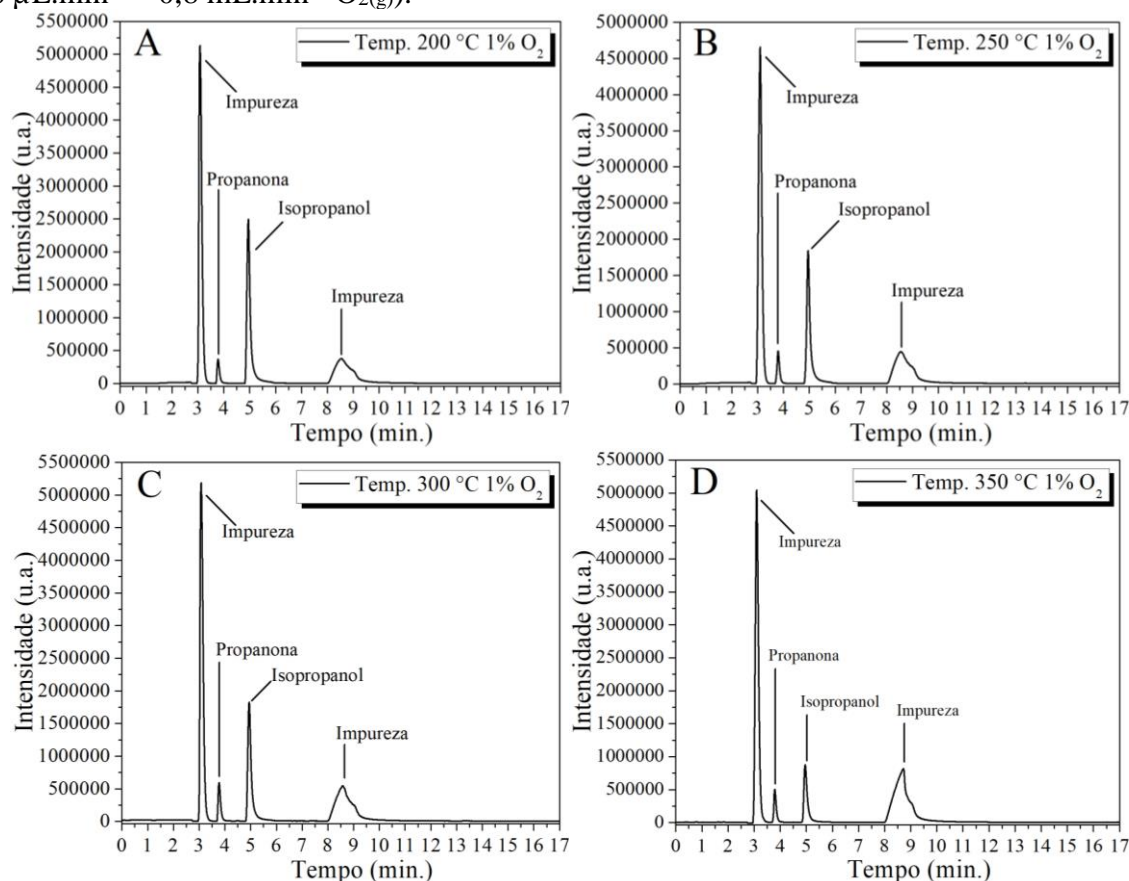
Legenda: Variação dos valores de área, (A) no processo de conversão do álcool isopropílico, (B) formação de produto, na presença de gás oxidante com fluxo de 0,8 mL.min⁻¹.

Fonte: Do autor (2018).

Conforme é observado na Figura 5.14, verifica – se que O₂ introduzido no sistema não proporcionou diferenças significativas em comparação com as reações realizadas somente

com gás inerte nas temperaturas inferiores a 200 °C, sendo que a conversão do álcool isopropílico em produto é iniciada a partir da temperatura de 200 °C (FIGURA 5.14 B). Na Figura 5.15 é mostrado os cromatogramas, a partir de 200 °C, com os respectivos sinais cromatográficos do álcool e do produto formado.

Figura 5.15 - Cromatograma da reação de degradação do álcool isopropílico ($80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ - $0,6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ - $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_2(\text{g})$).



Legenda: Cromatogramas da reação de conversão do álcool isopropílico com os fluxos na presença de gás oxidante com fluxo $0,8 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (1%) nas temperaturas de 200 °C (A), 250 °C (B), 300 °C (C) e 350 °C (D).

Fonte: Do autor (2017).

O sinal cromatográfico referente ao álcool (FIGURA 5.15) diminui com o aumento da temperatura, caracterizando maior conversão do álcool. O tempo de retenção do produto formado foi identificado em 3,80 minutos, ou seja, o tempo de retenção do padrão de propanona. A Tabela 5.5 apresenta os valores das porcentagens do rendimento do produto formado e da conversão do isopropanol, juntamente com os valores das áreas dos sinais cromatográficos. As porcentagens foram determinadas por meio das equações 4.4 e 4.5. O valor para a base de cálculo das conversões foi de 26327906.1, valor da área de entrada do reagente.

Tabela 5.5 - Valores de degradação do reagente e rendimento de produto para a reação com fluxo de $0,6\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ do álcool com $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás e $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{ O}_2$.

Temperatura	Área		Conversão	
	Isopropanol	Propanona	Isopropanol (%)	Rendimento Propanona (%)
Temp. amb.	23221724.6	0	11,80	0
100 °C	22071566.4	0	16,17	0
150 °C	22076434.9	0	16,15	0
200 °C	22012269.5	2453323.8	16,39	56,85
250 °C	18184035.7	3141703.3	30,93	38,58
300 °C	17458066.0	4014807.6	33,69	45,26
350 °C	8239905.3	3217355.0	68,70	17,79

Legenda: Valores das áreas dos sinais cromatográficos do reagente e produto na presença de O_2 ($0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) com as respectivas porcentagens de degradação do reagente e rendimento de produto em diferentes temperaturas.

Fonte: Do autor (2017).

As reações de conversão realizadas na presença de oxigênio com o fluxo de $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentaram maiores porcentagens de conversão em comparação com as reações somente em gás inerte. A formação dos produtos também apresentaram maiores porcentagens nas temperaturas de 200 °C , 250 °C e 300 °C .

Esses resultados são atribuídos a variação da temperatura e ao aumento na concentração dos reagentes, ou seja, à aplicação do oxigênio. A variação da temperatura como o aumento na concentração do reagente possibilita maior frequência de colisões efetivas e maior velocidade no movimento molecular resultando no aumento da conversão do reagente em produto. A velocidade da reação em função da temperatura e da aplicação do gás oxidante pode ser observado por meio da constante de velocidade k . Os valores da constante de velocidade k e dos parâmetros de $\ln k$ e $1/T$ são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos para a conversão do álcool isopropílico na presença de oxigênio com fluxo de $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{ O}_{2(g)}$.

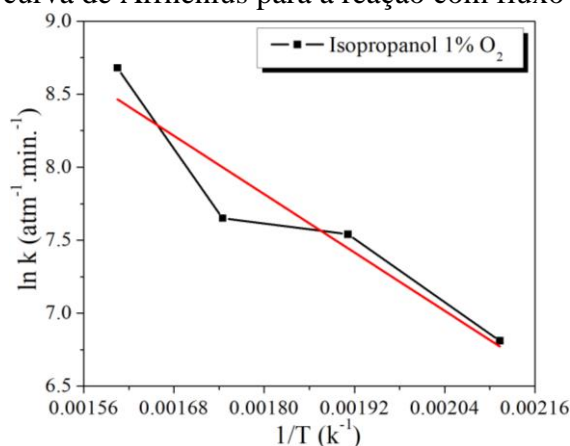
Temperatura	k ($\text{atm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$1/T$ (K)	$\ln k$
Temp. amb.	639,90	0.003354	6,46
100 °C	898,43	0.00268	6,80
150 °C	897,21	0.002363	6,80
200 °C	911,81	0.002113	6,81
250 °C	1684,93	0.001911	7,54
300 °C	2092,65	0.001745	7,65
350 °C	5916,62	0.001605	8,68

Legenda: Valores dos parâmetros cinéticos da constante de velocidade (k) e logaritmo da constante de velocidade em função da temperatura para a reação na presença de gás oxidante com o fluxo de $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{ O}_{2(g)}$.

Fonte: Do autor (2018).

A energia de ativação de $27,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ foi determinada a partir da curva de Arrhenius, (FIGURA 5.16), e da equação Equação 4.9.

Figura 5.16 - Gráfico da curva de Arrhenius para a reação com fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_{2(\text{g})}$.



Legenda: Gráfico da curva de Arrhenius para a conversão do álcool isopropílico na presença de gás oxidante (fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_{2(\text{g})}$).

