DAVI DOMINGOS PETROLINI

Controle da porosidade e das características ácido-base de óxidos mistos derivados da hidrotalcita para aplicação em catálise.

Dissertação apresentada no Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Petrolini, Davi Domingos

P497c Controle da porosidade e das características ácido-base de óxidos mistos derivados da hidrotalcita para aplicação em catálise / Davi Domingos Petrolini. –

Araraquara : [s.n], 2015

70 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Leandro Martins

1. Processo sol-gel. 2. Materiais porosos. 3. Óxidos metálicos. 4. Emulsões. 5. Agentes ativos de superfícies.

I. Título

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DAVI DOMINGOS PETROLINI

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 25 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leandro Martins - (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCAR / São Carlos - SP

Profª Drª Daniela Zanchet
Instituto de Química / UNICAMP / Campinas – SP

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Davi Domingos Petrolini.

Nascimento: 05/12/1989 - Araraquara - SP / Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2008 - 2012 Graduação em Química.

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Preparação e caracterização de aluminas porosas hierarquicamente ordenadas a partir de moldes de cristais líquidos e emulsões.

Orientador: Celso Valentim Santilli.

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

PETROLINI, D. D., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. Textured macro- and mesoporous alumina samples designed in the presence of different surfactant types. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1-7.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

1. PETROLINI, D. D.; MARTINS, L.; Controle da porosidade de óxidos mistos a base de alumina para aplicação em catálise. Em: XI Encontro Regional de Catálise, 2014, Campinas - SP. Anais do XI ERCat, 2014.

2. PETROLINI, D. D.; MARTINS, L.; Estruturas de aluminas hierarquicamente porosas controladas pela variação do tipo de tensoativo. Em: 17 Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado - RS. Anais do 17 Congresso Brasileiro de Catálise, 2013.

3. PETROLINI, D. D., MARTINS, L., PASSOS, A. R., Santilli, C. V. Desenvolvimento de aluminas hierarquicamente porosas resistentes ao processo de secagem. Em: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara-SP. Anais do X Encontro Regional de Catálise, 2012

4. PETROLINI, D. D., MARTINS, L., PASSOS, A. R., Santilli, C. V. Controle da porosidade e morfologia de aluminas com estruturas hierárquicas de poros. Em: 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012, Água de Lindóia-SP. Anais da 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. Apresentação de pôster/painel no XI Congresso Regional de Catálise, 2014. (Congresso). Controle da porosidade de óxidos mistos a base de alumina para aplicação em catálise.

2. Apresentação de pôster/painel no 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013. (Congresso). Estruturas de aluminas hierarquicamente porosas controladas pela variação do tipo de tensoativo.

3. Apresentação de pôster/painel X Encontro Regional de Catálise, 2012. (Congresso). Desenvolvimento de aluminas hierarquicamente porosas resistentes ao processo de secagem.

4. Apresentação de pôster/painel no 35ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2012. (Congresso). Controle da porosidade e morfologia de aluminas com estruturas hierárquicas de poros.

ORGANIZAÇÃO DE EVENTO

1. MARTINS, L., PETROLINI, D. D. X Encontro Regional de Catálise, 2012. (Congresso, Organização de evento) Palavras-chave: Catálise. Áreas do conhecimento: Química, Engenharia Química, Referências adicionais: Brasil/Português.

A Deus por iluminar meus caminhos para chegar até aqui.
A minha mãe, Elsa Domingos, por me oferecer apoio e me ajudar nos momentos mais difíceis.
À minha avó, Dorci, e tias, Elaine e Eliana, pelo apoio e por participarem da minha criação.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Martins, pelos conselhos e apoio durante o período do mestrado.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Catálise, pelo companheirismo, apoio e sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, assim como aos colegas de grupo, na pessoa do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e servidores técnicos do Instituto de Química de Araraquara pela paciência e compreensão durante as análises.

Aos meus grandes amigos e minha família que me incentivaram e proporcionaram momentos de lazer, indispensáveis ao bom andamento deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o período.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis. É preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho apresenta um novo método que permite a síntese de óxidos mistos porosos derivados da hidrotalcita. A combinação das propriedades texturais dos óxidos mistos, suas características ácido-base intrínsecas e a estrutura de poros, pode ser de grande interesse para o desenvolvimento de catalisadores funcionais. O método baseia-se na transição sol-gel, utilizando-se tensoativos e gotículas de parafina como fase apolar como moldes. Foi realizado um estudo sistemático das condições de preparação dos óxidos mistos e estabelecidos alguns parâmetros determinantes na formação e estabilidade destes materiais, além de colocar em evidência as correlações entre a composição da emulsão, os tratamentos após a gelatinização e a estrutura porosa do material final. Construíram-se diagramas ternários, nos quais as proporções de tensoativo, etanol e parafina foram variadas afim de escolher uma região de formação de emulsão com maior estabilidade cinética. Na fração em mol de 0,2 a 0,5 de alumínio tem-se a formação de estruturas do tipo hidrotalcita, que apresentam características singulares em várias áreas de aplicações. Os resultados de porosimetria de mercúrio mostraram que a inserção de parafina no preparo do material permitiu formar uma estrutura porosa diferenciada, com o empilhamento aleatório das laminas que compõem o material ao redor das gotículas de parafina. Dependendo da quantidade e do tipo de parafina utilizada, os materiais que apresentam variações na distribuição da família de poros e na morfologia. A fração em mol de alumínio e magnésio foi variada e a estrutura hidrotalcita foi confirmada por difração de raios X, e partir desta pode-se calcular o parâmetros de redes para verificar a incorporação isomórfica dos átomos de alumínio na estrutura do óxido de magnésio. Medidas de fisissorção de nitrogênio demonstram uma transição das histereses do tipo H1 (poros com formato de fendas), para região de formação da hidrotalcita, para H3 (poros com formato cilíndrico) e um aumento da área superficial específica conforme o aumento da fração de alumínio. A combinação das técnicas de fisissorção, porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura possibilitou propor um modelo de organização hierárquico dos poros. A eficiência catalítica e seletividade dos óxidos mistos porosos foi comprovada pela reação de desidrogenação e desidratação do 2-propanol.

Palavras-chave: Óxidos mistos porosos. Sol-gel. Tensoativos.

ABSTRACT

We will present a new method that allows the synthesis of porous mixed oxides derived from hydrotalcite. The combination of textural properties of the mixed oxides, acid-base their intrinsic characteristics and pore structure, can be of great interest for the development of functional catalysts. The method is based on sol-gel transition, using surfactants and paraffin droplets as apolar phase as templates. We conducted a systematic study of the preparation conditions of mixed oxides and set some parameters determining the formation and stability of these materials, and to highlight the correlations between the composition of the emulsion, the treatments after gelation and the porous structure of the final material. Ternary diagrams were constructed in which the proportions of surfactant, ethanol and paraffin were varied in order to choose an emulsion-forming region with greater kinetic stability. In mole fraction 0.2 to 0.5 of aluminum is the formation of hydrotalcite-like structures, which have unique characteristics in various areas of applications. The results of mercury porosimetry showed that the inclusion of paraffin in the preparation of material allowed to form a distinct pore structure with the random stacking of the blades which compose the material around the paraffin droplets. Depending on the amount and type of wax used, materials which exhibit variations in the distribution of pores family and morphology. The mole fraction of aluminum and magnesium was varied and the hydrotalcite structure was confirmed by X-ray diffraction, and from this we can calculate the parameters networks isomorphic to verify incorporation of aluminum atoms in the structure of magnesium oxide. Nitrogen physisorption measurements show a transition of type H1 hysteresis (pore size slots) for the hydrotalcite formation region for H3 (cylindrical pores) and a specific surface area increased with increasing aluminum fraction. The combination of physisorption techniques, mercury porosimetry and scanning electron microscopy allowed propose a hierarchical model of organization of the pores. The catalytic efficiency and selectivity of porous mixed-oxide was confirmed by the dehydrogenation reaction and the dehydration of 2-propanol.

Keywords: Porous mixed oxides. Sol-gel. Surfactants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Material macroporoso interconectado por paredes mesoporosas. 17
Figura 2 - Esquema de produção de material poroso por réplica. 18
Figura 3 - Ilustração simplificada de síntese de alumina meso- e macro-porosa utilizando tensoativos e emulsão. (A) Gotas de uma fase apolar e micelas de tensoativo dispersos em um sol de oxi-hidróxido de alumínio, (B) após a gelatinização, secagem e calcinação obtém-se óxido de alumínio poroso. 20
Figura 4 - Esquema da estrutura cristalina da hidrotalcita. 22
Figura 5- Reações de conversão do 2-propanol em catalisador de óxidos de Al-Mg. 28
Figura 6 - (A) Taxa de conversão inicial (R^0) de 2-propanol em catalisadores de MgO, Al_2O_3 e mistura desses óxidos Al-Mg, (B) taxa de formação de acetona e (C) de propileno e de éter di-isopropilico.....29
Figura 7 - Formação da acetona via mecanismo E_{1cB} em misturas de óxido Al-Mg enriquecido em Mg (curva azul na Figura 6). 30
Figura 8- Formação de propileno via mecanismo E_2 em misturas de óxido Al-Mg enriquecido em Al (curva vermelha na Figura 6).....30
Figura 9- Formação de éter em misturas de óxido Al-Mg enriquecido em Al. 31
Figura 10 - Mudanças de microdomínios e estruturais produzidas para amostras com diferentes razões r = Al/(Al+Mg). Observe que nas Figuras C e D há a formação de fases segregadas, resultando em sólido heterogêneo. 32
Figura 11- Diagramas de fases variando parafinas: a) n-hexano; b) n-dodecano e c) n-octadecano. A região opaca com a formação de emulsão O/W é indicada por L+L', enquanto que a região L indica uma região transparente com formação de microemulsão O/W ou de emulsão invertida W/O. Os símbolos pretos preenchidos indicam maior estabilidade cinética na ausência de agitação (>3 minutos), as sem preenchimento baixa estabilidade (<3 minutos). .39
Figura 12- Fotografias das emulsões de amostras preparadas com diferentes quantidades de $C_{12}H_{26}$ e mantendo-se constante as proporções entre etanol e Pluronic: 1) região L, pobre em parafina; 2) região L+L', emulsão estável e 3) emulsão pouco estável com separação de fases. 39
Figura 13 - a) Indicações das regiões estudadas por condutividade elétrica (azul) e espalhamento de luz (verde), b) Indicação do ponto de inversão de O/W para W/O e c) evolução do diâmetro hidrodinâmico.....41

Figura 14- Distribuição do tamanho e volume acumulado de poros determinado por porosimetria de Hg das amostras de referência: (a) sem tensoativo e sem parafina e (b) somente com tensoativo. 42
Figura 15- Distribuição do tamanho e volume acumulado de poros determinados por porosimetria de mercúrio de amostras preparadas com quantidades diferentes e tipos de parafinas: a) C12 e b) C18. 43
Figura 16- Volume de poros em função da porcentagem em massa das parafinas a) $C_{12}H_{26}$ e b) $C_{18}H_{38}$. 44
Figura 17- Difratogramas de raios X dos óxidos mistos sintetizados com fração em mol 0,5 de alumínio com diferentes quantidades de n-dodecano. 44
Figura 18- Difratogramas de raios X dos óxidos mistos sintetizados em diferentes frações de Al. 45
Figura 19- Distribuição do tamanho e volume acumulado de poros determinados por porosimetria de mercúrio de amostras preparadas com diferentes frações em mol de Al. 46
Figura 20- Volume de poros em função da fração em mol de Al. 47
Figura 21- a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de referência e b) distribuição de tamanho de poros BJH. 48
Figura 22 - a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de referência com diferentes frações em mol de alumínio e na presença de parafina e b) distribuição de tamanho de poros BJH para as amostras. 48
Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de óxidos mistos a)Al 02-ref; b) Al02 C12 (2 μm) e c) Al02 C12 (10μm). 51
Figura 24 - Esquema de formação de óxido mistos porosos, as gotículas de parafina servem como moldes para formação de macroporos e os mesoporos são formados pelas fendas entre as lâminas. 52
Figura 25 - Esquema de formação do óxido misto poroso rico em alumínio. 52
Figura 26 - Conversão de 2-propanol em catalisadores de MgO, Al_2O_3 e mistura desses óxidos Al-Mg a) sem e b) com parafina, e seletividade para acetona, propeno e acetona. 53
Figura 27- Rendimento dos produtos a) acetona e b) propeno da reação do 2-propanol com os catalisadores na presença e ausência de parafina. 54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Áreas superficiais específicas e parâmetros de rede das amostras de óxidos mistos. 50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C6: n-hexano

C12: n-dodecano.

C18: n-octadecano.

QELS: *Quasi-Elastic Light Scattering*, espalhamento quase-elástico de luz

O/W: *oil in water*, óleo em água

W/O: *water in oil*, água em óleo

SUMÁRIO

RESUMO 9
ABSTRACT 10
1. INTRODUÇÃO 15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
2.1. Sólidos porosos 17
2.2. Métodos de obtenção de materiais porosos 18
2.3. Métodos de obtenção de materiais porosos por uso de emulsão 19
2.4. Óxidos mistos derivados da hidrotalcita 20
2.5. Métodos de preparação 23
2.5.1. Coprecipitação 23
2.5.2. Método do Sal-Óxido 24
2.5.3. Síntese hidrotérmica 24
2.5.4. Método Sol-Gel 24
2.5.5. Outros métodos 25
2.6. Decomposição térmica 25
2.7. Reação desidrogenação e desidratação do 2-propanol 26
2.8. Outras reações catalíticas 32
3. OBJETIVOS 34
3.1. Objetivo geral 34
3.2. Objetivos específicos 34
4. MATERIAIS E MÉTODOS 34
4.1. Preparação dos catalisadores 34
4.2. Caracterização das emulsões 36
4.3. Caracterização dos catalisadores calcinados 36
4.4. Reação catalítica - desidrogenação e desidratação do 2-propanol 37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
5.1. Estudo preliminar sobre formação e estabilidade cinética das emulsões 38
5.2. Efeito da quantidade e do tipo de parafina na porosidade do catalisador 41
5.3. Variação da fração em mol de alumínio e magnésio 45
5.4. Comparação da textura e proposta de modelo para a organização hierárquica de poros 47
5.5. Reação catalítica - desidratação e desidrogenação do 2-propanol. 52
6. CONCLUSÃO 54
Perspectivas de trabalhos futuros 57
REFERÊNCIAS 58

APÊNDICE 1 - Planilha de síntese dos óxidos mistos porosos. 63
APÊNDICE 2 -Tabelas utilizadas para o estudo de formação e estabilidade cinética das emulsões. 64
APÊNDICE 3 - Cálculo dos parâmetros de rede. 65
APÊNDICE 4 - Perfil do cromatograma obtido para a reação. 67
APÊNDICE 5 - Seletividades das amostras porosas. 68

1. INTRODUÇÃO

O tema fundamental deste trabalho foi o desenvolvimento de catalisadores de óxidos mistos derivados da hidrotalcita, com diferentes propriedades texturais e ácido-base utilizando-se a combinação adequada de emulsões, moléculas anfipáticas e química do processo sol-gel. Além da aplicação principal em catálise heterogênea este novo material poderá ser empregado, por exemplo, na separação seletiva com base em seu caráter poroso, em processos químicos com altas temperaturas e na funcionalização com complexos metálicos.

O interesse em aplicações catalíticas destes materiais surge da capacidade de produzir, por tratamento térmico, óxidos mistos básicos de alta área superficial. Na forma calcinada podem catalisar reações de desidrogenação, desidratação, condensação aldólica, polimerização, isomerização, hidrogenação, além de outras [1].

Nas hidrotalcitas quando cátions bi e tri valentes possuem raio iônicos relativamente diferentes, como é o caso do Mg^{2+} e o Al^{3+} a razão M^{2+}/M^{3+} influencia na estrutura das lamelas, principalmente suas dimensões, com variações dos parâmetros a e c de célula hexagonal em função da variação da fração x $\{x = M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})\}$. Então um aumento na quantidade do cátion trivalente, neste caso o Al^{3+}, que tem um raio iônico menor, implica em uma redução de a e c. A redução do parâmetro c pode ser explicada, pelo aumento da força de atração eletrostática entre as lamelas e as espécies interlamelares, pois, se para cada cátion trivalente é necessário ser intercalada uma quantidade equivalente de ânions, então a densidade de carga é elevada pelo aumento de x.

O método de preparação é um fator importante na obtenção de compostos puros. A síntese mais comum de materiais do tipo hidrotalcita, é o de co-precipitação [1]. O preparo de hidrotalcitas com tensoativo a partir do método de regeneração, no qual se dispersa os óxidos dos metais em uma solução com as moléculas de tensoativo demonstra eficiência no preparo destes materiais com poros na escala meso. Entretanto, estes métodos ainda apresentam certas limitações no transporte de massa do reagente no interior do catalisador, principalmente para sistemas viscosos e com moléculas grandes.

Os métodos baseados no processo sol-gel têm se mostrado promissores para a síntese de óxidos mistos porosos. A partir desse método é possível obter materiais com elevada pureza, homogeneidade e controle de tamanho e distribuição de partículas em escala nanométrica, o que permite sintetizar um material com poros na escala macro. A transição sol-gel é um fenômeno no

qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligação entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional.

A produção de óxidos mistos porosos tem atraído atenção devido às suas potenciais aplicações. A combinação das propriedades texturais, as características ácido-base intrínsecas e a estrutura de poros, pode ser de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais como catalisadores, suporte de catalisadores e adsorventes [2].

Os estudos focados na síntese de espumas cerâmicas pelo processo sol-gel indicam que a morfologia e propriedades estruturais do material poroso são fortemente influenciadas pelas condições de síntese, como pH, temperatura e composição [2]. Além disso, conhecendo melhor a relação entre as condições de síntese e a nanoestrutura resultante é possível desenvolver novas estratégias de síntese para obter materiais com estrutura hierárquica e propriedades bem controladas.

O controle preciso da distribuição de tamanho, forma e volume dos poros é determinante na definição do desempenho da função catalítica desejada. Por exemplo, a introdução controlada de diferentes famílias e volume de poros em catalisadores têm mostrado uma notável melhora nas propriedades de transporte dos reagentes e produtos. Junto com as propriedades porosas, outro fator emergente importante que vem sendo estudado é o uso de óxidos mistos de alumínio e magnésio, como por exemplo, óxidos do tipo hidrotalcita, que são largamente difundidos em catálise por causa de algumas propriedades interessantes destes materiais: alta área de superfície específica, propriedades ácido-base diferenciadas e estabilidade estrutural em reações químicas que necessitem de temperaturas elevadas. Esses óxidos podem ser empregados em muitas reações catalíticas, apresentando propriedades singulares, com resultados de conversão e seletividade diferentes daqueles encontrados quando se empregam os óxidos de alumínio e magnésio isoladamente. Uma reação modelo em que avaliou-se o desempenho deste catalisador foi a reação de desidratação de álcoois secundários, como o 2-propanol.

