



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**João Paulo Pransteter**

**Conversão de etanol utilizando catalisadores hidroxiapatita  
substituídos com zinco e manganês**

Campinas  
2019

**João Paulo Pransteter**

**Conversão de etanol utilizando catalisadores hidroxiapatita  
substituídos com zinco e manganês**

Dissertação apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química  
da Universidade Estadual de  
Campinas como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença.

Co-orientador: Dra. Sandra Bizarria Lopes Villanueva

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELO ALUNO: JOÃO PAULO  
PRANSTETER, E ORIENTADO PELO  
PROF. DR GUSTAVO PAIM VALENÇA

Campinas

2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P886c Pransteter, João Paulo, 1991-  
Conversão de etanol utilizando catalisadores hidroxiapatita substituídos com zinco e manganês / João Paulo Pransteter. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Coorientador: Sandra Bizarria Lopes Villanueva.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cátalise. 2. Etanol. 3. Conversão. 4. Hidroxiapatita. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Villanueva, Sandra Bizarria Lopes. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Conversion of ethanol using hydroxyapatite substituted with zinc and manganese

**Palavras-chave em inglês:**

Catalysis

Ethanol

Conversion

Hydroxyapatite

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Raphael Soeiro Suppino

Sergio Andres Villalba Morales

**Data de defesa:** 08-11-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1974-534X>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5945242254791696>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por João Paulo Pransteter aprovada em 08 de novembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença  
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino  
FEQ / UNICAMP

Dr. Sergio Andres Villalba Morales  
UNIFAL – Poços de Caldas/MG

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.



“Quem nunca errou  
nunca experimentou nada novo “

ALBERT EINSTEIN

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente agradeço a Deus por toda oportunidade e bênçãos proporcionadas a mim. Sem a minha fé nEle nada seria possível.

Agradeço a minha família por todo apoio. Citando meus pais Nilton e Roberta, minha irmã Cassia, meu tio Jarbas, o qual sempre apostou e investiu em minha educação e meu tio Adilson, que ofereceu estadias e diversos conselhos.

Agradeço a minha noiva Giuliana, a qual era minha namorada no início dessa jornada do mestrado, por todo apoio, suporte, conselhos e principalmente paciência em ouvir minhas várias lamentações e desespero

Serei eternamente grato aos meus orientadores. Ao professor Dr Gustavo Paim, que desde o início sempre ofereceu grande suporte e me aceitou no programa e me proporcionou a oportunidade de realizar um sonho de se tornar pesquisador. A minha coorientadora Sandra Villanueva, nem tenho palavras para descrever a minha eterna gratidão, sempre esteve ao meu lado, desde a graduação e sempre esteve disposta em me ajudar independentemente da situação.

Não posso deixar de lembrar dos colegas de pesquisa do LEPAC: Henrique, Albert, Kathlen, Valéria, Ludmila e Felipe, o qual ingressou ao programa a pouco tempo.

Também agradeço a FACENS por ter me aberto as portas para poder realizar a minha pesquisa e alguns testes em suas dependências. Juntamente a essa instituição, também agradeço o colaborador Caio Henrique Gomes que me ajudou imensamente nas interpretações de alguns dados,

Muito obrigado!!

## RESUMO

Atualmente diversos compostos orgânicos são obtidos pelo petróleo causando grande dependência e sobrecarga, com isso, a conversão de etanol para produção de outros compostos foi avaliada neste trabalho utilizando como catalisador a hidroxiapatita substituída com 2 e 5% atômico de zinco e substituída com 5 e 8% de manganês. Os catalisadores foram sintetizado em laboratório por meio do método de coprecipitação e confirmado por técnicas de difratometria de raios-x, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de raios-x por dispersão de energia, dessorção a temperatura programada e fisissorção de N<sub>2</sub>. Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa, em quatro temperaturas diferentes (200, 250, 300 e 350°C) e duas pressões parciais de etanol (P= 14, 265 kPa e 23, 864 kPa). Como resultados foram encontrados diversos produtos como etileno, acetaldeído, 1,3-butadieno, butiraldeído, crotonaldeído, butan-1ol, 2-buten-1-ol, 2-etil-1-butanol e hexanol. Os catalisadores tiveram maiores seletividades para acetaldeído principalmente nas temperaturas de reações mais baixas. Conforme o aumento de temperatura, a seletividade para acetaldeído diminuiu, entretanto, aumentaram as seletividades de outros produtos, indicando o acoplamento de Guerbet. Outro produto que apresentou considerável valor de seletividade foi o butanol. Já os catalisadores de manganês apresentaram maior seletividade para o etileno e etil-eter. Apesar das substituições, os catalisadores não mostraram seletividades para diferentes produtos em relação a hidroxiapatita pura.