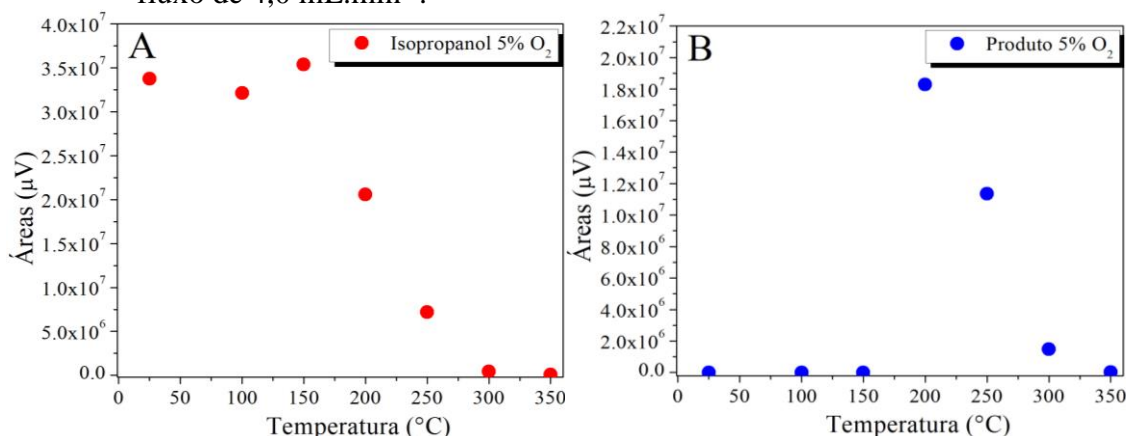
Fonte: Do autor (2018).

Já em $350 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou menor porcentagem de formação, sendo a conversão de $68,70\%$ com um rendimento de formação de produto de $17,79\%$, contra um rendimento da formação de $45,26\%$ em $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Considerando que as colisões moleculares resultam em um agregado instável de átomos fracamente ligados que decompõem-se em reagentes e/ou produtos, complexo ativado, a velocidade e a força das colisões moleculares proporcionada pela temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, podem estar decompondo o agregado de átomos em demais produtos não identificados pela configuração aplicada ao cromatógrafo gasoso.

5.6.2.2 Reação de conversão do isopropanol em atmosfera oxidante (fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_2$ - $76 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He e $0,6 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de isopropanol)

O aumento do fluxo de oxigênio não acarretou em alterações em relação a formação do produto nas temperaturas inferiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. A aplicação do fluxo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxigênio somado ao aumento da temperatura proporcionou maiores conversões do álcool isopropílico. Contudo o rendimento na formação de propanona diminuiu conforme a elevação da temperatura, chegando a não ser mais observado a formação da propanona. A Figura 5.17 mostra a variação das áreas do álcool isopropílico e da formação de produto em função da temperatura.

Figura 5.17 - Conversão catalítica de álcool isopropílico na presença de gás oxidante com fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

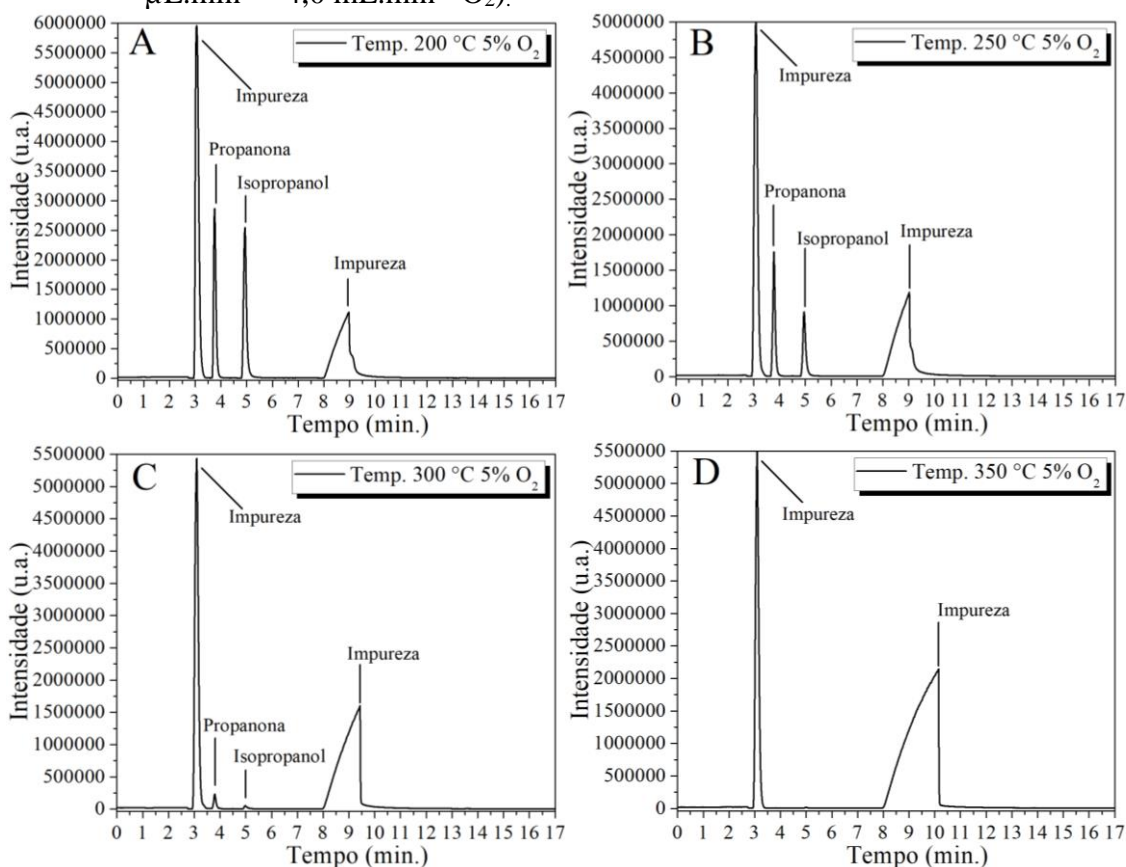


Legenda: Variação dos valores de área, (A) no processo de conversão do isopropanol, (B) formação de produto, na presença de gás oxidante com fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Fonte: Do autor (2018).

A Figura 5.18 mostra os cromatogramas das reações de conversão com o fluxo de oxigênio de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 5.18 - Cromatograma da reação de conversão do álcool isopropílico ($76 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ - $0,6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ - $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_2$).



Legenda: Cromatogramas da reação de conversão do álcool isopropílico com o fluxo de gás oxidante de $4,0 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ nas temperaturas de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (B), $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (C) e $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (D).

Fonte: Do autor (2017).

A aplicação do fluxo de 4 mL.min⁻¹ de oxigênio somado ao aumento da temperatura proporcionou maiores conversões do isopropanol. Contudo o rendimento da formação de propanona diminui conforme a elevação da temperatura, como é observado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Valores de conversão do reagente e rendimento de produto para a reação com fluxo de 0,6 µL.min⁻¹ de álcool com 80 mL.min⁻¹ de gás e 4,0 mL.min⁻¹ O₂.

Temperatura	Área Isopropanol	Área Propanona	Conversão Isopropanol (%)	Rendimento Propanona (%)
Temp. amb.	25450598.3	0	24,58	0
100 °C	25298199.4	0	25,03	0
150 °C	24146570.5	0	28,84	0
200 °C	20577874.0	18274797.5	39,02	92,48
250 °C	7209702.2	11343600.1	78,63	42,75
300 °C	432218.6	1470940.3	98,72	4,42
350 °C	84860.0	17776.2	99,75	0,05

Legenda: Valores das áreas dos sinais cromatográficos do reagente e produto na presença de O₂ (4,0 mL) com as respectivas porcentagens de degradação do reagente e rendimento de produto em diferentes temperaturas.

Fonte: Do autor (2017).

De acordo com os valores descritos na tabela 5.7 as reações com o fluxo de 4,0 mL.min⁻¹ apresentam maiores porcentagens de conversão em comparação com as reações em ambiente inerte e fluxo de 0,8 mL.min⁻¹ para as mesmas temperaturas de reação. As conversões iniciaram a partir da temperatura ambiente com 24,58% de conversão, porém sem formação de produtos. A formação de propanona ocorreu a partir da temperatura de 200 °C com o rendimento de 92,48%. Com o aumento da temperatura o rendimento decai para 0,00% em 350 °C para uma conversão de 99,75% do álcool isopropílico. Este efeito pode ser atribuído a alta velocidade do movimento molecular proporcionando colisões que não efetuavam no complexo ativado para a formação da propanona, ou na decomposição em demais produtos diferentes não identificados.

Sendo o fluxo de oxigênio o único parâmetro alterado na reação, podemos atribuir o aumento das conversões ao aumento da concentração de reagentes no meio reacional. Aumento da concentração somada e da temperatura resulta em maior velocidade do movimento molecular, possibilitando colisões efetivas com energia de ativação mínima ou excedentes mais frequentes, propiciando maior conversão do álcool isopropílico. O aumento da velocidade, em relação as reações anteriores, pode ser observado por meio dos valores da constante de velocidade mostrados na Tabela 5.8. Também são mostrados valores dos parâmetros empregados para a construção da curva de Arrhenius.

Tabela 5.8 - Parâmetros cinéticos para a conversão do álcool isopropílico na presença de oxigênio com fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_{2(\text{g})}$.