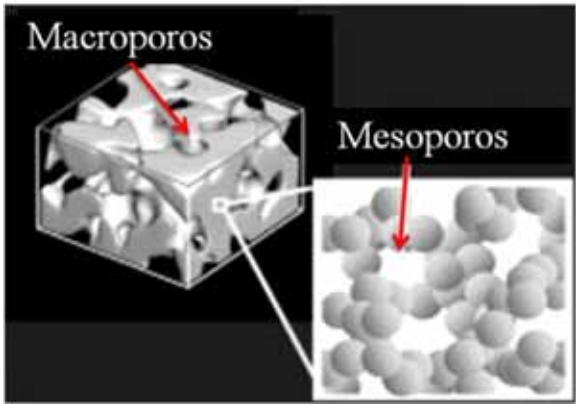
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sólidos porosos

Os sólidos macroporosos, ou seja, com poros de diâmetro maior que 50 nm, e com controle preciso de suas microestruturas apresentam ampla aplicação em um número cada vez maior de sistemas funcionais [2]. Os métodos sintéticos, que permitem a formação de elevado volume de poros e o controle da distribuição da família de poros, apresentam interesse na fabricação de catalisadores, suporte de catalisadores, membranas utilizadas na separação de macromoléculas e biomoléculas, biorreatores e no emprego como enxertos ósseos [3].

Em uma aplicação mais específica, a área superficial específica, os tamanhos e o volume de poros têm um impacto abrangente, por exemplo, na melhoria dos efeitos catalíticos [4]. Em catalisadores com controle preciso do tamanho de poros, os sítios catalíticos estão frequentemente localizados nas escalas de microporos (<2 nm), enquanto os mesoporos (2-50 nm) e os macroporos (> 50 nm) são os responsáveis pelas transferências de massa e, portanto, reduzindo as limitações de transporte. Para um melhor desempenho estes materiais devem possuir macroporos interconectados por paredes porosas (Figura 1). Esta porosidade é importante também para moléculas grandes ou para sistemas catalíticos com alta viscosidade, quando a taxa de difusão é baixa [4,5].

Figura 1 - Material macroporoso interconectado por paredes mesoporosas.



Fonte: Tokudome, Y. *et al* [4]

Para otimizar e combinar essas funções em um único material, é essencial que estes materiais sejam concebidos de forma ajustável com controle de tamanho, forma de poros e sua posição relativa [6]. Na literatura são descritos vários métodos para produção de cerâmicas com porosidade hierárquica.

2.2. Métodos de obtenção de materiais porosos

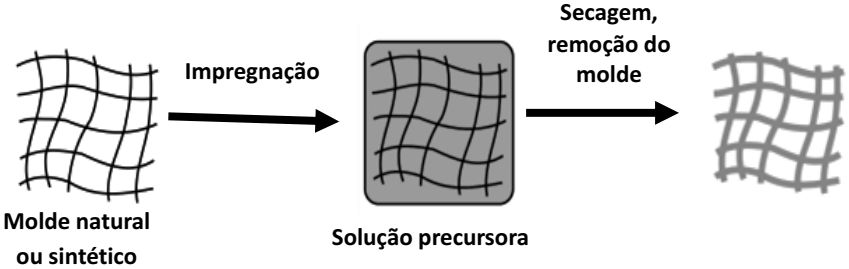
Os processos de fabricação de sólidos porosos têm ampliado consideravelmente a gama de morfologias e propriedades, resultando na utilização em uma variedade cada vez maior de aplicações [7]. Na literatura são descritos vários métodos para produção de materiais hierarquicamente estruturados. Os métodos atuais normalmente exigem moldes pré-formados e assim uma síntese com várias etapas [8].

Esses materiais apresentam elevada porosidade [9] e têm vantagens sobre componentes metálicos ou polímeros, especialmente quando as aplicações envolvem condições extremas, pressão e temperatura elevada, ambientes corrosivos ou compatibilidade biológica [7]. A vantagem em usar cerâmica nessas aplicações se deve a algumas características como, baixa condutividade térmica, controle de permeabilidade, elevada área superficial, baixa densidade e elevada força específica [9].

A distribuição de tamanho, forma e volume dos poros é determinante na definição do desempenho da função desejada. Dependendo da aplicação, esses sólidos porosos podem ser produzidos com apenas uma distribuição de tamanho de poros ou com porosidade hierárquica, isto é, poros interligados ou isolados com mais de uma distribuição de tamanho.

Um dos procedimentos mais utilizados é baseado na réplica de um molde natural ou sintético. A matriz porosa é impregnada com uma suspensão cerâmica ou solução precursora para produzir um material que tenha a morfologia análoga ao negativo do molde original (Figura 2) [9]. Entretanto, uma desvantagem deste método é a dificuldade na impregnação uniforme da matriz pela suspensão o que pode comprometer a resistência do material devido a formação de vazios em seu interior [8].

Figura 2 - Esquema de produção de material poroso por réplica.



Fonte: STUDART, A. R.*et al*.[9]

Existe uma grande procura por métodos sintéticos em uma só etapa, onde a forma, distribuição e as dimensões dos poros pode ser ajustado de acordo com a aplicação [10]. Dentre esses métodos destacam-se o *gelcasting* e os métodos baseados no processo sol-gel.

O *gelcasting* envolve o emprego de uma suspensão cerâmica e uma solução de monômeros orgânicos. A polimerização é promovida *in situ* utilizando-se catalisadores e consequentemente partículas de cerâmica são aprisionadas na rede polimérica. As principais vantagens deste método são a baixa quantidade de aditivos orgânicos, evitando-se um pré-tratamento térmico e também a versatilidade de aplicação para uma ampla variedade de materiais cerâmicos [11]. No entanto, o processo deve ser realizado em atmosfera inerte para evitar a inibição da polimerização dos radicais livres do monômero pelo oxigênio. Além disso, alguns monômeros muito utilizados, como acrilamida são neurotóxicos [12].

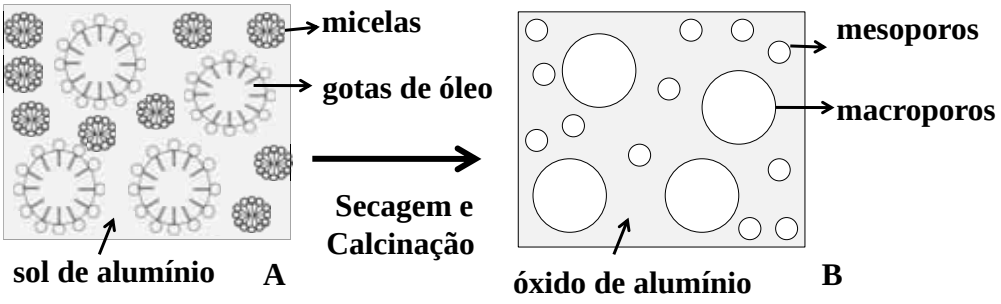
2.3. Métodos de obtenção de materiais porosos por uso de emulsão

Os métodos baseados no processo sol-gel têm se mostrado promissores para a síntese de cerâmicas e vidros porosos [13]. Para produzir cerâmicas porosas hierarquicamente estruturadas o processo sol-gel pode ser combinado com direcionadores de estrutura baseados em emulsões e tensoativos[14]. Neste sistema as gotas da fase apolar agem como direcionadores dos macroporos. Os materiais porosos são então formados pela gelificação da emulsão formada a partir de um alcóxido de metal dissolvido na fase polar em torno das gotas de óleo. Os tensoativos formam micelas atuando como um direcionador mole para a formação de mesoporos (Figura 3) [14-17].

No sol a fase dispersa (a fase constituída pelas partículas) é um sólido e o meio de dispersão (o meio pelo qual se distribuem as partículas) é um líquido. O gel é formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios [14].

O passo inicial para a formação do gel é a agregação de algumas partículas de cadeia curta. O comprimento das cadeias aumenta pela adição de partículas aos lados e as extremidades da cadeia, criando redes ramificadas. Partículas do sol vão se agregando a rede do gel até que este ocupe todo o volume [18].

Figura 3 - Ilustração simplificada de síntese de alumina meso- e macro-porosa utilizando tensoativos e emulsão. (A) Gotas de uma fase apolar e micelas de tensoativo dispersos em um sol de oxi-hidróxido de alumínio, (B) após a gelatinização, secagem e calcinação obtém-se óxido de alumínio poroso.



Fonte: MARTINS, L. *et al.*[18]

O processo sol-gel é baseado em reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares como alcóxidos metálicos, sais, íons metálicos hidroxilados em solução aquosa. A rede do óxido é formada por reações de polimerização inorgânica. Na hidrólise o alcóxido reage rapidamente com água, essa reação ocorre principalmente pela alteração do pH da solução aquosa [14]. A condensação libera pequenas moléculas, como água ou álcool. Esse tipo de reação pode continuar e construir grandes blocos pelo processo de polimerização.

Um aspecto importante na produção de géis é a produção e o controle de poros durante a hidrólise, condensação e gelatinização. Deformação e trincas podem ocorrer e não são fáceis de serem evitadas ou controladas [16].

Os estudos focados na síntese de materiais mesoporosos indicam que a morfologia e propriedades estruturais desses materiais, como área superficial, tamanho e volume de poros, podem ser controladas através das condições de síntese, como pH, temperatura e composição [2, 19,20]. Conhecendo melhor a relação entre as condições de síntese e a nanoestrutura resultante é possível desenvolver novas estratégias para obter materiais com estrutura hierárquica e propriedades bem controladas [4].

O processo sol-gel se destaca entre os métodos de produção apresentados, pois a partir desse método é possível obter materiais com elevada pureza e homogeneidade. Além disso é possível controlar algumas propriedades dos materiais alterando as condições de síntese [13].

2.4. Óxidos mistos derivados da hidrotalcita

O uso de óxidos mistos alumínio e magnésio, como por exemplo, óxidos do tipo hidrotalcita, são largamente difundidos em catálise por causa de algumas propriedades importantes

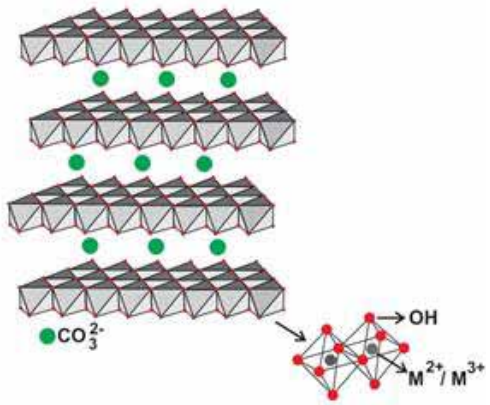
destes materiais: alta área de superfície, propriedades ácido-base diferenciadas e estabilidade estrutural em reações químicas que necessitem de temperaturas elevadas. Os compostos do tipo hidrotalcita apresentam o efeito memória, ou seja, a capacidade de se reconstruírem quando expostos ao ambiente após terem sido submetidos a calcinação. Eles são formados por lamelas com estruturas do tipo da brucita, ou seja, $Mg(OH)_2$ (veja a Figura 4). As lamelas da brucita apresentam neutralidade de cargas, com cátions magnésio localizados no centro dos octaedros e que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Os diferentes octaedros compartilham lados para formar uma camada plana e infinita. As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo ligação de hidrogênio [21,22]. No entanto, com a substituição parcial e isomórfica dos cátions divalentes por trivalentes (no caso, cátions Al^{3+}), obtém-se então, lamelas positivamente carregadas, mas com estruturas idênticas às da brucita. O excesso de carga positiva lamelar gerado pelos cátions trivalentes é compensado por ânions interlamelares, que em geral são carbonatos. Nas estruturas dos compostos do tipo hidrotalcita, os cátions devem apresentar coordenação octaédrica.

As hidrotalcitas possuem várias propriedades interessantes o que os torna aplicáveis em diversas áreas. Possuem excelente flexibilidade por compressão, maior que qualquer outro material já estudado (celulose microcristalina foi sua antecessora). São também melhores lubrificantes que o talco, evitando a sua retenção em moldes. Quando comprimidos em pastilhas sob altas pressões (1 a 2-ton/cm^2), tornam-se transparentes, podendo ser aplicados como filtros de radiação UV. Quando estes materiais são ligeiramente umedecidos, podem ser moldados em diversas formas, sendo mais facilmente manejados que qualquer outro material. Os granulados produzidos por extrusão apresentam excelente resistência mecânica, comparável à da alumina ativada, estável mesmo após a calcinação, o que aumenta o interesse na utilização dos mesmos como catalisadores em processos contínuos [23].

Outro fator importante na composição das camadas tipo brucita é a razão M^{2+}/M^{3+} que equivale à quantidade de íons M^{2+} substituídos por M^{3+}. Esta razão afeta as características físico-químicas e reacionais do sólido. A redução nesta razão implica num aumento da densidade de carga na lamela, visto que cada cátion trivalente produz uma carga positiva, sendo assim implica também na intercalação de quantidades maiores de ânions. O número, o tamanho, a orientação dos

ânions e a força das ligações entre ânions e os grupos hidroxila das camadas tipo brucita determinam a espessura das intercamadas [21].

Figura 4 - Esquema da estrutura cristalina da hidrotalcita.



Fonte: CUNHA R. R. V. *et al*[24]

Alguns métodos de preparação desse material com estruturas de poros envolvem a co-precipitação dos precursores, o uso de matriz que permite a produção de poros na preparação de filmes finos, adição de tensoativos na síntese e sintetizando com diferentes solventes orgânicos [25-27]. Entretanto, muito desses procedimentos não produzem poros na escala de macro. A formação de mesoporos é devido a liberação de gases (como decomposição de carbonatos) durante a calcinação, ou então a estrutura final que tal material se organiza que possibilita a criação de poros, em alguns trabalhos denomina-se de “castelo de cartas” [28]. A adição de solventes orgânicos é um dos poucos procedimentos utilizados para formação de macroporos, em que a evaporação desses solventes durante a calcinação promovem a criação dessa família de poros. O processo sol-gel é citado como método de preparação de hidrotalcita porosa, todavia requisitava-se ajustes de determinados parâmetros para obter resultados satisfatórios.

Nesse trabalho, foi possível criar um método emergente, no qual conciliou-se o preparo de emulsões com a química do processo sol-gel e produzir hidrotalcitas com diferentes famílias de poros (na faixa de meso e macro) utilizando-se moléculas anfipáticas e direcionadores moles.

2.5. Métodos de preparação

2.5.1. Coprecipitação

É o método mais utilizado para a preparação de compostos do tipo hidrotalcita, podendo ser empregado de duas formas diferentes: coprecipitação em pH variável e em pH constante [29].

A reação química que ocorre, quando este método é empregado, pode ser representada por:

$$(1-x)M^{2+}(X^-)_2 + xM^{3+}(X^-)_3 + 2MOH + (x/m)M^+_m(A^{m-}) \rightarrow$$

$$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}.nH_2O + (2+x)MX$$

onde M^+ é um cátion monovalente, normalmente sódio ou potássio, e X^- é um ânion (NO_3^-, ClO_4^- ou Cl^-) e A^{m-} é o ânion de compensação das cargas positivas das camadas bidimensionais de hidróxido de Mg e/ou Al.

A coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contento os sais dos cátions di e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Para este tipo de síntese, além da concentração das soluções, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa), e a temperatura da mistura (geralmente realizada a temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35 ºC). Esta precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como, por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. Então, normalmente opta-se por uma precipitação a baixa temperatura, seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material.

Na síntese por coprecipitação a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação a coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais oneroso a ser utilizado, como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle das condições.

Em ambos os casos, o tempo de cristalização do precipitado, a temperatura controlada (tempo de envelhecimento) e a temperatura de cristalização determina a morfologia, o tamanho e a perfeição dos cristais, bem como sua área específica. As hidrotalcitas preparadas por

coprecipitação e envelhecidas a 65 ºC durante 18 h apresentaram-se sob a forma de partículas finas e pouco cristalizadas, com área de superfície específica de 80 m^2/g [30].

2.5.2. Método do Sal-Óxido

O método do sal-óxido consiste da reação entre uma suspensão do óxido metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion de compensação. Para realizar este procedimento adiciona-se quantidades constantes da solução do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante.

Este método apresenta duas limitações, que são: deve ser possível obter o óxido do metal divalente e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.

Resultados satisfatórios têm sido obtidos para a preparação de hidrotalcitas dos sistemas Zn-Cr-Cl e Zn-Cr-NO_3, Zn-Al-Cl e Zn-Al-NO_3 [31]. Entretanto, seria impossível preparar por este método uma hidrotalcita do sistema Zn-Cr-CO_3 ou Zn-Al-CO_3 porque não haveria a formação de um carbonato de cromo ou de alumínio, já que estes cátions precipitariam como hidróxido ou hidrocarbonato na presença de carbonato.

2.5.3. Síntese hidrotérmica

Para realizar este método os cátions utilizados estão na forma de óxidos. Estes são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução de ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. Em determinados casos, ao invés da solução do ácido, utiliza-se o anidrido correspondente (CO_2, NO_2). Esta reação é sempre realizada a temperaturas maiores do que 100 ºC e pressões elevadas [30].

Embora eficiente, este método de síntese é pouco utilizado, pois existem procedimentos mais simples que produzem resultados similares.

2.5.4. Método Sol-Gel

O método consiste na reação entre uma solução alcoólica do alcóxidos dos metais, ou que pelo menos um dos precursores seja alcóxido. Em seguida adiciona-se tensoativo e fase apolar que atuam como direcionadores moles para a formação de poros em diferentes escalas. A mistura, então, é agitada durante a formação do gel e, posteriormente, ajusta-se o pH para 10. Os resultados mostraram que foram produzidos compostos do tipo hidrotalcita com uma cristalinidade

satisfatória. Como o aumento da fração em mol de alumínio tende a causar uma redução na cristalinidade da estrutura hidrotalcita de um determinado sistema, os resultados obtidos pelo processo sol-gel são relevantes na síntese desses materiais [32].

2.5.5. Outros métodos

Os demais métodos de síntese de hidrotalcita são a troca iônica e a reconstrução estrutural (baseados na capacidade de substituição do ânion interlamelar a partir de um precursor previamente preparado) [30], as reações de hidrólise e os métodos eletroquímicos.

2.6. Decomposição térmica

As hidrotalcitas quando submetidas ao tratamento térmico sob fluxo de ar ou atmosfera inerte desidratam, desidroxilam e perdem seus ânions de compensação, originando uma mistura de óxidos-hidróxidos dos metais com características medianamente básicas e na qual a dispersão dos átomos metálicos pode ser excepcionalmente alta. Portanto, é possível usá-las como precursores para a preparação de óxidos ou suas misturas, cataliticamente ativos e com propriedades básicas.

A decomposição térmica das hidrotalcitas ocorre e duas etapas. A primeira ocorre até 200 C, na qual ocorre uma perda reversível de moléculas de água do espaço interlamelar, ao passo que na segunda, no intervalo de temperatura de 275 e 500 ºC, ocorrem perdas simultâneas de grupos hidróxido e carbonato sob a forma de água e dióxido de carbono. Ambas as etapas correspondem a transformações endotérmicas. Aumentando o aquecimento para 600 ºC acarreta uma nova perda de água e a formação de um óxido duplo de magnésio e alumínio. Um esquema desta decomposição é apresentado a seguir [30]

$$(Mg_6Al_2(OH)_{16})(CO_3).4H_2O \xrightarrow[<200°C]{-4\,H_2O} (Mg_6Al_2(OH)_{16})(CO_3) \xrightarrow[>200°C]{-CO_2,\ -7\,H_2O} Mg_6Al_2O_8(OH)_2$$

$$Mg_6Al_2O_8(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} Mg_6Al_2O_9,\ MgAl_2O_4$$

Esta sequência pode sofrer variações, conforme a razão entre os cátions. Para razões de M^{2+}/M^{3+} iguais ou superiores a 3, notou-se uma sequência idêntica à descrita anteriormente. No entanto, para razões menores que 3, para uma hidrotalcita sintética tratada a 500 ºC por 2 horas, a amostra conservou cerca de 20 a 30 % do carbonato, que se decompôs em duas faixas distintas, uma dela com temperatura média (ou máximo de perda de CO_2) a 600 e outra ao redor de 900 ºC [33]

Sob vácuo, a desidratação das hidrotalcitas é, aparentemente, total até 100 ºC, sendo acompanhada pelo reordenamento dos grupos carbonato. A desidroxilação acontece entre 130 e 230 ºC, sendo mantida a estrutura em camadas, já que a desidroxilação também provoca alterações no alumínio, modificando sua coordenação de octaédrica para tetraédrica. A descarbonatação inicia-se perto dos 280 ºC e se sobrepõe à desidroxilação. A saída do ânion CO_3^{2-}, como CO_2, favorece a formação de microporos no sólido [33].