Palavras-chave: catálise, etanol, conversão, hidroxiapatita substituída

## ABSTRACT

Currently several organic compounds are obtained by oil causing high dependence and overload, so the conversion of ethanol to production of other compounds was evaluated in this work using as a catalyst hydroxyapatite substituted with 2 and 5% atomic 5 and 8 % of manganese. The catalysts were synthesized in the laboratory by the coprecipitation method and confirmed by x-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, energy dispersion x-ray spectroscopy, desorption at programmed temperature and N<sub>2</sub> physisorption techniques. The catalytic tests were performed in the gas phase at four different temperatures (200, 250, 300 and 350°C) and two ethanol partial pressures (P = 14, 265 kPa and 23,864 kPa). As a result were found several products such as ethylene, acetaldehyde, 1,3-butadiene, butyraldehyde, crotonaldehyde, butanol, 2-buten-1-ol, 2-ethyl-1-butanol and hexanol. The catalysts had higher selectivity for acetaldehyde mainly at lower reaction temperatures. When temperature increased, selectivity for acetaldehyde decreased, however, selectivity of other products increased, indicating Guerbet coupling. Another product that showed considerable selectivity value was butanol. Manganese catalysts showed higher selectivity for ethylene and ethyl ether. Despite the substitutions, the catalysts did not show selectivity for different when compared with pure hydroxyapatite.

Keywords: catalysis, ethanol, conversion, hydroxyapatite replaced

## Lista de figuras

Figura 1. Projeção do consumo energético e emissões de carbono .....	14
Figura 2- A) Estrutura HAP em que a cor vermelha representa sítio 1, cor laranja sítio 2, cor verde os ânions OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> e a cor amarela os íons PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> B) Estrutura HAP por microscopia eletrônica de transmissão. ....	17
Figura 3. Arranjo dos íons no eixo c da HAP .....	18
Figura 4. Produtos obtidos do etanol.....	21
Figura 5. Finalidade de alguns produtos obtidos da conversão do etanol.....	22
Figura 6. Mecanismos de reação de etanol.....	25
Figura 7. Desidratação intramolecular do etanol com formação de etileno .....	25
Figura 8. Desidratação intermolecular do etanol com formação de éter etílico	25
Figura 9: Reação de desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído. ....	26
Figura 10. Mecanismos de acoplamento de Guerbet para a produção de butan-1-ol. ....	27
Figura 11. Mecanismo de reação de Lebedev para a produção de buta-1,3-dieno. ....	27
Figura 12. Aparato experimental para síntese da HAP (a) banho termostático; (b) balão de três bocas; (c) pHmetro; M é o metal de substituição .....	30
Figura 13. Esquema de linha reacional .....	35
Figura 14. Reator de quartzo em “U” .....	35
Figura 15. Comparação dos difratogramas das diferentes hidroxiapatitas sintetizadas .....	39
Figura 16. Difratograma da HAP pura .....	40
Figura 17. Espectro da hidroxiapatita pura com respectivos grupos funcionais	42
Figura 18. Espectros das hidroxiapatitas substituídas.....	42
Figura 19. Isotermas de Adsorção-dessorção para as hidroxiapatitas (a) 2Zn-HAP, (b) 5Zn-HAP, (c) 5Mn-HAP e (d) 8 Mn-HAP. ....	45
Figura 20. Perfil de dessorção de CO <sub>2</sub> para determinação de sítios básicos, (a) 2Zn-HAP, (b) 5Zn-HAP, (c) 5Mn-HAP e (d) 8 Mn-HAP. ....	46
Figura 21. Perfil de dessorção de NH <sub>3</sub> para determinação de sítios ácidos, (a) 2Zn-HAP, (b) 5Zn-HAP, (c) 5Mn-HAP e (d) 8 Mn-HAP. ....	46
Figura 22. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 2Zn-	

HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.....	48
Figura 23. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 2Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.....	49
Figura 24. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.....	49
Figura 25. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.....	50
Figura 26. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.....	50
Figura 27 Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.....	51
Figura 28. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 8Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.....	51
Figura 29. Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 8Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.....	52
Figura 30. Relação entre taxa de giro e razão de sítios ácido/base das reações com pressão parcial de etanol de 14,265 kPa.....	59
Figura 31. Relação entre taxa de giro e razão de sítios ácido/base das reações com pressão parcial de etanol de 23,864 kPa kPa .....	59