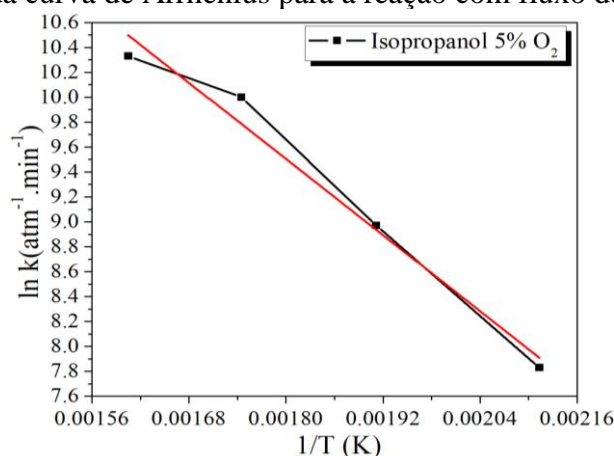
Temperatura	k ($\text{atm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	1/T (K)	ln k
Temp. amb.	1426,24	0,003354	7,26
100 °C	1426,24	0,00268	7,26
150 °C	1733,08	0,002363	7,46
200 °C	2519,48	0,002113	7,83
250 °C	7860,54	0,001911	8,97
300 °C	22157,70	0,001745	10,00
350 °C	30518,87	0,001605	10,33

Legenda: Valores dos parâmetros cinéticos da constante de velocidade (k) e logaritmo da constante de velocidade em função da temperatura para a reação na presença de gás oxidante com o fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_{2(\text{g})}$.

Fonte: Do autor (2018).

Com base no valor da inclinação da curva de Arrhenius (FIGURA 5.19) e por meio da Equação 5,9 foi determinado o valor da energia de ativação, cujo valor determinado foi de $42,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. valor superior ao da energia ativação das reações realizadas em ambiente inerte.

Figura 5.19 - Gráfico da curva de Arrhenius para a reação com fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_{2(\text{g})}$.



Legenda: Gráfico da curva de Arrhenius para a conversão do álcool isopropílico na presença de gás oxidante (fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_{2(\text{g})}$).

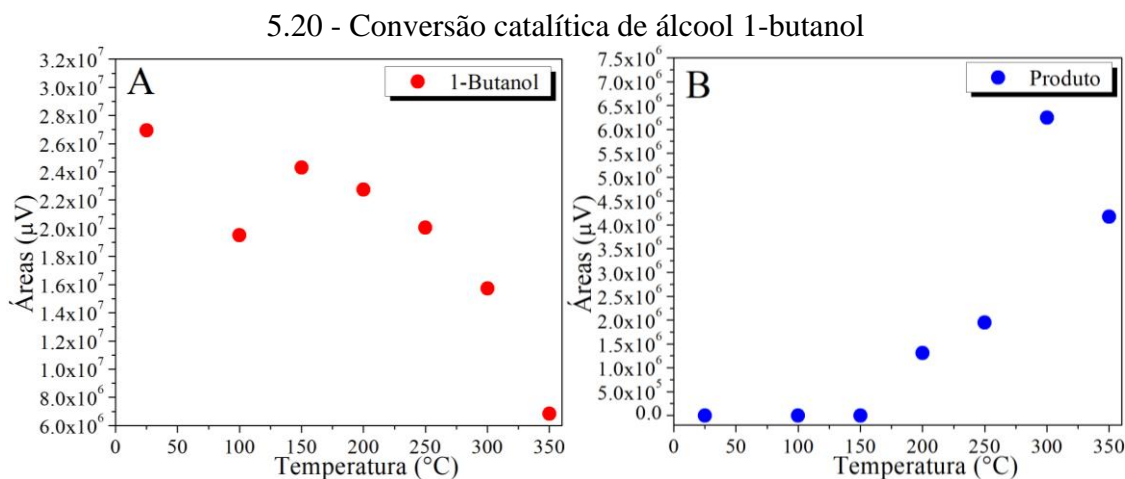
Fonte: Do autor (2018).

5.7 Reação de conversão do 1-butanol.

Para as reações de conversão catalítica do 1-butanol no uso da magnetita como catalisador, foi aplicada a mesma metodologia para as reações de conversão do álcool isopropílico, em reator de fluxo contínuo e monitoradas por cromatografia em fase gasosa. Os fluxos de gás de arraste e de 1-butanol foram $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e de $0,6 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente. Para as reações na presença de ambiente oxidante os fluxos de oxigênio aplicados foram os de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As reações em ambiente oxidante e gás inerte foram desenvolvidas em diferentes temperaturas, de ambiente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.7.1 Reação de conversão do 1-butanol em ambiente inerte.

A Figura 5.20 A mostra a variação das áreas na conversão do 1-butanol e a Figura 5.20 B a evolução na formação do produto, ambas em função da temperatura. A reação foi desenvolvida com o fluxo de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He e $0,6 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de 1-butanol.



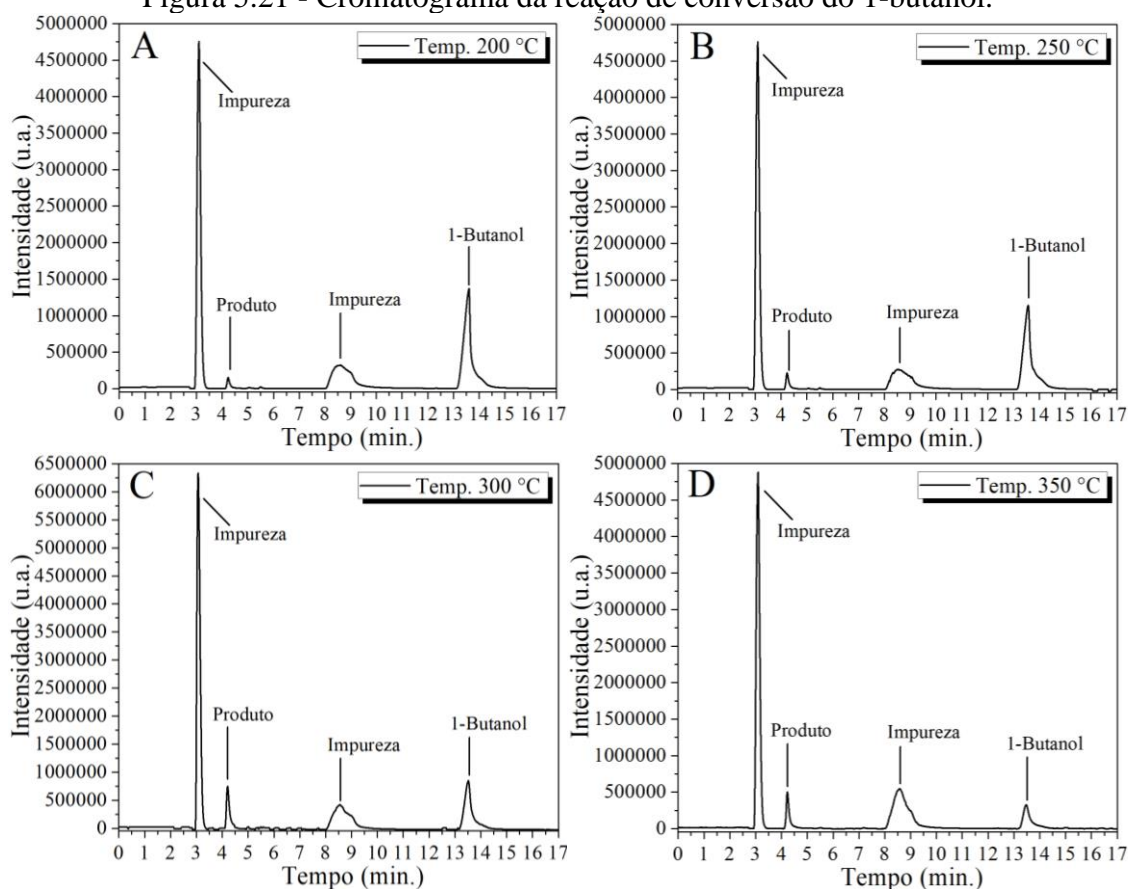
Legenda: Variação dos valores de área, (A) no processo de conversão do álcool isopropílico, (B) formação de produto, na presença de gás oxidante com fluxo de $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Fonte: Do autor (2018).

De acordo com a Figura 5.20 A, a conversão do 1-butanol inicia já em temperatura ambiente, sendo a formação de produto somente a partir da temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURA 5.20 B).

Os valores das áreas foram obtidos a partir dos sinais cromatográficos mostrados na Figura 5.21.

Figura 5.21 - Cromatograma da reação de conversão do 1-butanol.

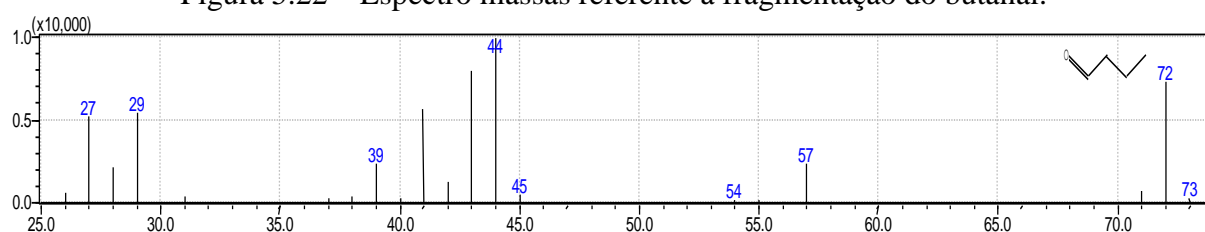


Legenda: Cromatogramas da reação de conversão do 1-butanol nas temperaturas de 200 °C (Figura A), 250 °C (Figura B), 300 °C (figura C), 350 °C (figura D).

Fonte: Do autor (2017).