A desidratação, a desidroxilação e a descarbonatação são processos reversíveis à temperatura ambiente pelo contato com a atmosfera, mas a velocidade destes processos decresce com a temperatura de calcinação. Depois do colapso das camadas (entre 300 e 500 ºC), a regeneração da hidrotalcita original somente acontece pelo contato com água líquida.

A regeneração da hidrotalcita original só de daria por reidratação com água carbonatada ou pelo contato com ar úmido por vários dia se a temperatura de calcinação não tiver ultrapassado 600 ºC, segundo alguns autores [33].

A formação de uma nova fase sob a forma de espinélios $MgAl_2O_4$, com persistência de algumas espécies de carbonato ocluídas na estrutura, quando o tratamento térmico atinge entre as temperaturas de 700 e 800 ºC [34]. Há trabalhos que relatam a formação de espinélios a temperaturas mais baixas (entre 500 e 600 ºC), tendo sido associada à ação do vapor d`água e do CO_2 liberados.

As transformações sofridas pela hidrotalcita durante o processo de calcinação até 450 ºC tem sido acompanhada por alguns autores [35], em que o gradativo desaparecimento da estrutura lamelar, que se completa a T > 300 ºC, seguido do aparecimento de picos correspondentes à nova fase cristalina, o óxido de magnésio de baixa cristalinidade, mas com parâmetros de rede ligeiramente menores que o MgO puro, indicando que alguns íons Al^{3+} substituem isomorficamente os íons Mg^{2+} na mistura de óxidos, formando uma solução sólida de fórmula $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$. A formação desta solução sólida passaria pela formação de um óxido básico $M_{1-x}Al_x(OH)_x$, onde os grupos OH compensam a carga positiva da estrutura.

2.7. Reação desidrogenação e desidratação do 2-propanol

Os óxidos mistos de magnésio e alumínio podem ser empregados em muitas reações catalíticas, apresentando propriedades singulares, com resultados de conversão e seletividade diferentes daqueles encontrados quando se empregam os óxidos de alumínio e magnésio isoladamente. Um resultado também importante descrito em várias publicações [36-38] é que a

atividade e seletividade do catalisador não dependem somente na densidade e força da superfície dos sítios básicos, mas também das mudanças estruturais produzidas nas misturas dos óxidos com aumento do teor em mol de magnésio.

Dentre as várias reações catalíticas em que estes óxidos mistos de alumínio e magnésio foram empregados destaca-se a conversão do 2-propanol [36]. Em algumas situações particulares os óxidos mistos podem apresentar excelente desempenho com relação à seletividade aos produtos, no entanto com limitada difusão de moléculas nos poros desse catalisador. Uma solução para esse problema seria realizar uma deslaminação das lamelas que compõem a hidrotalcita, associando-se a síntese destes óxidos mistos com a técnica de emulsões descrita no item anterior e que tem sido desenvolvida em nosso grupo de pesquisa.

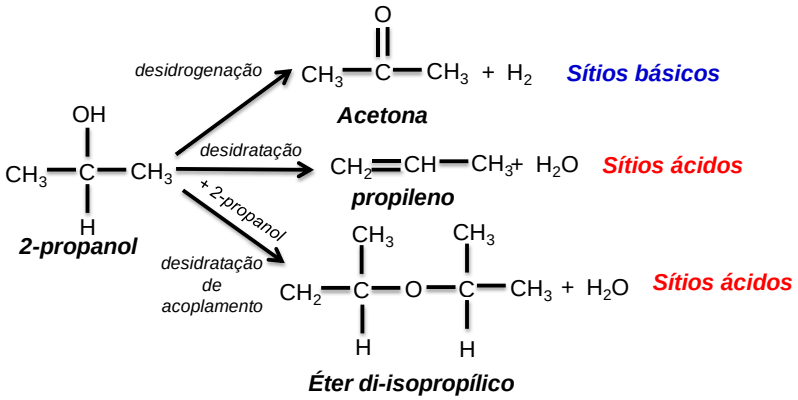
Com relação à uma publicação de 2003 [36], os resultados mostram que o 2-propanol pode ser convertido via reações de eliminação como desidrogenação e desidratação através de diferentes mecanismos dependendo das propriedades ácido-base do catalisador. Por exemplo, os sólidos com acidez de Brønsted desidratam o 2-propanol com a formação do éter di-isopropílico via mecanismo E_1. No caso dos óxidos anfotéricos o 2-propanol é transformado também no mesmo produto, porém ocorre, concomitantemente, o mecanismo de eliminação E_2 na superfície dos sítios ácido-básicos com forças proporcionais, resultando na formação de propileno [38,39]. A desidrogenação do 2-propanol para formação de acetona pode ser realizada por catalisadores básicos contendo pares de sítios ácido-básicos com forças desbalanceadas via mecanismo E_{1cB} [40,41]. Por outro lado, catalisadores fortemente básicos desidrogenam o 2-propanol com formação exclusiva de acetona [42-44]. A figura 5 apresenta as 3 reações paralelas que podem ocorrer com o 2-propanol sobre um catalisador com mistura de óxidos de magnésio e alumínio.

Os catalisadores de misturas de óxidos Al-Mg que foram estudados na publicação de 2003 desativaram durante os experimentos catalíticos, perdendo aproximadamente 50 % de atividade após 10 h de reação. Por este motivo, os dados apresentados na Figura 6 referem-se à taxa de conversão inicial de 2-propanol (R^0) e taxa de formação de produtos (R^{0i}) que foram obtidos pela extrapolação para o tempo zero.

A taxa de conversão inicial de 2-propanol utilizando-se óxido de magnésio, óxido de alumínio e mistura de óxidos Al-Mg em função da composição é mostrada na Figura 6A. O valor de R^0 depende fortemente da quantidade relativa r de Al e o comportamento do catalisador pode

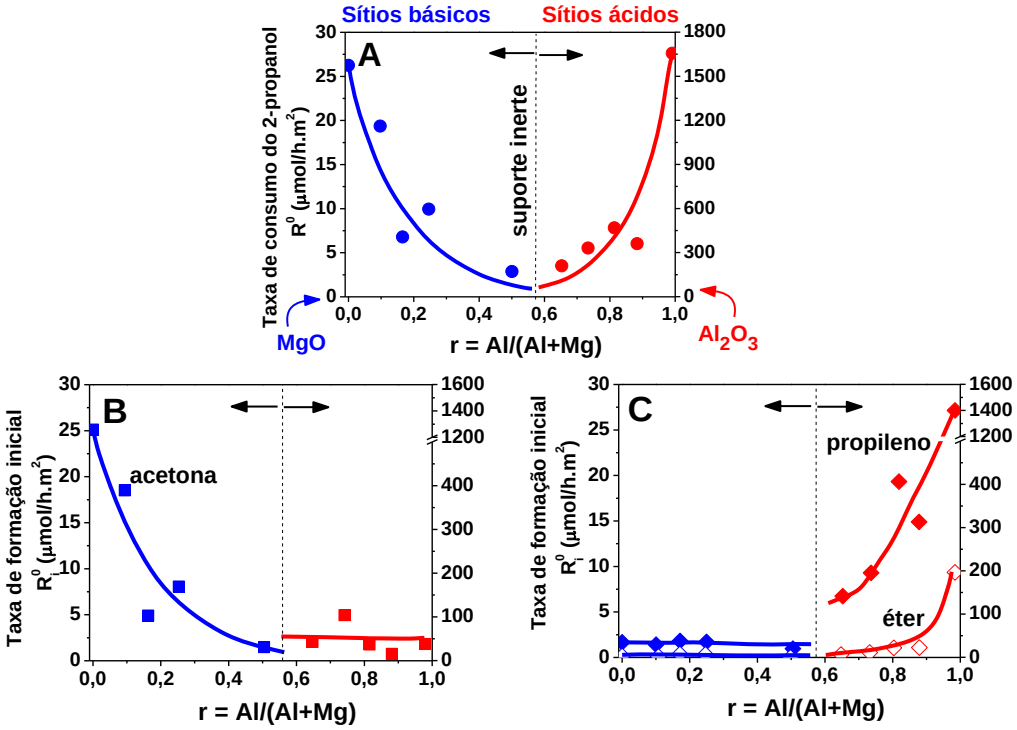
ser dividido em 2 grupos, um com predominância de sítios ácidos e outro de sítios básicos. Na linha tracejada mostrada na Figura 6 é apresentado um comportamento bastante interessante, ou seja, há um mínimo na atividade do catalisador quando r atinge o valor um pouco maior do que 0,5. Neste ponto a mistura de óxidos comporta-se como um suporte inerte, com possibilidade de aplicação em diferentes reações químicas catalíticas em que esta propriedade é desejada. Os catalisadores de MgO e Mg enriquecido na mistura Al-Mg ($r \leq 0,5$) tem maior seletividade para formar acetona (produtos de desidrogenação, Figura 6B), enquanto que Al_2O_3 e enriquecimento de Al na mistura dos óxidos ($r > 0,5$) tem alta seletividade em formar propileno e éter di-isopropílico (produtos de desidratação, Figura 6C).

Figura 5- Reações de conversão do 2-propanol em catalisador de óxidos de Al-Mg.



Fonte: DIEZ, V. K *et al.*[36]

Figura 6 - (A) Taxa de conversão inicial (R^0) de 2-propanol em catalisadores de MgO, Al_2O_3 e mistura desses óxidos Al-Mg, (B) taxa de formação de acetona e (C) de propileno e de éter di-isopropilico.

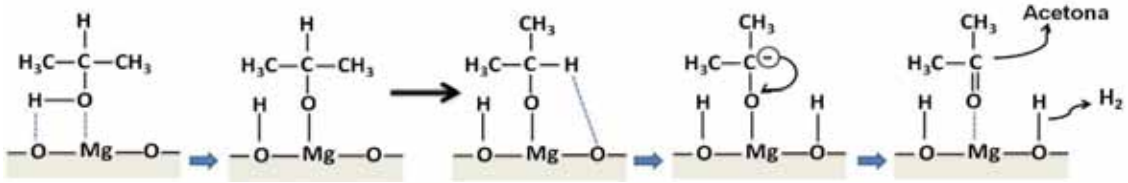


Fonte: DIEZ, V. K *et al.*[36]

Em geral, desidratações de álcoois podem ocorrer a partir de três mecanismos diferentes, E_1, E_2, E_{1cB} que diferem nos estados de configuração e transição. O mecanismo E_1 não será considerado na análise que se segue, pois esta rota exige que o catalisador contenha sítios fortes receptores de par de elétrons [45]. A desidratação de 2-propanol em catalisadores com mistura de óxidos Al-Mg pode ser realizada via mecanismos E_{1cB} e E_2 dependendo das propriedades ácido-base do catalisador.

O mecanismo E_{1cB} requer sítios ácido-base de força desbalanceada, isto é, sítios ácidos fracos de Lewis e sítios fortes de Brønsted, como ocorre com os pares iônicos Mg^{2+}-O^{2-} ilustrado na Figura 7. Em uma etapa do mecanismo E_{1cB} o 2-propanol é adsorvido através da ligação O-H no sítio par ácido-base, com formação na superfície de 2-propóxido como intermediário (Figura 7). O sítio básico ataca o próton mais ácido da molécula de 2-propanol (hidrogênio da hidroxila), enquanto que o sítio ácido interage com o oxigênio, assim ocorre à ruptura da ligação O-H. A abstração subsequente de H do intermediário 2-propóxido leva a formação da acetona.

Figura 7 - Formação da acetona via mecanismo E_{1cB} em misturas de óxido Al-Mg enriquecido em Mg (curva azul na Figura 6).

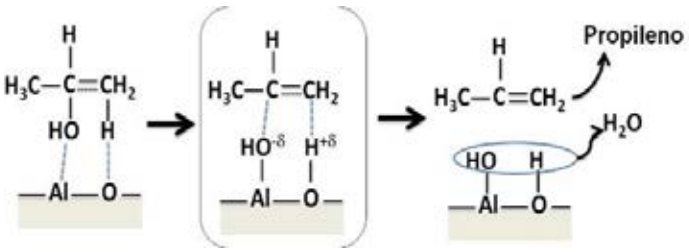


Fonte: DIEZ, V. K *et al.*[36]

Os óxidos mistos Al-Mg, com r > 0,5, proporcionam a desidratação do 2-propanol e o propileno torna-se o produto predominante da reação. Este fato pode ser explicado pela mudança de mecanismos de E_{1cB} para E_2, quando a acidez do catalisador aumenta. A desidratação via mecanismo E_2 acontece (Figura 8), preferencialmente, em pares de sítios ácido-base de força similar, isto é, sítio de Lewis moderado e sítio básico de Brønsted de força intermediária [43], tal como os pares Al^{3+}-O^{2-}.

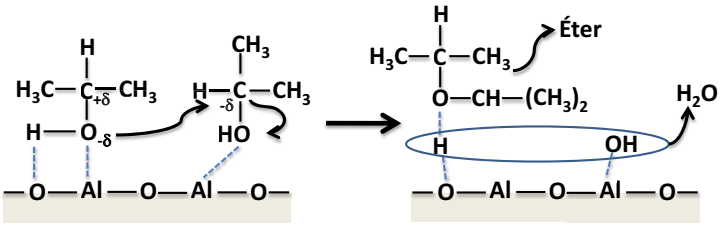
A formação de éter, outro produto de desidratação do 2-propanol obtido em quantidades menores na mistura de óxidos Al-Mg, enriquecido em Al, pode também ser interpretada em termos de mecanismo E_2 [43] (Figura 9). Jain e Pillai [46] demonstraram que a desidratação de 2-propanol em alumina produz mais propileno do que a formação competitiva de éter. Este resultado pode ser explicado considerando que, apesar de álcoois secundários serem mais facilmente desidratados que álcoois primários [42], a formação de éter, a partir de 2-propanol não é favorecida porque é uma reação de segunda ordem que envolve a adsorção de duas moléculas de álcool ramificado em sítios ativos vizinhos, que oferecem diferentes propriedades ácido-base [43,46].

Figura 8- Formação de propileno via mecanismo E_2 em misturas de óxido Al-Mg enriquecido em Al (curva vermelha na Figura 6).



Fonte: DIEZ, V. K *et al.*[36]

Figura 9- Formação de éter em misturas de óxido Al-Mg enriquecido em Al.



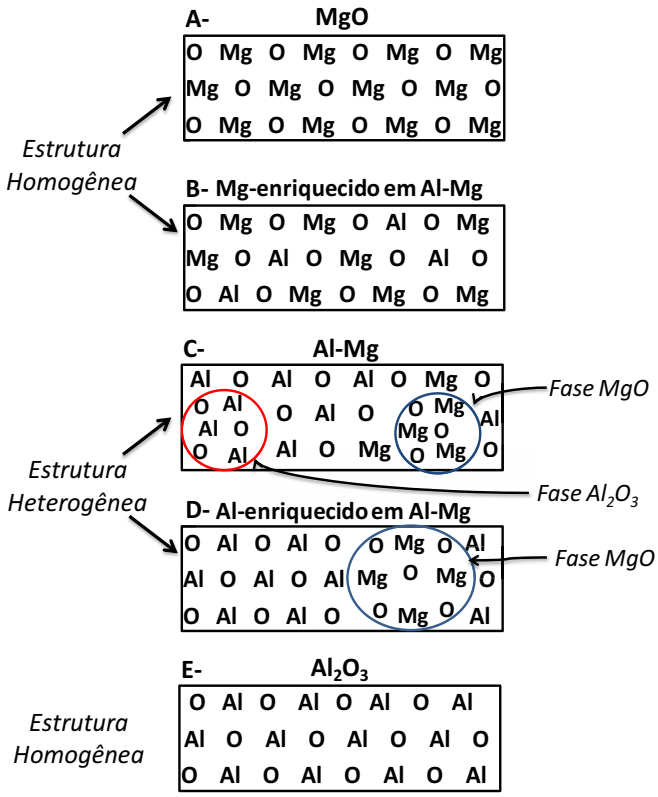
Fonte: DIEZ, V. K *et al.*[36]

O aumento brusco da conversão de 2-propanol observada quando o teor de Al atinge um valor de r ligeiramente maior do que 0,5 (Figura 6) não podem ser explicados apenas em termos de densidade de sítios ativos de superfície. O desempenho catalítico de catalisadores do tipo Al-Mg parece estar relacionado não só com a densidade de superfície de sítios ativos, mas também com a natureza estrutural e com as mudanças no tipo cátions (Mg^{2+} ou Al^{3+}).

Um esquema simplificado das mudanças nos microdomínios e estruturais que ocorrem na mistura de óxidos Al-Mg quando o teor de Al aumenta é mostrado na Figura 10. O microambiente dos compostos de MgO e Mg enriquecido em óxidos mistos são descritos nas Figuras 10A e 10B, respectivamente. No composto homogêneo de amostras Mg-enriquecidas, os cátions Al^{3+} são incorporados na matriz de MgO, formando pequenos domínios de Al-Mg em que maiores teores de Al originam a formação de Al microdomínios segregados, conforme mostrado na Figura 10C.

O contato íntimo entre cátions alternados Mg^{2+} e Al^{3+} e com a formação de um óxido misto homogêneo (Veja a Figura 10B) pode explicar o baixo desempenho catalítico de catalisadores Al-Mg, enriquecido em Mg. De fato, a presença de mais cátions eletronegativos Al^{3+} no ambiente Mg^{2+}-O^{2-} diminui a basicidade média de MgO, com a consequente queda da formação acetona (Figura 10B). A atividade de desidrogenação de 2-propanol diminui ainda mais com o aumento do teor de Al porque o ambiente do Mg^{2+}-O^{2-} na matriz MgO contém uma maior concentração de cátions Al^{3+}. As características estruturais dos catalisadores do tipo Al-Mg enriquecido em Mg também conta para as propriedades de baixa desidratação (Figura 6C).

Figura 10 - Mudanças de microdomínios e estruturais produzidas para amostras com diferentes razões r = Al/(Al+Mg). Observe que nas Figuras C e D há a formação de fases segregadas, resultando em sólido heterogêneo.



Fonte: DIEZ, V. K *et al.*[36]

2.8. Outras reações catalíticas

Outra reação catalítica a ser destacada é reação de condensação aldólica cruzada do citral com a cetona [47,48]. O citral é amplamente usado como alicerce fundamental em química fina, particularmente na produção das vitaminas A e E, e uma vasta gama de produtos químicos do aroma. Entre os compostos derivados do citral, as pseudoiononas (PSs) são valiosos precursores acíclicos para a síntese de α-e β-iononas, que são amplamente utilizados na indústria farmacêutica e fragrâncias. O isômero β-ionona é o reagente preferido para diferentes processos de síntese que conduzem a vitamina A, enquanto que α-ionona está em alta demanda na indústria de fragrância por causa de seu aroma floral doce, que lembra violetas.