O produto formado foi identificado por meio da técnica de cromatografia em fase gasosa associado a espectrômetria de massas. Os produtos gasosos foram coletados em uma seringa apropriada na saída do reator e em seguida injetado no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas. O espectro de massas referente ao produto da reação de conversão é mostrado na FIGURA 5.22.

Figura 5.22 – Espectro massas referente à fragmentação do butanal.

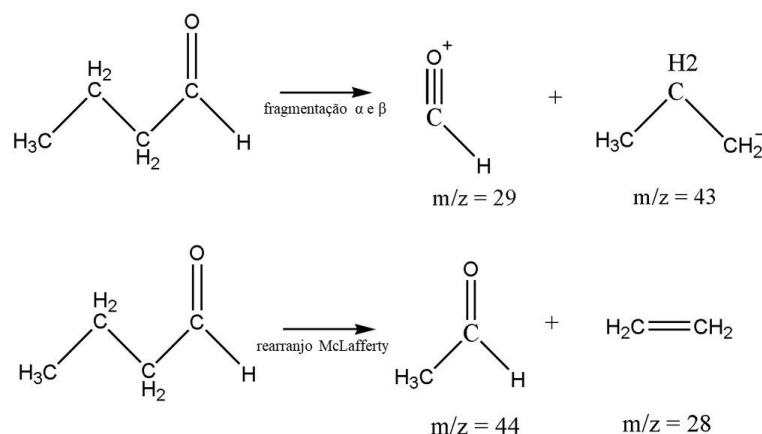


Legenda: Espectro de fragmentação do butanal, produto formado por meio da conversão catalítica do 1-butanol.

Fonte: Do autor (2018).

De acordo com os fragmentos mostrados no espectro da Figura 5.22, o butanal é o produto formado. Os principais modos de fragmentação de aldeídos são por quebra de uma ligação α e por uma quebra β , resultando os fragmentos com razões m/z 29 e de m/z 43 respectivamente. Se a cadeia de carbonos ligada ao grupo carbonila por pelo menos três carbonos e possuir um hidrogênio γ é comum observar uma fragmentação por meio do rearranjo McLafferty, formando um fragmento de razão m/z 44. Os fragmentos de massa de m/z 29 e m/z 44 são característicos de aldeídos. A Figura 5.23 mostra o mecanismo da fragmentação da propanona.

FIGURA 5.23 – Fragmentações da molécula de butanal



Fonte: Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S., (2000).

As porcentagens de conversão do 1-butanol e de rendimento do produto formado foram determinadas com base nos valores das áreas dos sinais cromatográficos aplicadas nas Equações 4.4 e 4.5. Os valores dos resultados são mostrados na Tabela 5.9

Tabela 5.9 - Valores de conversão do reagente e rendimento de produto para a reação de conversão do 1-butanol fluxo de $0,6\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de álcool com $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás inerte.

Temperatura	Área 1-butanol	Área Butanal	Conversão 1-butanol (%)	Rendimento butanal (%)
Temp. amb.	26954810.5	0	7,61	0
100 °C	19508920.2	0	33,13	0
150 °C	24307601.9	0	16,68	0
200 °C	22724245.9	1307464.7	22,11	20,67
250 °C	20051781.3	1948685.8	31,27	21,36
300 °C	15726177.8	6249753.1	46,10	46,47
350 °C	6824500.2	4170030.7	76,61	18,66

Legenda: Valores das áreas dos sinais cromatográficos do reagente e produto com as respectivas porcentagens de conversão do reagente e rendimento de produto em diferentes temperaturas.

Fonte: Do autor (2017).

Com base nos valores mostrados na Tabela 5.9, a conversão do 1-butanol aumenta em função do aumento da temperatura, com maior conversão obtida na temperatura de 350 °C com 76,61%. O mesmo ocorre com a formação do produto até a temperatura de 300 °C. Já em 350 °C ocorre um decaimento no valor da área do produto formado.

O aumento do rendimento da conversão do 1-butanol em função da temperatura também é atribuído ao aumento na velocidade do movimento das moléculas gasosas do 1-butanol proporcionado pelo aumento da temperatura, possibilitando maior número de colisões efetivas entre os reagentes e a superfície do catalisador. O aumento na velocidade do movimento molecular em função da temperatura pode ser visualizado pela constante de velocidade k , mostrada na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros cinéticos para a conversão do 1-butanol na presença de gás inerte.

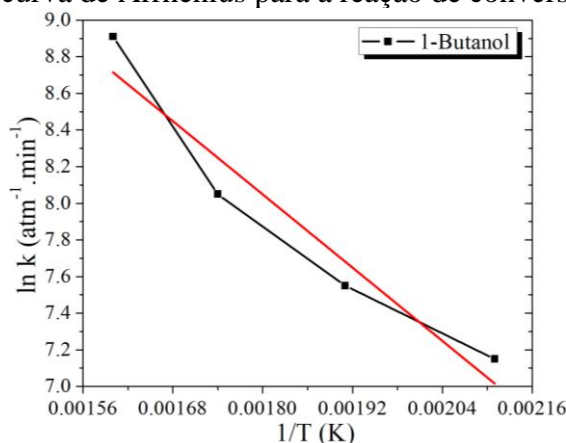
Temperatura	k ($\text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$1/T$ (K)	$\ln k$
Temp. amb.	402,40	0,003354	6,00
100 °C	2049,81	0,00268	7,62
150 °C	929,51	0,002363	6,83
200 °C	1273,43	0,002113	7,15
250 °C	1910,06	0,001911	7,55
300 °C	3148,12	0,001745	8,05
350 °C	7400,47	0,001605	8,91

Legenda: Valores dos parâmetros cinéticos da constante de velocidade (k) e logaritmo da constante de velocidade em função da temperatura para a reação de conversão do 1-butanol presença de gás inerte.

Fonte: Do autor (2018).

A energia de ativação determinada por meio da curva de Arrhenius (FIGURA 5.24) e da Equação 4.9, foi de 27,70 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Figura 5.24 - Gráfico da curva de Arrhenius para a reação de conversão do 1-butanol.

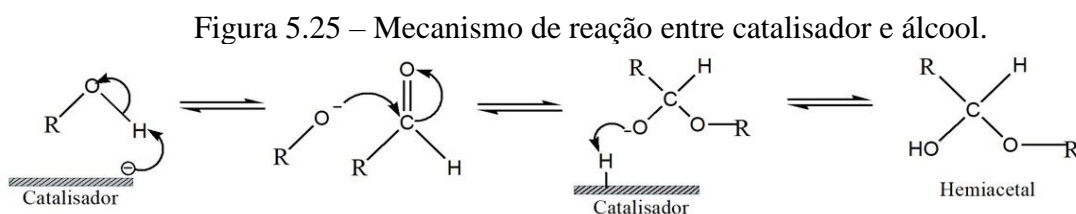


Legenda: Gráfico da curva de Arrhenius para a conversão do 1-butanol na presença de gás inerte.

Fonte: Do autor (2018).

Já o aumento na formação do produto em função do aumento da temperatura não ocorre da mesma forma para a conversão do 1-butanol. A maior porcentagem de rendimento foi de 46,47% em 300 °C, enquanto em 350 °C o rendimento foi de 18,66% para uma conversão de 76,61%. A diminuição do rendimento pode estar relacionada com a formação de hemiacetais, um intermediário tetraédrico instável formado a partir de um aldeído ou acetona com um álcool. Este processo é lento, porém, na presença de um catalisador básico ou ácido, a taxa de formação do hemiacetal é aumentada.

O hemiacetal é um intermediário instável, sendo decomposto pelo catalisador de volta ao aldeído, cetona ou álcool de origem, estabelecendo uma reação de equilíbrio. Porém a temperatura de 350 °C demonstrou influenciar neste equilíbrio direcionando a reação mais para a formação do hemiacetal do que para a reação inversa, obtendo menor porcentagem do aldeído, no caso o butanal. O mecanismo da formação de hemiacetal a partir de um aldeído é mostrado na Figura 5.25.



Legenda: Mecanismo de formação do hemiacetal a partir da reação de um álcool primário e catalisador.

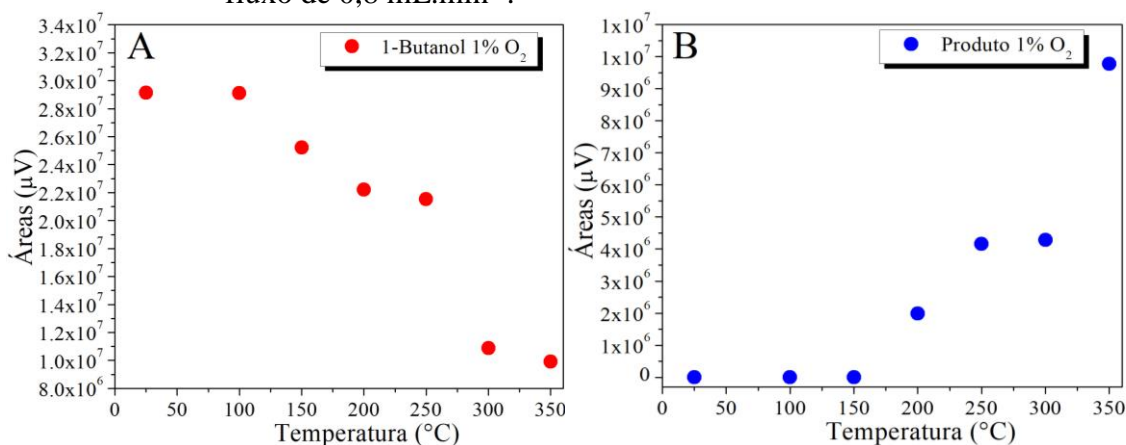
Fonte: Knipe A. C., (2006).

O aldeído formado a partir do 1-butanol, reage com uma molécula de 1-butanol desprotonada pelo sítio básico do catalisador empregado na reação, formando um intermediário ao heciacetal. Em seguida este intermediário é protonado formando o hemiacetal.

5.7.2 Reação de conversão do 1-butanol em atmosfera oxidante (0,8 mL.min⁻¹ de O₂, 79.2 mL.min⁻¹ de He e 0,6 µL.min⁻¹ de 1-butanol).

Na Figura 5.26 são apresentadas as variações nas áreas do 1-butanol na reação de conversão e da formação do produto, ambas em função da temperatura. A conversão do 1-butanol iniciou a partir de 150 °C, porém sem a formação de produto detectável pela configuração aplicada ao cromatógrafo gasoso. A formação de produto na reação de conversão do 1-butanol na presença de oxigênio ocorre a partir da temperatura de 200 °C.

Figura 5.26 - Conversão catalítica do 1-butanol na presença de gás oxidante com fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

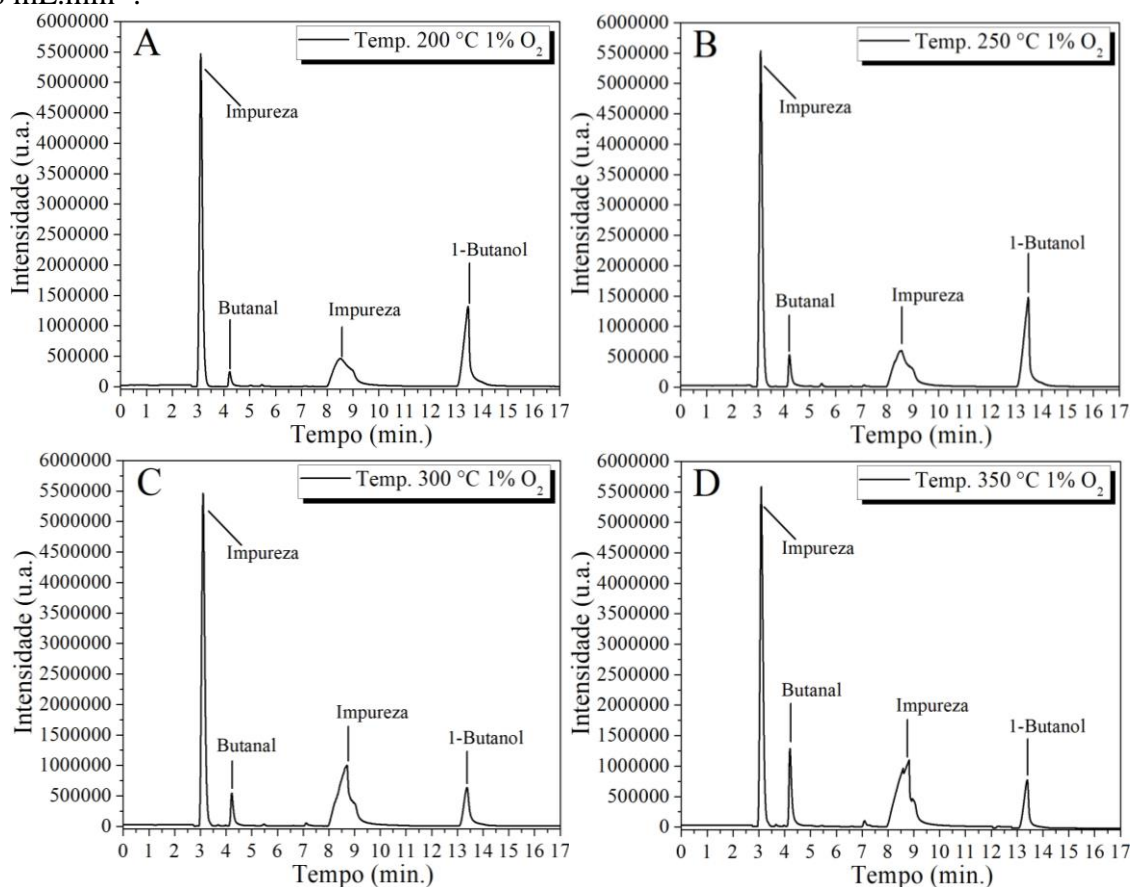


Legenda: Variação dos valores de área, (A) no processo de conversão do 1-butanol, (B) formação de produto, na presença de gás oxidante com fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Fonte: Do autor (2018).

A Figura 5.27 mostra os sinais cromatográficos referentes ao produto e reagente.

Figura 5.27 - Cromatograma da reação de conversão do 1-butanol na presença do fluxo de O₂ $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Legenda: Cromatogramas da reação de conversão do 1-butanol na presença de gás oxidante com fluxo $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (1%) nas temperaturas de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (B), $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (C) e $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (D).

Fonte: Do autor (2017).

A Tabela 5.11 apresenta os percentagens da conversão do 1-butanol como a de formação do produto. O valor da área do branco utilizado como de entrada é de 29173950.6.

Tabela 5.11 - Percentagens de conversão do reagente e rendimento de produto para a reação de conversão do 1-butanol na presença de oxigênio com fluxo de $0,8 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura	Área 1-butanol	Área Butanal	Conversão 1-butanol (%)	Rendimento butanal (%)
Temp. amb.	29146908.6	0	0,09	0
100 °C	29114064.9	0	0,21	0
150 °C	25231072.6	0	13,52	0
200 °C	22203268.9	1983702.5	23,89	28,46
250 °C	21540726.5	4164577.5	26,16	50,80
300 °C	10876920.0	4277878.5	62,72	23,38
350 °C	9917431.4	9781887.1	66,01	54,56

Legenda: Valores das áreas dos sinais cromatográficos com as respectivas percentagens de conversão do reagente e rendimento de produto em diferentes temperaturas.

Fonte: Do autor (2017).

As reações realizadas acima de 200 °C promoveram maior conversão do 1-butanol. De acordo com os dados expostos na Tabela 5.11, a reação em 350 °C foi a que obteve maior conversão do 1-butanol, 66%. Em relação a formação do produto, os maiores rendimentos foram obtidos nas temperaturas de 250 °C e 350 °C com um rendimento de 50,8% e 54,6% respectivamente. Tais resultados são atribuídos aos mesmos efeitos ocorridos nas demais reações de conversão do 1-butanol. A energia de ativação para as reações com o fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxigênio é de $25,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os dados referentes a constante de velocidade para as reações em cada temperatura, como os dados aplicados para a determinação da energia de ativação são mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Parâmetros cinéticos para a conversão do 1-butanol na presença de oxigênio com fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_2$.

Temperatura	k ($\text{atm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	1/T (K)	ln k
Temp. amb.	4,59	0,003354	1,52
100 °C	10,71	0,00268	2,37
150 °C	739,90	0,002363	6,60
200 °C	1390,54	0,002113	7,24
250 °C	1544,77	0,001911	7,34
300 °C	5026,04	0,001745	8,52
350 °C	5496,65	0,001605	8,61

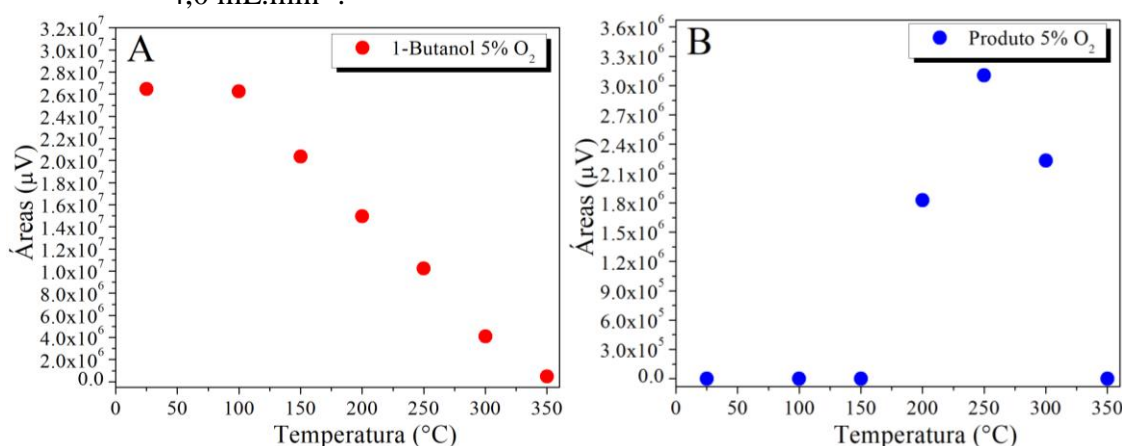
Legenda: Valores dos parâmetros cinéticos da constante de velocidade (k) em função da temperatura para a reação de conversão do 1-butanol com o fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_2$.

Fonte: Do autor (2018).

5.7.3 Reação de conversão do 1-butanol em atmosfera oxidante (4,0 mL.min⁻¹ de O₂, 76 mL.min⁻¹ de He e 0,6 μL.min⁻¹ de 1-butanol).