Usando sólidos com propriedades básicas, tais como MgO e óxidos mistos Mg-Al, podem seletivamente produzir PSs [49]. As argilas aniônicas Mg-Al de estrutura hidrotalcita com Mg/Al = 2-3 (razão em mol) também formam preferencialmente PSs.

Outras inúmeras aplicações dos óxidos mistos são como catalisadores básicos em reações orgânicas como, Knoevenagel, Claisen-Schmidt, e condensações aldólicas, adições de Michael,

alquilações do fenol, ou epoxidação e isomerização de olefinas, trocas nucleofílicas de haletos e alquilação de diacetonas [49-52]. Além de aplicações de hidrotalcitas em reações de reformas de etanol e metano, que tem sido estudada por vários autores, que relataram alta atividade catalítica em processo de reforma [53-55] e de hidrocarbonetos como propostas de estratégias para o controle da formação de coque [56-59]. E também possuem capacidades para a captura seletiva de dióxido de carbono a grandes temperaturas, devido a habilidade de regeneração da estrutura hidrotalcita após à calcinação [58].

Os catalisadores metálicos suportados têm sido utilizados na reformação reações de hidrocarbonetos e são convencionalmente preparado por impregnação húmida de diferentes suportes. Este método não é totalmente reprodutível e pode dar origem a uma certa a falta de homogeneidade na distribuição do metal sobre a superfície. Além disso, as partículas finas de metal tendem a sinterizar a alta temperatura, resultando na desativação do catalisador.

Outro fator complicador para as reações de reforma com esses tipos de catalisadores é a presença de sítios fortemente ácidos que são grandes responsáveis pela formação de coque no catalisador, provocando uma rápida desativação no catalisador. De acordo com a literatura o uso de sítios básicos poderia favorecer a gaseificação de espécies de carbono e reduzir a acumulação de carbono.

Estudos indicam que os catalisadores obtidos por meio de precursores do tipo hidrotalcita demonstraram resistência à deposição de carbono, o qual pode ser aplicado para o processo de reformação de metano, com potencial para minimizar as dificuldades de processo, como a desativação do catalisador.

Além das propriedades básicas, as propriedades texturais, tais como porosidade, têm ganhado grande relevância em alguns trabalhos, pois apresentam potencial para aplicação em muitas outras reações de importância comercial. Por exemplo, nas reações de metanólise de óleo de soja, etilação de etano, desidrogenação do etilbenzeno e combustão do tolueno, em que o preparo desses óxidos mistos micro e mesporosos resultou em um aumento na atividade catalítica. Para esses sistemas, os mesoporos são originados a partir da desidroxilação e decomposição do carbonato entre as lamelas durante a calcinação, em que água e dióxido de carbono são liberados dando origem a essa classe de poros.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O principal objetivo deste projeto de pesquisa foi o de desenvolver um método de síntese para se obter óxidos mistos de alumínio e magnésio contendo diferentes famílias de poros para aplicação catalítica em diferentes reações químicas, em que a porosidade e acidez são fatores controladores da eficiência do processo catalítico.

3.2. Objetivos específicos

- Desenvolver óxidos mistos de magnésio e alumínio com estrutura hierárquica de poros, composta por diferentes famílias de poros a partir da combinação de métodos utilizados na formação de materiais porosos, que utilizam moléculas anfipáticas (tensoativos, co-polímeros em bloco etc.), e emulsões/espumas e química sol-gel;
- Estudar como o tipo de parafina aplicada na síntese influencia na estrutura final do material, visando à determinação das melhores condições para modificação desses materiais;
- Alterar as propriedades ácido-base do material variando a fração em mol entre os átomos de alumínio e magnésio na estrutura do material e utilizar a reação de eliminação do 2-propanol, como uma técnica de verificação de alteração nas propriedades de superfície, difusionais e de acessibilidade do catalisador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos catalisadores

Na síntese dos óxidos mistos utilizaram-se os seguintes reagentes: tri-sec-butóxido de alumínio ($Al(O\text{-}i\text{-}But)_3$), parafinas lineares ($C_6H_{14}$, $C_{12}H_{26}$ ou $C_{18}H_{38}$) como fase apolar, nitrato de magnésio, hidróxido de amônio 29 % (m/m) e o tensoativo copolímero em bloco não-iônico Pluronic P123 (5826,38 g/mol). A composição em mol, sem incluir a parafina, da mistura reacional foi: 0,01 tensoativo: X ($Al(O\text{-}i\text{-}But)_3$) : 1-X $Mg(NO_3)_2$:15 etanol, com X variando entre 0 e 1.

O etanol foi empregado como solvente para diminuir a cinética de hidrólise do tri-sec-butóxido de alumínio a hidróxido de alumínio, pois tem-se álcool como um dos produtos da reação. É desejado uma a cinética lenta de incorporação entre os átomos de alumínio e magnésio, para que estes fiquem distribuídos uniformemente na estrutura emulsificada, evitando-se a segregação de fases.

Sabe-se que álcoois de cadeia pequena prejudicam a formação de emulsão, portanto realizou-se um estudo de estabilidade cinética de formação de emulsão, a partir de diagramas ternários de fase. Para isso variou-se a proporção mássica entre o tensoativo não-iônico, etanol e parafina e, assim, escolheu-se a parafina e a região de maior estabilidade para realização das etapas seguintes do estudo.

A parafina C6 não foi utilizada na síntese dos óxidos mistos porosos devido a sua baixa estabilidade cinética para formação da emulsão, conforme será apresentado na parte de resultados e discussão.

Em um procedimento típico de síntese 3,05 g do tensoativo Pluronic P123 foi dissolvido em 3,62 g de etanol em temperatura ambiente para a parafina $C_{12}H_{26}$, e 35 ºC para a parafina $C_{18}H_{38}$ (C18). Após a sua completa dissolução do tensoativo adicionou-se 0,65 g de tri-sec-butóxido de alumínio. Em seguida à preparação do sol, iniciou-se a etapa de emulsificação, no qual adicionou-se parafina variando a quantidade entre de 30-80 % (dentro da região escolhida à partir do diagrama ternário), de acordo com a fórmula %Parafina = $\frac{massa_{parafina}}{massa_{parafina} + massa_{sol}} \cdot 100$.

Posteriormente 0,67 g de nitrato de magnésio, foi adicionado. O Becker contendo a mistura reacional (com 20 g) foi coberto com um filme de polietileno e prosseguiu-se com a agitação por 5 h.

A gelificação foi realizada com hidróxido de amônio, ajustou-se o pH próximo de 10, o que induziu a transição sol-gel. Em seguida, as amostras com fração 0,5 de alumínio (Al) foram sintetizadas com as parafinas C12 e C18, em seguida foram secas em um dessecador à vácuo e a temperatura ambiente, por 48 h. O material final foi então obtido por meio de calcinação em dois patamares: o primeiro patamar refere-se ao ponto de ebulição das parafinas (217 e 317 ºC, para C12 e C18, respectivamente) durante 2 h, e o segundo a queima a 500 º C durante 2 h. As amostras com C12 e C18 foram nomeadas como: Al05 C12-A e Al05 C18-A, respectivamente, em que A refere-se a porcentagem em massa de parafina entre 30 e 80 %.

Outro parâmetro estudado foi a variação a proporção dos precursores de alumínio e magnésio usando somente a parafina $C_{12}H_{26}$ (C12) na qual as amostras foram nomeadas de C12 Al00 C12-60; Al02 C12-60; Al04 C12-60; Al05 C12-60; Al06 C12-60; Al08 C12-60; Al10 C12-60; nas quais manteve-se a quantidade de parafina constante em 60 % em massa. A proporção dos precursores foi determinada pela fração em mol de Al, X= $\frac{Al}{Al + Mg}$. Para este estudo não utilizou C18, pois além de ser sólida a temperatura ambiente mostrou-se menos eficiente do que a parafina C12.

4.2. Caracterização das emulsões

O efeito da porcentagem de parafina sobre a estrutura da emulsão foi analisado a partir de medições de condutividade iônica. A condutividade elétrica do sol emulsionado foi medido a 25 °C usando um condutivímetro Marconi CA-150 compreendendo uma célula de condutividade equipado com eletrodos de platina. A calibração do condutivímetro foi realizada utilizando uma solução de KCl 0,01 mol.

O efeito da porcentagem em massa de parafina sobre a estrutura da emulsão foi analisada a partir de medições do tamanho hidrodinâmico da gotas dispersas de parafina com espalhamento quase-elástico de luz (QELS). Utilizou-se uma fonte de luz laser (25 mW) de comprimento de onda 532 nm, um goniômetro (Brookhaven BI200SM) com fotodetector *pinhole* a 90º do feixe incidente, e um *Photocorrelator* (PCS100). O erro fundamental na efetiva medição do diâmetro hidrodinâmico foi de 5 %. As curvas de autocorrelação e as intensidades de luz dispersas foram processados pelo Brookhaven software de espalhamento dinâmico de luz. A distribuição de tamanho de partículas obtidas foram transformadas para escalas iguais. O diâmetro hidrodinâmico (d_h) foi calculado a partir da constante de difusão medido usando a equação de Stokes, D = ¼kT/3πηdh, onde k, t, e h são a constante de Boltzmann, a temperatura absoluta e a viscosidade do solvente, respectivamente.

4.3. Caracterização dos catalisadores calcinados

A porosidade dos óxidos foi determinada empregando-se a técnica de porosimetria de mercúrio. As medidas foram realizadas em um equipamento da Micromeritics - Autopore III, operando para a determinação de poros com diâmetro mínimo de 3 nm. O diâmetro de poros foi calculado pela equação de Washburn $\left(r = -\frac{2\gamma cos\theta}{P}\right)$ usando valores de tensão de superfície e ângulo de contato de 0,489 N/m e 135º, respectivamente. Todas as amostras antes das análises foram submetidas a uma pressão menor que 50 μmHg para limpeza da superfície.

As fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas foram analisadas por de difração de raios X em um difratômetro Siemens D500 com passo de 0,01º a cada 1 s no intervalo 2θ de 3 a 90º, onde pôde-se verificar se houve a formação da estrutura hidrotalcita e fazer uma avaliação da cristalinidade e cálculo dos parâmetros de cela unitária para as diferentes amostras obtidas durante a síntese. Foi utilizada radiação CuKα selecionada por um monocromador de grafite curvo.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 em um equipamento Micrometrics (ASAP 2010). As amostras foram dispostas sob vácuo, previamente a 200 °C por 12 h em uma pressão de $1x10^{-5}$ Pa.

A microestrutura das espumas calcinadas a diferentes temperaturas foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 empregando-se uma tensão de 10 kV no Laboratórios de Apoio e Uso Geral do DEMa/UFSCAR. As amostras foram fixadas em suporte de alumínio, utilizando-se uma pasta condutora à base de prata e recobertas por uma camada de ouro.

4.4. Reação catalítica - desidrogenação e desidratação do 2-propanol

As amostras dos óxidos mistos foram avaliadas na reação de eliminação do 2-propanol em fase gasosa a partir de um reator contínuo, com análise de produtos por cromatografia gasosa.

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento a 500 ºC sob fluxo de N_2. Posteriormente, a reação de eliminação catalítica foi realizada em fase gasosa a 400 °C sob pressão atmosférica em um reator em leito fixo de vidro dentro de uma caixa quente a 180 °C para evitar a condensação de produtos. O 2-propanol foi utilizado tal como recebido (99,5 % da Sigma-Aldrich). Em uma vazão de 3 mL/h, controlado por uma bomba de HPLC (GILSON 307) e nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (30 mL/min). O reagente e o gás foram alimentados para o reator através da linha aquecida a 180 °C. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia a gás (Shimadzu GC-2014, equipado com uma coluna capilar RTX-1, de 60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1 µm de fase ativa) e detector FID. Os tempos de retenção dos produtos foram comparados com compostos conhecidos.

A conversão do 2-propanol e seletividade aos produtos foram calculadas de acordo com as equações eq.1 e eq.2.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{2-prop}^{\ entra} - n_{2-prop}^{\ sai}}{n_{2-prop}^{\ entra}} \times 100 \quad \text{(eq. 1)}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n_i}{n_{2-prop}^{\ entra} - n_{2-prop}^{\ sai}} \times \frac{Zi}{Z_{2-prop}} \times 100 \quad \text{(eq. 2)}$$

onde n_{2-prop}^{entra} e n_{2-prop}^{sai} são os fluxos em mol de 2-propanol na entrada e de saída; n_i o fluxo em mol do produto i; $Z_{2\text{-prop}} = 3$ e Z_i representa o número de átomos de carbono na molécula de 2-propanol e nos produtos, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo sobre a formação e estabilidade cinética das emulsões

As emulsões são uma classe de sistemas dispersos constituídos de dois líquidos imiscíveis. As gotas de um líquido (fase dispersa) são dispersados em outro meio líquido (fase contínua). Para dispersar dois líquidos imiscíveis é necessário um terceiro componente, o emulsificante. Os emulsificantes geralmente são moléculas anfipáticas, podem ser tensoativos ou polímeros. Essas moléculas se posicionam na interface óleo/água, diminuem a tensão interfacial e evitam a deformação e ruptura das gotas [60,61].

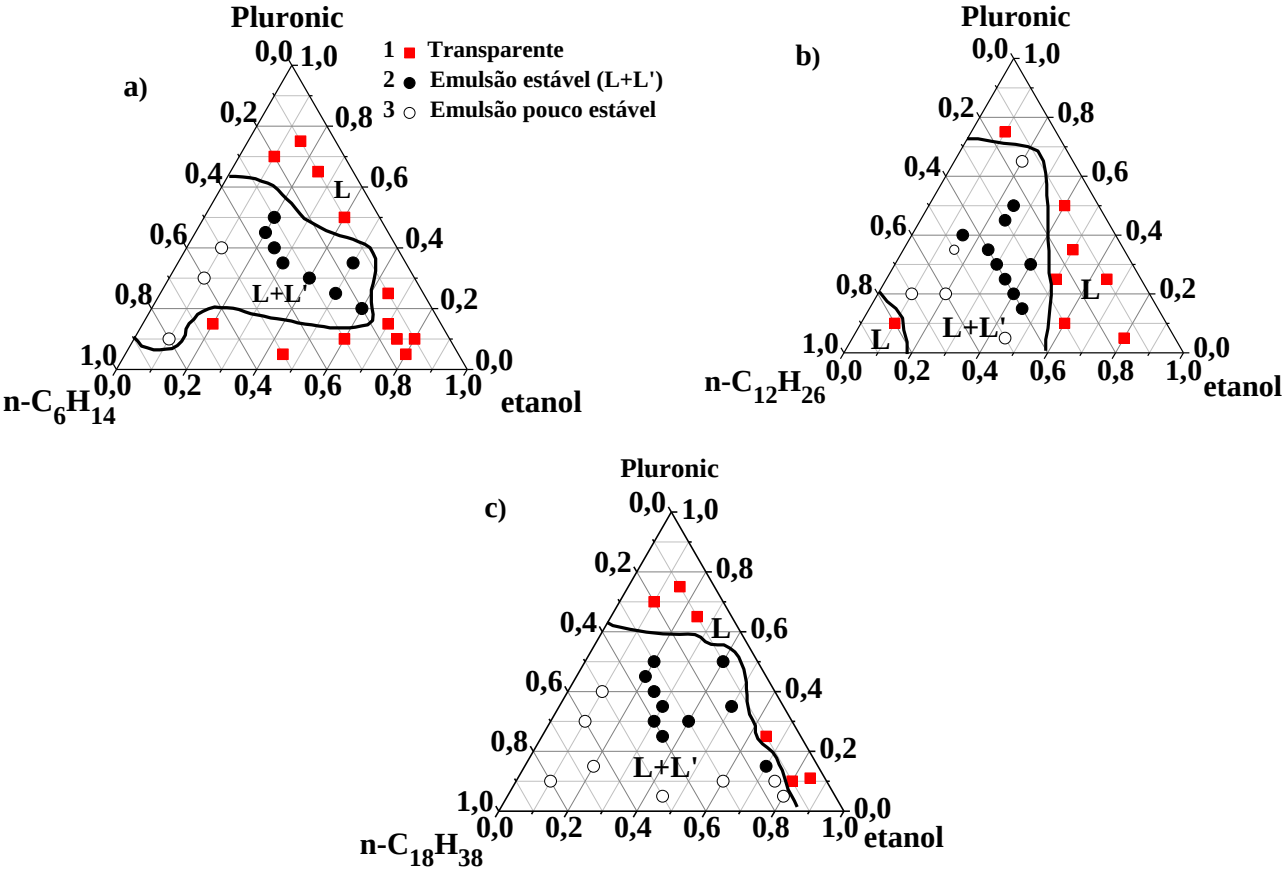
Uma série de emulsões contendo diferentes proporções mássicas de Pluronic P123 (tensoativo emulsificante), parafina (fase apolar) e etanol (fase polar) foram preparadas utilizando-se um agitador magnético, afim de verificar qual composição possibilitava uma maior estabilidade cinética (Figura 11). Para isso montou-se diagramas ternários para selecionar a melhor região de formação de emulsão O/W e com maior estabilidade cinética (veja a Figura 12). A região L na Figura 11 é transparente e ocorre tanto na região pobre quanto na região rica em parafina. Na região com baixa concentração de parafina (< 15 %) há a formação de uma microemulsão, ou seja, as gotículas têm tamanho na escala micrométrica e/ou nanométrica, o que confere a transparência característica desse tipo de sistema, enquanto emulsões têm gotículas muito maiores. Para as regiões ricas em parafinas ocorre a inversão da emulsão para W/O devido a maior quantidade de fase apolar.

Nota-se que com o aumento das cadeias carbônicas das parafinas de C6, C12 e C18 houve uma evolução na região L+L’ em comparação com a região L. Sendo assim, mais hidrofóbicas e mais adequadas como moldes para formação de emulsões e consequentemente de poros na faixa de macroporos. Para quantidades elevadas de tensoativo não há favorecimento da estabilização do sistema, pois ultrapassam a concentração micelar crítica que é a menor concentração para formação de micelas e, portanto, não há homogeneização da emulsão.

A região de formação de emulsão (L+L’) de baixa estabilidade cinética (< 3 minutos) foi também utilizada na síntese, pois com o aumento do pH para 10 e a consequente gelificação é

possível formar uma rede sólida tridimensional dos hidróxidos dos átomos de alumínio e magnésio, que aprisionam as gotículas de parafina. A região L não é interessante devido a não formação de moldes que favoreçam o desenvolvimento de um material macroporoso.

Figura 11- Diagramas de fases variando parafinas: a) n-hexano; b) n-dodecano e c) n-octadecano. A região opaca com a formação de emulsão O/W é indicada por L+L', enquanto que a região L indica uma região transparente com formação de microemulsão O/W ou de emulsão invertida W/O. Os símbolos pretos preenchidos indicam maior estabilidade cinética na ausência de agitação (>3 minutos), as sem preenchimento baixa estabilidade (<3 minutos).



Fonte: O autor.

Figura 12- Fotografias das emulsões de amostras preparadas com diferentes quantidades de $C_{12}H_{26}$ e mantendo-se constante as proporções entre etanol e Pluronic: 1) região L, pobre em parafina; 2) região L+L', emulsão estável e 3) emulsão pouco estável com separação de fases.

Fonte: O autor.