As reações de conversão do 1-butanol também foram realizadas com o fluxo de 4 mL.min⁻¹ de oxigênio. O aumento na concentração de oxigênio visou obter maiores rendimentos, tanto de conversão quanto da formação de produtos. A Figura 5.28 mostra a variação dos valores de áreas para a conversão do 1-butanol e da formação do produto.

Figura 5.28 - Conversão catalítica do 1-butanol na presença de gás oxidante com fluxo de 4,0 mL.min⁻¹.



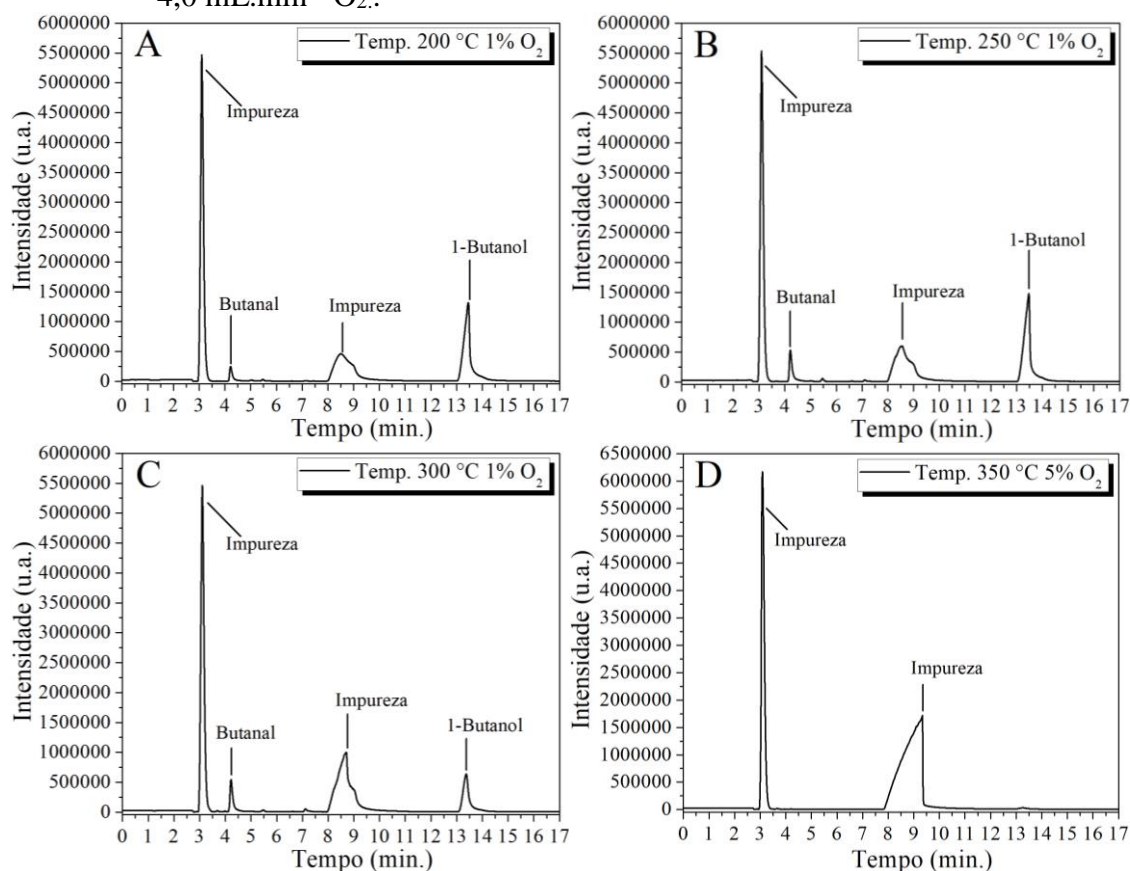
Legenda: Variação dos valores de área, (A) no processo de conversão do 1-butanol, (B) formação de produto, na presença de gás oxidante com fluxo de 4,0 mL.min⁻¹.

Fonte: Do autor (2018).

Da mesma forma das demais reações de conversão, a formação de produtos da conversão do 1-butanol iniciou a partir da temperatura de 200 °C. Em 250 °C a um aumento no valor da área referente a formação do produto. Para as reações acima de 250 °C há um decaimento dos valores das áreas, caracterizando menor formação de produto. Os sinais cromatográficos referentes as áreas do 1-butanol e do produto formado são mostrados na Figura 5.29. São mostrados os cromatogramas das reações a partir da temperatura de 200 °C, temperatura na qual inicia a formação do produto.

A Figura 5.29 mostra os sinais cromatográficos referentes a evolução da conversão do 1-butanol e da formação do produto. Como pode ser observado na Figura 5.29, o sinal cromatográfico referente ao 1-butanol diminui com o aumento da temperatura, chegando a não ser detectado em 350 °C (FIGURA 5.29 D). O mesmo ocorre para a formação do produto a partir da temperatura de 300 °C, não constante a formação do produto em 350 °C.

Figura 5.29 - Cromatograma da reação de conversão do 1-butanol na presença do fluxo de 4,0 mL.min⁻¹ O₂.



Legenda: Cromatogramas da reação de conversão do álcool n-butanol na presença de gás oxidante com fluxo 4,0 μL.mim⁻¹ (5%) nas temperaturas de 200 °C (A), 250 °C (B), 300 °C (C) e 350 °C (D).

Fonte: Do autor (2017).

A Tabela 5.13 apresenta as porcentagens de conversão e rendimento da conversão. O valor da área do branco, sendo este valor o utilizado como o de entrada é de 29173950.6.

Tabela 5.13 - Valores de conversão do reagente e rendimento de produto para a reação de conversão do 1-butanol na presença de oxigênio com fluxo de de 4,0 mL.min⁻¹.

Temperatura	Área 1-butanol	Área Butanal	Conversão 1-butanol (%)	Rendimento butanal (%)
Temp. amb.	26474359.4	0	9,25	0
100 °C	26253238.5	0	10,01	0
150 °C	20350030.2	0	30,25	0
200 °C	14952121.6	1826176.8	48,75	12,84
250 °C	10219991.5	3105646.1	64,97	16,39
300 °C	4097604.1	2230623.1	85,95	8,90
350 °C	488514.7	0	98,33	0

Legenda: Valores das áreas dos sinais cromatográficos com as respectivas porcentagens de conversão do reagente e rendimento de produto em diferentes temperaturas.

Fonte: Do autor (2017).

De acordo com a Tabela 5.13, o fluxo de oxigênio aplicado proporcionou conversões do 1-butanol a partir da temperatura ambiente, sendo a conversão de 9,25%, chegando a 98,33% em 350 °C. Contudo o mesmo efeito não é observado para a formação do produto. Sendo a variação da temperatura comum em todas as reações, o resultado é atribuído ao aumento na concentração das moléculas de reagente.

O aumento no fluxo do oxigênio acarretou em maior concentração de reagente que possibilitou maior frequência de colisões efetivas, ou seja, colisões com energia de ativação que conduzem a reação de conversão do 1-butanol. A energia de ativação determinada por meio dos dados experimentais mostrados na Tabela 5.14 e aplicados na Equação 4.9 é de 29,21 kJ.mol⁻¹. O aumento na velocidade do movimento molecular em função da temperatura pode ser observado por meio da constante da velocidade k, também mostrada na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Parâmetros cinéticos para a conversão do 1-butanol na presença de oxigênio com fluxo de 4,0 mL.min⁻¹ O₂.

Temperatura	k (atm ⁻¹ .min ⁻¹)	1/T (K)	ln k
Temp. amb.	494,40	0,003354	6,20
100 °C	536,67	0,00268	6,28
150 °C	1835,03	0,002363	7,51
200 °C	3404,92	0,002113	8,13
250 °C	5343,14	0,001911	8,58
300 °C	9996,67	0,001745	9,21
350 °C	20845,28	0,001605	9,94

Legenda: Valores dos parâmetros cinéticos da constante de velocidade (k) em função da temperatura para a reação de conversão do 1-butanol com o fluxo de 4,0 mL.min⁻¹ O₂.

Fonte: Do autor (2018).

Já no que refere – se a formação de produtos, o aumento no fluxo de oxigênio de 0,8 mL.min⁻¹ para 4,0 mL.min⁻¹ não favoreceu maiores rendimentos. O maior rendimento obtido foi de 16,39% na temperatura de 250 °C para uma conversão de 1-butanol de 64,97%, diminuindo para 8,90% em 300 °C e em 350 °C 0% produto formado para uma conversão de 98,33%.

A queda na porcentagem da formação do aldeído em comparação com as demais reações do 1-butanol pode ser resultado da facilidade da oxidação do aldeído por meio de reações de adição nucleofílica perante a concentração do oxigênio aplicado. A adição nucleofílica é facilitada pela a presença de apenas um substituinte ligado ao grupo carbonila do aldeído possibilitando a aproximação de um nucleófilo, conduzindo a formação de um intermediário tetraédrico de menor energia. Outro fator a ser considerado é a formação de hemiacetais durante a reação consumindo o aldeído formado.

6.0 Conclusões

O catalisador, magnetita, foi sintetizado pelo método de coprecipitação com rendimento de 71,7%. Pela análise termogravimétrica observou-se uma variação de massa de 3,4% atribuída a presença de água. Pela calorimetria diferencial de varredura verificou-se um evento de reação exotérmica acima de 400°C, que foi atribuída a uma transição de fase cristalina, porém essa transformação ocorre acima da temperatura máxima dos testes catalíticos.