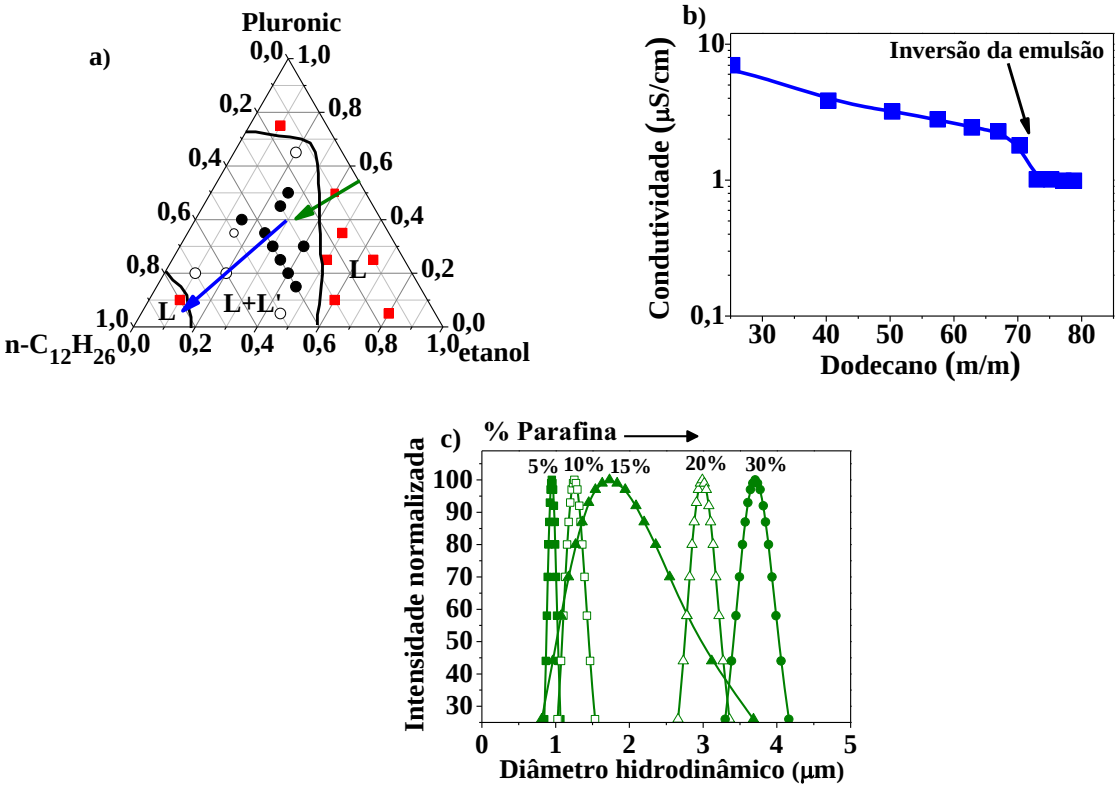
A fim de confirmar os domínios de composição de W/O e O/W na formação de emulsão com a parafina C12 a condutividade elétrica foi medida mantendo-se as quantidades de Pluronic e etanol constantes. A Figura 13A destaca as regiões analisadas. A medida demonstra a ocorrência de dois comportamentos específicos de condutividade em função da quantidade de parafina. Para C12 < 60 %, a condutividade específica diminui continuamente com a adição de fase apolar. Este comportamento é típico da quantidade decrescente de fase aquosa contínua em O/W. Após isto, há uma diminuição abrupta com a adição de parafina na região de C12 > 70 %, o que indica a inversão da emulsão de O/W para W/O. Este tipo de comportamento é típico de emulsões que apresentam uma possível estrutura bí-contínua para as quais os domínios polar e apolar estão interligados aleatoriamente.

A informação sobre a região do diagrama de fases no qual há formação de microemulsão também foi estudada. Diferentes quantidades de parafina (de 5 % a 30 %) como fase apolar foram preparadas medindo-se a distribuição de diâmetro hidrodinâmico da fase interna por espalhamento quase-elástico de luz QELS. A evolução da distribuição do diâmetro hidrodinâmico médio de acordo com a porcentagem de parafina, estão apresentados na Figura 13C.

Uma distribuição estreita foi observada para as emulsões que contêm menos do que 15 % em massa de parafina. A microestrutura das emulsões foi significantemente aumentada a partir da quantidade de 15 % de parafina, como evidenciado pela ampliação substancial da distribuição do diâmetro hidrodinâmico. Este comportamento pode ser uma consequência do tamanho distribuição de gotas esféricas, e também da forma de polidispersão causada pelo alongamento das gotículas. Isto ocorre, provavelmente, devido a transição entre a microemulsão e emulsão.

Com base nestas evidências a composição química delimitada pelo traço azul na Figura 13A foi empregada nos estudos seguintes.

Figura 13 - a) Indicações das regiões estudadas por condutividade elétrica (azul) e espalhamento de luz (verde), b) Indicação do ponto de inversão de O/W para W/O e c) evolução do diâmetro hidrodinâmico.



Fonte: O autor.

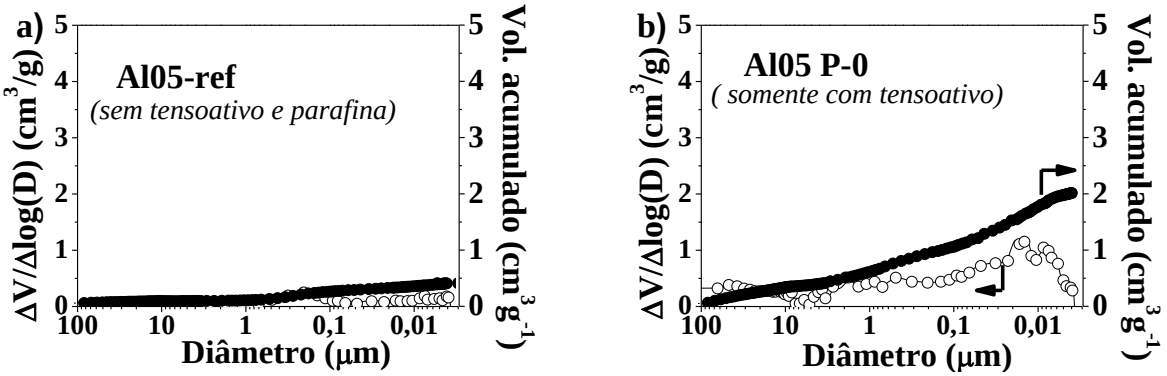
5.2. Efeito da quantidade e do tipo de parafina na porosidade do catalisador

A contribuição de parafina para a formação de macroporos é evidente ao compararmos as Figura 14 e Figura 15. Na primeira sintetizou-se duas amostras de referência preparadas sem tensoativo e sem parafina (Al05-ref) e só com tensoativo (Al05 P-0), ambas com fração em mol 0,5 de alumínio. A distribuição do tamanho de poros da amostra preparada com a adição de tensoativo (Figura 14b) ocorre dentro da região de mesoporos. A adição de parafina e tensoativo atuam como moldes que originam a formação de macro e mesoporos, respectivamente. As gotículas de parafina ficam presas dentro da estrutura gelificada, permitindo a condensação de espécies oxi-hidróxidos de alumínio e magnésio em torno das gotículas.

A combinação adequada dos moldes moles (emulsão e tensoativos) permitiu a criação de estruturas porosas que podem ser ajustadas através dos sistemas emulsionados. Os efeitos das diferentes quantidades e do tipo parafina sobre a distribuição de tamanho de poro e volume de intrusão de mercúrio das amostras de óxidos mistos, com fração 0,5 em mol de alumínio são mostrados na Figura 15. As etapas mais pronunciadas de intrusão podem ser vistas, na região dos macroporos

(diâmetro de poros; dp 0,1-2,2 μm) e na região de mesoporos (dp < 0,1 μm). **N**ota-se que com o aumento do teor de parafina o volume de poros na faixa dos macroporos aumenta consideravelmente até 60 % em massa de parafina para a C18. Já para as amostras sintetizadas com C12, este efeito é notado para valores maiores de 80 % em massa de parafina.

Figura 14- Distribuição do tamanho e volume acumulado de poros determinado por porosimetria de Hg das amostras de referência: (a) sem tensoativo e sem parafina e (b) somente com tensoativo.

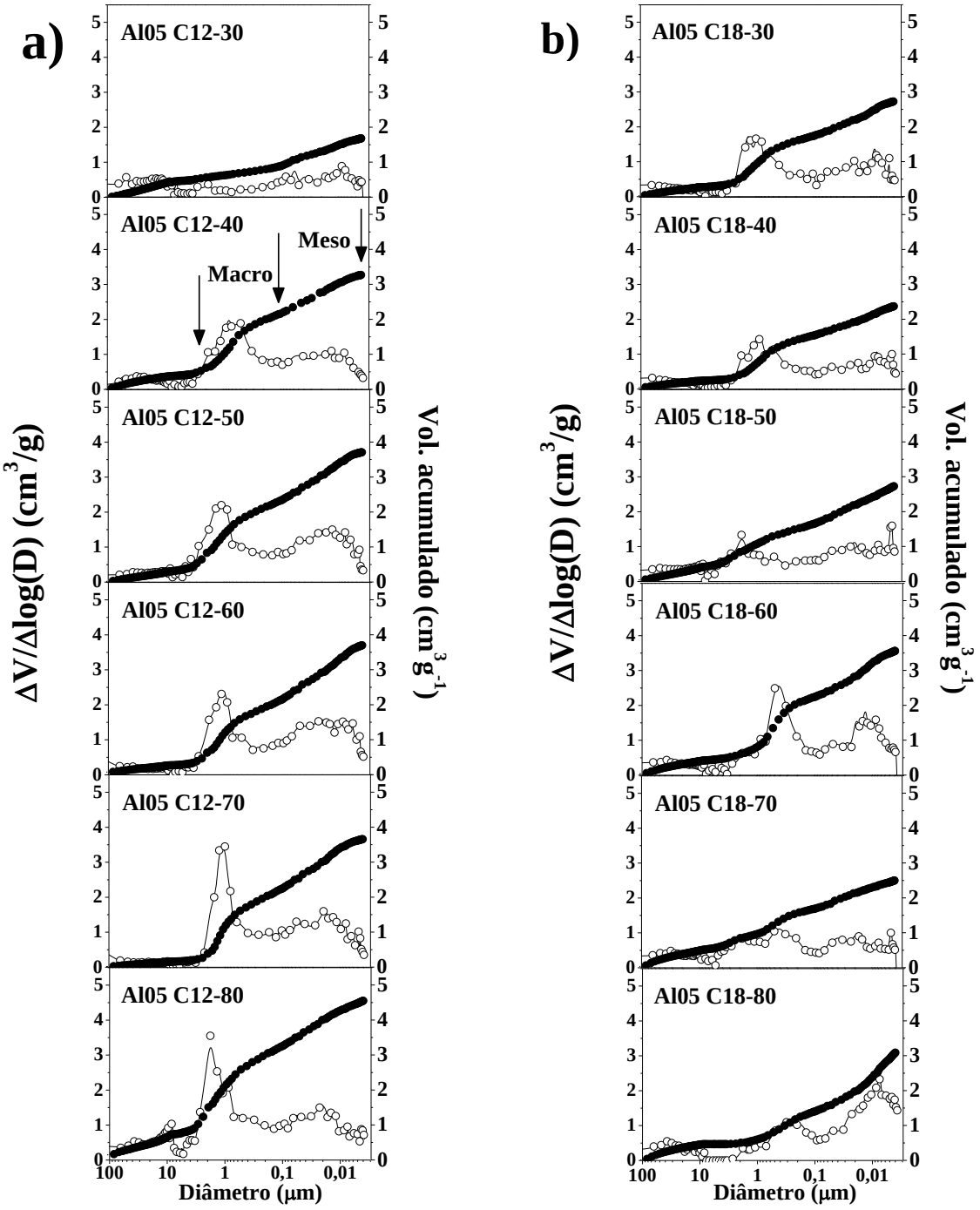


Fonte: O autor.

A Figura 16 compara o efeito da quantidade inicial de parafina no sol emulsionado sobre a contribuição da família de macroporos para o volume total de poros. Os volumes de macroporos e mesoporos foram calculados considerando-se poros nas regiões 0,1-2,2 μm e menor que 0,1 μm, respectivamente. O valor do volume total inclui ainda no cálculo poros muitos grandes (maiores que 2,2 μm), devido a provável aglomeração e formação de poros interpartículas. Portanto, o volume total pode ser maior do que as somas dos volumes das famílias de macro e mesoporos.

O volume de macro e mesoporos mostraram-se dependentes da quantidade de parafina. Acima de 30 % em massa, para amostras sintetizadas com C12 e C18, os volumes dessas famílias de poros aumentam conforme a adição de parafina no material. Aparentemente o n-dodecano é o melhor molde para a formação do macroporos por combinar adequadamente propriedades hidrofóbicas únicas na emulsificação do sol e por ser líquido a temperatura ambiente. O n-octadecano é menos vantajoso na consolidação de um sol emulsificado, pois a temperatura de síntese esteve por volta de 25 ºC, ou seja menor do que o seu ponto de fusão a 30 ºC.

Figura 15- Distribuição do tamanho e volume acumulado de poros determinados por porosimetria de mercúrio de amostras preparadas com quantidades diferentes e tipos de parafinas: a) C12 e b) C18.

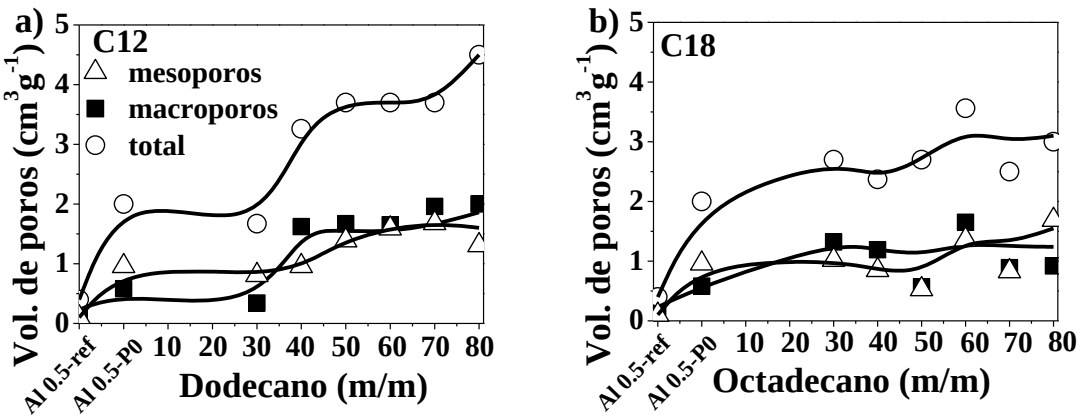


Fonte: O autor.

A área superficial específica (Tabela 1) aumenta até o valor de 50 % de C12, depois apresenta uma queda até 70 %. Em 80 % de n-dodecano atingiu-se o valor máximo, o que pode ser um erro ou devido a transformação das emulsão de O/W para W/O verificada C12 > 70 %, como visto condutividade elétrica.

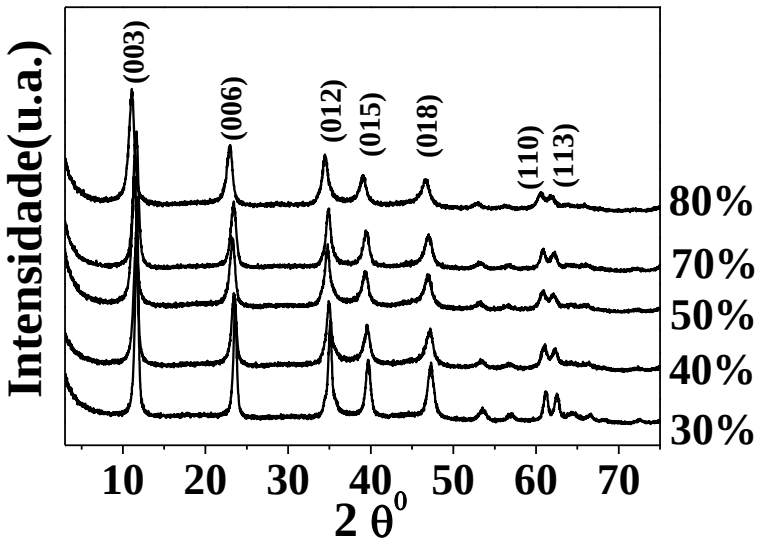
A figura 17 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas dos óxidos mistos com fração 0,5 em mol de alumínio e com aumento da quantidade de parafina em massa após a calcinação a 500 ºC. Os picos de difração são típicos da estrutura hidrotalcita e mostra que o teor de parafina não influencia muito na microestrutura do material. Todas as amostras apresentaram alta cristalinidade, ou seja, uma estrutura definida a longo alcance. Então, conclui-se que provavelmente há um grande empilhamento das laminas da hidrotalcita que se organizam ao redor dos macroporos.

Figura 16- Volume de poros em função da porcentagem em massa das parafinas a) $C_{12}H_{26}$ e b) $C_{18}H_{38}$.



Fonte: O autor.

Figura 17- Difratogramas de raios X dos óxidos mistos sintetizados com fração em mol 0,5 de alumínio com diferentes quantidades de n-dodecano.



Fonte: O autor.

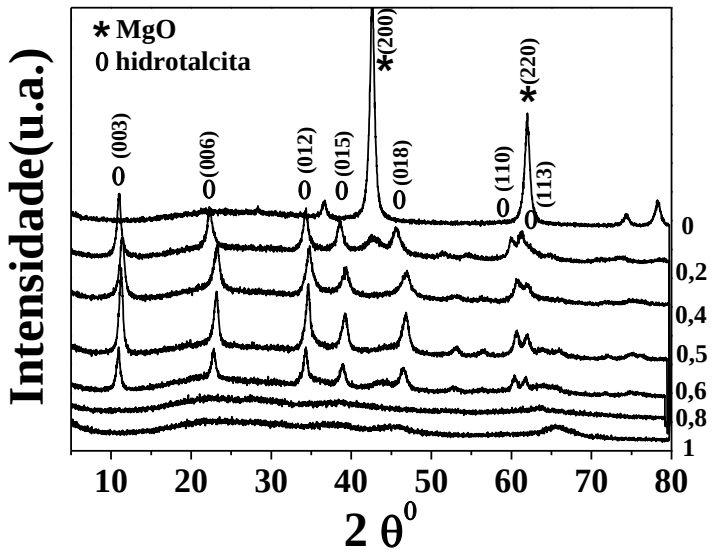
5.3. Variação da fração em mol de alumínio e magnésio

Os óxidos mistos de alumínio e magnésio também foram preparados variando-se a fração em mol de alumínio com a parafina C12, na faixa de 0 a 1, para confirmar formação da estrutura cristalina da hidrotalcita. Sabe-se que tal estrutura pode existir para valores de x entre 0,17 e 0,5 [62].

Na Figura 18 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras, calcinadas a 500 ºC. Para o valor 0 aparecem os picos de difrações intensos em 43 °(200) e 62 °(220) nesta amostra que são atribuídos ao MgO cúbico [63]. Nota-se que, entre o intervalo de razão 0,2 a 0,5, tem-se estruturas cristalinas do tipo hidrotalcita com planos de difração em (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113). Sabe-se que as hidrotalcitas possuem estruturas do tipo hexagonal.

Conforme o aumento da fração de óxido alumínio, observa-se um leve deslocamento dos picos, o que indica a possível substituição isomórfica dos íons magnésio por alumínio. Os parâmetros de rede a e c, são demonstrados na Tabela 1, diminuem linearmente com o aumento da fração em mol de Al, o que confirma a inserção de alumínio na estrutura cristalina. Para valores de x maiores que 0,5 há uma perda de cristalinidade na estrutura, pois o difratograma não apresenta picos claros de difração, indicando a estrutura pouco cristalina, característica da formação de óxidos mistos com segregação de fases.

Figura 18- Difratogramas de raios X dos óxidos mistos sintetizados em diferentes frações de Al.

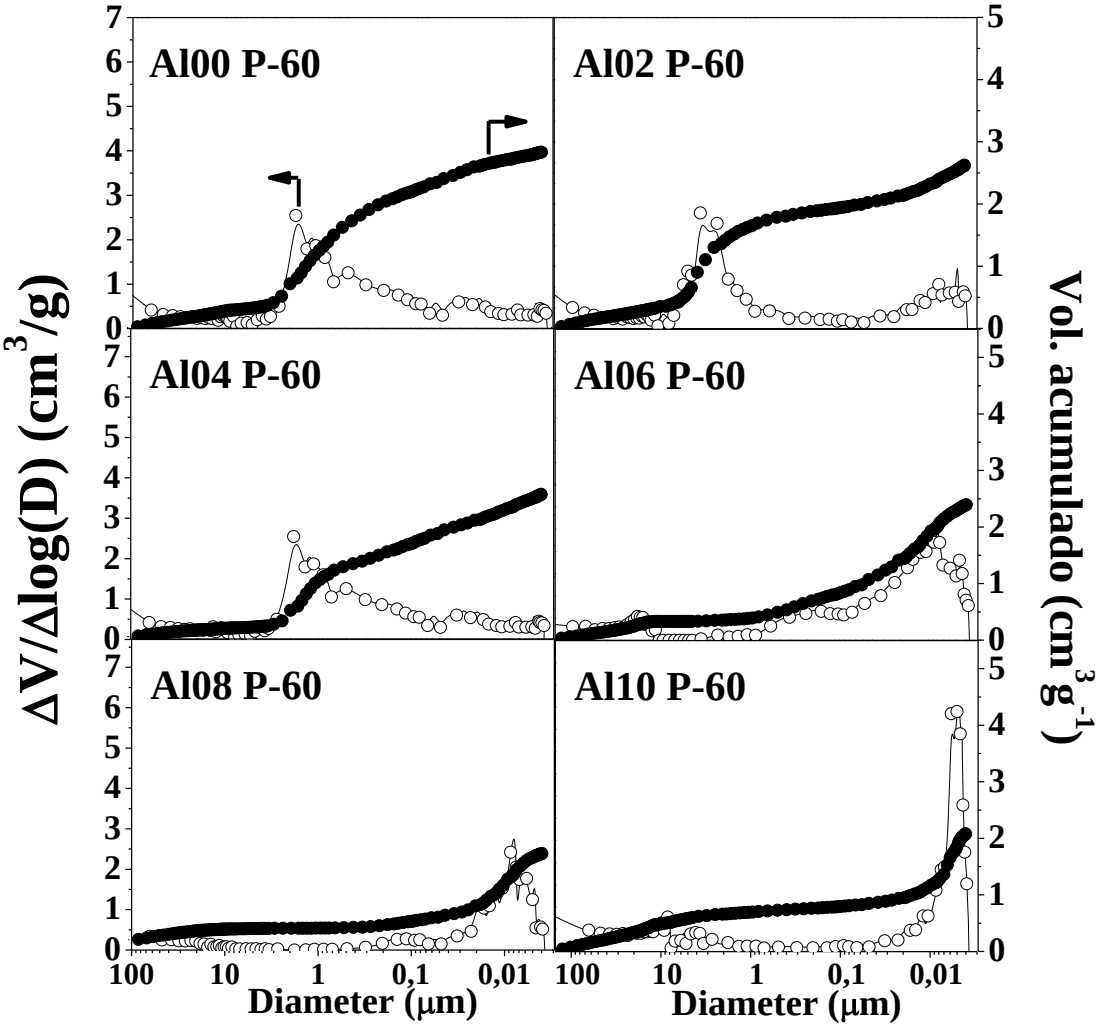


Fonte: O autor.

A distribuição de diâmetro e volume de poros dos óxidos obtidas por porosimetria de mercúrio (Figura 19), foram medidas nessas amostras. Apresentaram-se duas etapas distintas de

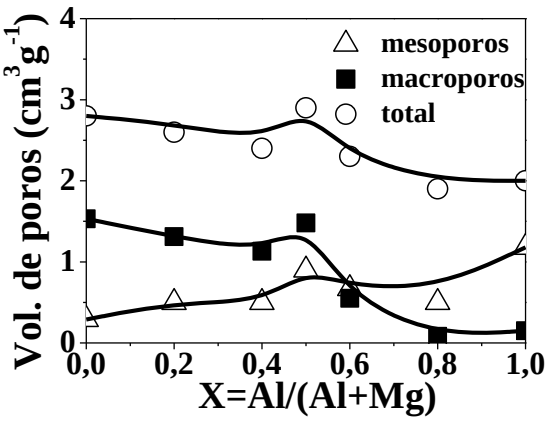
intrusão no domínio de mesoporos (dp < 0,1 μm) e macroporos (dp 0,1-2,2 μm). Para valores fração de Al, entre 0 e 0,5, obtiveram-se materiais com poros na região macro, a formação das estruturas do tipo hidrotalcita provavelmente formou-se ao redor dos macroporos formados, visto que foi possível detectá-la nos difratogramas de raios X. Enquanto que, os poros na região meso formaram-se na fração em mol de Al >0,5, indicando que as lâminas estruturas da hidrotalcita impedem a formação de mesoporos (Figura 20).

Figura 19- Distribuição do tamanho e volume acumulado de poros determinados por porosimetria de mercúrio de amostras preparadas com diferentes frações em mol de Al.



Fonte: O autor

Figura 20- Volume de poros em função da fração em mol de Al.



Fonte: O autor.

5.4. Comparação da textura e proposta de modelo para a organização hierárquica de poros

Os resultados das análises por adsorção/dessorção de nitrogênio são apresentados nas Figuras 21 e 22. Observou-se, a partir das amostras de referência (Figura 21), uma evolução no formato das histereses e na distribuição de poros. As histereses são uma mistura dos tipos H1 e H3 da classificação da IUPAC, normalmente associadas a poros de forma cônica, piramidal ou fendas [64]. Nota-se que, para as amostras Al00 C12-60 até Al05 C12-60, tem-se poros no formato de fendas, uma vez que apresentam histerese do tipo H3, associada a agregados em forma de placas, originando, assim, poros em fenda. Essa ocorrência pode ser explicada pela formação das estruturas hidrotalcitas (para amostras Al02 C12-60 a Al05 C12-60), quando aleatoriamente empilhadas, originam fendas entre as lâminas.

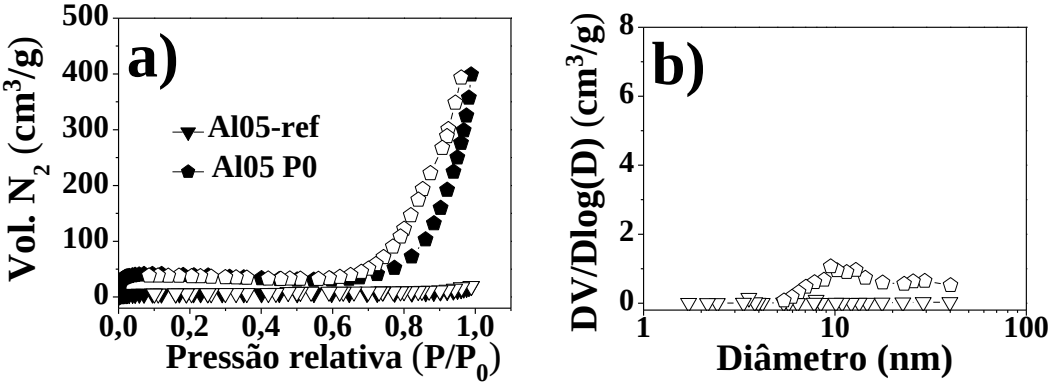
Para as amostras com fração em mol maior que 0,5 (Al06 C12-60 a Al10 C12-60), as histereses são do tipo H1, normalmente associadas a materiais com poros cilíndricos constituídos por aglomerados de partículas de tamanho praticamente uniforme.

A distribuição de diâmetros de poros, mostrada na Figura 22B, revela a mudança de organização estrutural, explicitada a seguir.

Para as amostras com fração em mol de alumínio menor que 0,5, observa-se uma ampla distribuição de poros com formato não uniforme, que caracterizam poros do tipo fendas. Conforme o enriquecimento do óxido misto com alumínio, verifica-se um deslocamento da distribuição do

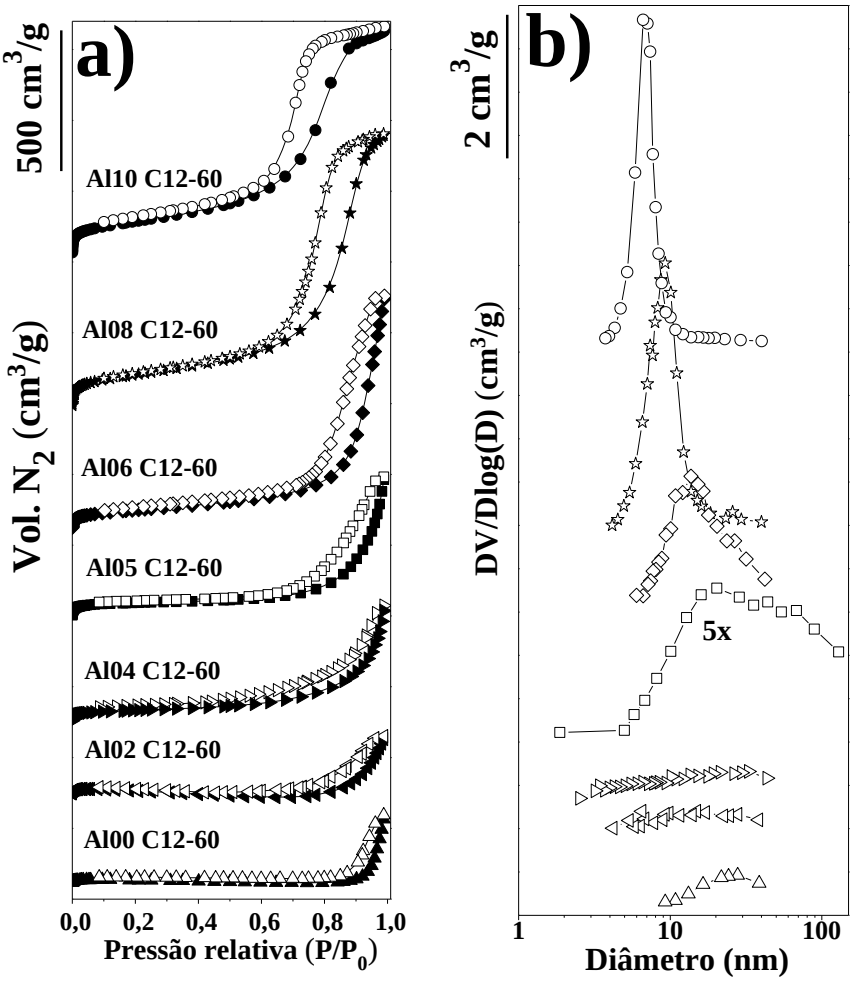
diâmetro de poros para valores menores, sendo que essa distribuição se torna mais estreita, indicando um formato de poros mais uniforme, peculiar de poros cilíndricos.

Figura 21- a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de referência e b) distribuição de tamanho de poros BJH.



Fonte: O autor.

Figura 22 - a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de referência com diferentes frações em mol de alumínio e na presença de parafina e b) distribuição de tamanho de poros BJH para as amostras.



Fonte: O autor.

A Tabela 1 apresenta as áreas superficiais específicas das amostras dos óxidos mistos na presença e ausência de parafina, em que as amostras com parafina obtiveram aumentos consideráveis na área superficial específica. Este aumento pode estar relacionado com a quantidade de substancias orgânicas no material, uma vez que, durante a etapa de calcinação, há uma grande quantidade de gases liberados no gel. Por isso, uma calcinação lenta é requerida, já que os poros estão preenchidos pelos direcionadores Pluronic P123 e parafina, com o intuito de evitar a destruição, parcial ou total, da estrutura porosa, devido as tensões capilares desses direcionadores.

A área superficial específica também aumenta conforme o aumento da fração em mol de alumínio, pois a organização microestrutural do óxido misto vai se aproximando da microestrutura semelhante a do óxido de alumínio puro [28].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostradas na Figura 23, demonstram o modelo proposto para formação de macroporos no material. Utilizou-se a amostra com fração de alumínio 0,2 na presença e ausência de parafina, Al02-ref e Al02 C12-60, respectivamente. Verifica-se que a amostra de referência apresenta um material sem porosidade, apenas ilustram a organização das lamelas das hidrotalcitas. Enquanto que, as demais amostras nota-se que a parafina atuou como molde para a formação da família de poros na escala macro, conforme esperado. As estruturas hidrotalcitas se organizaram ao redor desses moldes.

Os resultados de fisiossorção, porosimetria e microscopia eletrônica de varredura permitiram o desenvolvimento de um modelo de formação de poros, de modo que a combinação do processo de emulsão e de sol-gel descrito na introdução foi aplicada na síntese do catalisador, onde as lamelas presentes na estrutura de hidrotalcita organizam-se em torno da parafina gotas (Figura 24). Isto acontece para as amostras com Al fração de 0,2 a 0,5 mol.

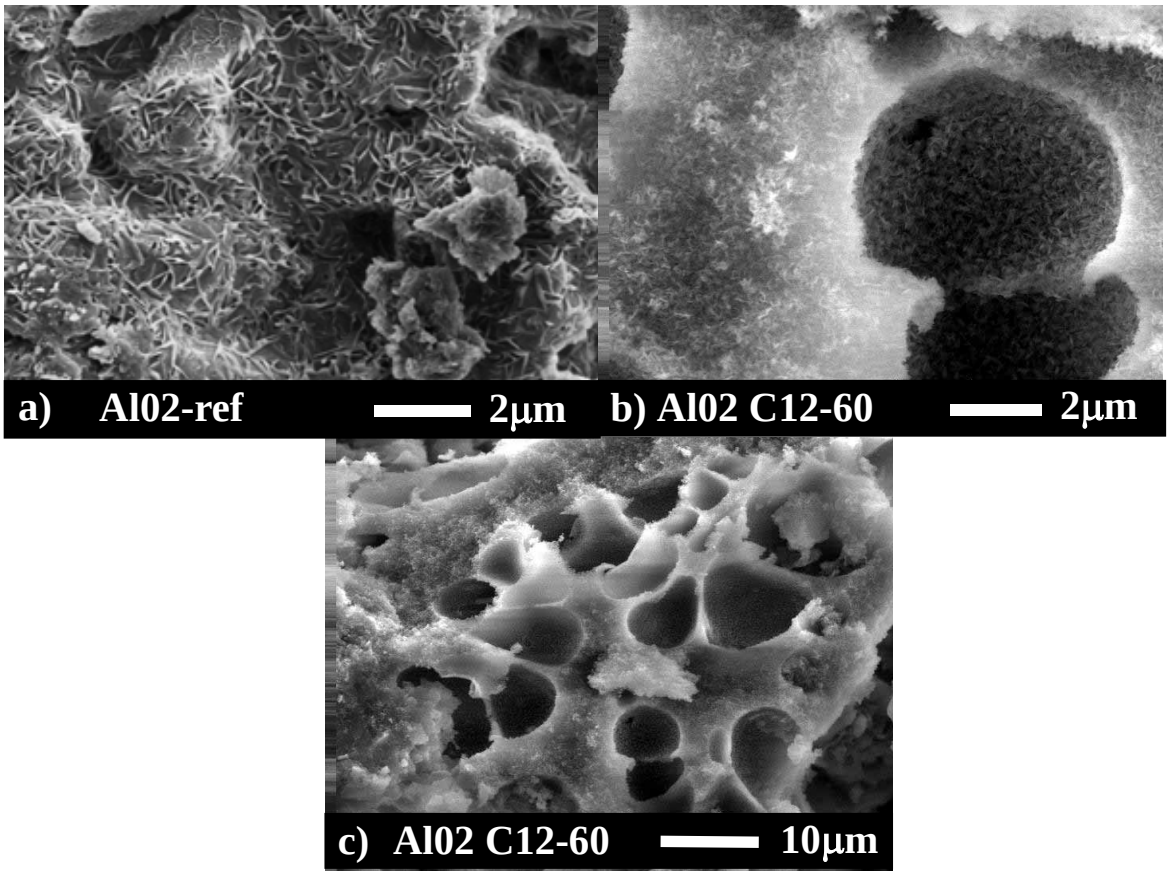
Tabela 1 - Áreas superficiais específicas e parâmetros de rede das amostras de óxidos mistos.

Amostras sem parafina e tensoativo			**Amostras com fração em mol Al/(Al+Mg) de 0,5**			**Amostras com 60% de parafina em massa**		
Amostras	**Área BET (m^2/g)**	**Parâmetros de rede a e c (nm)**	**Amostras**	**Área BET (m^2/g)**	**Parâmetros de rede a e c (nm)**	**Amostras**	**Área BET (m^2/g)**	**Parâmetros de rede a e c (nm)**
Al00-ref	15	…	Al05-P0	119		Al00-P60	29	…
Al02-ref	7	0,3070; 2,3145	Al05-P30	191	0,3026; 2,2595	Al02-P60	33	0,3064; 2,3575
Al04-ref	7	0,3047; 2,2634	Al05-P40	231	0,3021; 2,2367	Al04-P60	147	0,3035; 2,2676
Al05-ref	7	0,3027; 2,2481	Al05-P50	201	0,3029; 2,2595	Al05-P60	176	0,3018; 2,2447
Al06-ref	21	…	Al05-P60	176	0,3027; 2,2481	Al06-P60	252	…
Al08-ref	195	…	Al05-P70	162	0,3026; 2,2367	Al08-P60	416	…
Al10-ref	362	…	Al05-P80	262	0,3021; 2,2672	Al10-P60	468	…

Fonte: O Autor.

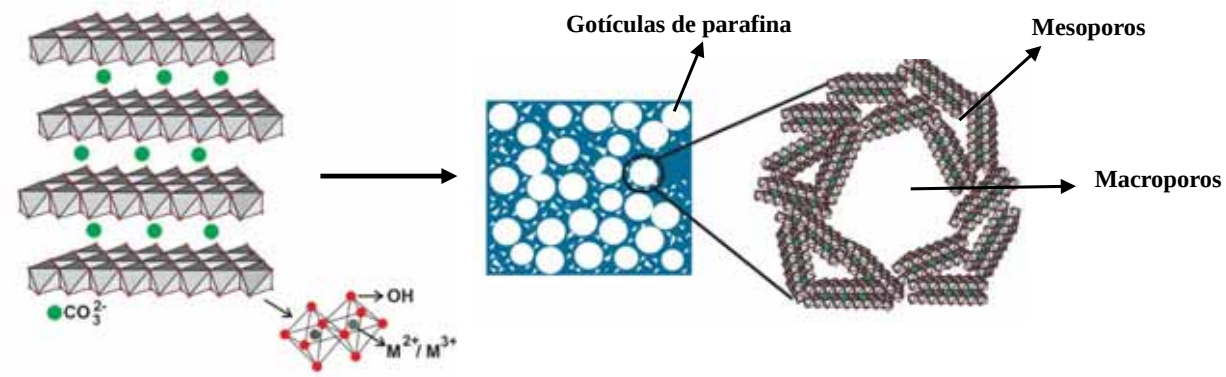
Pode ser proposto um outro tipo de formação de poros para as amostras com fração de alumínio maior do que 0,5, em que há a formação de mesoporos e perda de macroporosidade. Isto é provavelmente devido a uma perda de estrutura de hidrotalcita e do fato de a hidrólise de tri-sec-butóxido de alumínio produzir álcoois de cadeia intermédia, os quais podem atuar como tensoativo e fazer as gotas de parafina misturar com o precursor de alumínio. A síntese envolve grande quantidade de fase apolar que, provavelmente, migra para o interior das micelas (parte hidrofóbica do tensoativo) fazendo com que inchem. Estas micelas atuam como molde para a criação de mesoporos expandidos (Figura 25).

Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de óxidos mistos a)Al 02-ref; b) Al02 C12 (2 μm) e c) Al02 C12 (10μm).



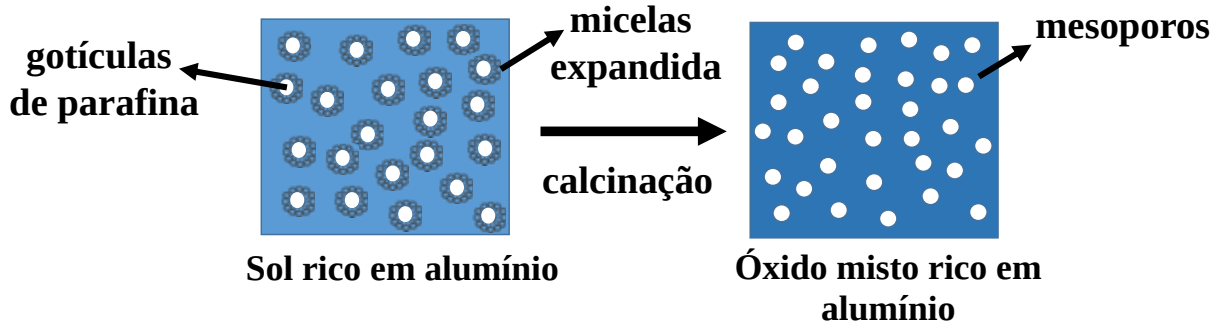
Fonte: O Autor.

Figura 24 - Esquema de formação de óxido mistos porosos, as gotículas de parafina servem como moldes para formação de macroporos e os mesoporos são formados pelas fendas entre as lâminas.



Fonte: O Autor.

Figura 25 - Esquema de formação do óxido misto poroso rico em alumínio.



Fonte: O Autor.

5.5. Reação catalítica - desidratação e desidrogenação do 2-propanol.

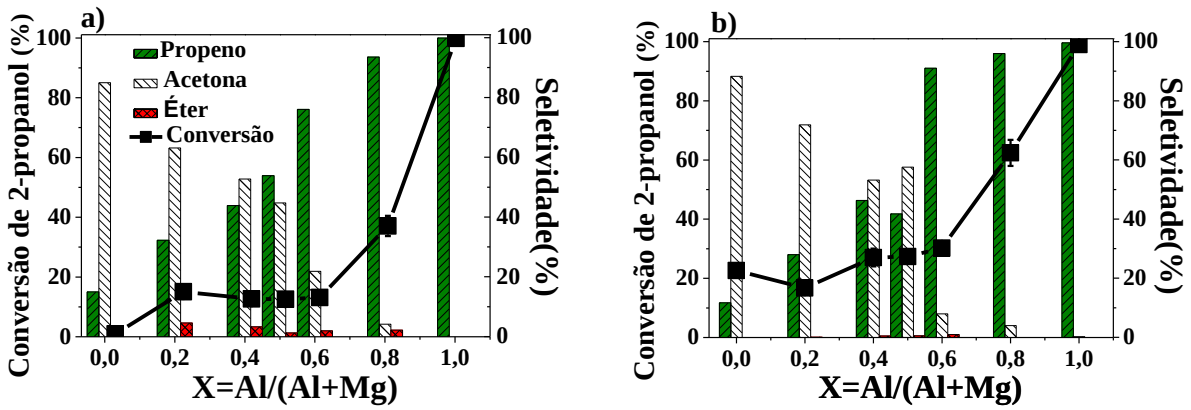
O catalisador preparado a partir de óxidos mistos foi avaliado na desidratação e desidrogenação do 2-propanol. As propriedades texturais e de acidez foram alteradas na intenção aumentar conversão de reagente. Para isso a combinação de emulsão e processo sol-gel descrita na introdução foi aplicado na síntese do catalisador, de modo que lamelas presentes na estrutura hidrotalcita se organizassem em torno das gotículas de parafina.

As contribuições mais importantes deste trabalho são desenvolver catalisadores que se comportem como um suporte inerte, ou seja, com características ácidas e básicas equivalentes,

com possibilidade de aplicação em diferentes reações químicas catalíticas em que esta propriedade é desejada. E comparar estes materiais na presença e ausência poros, para revelar que a estrutura e as propriedades texturais dos sólidos influenciam efetivamente na conversão.

A conversão e rendimento de 2-propanol utilizando-se óxido de magnésio, óxido de alumínio e mistura de óxidos mistos Al-Mg com e sem parafina e em função da composição é mostrada na Figuras 26 e 27, respectivamente. O comportamento do catalisador pode ser dividido em 2 grupos, um com predominância de sítios ácidos (X>0,5) e outro de sítios básicos (X<0,5). No ponto X=0,5 (ou amostra Al05 C12-60) a mistura de óxidos comporta-se como um suporte em que há um equilíbrio entre as forças ácidas e básicas. Os catalisadores de MgO e Mg enriquecido na mistura Al-Mg (X ≤ 0,5) tem maior seletividade para formar acetona (produtos de desidrogenação), enquanto que Al_2O_3 e enriquecimento de Al na mistura dos óxidos (X >0,5) tem alta seletividade em formar propeno (produtos de desidratação).

Figura 26 - Conversão de 2-propanol em catalisadores de MgO, Al_2O_3 e mistura desses óxidos Al-Mg a) sem e b) com parafina, e seletividade para acetona, propeno e acetona.



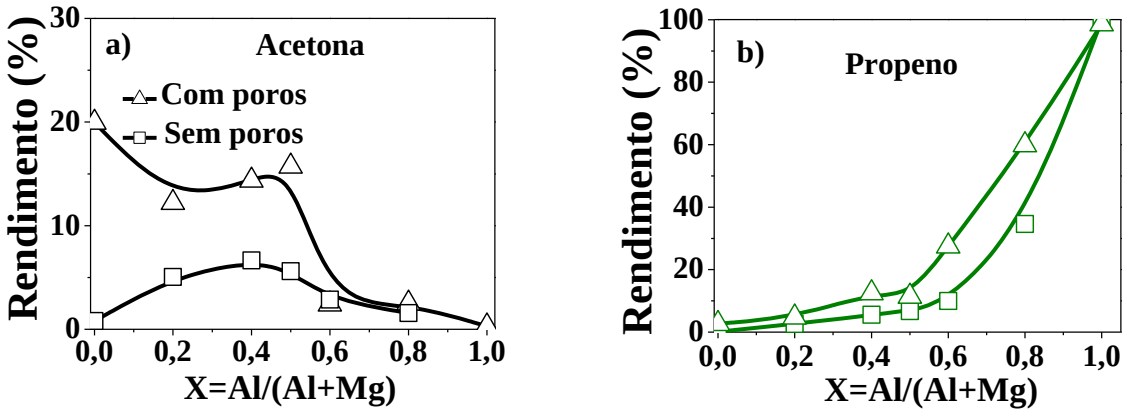
Fonte: O Autor.

As amostras com parafina apresentaram um aumento da conversão (Figura 27b), exceto para amostra apenas com óxido de alumínio que converteu 100% na presença e ausência de parafina, devido a maior densidade de sítios ácidos na superfície.

As taxas de conversão de 2-propanol e de formação de acetona e propeno são apresentadas na Figura 28, em que as amostras de referências (sem poros) demonstraram-se com atividade

máxima para os valores próximos a 0,5 de fração em mol de alumínio, enquanto que, as amostras porosa decresceram levemente conforme o aumento da fração em mol. As amostras de referências exibiram uma maior taxa de conversão e de formação dos produtos, pelo fato de possuírem áreas superficiais específicas menores do que as amostras porosas, o que não quer dizer que o aumento da área piora a eficiência do catalisador. Uma vez que, pela fórmula do cálculo das taxas de conversão e de formação a área superficial específica é inversamente proporcional. Além disso, para determinar se a porosidade e área melhoram a eficiência do material, seria necessário o uso de outras técnicas que pudessem verificar a influência da presença de poros na acidez e basicidade dos sítios ativos do catalisador.

Figura 27- Rendimento dos produtos a) acetona e b) propeno da reação do 2-propanol com os catalisadores na presença e ausência de parafina.



Fonte: O Autor.

6. CONCLUSÃO

Os óxidos mistos com estrutura de poros foram obtidos por um procedimento de síntese de etapa única, baseado no uso de direcionadores de estrutura, como micelas de tensoativos e emulsões. Os materiais apresentaram estrutura bem definida de meso e macroporos. Além disso, exibiram elevada área superficial e volume de poros, quando comparados com alguns trabalhos da literatura.

A partir do diagrama ternário, pôde-se escolher uma região de melhor estabilidade cinética da emulsão para o preparo das amostras. Notou-se, conforme o aumento da cadeia carbônica da

parafina, uma ampliação da região de formação de emulsão e consequente diminuição da região de microemulsão. A partir da condutividade elétrica, pôde-se demonstrar a inversão na emulsão de O/W para W/O, nas quantidades de n-dodecano maiores que 70% em massa. A medida de espalhamento quase-elástico de luz deu indícios de possível formação de microemulsão, na região de 0 a 30% de n-dodecano.

A quantidade e o tipo de parafina mostraram-se efetivos na composição estrutural do material, visto que, o aumento da quantidade mássica promoveu um acréscimo na distribuição, no volume de poros e na área superficial específica do material. A combinação adequada dos moldes moles (emulsão e micelas) permitiu a criação de estruturas porosas que puderam ser ajustadas por meio dos sistemas emulsionados. Notou-se que, com o aumento do teor de parafina, o volume de poros, na faixa dos macroporos, aumentou consideravelmente até 60% em massa de parafina para a C18. Já para as amostras sintetizadas com C12, este efeito é notado para valores até 80% em massa de parafina.

As amostras com fração em mol de alumínio de 0,2 a 0,5 apresentaram estrutura do tipo hidrotalcita, conforme os picos apresentados nos difratogramas de raios X. Para valores de fração em mol de alumínio maiores que 0,5 há uma perda de cristalinidade na estrutura, pois o difratograma não apresentou picos claros de difração, indicando a estrutura pouco cristalina, característica da γ-alumina. Os parâmetros de rede a e c diminuíram linearmente com o aumento da fração em mol de Al, indicando a inserção de alumínio na estrutura cristalina.

Observou-se, conforme o aumento da fração de alumínio no preparo dos óxidos mistos, que, a partir das amostras de referência, há uma evolução no formato das histereses e na distribuição de poros. Para as amostras Al 0,0 C12-60 até Al 0,5 C12-60, tem-se poros no formato de fendas, pois apresentam histerese do tipo H3, a qual está associada a agregados em forma de placas, originando poros em fenda. Essa ocorrência pode ser explicada pela formação das estruturas hidrotalcitas (para amostras Al02 C12-60 a Al05 C12-60), quando aleatoriamente empilhadas, originam fendas entre as lâminas. Nas amostras com fração em mol de alumínio maior que 0,6, as histereses foram do tipo H1, normalmente associada a materiais com poros cilíndricos constituídos por aglomerados de partículas de tamanho praticamente uniforme. Esse fato foi confirmado na distribuição de poros, em que as amostras com valor de fração de Al maior que 0,5 apresentaram distribuição de diâmetros de poros mais uniforme.

A combinação das técnicas de fisissorção, porosímetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura possibilitou predizer a formação de dois modelos de poros.

O primeiro modelo de poros para a fração de Al 0,2 a 0,5 (estruturas hidrotalcitas), foi obtido pela combinação do processo sol-gel e emulsão, descrito na introdução, e aplicado na síntese do catalisador, resultando em um empilhamento aleatório das lâminas presentes da estrutura hidrotalcita, que se organizaram em torno das gotas de parafina.

O segundo modelo de poros para a fração de Al maior do que 0,5, constata-se a formação de mesoporos e perda de macroporosidade. Isso se registra em função: da perda da estrutura hidrotalcita e do fato de a hidrólise de tri-sec-butóxido de alumínio produzir álcoois de cadeia intermediária, os quais podem atuar como co-tensoativo e fazer com que as gotas de parafina se misturem ao precursor de alumínio. A síntese envolve grande quantidade de fase apolar que, provavelmente, migra para o interior das micelas (parte hidrofóbica do tensoativo), fazendo com que inchem. Essas micelas funcionam como molde para a criação de mesoporos expandidos.

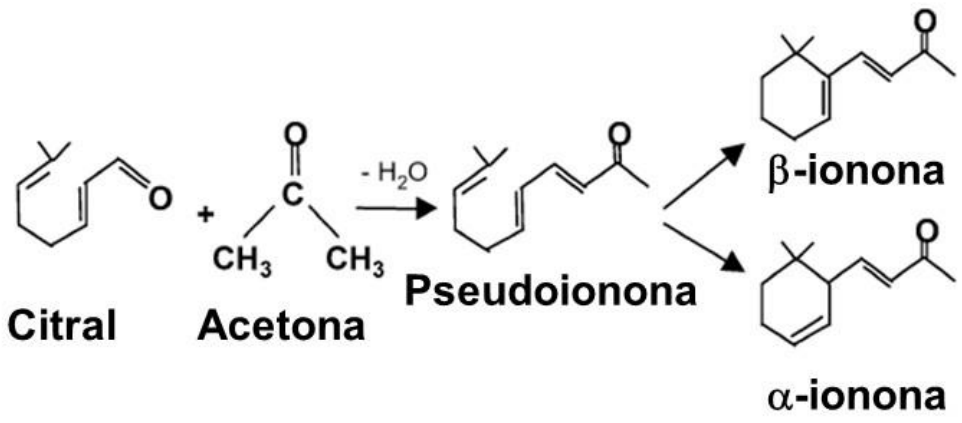
Os óxidos mistos demonstraram-se seletivos na reação de desidratação e desidrogenação do 2-propanol, e a presença de poros no catalisador aumentou a conversão e o rendimento. Notou-se que esta reação é favorecida em sítios ácidos, visto que a conversão atingiu seu valor máximo.

Perspectivas de trabalhos futuros

O tema principal desse trabalho era preparar um catalisador com propriedades texturais e de acidez e basicidade controláveis. Catalisadores porosos são interessantes para sistemas com alta viscosidade e moléculas grandes, em que os poros facilitariam a difusão dos reagentes no interior do material. Nesse trabalho realizou-se a reação com 2-propanol, um reagente pouco viscoso e com moléculas pequenas.

Um desafio para este tipo de catalisador seria testá-lo em reações com moléculas diâmetros cinéticos grandes, por exemplo na reação catalítica de condensação aldólica cruzada do citral com a cetona. O citral (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al) é amplamente usado como alicerce fundamental em química fina, principalmente na produção das vitaminas A e E, além de bem como os carotenóides e uma vasta gama de produtos químicos do aroma. Esquema 1.

Esta reação requer a presença de sítios básicos para a formação pseudoionona e sítios ácidos para a produção isômeros α e β. A porosidade do material seria responsável pelo aumento da conversão dos produtos e comparação com a conversão apresentada na literatura.



Esquema 1 - Sequência da reação da pseudoionona e ionona.

REFERÊNCIAS

1 TICHIT, D.; GERARDIN, C.; DURAND, R.; COQ, B. Layered double hydroxides: precursors for multifunctional catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 39, n. 1/2, p. 89-96, 2006.

2 LESAINT, C.; KLEPPA, G.; ARLA, D.; GLOMM, W. R.; ØYE, G. Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1, p. 245-251, 2009.

3 MORRIS, S. M.; FULVIO, P. F.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 45, p. 15210-15216, 2008.

4 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; FUJITA, K.; AKAMATSU, H.; HANADA, T. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, n. 2, p. 506-513, 2009.

5 OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115-131, 2012.

6 ZHAO, B.; COLLINSON, M. M. Well-defined hierarchical templates for multimodal porous material fabrication. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 14, p. 4312-4319, 2010.

7 COLOMBO, P. Materials science: in praise of pores. **Science**, v. 322, n. 5900, p. 381-383, 2008.

8 MAO, X.; SHIMAI, S.; WANG, S. Gelcasting of alumina foams consolidated by epoxy resin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 1 p. 217-222, 2008.

9 STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

10 DRISKO, G. L.; ZELCER, A.; LUCA, V.; CARUSO, R. A.; SOLER-ILLIA, G. One-pot synthesis of hierarchically structured ceramic monoliths with adjustable porosity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 15, p. 4379-4385, 2010.

11 TULLIANI, J.; BARTULI, C.; BEMPORAD, E.; NAGLIERI, V.; SEBASTIANI, M. Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2481-2491, 2009.

12 PRABHAKARAN, K.; GOKHALE, N. M.; SHARMA, S. C.; LAL, R. A novel process for low-density alumina foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2600-2603, 2005.

13 DIMITRIEV, Y.; IVANOA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. **Journal University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.

14 ROSA, M. A. A.; SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42, p. 4786-4789, 2008.

15 MARTINS, L.; CARDOSO, D.; HAMMER, P.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 398, n. 1, p. 59-65, 2011.

16 PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Design of hierarchical porous aluminas by using one-pot synthesis and different calcination temperatures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 242-250, 2012.

17 PETROLINI, D. D.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Textured macro-and mesoporous alumina samples designed in the presence of different surfactant types. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 71, n. 1, p. 9-15, 2014.

18 MARTINS, L.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1, p. 268-275, 2010.

19 XIU, F.; LI, W. Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina using sodium lauroyl glutamate surfactant. **Materials Letters**, v. 64, n. 16, p. 1858-1860, 2010.

20 PETROV, P.; YUAN, J.; YONCHEVA, K.; MÜLLER, A. H. E.; TSVETANOV, C. B. Wormlike morphology formation and stabilization of “Pluronic P123” micelles by solubilization of pentaerythritol tetraacrylate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 30, p. 8879-8883, 2008.

21 JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 13, p. 6162-6172, 2009.

22 TICHIT, D.; GERARDIN, C.; DURAND, R.; COQ, B. Layered double hydroxides: precursors for multifunctional catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 39, n. 1/2, p. 89-96, 2006.

23 ROY, A. de; FORANO, C.; BESSE, J. P. Layered double hydroxide: synthesis and post-synthesis modification. In: RIVES, V. (Ed.). **Layered double hydroxides**: present and future. Hundington: Nova Science Publishers, 2001. Chap 1, p. 1-39.

24 CUNHA, V. R.; FERREIRA, A. M. D. C.; CONSTANTINO, V. R.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

25 GAO, Y. F.; NAGAI, M.; MASUDA, Y.; SATO, F.; SEO, W. S.; KOUMOTO, K. Surface precipitation of highly porous hydrotalcite-like film on Al from a zinc aqueous solution. **Langmuir**, v. 22, n. 8, p. 3521-3527, 2006.

26 CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A**: General, v. 287, n. 2, p. 183-190, 2005.

27 MALHERBE, F.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds. **Microporous materials**, v. 10, n. 1, p. 67-84, 1997.