Pelas medidas de difração de raios X foi possível identificar a presença de uma única fase cristalina. As reflexões dos planos de Bragg e os parâmetros de rede refinados, $a = b = c = 8,36 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ se referem ao grupo de simetria cúbica $Fd3m$, simetria da magnetita. Os tamanhos do domínio cristalino com coerência cristalográfica foram de 31,0 nm e 29,30 nm. O valor médio do tamanho do domínio cristalino encontrado foi Fourier apresentou duas bandas, correspondentes a deformação e estiramento das ligações de 20,30 nm. A análise realizada por meio da Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier apresentou duas bandas, correspondentes a deformação e estiramento das ligações Fe-O, em 424 cm^{-1} e 534 cm^{-1} , respectivamente, que são associadas a sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura de espinélio invertido, corroborando com a fase cristalina identificada pela difração de raios X. As medidas de microscopia eletrônica de varredura mostraram partículas com heterogeneidade de tamanhos e morfologias irregulares.

Nos testes catalíticos em leito fixo empregou-se os valores para o tempo espacial de $4,09 \times 10^{-4} \text{ min}$ e $4,07 \times 10^{-4} \text{ min}$ com um volume útil do reator de 2.444,00 e $2.457,00 \text{ min}^{-1}$, mostram que os fluxos empregados de reagentes e gás proporcionaram o fluxo desejado, mantendo a reação em sistema contínuo.

A avaliação do potencial catalítico da magnetita por meio da reação de conversão do álcool isopropílico e do 1-butanol foram realizadas aplicando os mesmos fluxos de reagente (álcool isopropílico e n-butanol), de gás de arraste (gás hélio) e de gás oxidante (oxigênio) nas temperaturas ambiente, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C. Não foi observada atividade catalítica até a temperatura de 150 °C. A formação de produtos foi detectada a partir da temperatura de 200°C tanto nas reações com presença de oxigênio quanto nas reações utilizando atmosfera inerte.

As reações em 350 °C demonstraram maior atividade catalítica no processo de conversão do álcool isopropílico e 1-butanol, com conversões de 46,16% e 76,61% em

utilizando somente gás inerte. O rendimento na formação de produto da conversão do álcool isopropílico também ocorreu na temperatura de 350 °C com rendimento de 61,82%.

Para o 1-butanol o maior rendimento na formação de produto em 300 °C com rendimento de 46,47%. O produto formado da conversão do álcool isopropílico foi a propanona, e produto formado da conversão do 1-butanol foi o butanal. Os produtos formados são característicos de reações catalíticas com sítios catalíticos básicos.

As reações realizadas com a presença de oxigênio resultaram maior conversão do álcool na temperatura de 350°C, contudo, o mesmo não ocorreu para a formação de produto. As reações com fluxo de oxigênio de 0,8 mL min⁻¹ (1% do total de gás empregado) proporcionaram conversões acima de 60%. Para o fluxo de 4 mL min⁻¹ (5% do total de fluxo de gás) as conversões foram superiores a 90%.

O mesmo não foi observado para a formação do produto em que os rendimentos acima de 50% nas reações com a oxigênio ocorreram entre as temperaturas de 200 e 250 °C. Acima de 250 °C o rendimento diminuiu, chegando a não formação do produto a 350 °C. O aumento da conversão do álcool com o decaimento no rendimento da formação do produto pode ser atribuído a desativação do catalisador por acúmulo de possíveis subprodutos formados como CO₂ ou coque, desativando o catalisador. De acordo com os cromatogramas, para realização da conversão dos álcoois gerando produtos, faz – se necessário a elevação da temperatura a 200 °C proporcionando a ativação da reação para formação dos produtos. Os resultados obtidos com as conversões e produtos formados, mostram o potencial da magnetita no emprego como catalisador nas reações de conversão de álcoois.

Referências Bibliográficas

ALI, I. O. et al. Synthesis and characterization of metal oxides loaded-HZSM-5 and their implication for selective conversion of isopropanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 197, p. 48–57, may 2014.

ARTEAGA, K. A. et al. RODRIGUEZ, J.A.; BARRADO, E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, n. 674, p. 157-165, 2010.

ATODIRESEI, I. et al. Asymmetric Organocatalysis in Continuous Flow: Opportunities for Impacting Industrial Catalysis. **ACS Catal.** n. 5, p. 1972–1985, february, 2015.

BAEZA, A.; GUILLENA, G.; RAMÛN, D. J. Magnetite and Metal-Impregnated Magnetite Catalysts in Organic Synthesis: A Very Old Concept with New Promising Perspectives. **Chem CatChem**, n. 8, p. 49 – 67, 2016.

BALAEV, D.A. et al. Superparamagnetic blocking of an ensemble of magnetite nanoparticles upon interparticle interactions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 440, p. 199-202, 2017.

BATTEN, M. P. et al. Continuous flow production of metal-organic frameworks. **Current Opinion in Chemical Engineering**, n. 8, p. 55–59, 2015.

BAXENDALE, I. R.; BROCKEN, L.; MALLIA, C. J. Flow chemistry approaches directed at improving chemical synthesis. **Green Process Synth**, n. 2, p. 211–230, 2013.

BEDIA, J. et al. Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts. **Catalysis Today**, n. 158, p. 89–96, 2010.

BERTINCHAMPS, F.; GAIGNEAUX, E. M. Influence of the reduction state in the bulk and at the surface on the behavior of MoO₃ catalysts in the reaction of 2-butanol (dehydration versus oxidation) in the presence of oxygen. **Catalysis Today**, n. 92, p. 105–110. 2004.

BEZDOROZHEV, O.; KOLODIAZHNYI, T.; VASYLKIV O. Precipitation synthesis and magnetic properties of self-assembled magnetite-chitosan nanostructures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 428, p. 406-411, 2017.

BURGRHARTSTRAAT, S. Basic Gas Chromatography mass Spectrometry Principles and techniques. Elsevier science, B.V. 25, P.O., Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands. 2003.

BYRAPPA, S. et al. Hydrothermal growth of fine magnetite and ferrite crystals. **Journal of Crystal Growth**, n. 452, p.111–116. 2016.

CAMPOS, E. A. et al. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, São José dos Campos, v. 7, n. 3, p. 267-276, september., 2015.

CAZES, J., Encyclopedia of Chromatography. **Copyright D., by Marcel Dekker, Inc.** All rights reserved, 2004.

CENDROWSKI, K. et al. Chemical and thermal stability of core-shelled magnetite nanoparticles and solid silica. **Applied Surface Science**, n. 407, p. 391–397, 2017.

CHANGZHAO, J. A method for determination of $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio in superparamagnetic iron oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 439, p. 126–134, april 2017.

CHOI, H. et al. Catalytic Properties of Highly Ordered Crystalline Nanoporous Tungsten Oxide in Butanol Dehydration. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 11, p. 8828–8833, 2014.

CÎRCU, M. et al. Refinement of Magnetite Nanoparticles by Coating with Organic Stabilizers. **Nanomaterials**, v. 6, n. 228, p.2-12, November2016.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. Organic Chemistry, 1° Ed., **Oxford University**, p. 1536, July, 2000.

CULLITY, B.D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Material, 2° Ed., **Wiley** New Jersey, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras, Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Edipucrs**, PORTO ALEGRE, 2007.

DUMEIGNIL, F.; PAUL, J. F.; PAUL, S. Heterogeneous Catalysis with Renewed Attention: Principles, Theories, and Concepts. **J. Chem. Educ**, August.

ESTELA, L. et al. Continuous flow-microwave reactor: Where are we?. **Chemical Engineering and Processing**, v. 113, p. 56–64, september, 2016.

FANG, D. et al. Synthesis and applications of mesoporous Cu-Zn-Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of 2-butanol. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 2. p. 179–182, 2009.

FASCIOTTI, M. et al. Sustainable Chemistry and Pharmacy, n.6, p. 82-89, September 2017.

GALYA, N. et al. Christophe Len Glycerol oligomerization in continuous flow reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n, 51, p. 312–318, março, 2017.

GAWANDE, M. B.; BRANCOA, P. S.; VARMA, R. S. Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 3371-3393, 2013.

GERAVAND, E. et al. Synthesis of copper–silica nanosized catalysts for 2-butanol dehydrogenation and optimization ofpreparation parameters by response surfacemethod. **Chemical engineering research and design**, n. 96, p. 63–77. 2015.

GHOSH, A. et al. Effect of CPC micelle on N-hetero-aromatic base promoted room temperature permanganate oxidation of 2-butanol in aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, n. 198, p. 369–380, July 2014.

GOPALAI AH, K. Chiral Iron Catalysts for Asymmetric Synthesis. **Chem. Rev. Delhi**, n. 113, p. 3248–3296, 2013.

GUTMANN, B.; CANTILLO, D.; KAPPE, C.O. Continuous-Flow Technology—A Tool for the Safe Manufacturing of Active Pharmaceutical Ingredients *Angew. Chem. Int.*, n. 54, p. 6688 – 6728, 2015.

HAINES, P. J. Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems. Ed. Springer Science Business Media Dordrecht, 1^o ed, 1995.

HARJU, H.; LEHTONEN, J.; LEFFERTS, L. Steam- and autothermal-reforming of n-butanol over Rh/ZrO₂ catalyst. **Catalysis Today**, n. 244, p. 47–57, 2015.