28 OCCELLI, M. L.; OLIVIER, J. P.; AUROUX, A.; KALWEI, M.; ECKERT, H. Basicity and porosity of a calcined hydrotalcite-type material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalorimetry methods. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 22, p. 4231-4238, 2003.

29 ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15, p. 1143-1162, 2007.

30 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

31 VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 4, p. 161-198, 1999.

32 PAREDES, S. P.; FETTER, G.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Sol-gel synthesis of hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 11, p. 3377-3382, 2006.

33 ROELOFS, J. C.; van BOKHOVEN, J. A., van DILLEN, A. J., GEUS, J. W., de JONG, K. P. The thermal decomposition of Mg–Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. **Chemistry:** A European Journal, v. 8, n. 24, p. 5571-5579, 2002.

34 WANG, J. A.; LI, C. L. SO_2 adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates formed on the magnesium–aluminate spinel sulfur-transfer catalyst. **Applied Surface Science**, v. 161, n. 3, p. 406-416, 2000.

35 CORMA, A.; FORNÉS, V.; REY, F. Hydrotalcites as base catalysts: influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 1, p. 205-212, 1994.

36 DIEZ, V. K.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of MgyAlOx catalysts for alcohol elimination reactions. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 2, p. 220-233, 2003.

37 CASTRO, C. S.; FERRETI, C.; DI COSIMO, J. I.; ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. **Fuel**, v. 103, p. 632-638, 2013.

38 DI COSIMO, J. I.; TORRES, G.; APESTEGUIA, C. R. One-step MIBK synthesis: a new process from 2-propanol. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 1, p. 114-123, 2002.

39 DI COSIMO, J. I.; APESTEGUIA, C. R.; GINES, M. J. L.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on MgyAlOx catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 190, n. 2, p. 261-275, 2000.

40 GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. **Catalysis Letters**, v. 43, n. 3/4, p. 219-228, 1997.

41 KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1588-1600, 2013.

42 BEDIA, J.; ROSAS, J. M.; MARQUEZ, J.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 286-294, 2009.

43 AL-DAOUS, M. A.; MANDA, A. A.; HATTORI, H. Acid-base properties of gamma-Al_2O_3 and MgO-Al_2O_3 supported gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 363, p. 512-520, 2012.

44 DIEZ, V. K.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Deactivation of MgyAlOx mixed oxides during aldol condensation reactions of ketones. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 139, p. 303-310, 2001.

45 NOLLER H.; KLADNIG, W. Elimination-reactions over polar catalysts-mechanistic considerations. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 149-207, 1976.

46 JAIN, J. R.; PILLAI, C. N. Catalytic dehydration of alcohols over alumina mechanism of ether formation. **Journal of Catalysis**, v. 9, n. 4, p. 322-330, 1967.

47 DÍEZ, V. K.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 240, n. 2, p. 235-244, 2006.

48 ABELLÓ, S.; VIJAYA-SHANKAR, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation. **Applied Catalysis A**: General, v. 342, n. 1, p. 119-125, 2008.

49 CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; EPPING, K.; VELTY, A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 316-326, 2004.

50 CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 2, p. 1072-1133, 2010.

51 PRESCOTT, H. A.; LI, Z. J.; KEMNITZ, E.; TRUNSCHKE, A.; DEUTSCH, J.; LIESKE, H.; AUROUX, A. Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 1, p. 119-130, 2005.

52 ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. D. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133, p. 548-554, 2008.

53 CUNHA, A. F.; WU, Y. J.; LI, P.; YU, J. G.; RODRIGUES, A. E. Sorption-enhanced steam reforming of ethanol on a novel K-Ni-Cu-Hydrotalcite hybrid material. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 231, p. 36-48, 2013.

54 CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J. A.; NUÑO, L.; QUINTANA, B.; CÓRDOVA, I.; FUENTES, G. A. Catalysts for H_2 production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835-18853, 2014.

55 WU, Y. J.; LI, P.; YU, J.; CUNHA, A. F.; RODRIGUES, A. E. High-purity hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of ethanol: a cyclic operation simulation study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 231, p. 36-48, 2013.

56 AWADALLAH, A. E.; AHMED, W.; EL-DIN, M. R.; ABOUL-ENEIN, A. A. Novel aluminosilicate hollow sphere as a catalyst support for methane decomposition to COx-free hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 415-422, 2013.

57 LE VALANT, A.; GARRON, A.; BION, N.; EPRON, F.; DUPREZ, D. Hydrogen production from raw bioethanol over $Rh/MgAl_2O_4$ catalyst: Impact of impurities: heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine. **Catalysis Today**, v. 138, n. 3, p. 169-174, 2008.

58 CUNHA, A. F.; WU, Y. J.; SANTOS, J. C.; RODRIGUES, A. E. Sorption enhanced steam reforming of ethanol on hydrotalcite-like compounds impregnated with active copper. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 3, p. 581-592, 2013.

59 WANG, L.; LI, D.; WATANABE, H.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 150, p. 82-92, 2014.

60 TADROS, T. F. **Applied surfactants**: principles and applications. Weinhein: Wiley-VHC, 2005. p. 634.

61 TADROS, T. Polymeric surfactants in disperse systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147, p. 281-299, 2009.

62 ABELLÓ, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GROEN, J. C.; SUEIRAS, J. E.; CESTEROS, Y. Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. **Chemistry a European Journal**, v. 11, n. 2, p. 728-739, 2005.

63 XU, Z. P.; LU, G. Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al_2O_3: LDH formation mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 5, p. 1055-1062, 2005.

64 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - Planilha de síntese dos óxidos mistos porosos.

Síntese material mesoporoso Al-Mg

Massa Atomica	g/mol
H	1,01
C	12,01
N	14,01
O	15,99
Al	26,98

Reagentes	g/mol	Densidade	Fabricante	PE (ºC)
Pluronic P123	5826,38		Aldrich	sólido
$Mg(NO_3)_2$	256,3	1,46		sólido
$Al(O\text{-}i\text{-}But)_3$	246,32	1,24	Aldrich, > 98%	200-206
CH_3H_2OH	46,06	0,79		78
isobutanol	74,12	0,80		108
H_2O	18,01	1,00	...	
HNO_3*	62,98	1,39	Synth	**0,65**
HCl	36,46	1,18		**0,35**
NH_4OH	35,10	0,89		**0,29**

* A densidade refere-se ao ácido nítrico 65%

(fração mássica)

	g/mol	Densidade	Fabricante
Dodecano	170,3		Sigma Aldrich
Octadecano	254,5		Sigma Aldrich
Tetracosano	338,6		Sigma Aldrich

Preto = valor fixo	**Azul = resultado**	**vermelho = variável indep.**

Massa gel (g)	**20**

Composição de reagentes de acordo com o trabalho J Am Chem Soc, 130, 3465-3472

Reagentes	**Proporção**	**MM (g/mol)**	**m (g)**	**% mássica**	**Massa (g) no meio reacional**	
Pluronic P123	**0,1**	5826,4	582,6	0,149	**2,98**	g
$Mg(NO_3)_2$	**0,5**	256,3	128,2	0,033	**0,66**	g
$Al(O\text{-}i\text{-}But)_3$	**0,5**	246,3	123,2	0,032	**0,63**	g
CH_3CH_2OH	**15**	46,1	690,9	0,177	**3,53**	g
$C_{12}H_{26}$	**14**	170,3	2384,6	0,610	**12,20**	g
HNO_3	**0**	36,5	0,0	0,000	**0,00**	g
H_2O	0	18,01	0,0	0,000	**0,00**	g
NH_4OH	**0**	35,10	0,0	0,000	**0,00**	g
				Total =	**20,00**	

Densidades			**Temperatura de Ebulição (ºC)**				
Dodecano	Octadecano	Tetracosano	Dodecano	Octadecano	Tetracosano	Octano	Octacosano
0,753			216,3	317	391	125,6	440
Volume (mL)			**Temperatura de Fusão (ºC)**				
Dodecano	Octadecano	Tetracosano	Dodecano	Octadecano	Tetracosano	Octano	Octacosano
0			-9,6	26-29	49 - 51	-56,5	57-62

Diagrama ternário	**Prop. mássica**	**Molar**
Etanol	0,25	0,719
Pluronic	0,4	0,009
Parafina	0,35	0,272

Síntese	**Molar**	**Prop. mássica**
Etanol	15,0	0,19
Pluronic	0,1	0,16
Parafina	14,0	0,65
		1,00

APÊNDICE 2 -Tabelas utilizadas para o estudo de formação e estabilidade cinética das emulsões.

Reagentes	Proporção mássica	massa na emulsão (g)	MM(g/mol)	mol	% molar
Etanol	0,5	2,5	46,1	0,054277	0,8778
Pluronic	0,25	1,25	5826,4	0,000215	0,0035
Dodecano	0,25	1,25	170,3	0,007339	0,1187
Total =	1	5			1

Reagentes	Proporção mássica	massa na emulsão (g)	MM(g/mol)	mol	% molar
Etanol	0,1	0,5	46,1	0,010855	0,4740
Pluronic	0,3	1,5	5826,4	0,000257	0,0112
Octadecano	0,6	3	254,5	0,011789	0,5148
Total =	1	5			1

Reagentes	Proporção mássica	massa na emulsão (g)	MM(g/mol)	mol	% molar
Etanol	0,8	4	46,1	0,086843	0,9667
Pluronic	0,05	0,25	5826,4	4,29E-05	0,0005
Octadecano	0,15	0,75	254,5	0,002947	0,0328
Total =	1	5			1

APÊNDICE 3 - Cálculo dos parâmetros de rede.

0,2Al0,8Mg

Cu Kalpha = 0,154056 nm
a = 0,306411 nm
c = 2,357588 nm

h	k	l	2theta	d1 (nm)	d2 (nm)	d1-d2
0	0	3	11,25	0,785863	0,785863	0,00
0	0	6	22,6	0,393108	0,392931	0,02
0	1	2	34,62	0,258882	0,258881	0,00
0	1	5	38,98	0,23087	0,231254	0,04
0	1	8	45,97	0,19726	0,197197	0,01
1	1	0	60,25	0,153476	0,153206	0,03
1	1	3	61,64	0,150345	0,150375	0,00
						0,09

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$ hexagonal

0,4Al0,6Mg

Cu Kalpha = 0,154056 nm
a = 0,303547 nm
c = 2,292593 nm

h	k	l	2theta	d1 (nm)	d2 (nm)	d1-d2
0	0	3	11,57	0,764198	0,764198	0,00
0	0	6	23,52	0,377935	0,382099	0,42
0	1	2	35,1	0,25545	0,256228	0,08
0	1	5	39,43	0,228338	0,228057	0,03
0	1	8	47,11	0,192749	0,19372	0,10
1	1	0	60,9	0,151993	0,151774	0,02
1	1	3	62,32	0,148867	0,148866	0,00
						0,64

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$ hexagonal

0,5Al0,5Mg

Cu Kalpha = 0,154056 nm

a = 0,301826 nm

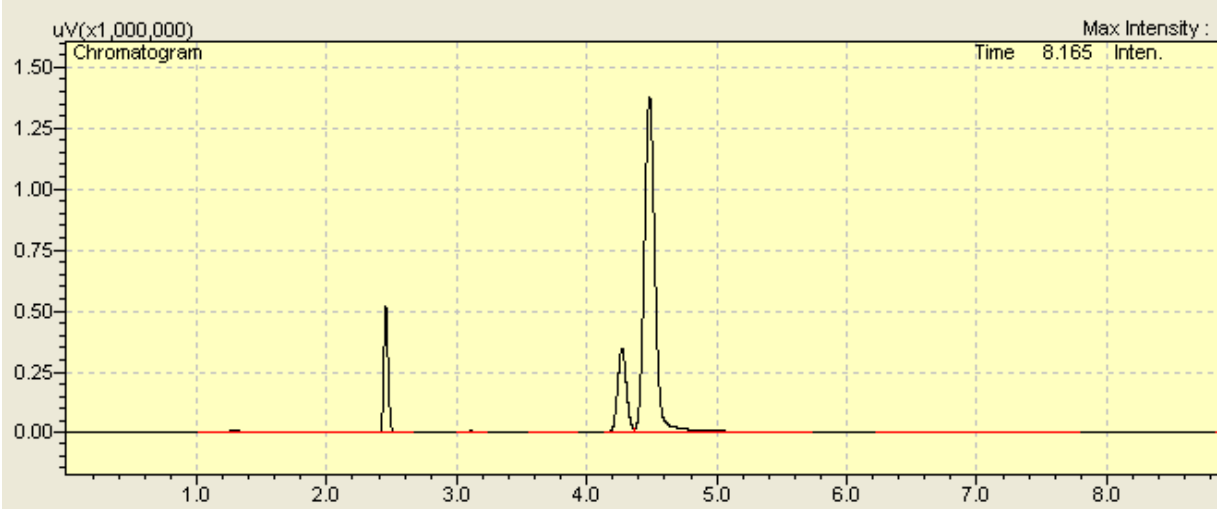
c = 2,244272 nm

h	k	l	2theta	d1 (nm)	d2 (nm)	d1-d2
0	0	3	11,82	0,748091	0,748091	0,00
0	0	6	23,61	0,376515	0,374045	0,25
0	1	2	35,27	0,254258	0,254573	0,03
0	1	5	39,75	0,226573	0,225879	0,07
0	1	8	47,5	0,191257	0,19124	0,00
1	1	0	61,3	0,151097	0,150913	0,02
1	1	3	62,76	0,147928	0,147933	0,00
						0,37

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

hexagonal

APÊNDICE 4 - Perfil do cromatograma obtido para a reação.



Tempo (min)	Composto
2,45	Propeno
4,26	Acetona
4,48	2-propanol

APÊNDICE 5 - Seletividades das amostras porosas.

Al 0,0

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	199641,2	493535,8	18609234,6	0,0		19302411,6	3,6	28,8	71,2	0,0
400	20	2	51159,4	368881,7	1517935,8	0,0		1937976,9	21,7	12,2	87,8	0,0
400	30	3	57963,2	462207,6	1682255,9	0,0		2202426,7	23,6	11,1	88,9	0,0
400	40	4	7713,2	109792,3	46917,3	0,0		164422,8	71,5	6,6	93,4	0,0
400	50	5	9214,5	102787,8	80941,5	0,0		192943,8	58,0	8,2	91,8	0,0
400	60	6	110487,5	528729,9	13897949,5	0,0		14537166,9	4,4	17,3	82,7	0,0
media									22,6	11,7	88,3	0
desvio									1,4			

Al 0,2

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	578942,9	1032898,1	15252224,6	3301,2		16867366,8	9,6	35,8	64,0	0,2
400	20	2	568382,4	1325547,6	10363677,1	2107,7		12259714,8	15,5	30,0	69,9	0,1
400	30	3	668889,2	1738269,1	15470276,9	4960,1		17882395,3	13,5	27,7	72,1	0,2
400	40	4	734185,4	1945341,4	15660419,8	3791,4		18343738,0	14,6	27,4	72,5	0,1
400	50	5	601815,1	1652939,3	12948736,7	2048,9		15205540,0	14,8	26,7	73,2	0,1
400	60	6	671531,4	1895076,4	17718766,7	5055,3		20290429,8	12,7	26,1	73,7	0,2
media									15,0	28,0	71,9	0,1
desvio									0,4			

Al 0,4

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	1286962,1	918565,8	14252459,4	22932,1		16480919,4	13,5	57,8	41,2	1,0
400	20	2	1241305,6	961668,6	20265921,5	31976,5		22500872,2	9,9	55,5	43,0	1,4
400	30	3	768779,5	872965,9	4990994,6	8633,7		6641373,7	24,8	46,6	52,9	0,5
400	40	4	805715,1	935408,8	4266859,8	7645,6		6015629,3	29,1	46,1	53,5	0,4
400	50	5	1456198,5	1681904,9	17603610,9	37466,2		20779180,5	15,3	45,9	53,0	1,2
400	60	6	799200,1	689509,4	1420935	3613,3		2913257,8	51,2	53,6	46,2	0,2
media									27,0	46,3	53,2	0,5
desvio									3,0			

Al 0,5

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	1729702,5	1731125,5	18611046,9	32050,8		22103925,7	15,8	49,5	49,6	0,9
400	20	2	1461083,7	1988185,4	26902178,0	38292,4		30389739,5	11,5	41,9	57,0	1,1
400	30	3	1548581,3	1984683,1	16830349,8	28986,2		20392600,4	17,5	43,5	55,7	0,8
400	40	4	1249569,8	1703989,9	13577873,9	22106,8		16553540,4	18,0	42,0	57,3	0,7
400	50	5	1209140,0	1646920,4	8145986,7	17966,7		11020013,8	26,1	42,1	57,3	0,6
400	60	6	1229556,6	1714955,1	7447944,7	18171,0		10410627,4	28,5	41,5	57,9	0,6
media									27,3	41,8	57,6	0,6
desvio									1,7			

Al 0,6

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	9038858,4	196233,6	3439680,2	2979,2		12677751,4	72,9	97,8	2,1	0,0
400	20	2	7652245,5	255318,7	7663837,6	2659,4		15574061,2	50,8	96,7	3,2	0,0
400	30	3	2558031,8	169008,4	2017835,4	0,0		4744875,6	57,5	93,8	6,2	0,0
400	40	4	9646692,1	314899,6	5644765,3	3709,1		15610066,1	63,8	96,8	3,2	0,0
400	50	5	15540519,6	431568,0	8291931,7	5883,9		24269903,2	65,8	97,3	2,7	0,0
400	60	6	11020068,2	297700,0	12060353,9	2595,8		23380717,9	48,4	97,3	2,6	0,0
media									62,4	96,0	4,0	0,0
desvio									4,4			

Al 0,8

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	6403121,7	518159,5	8937763,6	49007,8		15908052,6	43,8	91,9	7,4	0,7
400	20	2	8511238,5	609017,2	19628628,6	88742,0		28837626,3	31,9	92,4	6,6	1,0
400	30	3	2019922,8	274957,0	8223761,9	4423,5		10523065,2	21,9	87,8	12,0	0,2
400	40	4	9157446,4	862817,5	10053452,1	79091,3		20152807,3	50,1	90,7	8,5	0,8
400	50	5	6623730,8	567280,5	16812180,2	77169,2		24080360,7	30,2	91,1	7,8	1,1
400	60	6	5378562,5	571620,5	15188754,6	60351,8		21199289,4	28,4	89,5	9,5	1,0
media									47,0	91,0	8,0	1,0
desvio									4,5			

Al 1,0

Temperatura (° C)	Tempo (min)	Injecao	propeno	acetona	isopropanol	eter isopro	outros	soma	conversao isopropanol	seletividade propeno	seletividade acetona	seletividade eter
400	10	1	30048251,0	64040,2	4890203,4	88672,9		35091167,5	86,1	99,5	0,2	0,3
400	20	2	13204928,9	42224,3	190220,8	3145,9		13440519,9	98,6	99,7	0,3	0,0
400	30	3	2019922,8	274957,0	8223761,9	4423,5		10523065,2	21,9	87,8	12,0	0,2
400	40	4	25567729,2	58368,2	2442459,1	60563,6		28129120,1	91,3	99,5	0,2	0,2
400	50	5	23865761,5	55736,1	5659127,5	252083,1		29832708,2	81,0	98,7	0,2	1,0
400	60	6	11343439,8	41498,7	59253,4	0,0		11444191,9	99,5	99,6	0,4	0,0
media									99,0	99,6	0,3	0,0
desvio									0,6			