HARJU, H.; LEHTONEN, J.; LEFFERTS, L. Steam reforming of n-butanol over Rh/ZrO₂ catalyst: role of 1-butene and butyraldehyde. **Applied Catalysis B:Environmental**, n. 82, p. 33–46, 2016.

HEYNE, O. S. Decomposition Studies of Isopropanol in a Variable Pressure Flow Reactor. **Z. Phys. Chem.**, v. 6, n. 229, p. 881–907, february, 2015.

HUANG, L. et al. Catalytic partial oxidation of n-butanol for hydrogen production over LDH-derived Ni-based catalysts. **International journal of hydrogen energy**, n. 38, p. 14550 - 14558. setembro, 2013.

IONASHIRO, M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. Ed. Giz. Araraquara, setembro, 2004.

JIANG, B. Kinetics of n-Butanol Partial Oxidation to Butyraldehyde over Lanthanum-Transition Metal Perovskites. **Ind. Eng. Chem. Res.** N. 51, p. 13993–13998. 2012.

KHARISOV, B. I. et al. Ultrasmall particles in the catalysis. **J Nanopart Res**, n.16, p. 1-29, September, 2014.

KHARISSOVA, O. V.; DIAS R.; KHARISOV, B. I. Magnetic adsorbents on the basis of micro- and nanostructured materials. **RSC Advances**, p. 1-47, 2014.

KNIFE, A. C. Organic reaction mechanisms. **John Wiley and Sons**, 2010.

KOSTYUKOVA, D.; CHUNG, Y. H. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using Isobutanol. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-9, agosto, 2016.

KUMAR, H.; MANISHA,; SANGWAN, P. Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique. **Int J ChemChem Eng.**, v. 3, n. 3, p. 155–60, 2013.

LI, M. et al. Hydrogen-Free'' Hydrogenation of Nitrobenzene Over Cu/SiO₂ Via Coupling with 2-Butanol Dehydrogenation. **Top Catal.**, n. 58, p. 149–158, 2015.

LIU, X. et al. Review on the Synthesis and Applications of Fe₃O₄ Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-7, february, 2013.

LIU, Y. et al. Heterogeneous catalysis for green chemistry based on nanocrystals. **National Science Review**, Beijing, v. 2, p. 150–166, april 2015

MA, J.; CHEN, K. Origin of unusual thermomagnetic behaviors in maghemite. Origin of unusual thermomagnetic behaviors in maghemite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, n. 112, p. 88-93, 2018.

MANNHEIMER, W. A. Microscopia de Materiais Uma introdução. E-papers, VOLUME, EDIÇÃO, PÁGINAS, Rio de Janeiro, 2002.

MASCOLO, M. C. ; PEI, Y.; RING, T.A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with diferent bases. **Materials**. 6: 5549 – 67. 2013.

MEDRANO, J.A. et al. Catalytic steam reforming of butanol in a fluidized bed and comparison with other oxygenated compounds. **Fuel Processing Technology**, n. 124, p. 123–13, março, 2014.

MISONO, M., Heterogeneous catalysis of mixed oxides - Perovskite and heteropoly catalysts. **Elsevier**, 2013.

MISTRY, H. et al. Shape-Dependent Catalytic Oxidation of 2-Butanol over PtNanoparticles Supported on γ -Al₂O₃. **American Chemical Society**, n. 4, 109–115, December, 2014.

MOHAMED, D. K. B. et al. Reaction screening in continuous flow reactors. **Tetrahedron Letters**, n. 57, p. 3965–3977, july, 2016.

MOLNÁR, Á.; PAPP. Catalyst recycling—A survey of recent progress and current status. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 349, p. 1–65, august, 2017.

MORSE, P. D.; BEINGESSNER, R. L.; JAMISON, T. F. Enhanced Reaction Efficiency in Continuous Flow. **Isr. J. Chem.** P. 1 – 11, 2016.

MUNOZ, M. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 176–177, p. 249-265, april, 2015.

NGUYEN, X.; CARAFA, A.; HORNUNG, C.H. Hydrogenation of vinyl acetate using a continuous flow tubular reactor with catalytic static mixers. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**. december, 2017.

OTT, W. B. Crystallography An Introduction. Ed. Springer, 3° ed., London, 2011.

OWENS, G. J. et al. Sol–gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, n. 77, p. 1–79. January, 2016.

PARKINSON, G. S. Iron oxide surfaces. *Surface Science Reports*, Vienna, n. 71, p. 272–365, april, 2016.

PELLETIER, J. D. A.; BASSET, J. M. Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts. *Accounts of Chemical Research*, n. 49, p. 664-677, march 2016.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. *Clay Minerals*, 47, 285–302, 2012.
PETROVA, T. M.; FACHIKOV, L.; HRISTOV, J. The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species From Aqueous Solutions: A REVIEW. *Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 134-152, march 2011.

PFUKWA, R.; KLUMPERMAN, B. Phosphazene base promoted anionic polymerization of nbutyaldehyde. *European Polymer Journal*, p. 97-102, maio, 2017.

PLIETKER, B. Iron Catalysis Fundamentals and Applications. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, New York, 2011.

POOLE, C. F. Gas chromatography. Ed. 1^o, **Elsevier**, 2009.

PRABU, K. et al. Effective and selective oxidation of 2-butanol over Mn supported catalyst systems. *Applied Catalysis A: General*, v 525, p. 237–246, agosto, 2016.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U. JR.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 468, p. 334-346, 2016.

REQUIES J. et al. Zirconia supported Cu systems as catalysts for n-butanol conversion to butyraldehyde. *Applied Catalysis A: General*, n. 423-424, p. 185-191, february, 2012.

ROSSETT, I. et al. Continuous flow (micro-)reactors for heterogeneously catalyzed reactions: Main design and modelling issues. *Catalysis Today*, p. 1-12, september, 2017.

Russel, J. B. *Química Geral*, v. 2, Ed. 2^o, **Pearson Education do Brasil**, São Paulo – SP, 1994.

SANS, V.; CRONIN, L. Towards dial-a-molecule by integrating continuous flow, analytics and self-optimisation. *Chem. Soc. Rev.*, n. 45, p. 2032-2043, 2016.

SANTO, V. D. et al. Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*, n. 197, p. 190-205, july, 2012.

SATO, J. et al. Hydrothermal synthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2, p. 258-262, may, 2018.

SCHLÖGL, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem*, v. 54, p. 346 -3520, 2015.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

- SCIANCELEPORE, C. et al. Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis of highly crystalline magnetite nanocrystals. **Materials Chemistry and Physics**, n. 148, p. 117–124. July, 2014.
- SHARMA, R. K. et al. Fe₃O₄ (Iron Oxide)-Supported Nanocatalysts: Synthesis, Characterization and Applications in Coupling Reactions. **Green Chemistry**, p. 1-27, april, 2016.
- SHOKROLLAHI H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 426, p. 74-81, november 2017.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry An Introduction. Ed. Taylor & Francis Group, 3^o ed., London, 2005.
- SMITH, B. C. Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy. **Taylor and Francis Group**, LLC, 2011.
- STANKIC, S. et al. Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 14, n. 73, p. 1-20, 2016.
- SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. X-Ray Diffraction A Practical Approach. Ed. Springer, 1^o ed., 1998.
- TANIMU, A.; JAENICKE, S.; ALHOOSHANI, K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. **Chemical Engineering Journal** n. 327, p. 792–821, march, 2017.
- TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK J. Greener organic solvents in analytical chemistry. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, n. 5, p. 1-4, 2017.
- UYTTEBROEK, M.; HECKE, W. V.; VANBROEKHOVEN, K. Sustainability metrics of 1-butanol. **Catalysis Today**, n. 239, p. 7-10, october, 2015.
- VEDRINE, J. C.; FECHETE, I. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. **Comptes Rendus Chimie**, n. 19, p. 1203-1225, march, 2016.
- VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. Química orgânica: estrutura e função, 6^o ed., Porto Alegre, **Bookman**, 2013.
- WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, n. 312, p. 79–98, 2017.
- WANG, Y. et al. Recent advances in ordered meso/macroporous metal oxides for heterogeneous catalysis: a review. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, p. 8825-8846, april, 2017.
- ZEB, F. et al. Surface spins disorder in uncoated and SiO₂ coated maghemite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 429, p. 270-275, january, 2017.
- ZHANG H. et al. Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n. 423, p. 386-394, 2017.

ZHANG, J. H.; ZHOU, X. L.; WANG J. A. Water promotion or inhibition effect on isopropanol decomposition catalyzed with a sol-gel MgO-Al₂O₃ catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, p. 222-226, 2006.

ZHOU, Y.; LI, Y.; SHEN, W. Shape Engineering of Oxide Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis. **Chem. Asian J., Dalian**, v. 11, p. 1470-1488, 2016.

ZHU, J. et al. In situ thermal degradation of isopropanol under typical thermal desorption conditions for GC-MS analysis of volatile organic compounds. **Anal. Methods**, v. 6, p. 6116-6119, may, 2014.

YANG, J. et al. Supported ionic liquids as green catalyst for 2-butanolsynthesis from trans esterification of sec-butyl acetate. **Asia-pacific journal of chemical engineering**, n. 11, p. 901-909. June, 2016.

ZHANG, J. et al. Continuous flow chemistry: New strategies for preparative inorganic chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**. n. 324, p. 39-53, June, 2016.