## Lista de tabelas

Tabela 1. Substituições em catalisadores HAP .....	20
Tabela 2. Conversão do etanol a partir de diversos catalisadores em diferentes temperaturas .....	22
Tabela 3. Produtos obtidos pela conversão de etanol sobre diferentes HAP... ..	23
Tabela 4. Produtos obtidos pela conversão de etanol sobre HAP substituídas com Cu e Ni.....	24
Tabela 5. Lista de reagentes, fórmula, fabricante e pureza.....	28
Tabela 6. Dados Cromatógrafo gasoso.....	36
Tabela 7. Valores de distâncias interplanares .....	40
Tabela 8. Parâmetros cristalográficos da HAP .....	41
Tabela 9. Razão Ca+M/P dos catalisadores sintetizados .....	43
Tabela 10. Dados de área, volume e diâmetro de poro dos catalisadores sintetizados. ....	44
Tabela 11. Densidade de sítios básicos e ácidos.....	47
Tabela 12. Número efetivo de carbono e fator de correção referentes a cada produto .....	53
Tabela 13. Seletividade do catalisador 2Zn-HAP para os compostos avaliados .....	54
Tabela 14. Seletividade do catalisador 5Zn-HAP para os compostos avaliados .....	54
Tabela 15. Seletividade do catalisador 5Mn-HAP para os compostos avaliados .....	55
Tabela 16. Seletividade do catalisador 8Mn-HAP para os compostos avaliados .....	55
Tabela 17. Resultados reacionais utilizando 2Zn-HAP .....	57
Tabela 18. Resultados reacionais utilizando 5Zn-HAP .....	58
Tabela 19. Resultados reacionais utilizando 5Mn-HAP.....	58
Tabela 20. Resultados reacionais utilizando 8Mn-HAP.....	58
Tabela 21. Valores das constantes da taxa e de adsorção a 200 °C .....	60

## Sumário

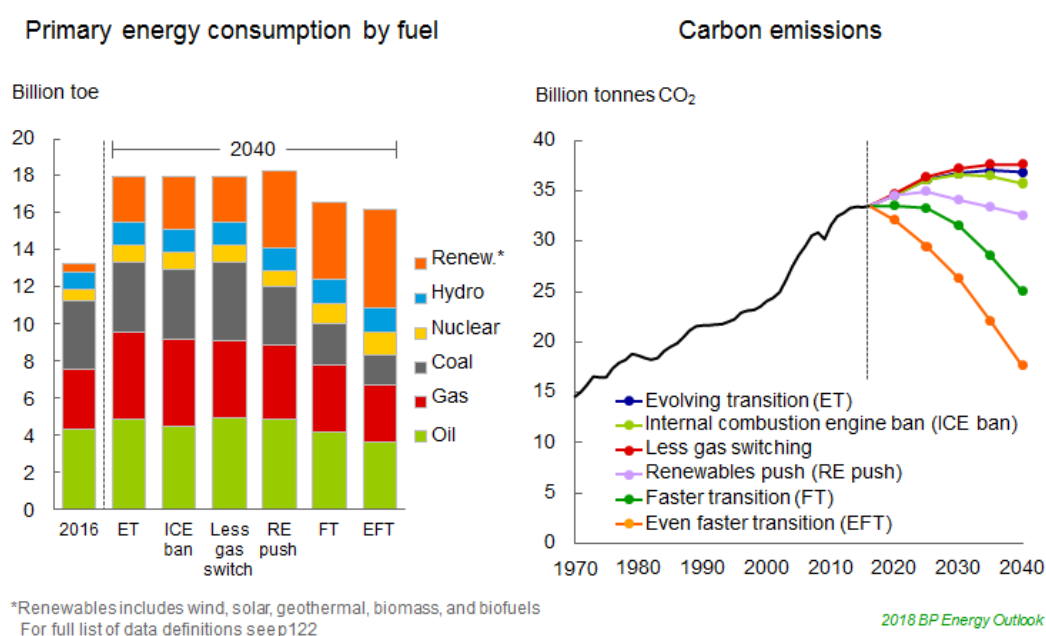
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>16</b>
2.1	HIDROXIAPATITA (HAP)	16
2.1.1	Estrutura	16
2.1.2	Acidez e basicidade da HAP	18
2.1.3	Substituição do Ca <sup>2+</sup>	19
2.2	ETANOL	21
2.3	CONVERSÃO DE ETANOL COM O EMPREGO DE HAP	23
2.4	MECANISMOS DE REAÇÃO	24
2.4.1	Reação de desidratação	25
2.4.2	Reação de desidrogenação	26
2.4.3	Reação de Condensação	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1	SÍNTESE DO CATALISADOR	28
3.1.1	Síntese Zn-HAP	28
3.1.2	Síntese Mn-HAP	29
3.2	CHARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	30
3.2.1	Difração de raios X (DRX)	30
3.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	31
3.2.3	Fisissorção de N <sub>2</sub>	31
3.2.4	Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	33
3.2.5	Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)	33
3.3	SISTEMA REACIONAL	34
3.3.1	Análise dos resultados	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
4.1	CHARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	39



4.1.1	Difração de raios-x .....	39
4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 41	
4.1.3	Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) .....	43
4.1.4	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	43
4.1.5	Dessorção a temperatura programada de CO <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> .....	45
4.2	TESTES CATALÍTICOS .....	48
4.2.1	Conversão do etanol utilizando os diferentes catalisadores HAP ...	48
4.3	SELETIVIDADE.....	53
4.4	MECANISMO DE REAÇÃO .....	56
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>62</b>
	REFERÊNCIAS.....	63
	<b>APENDICE A .....</b>	<b>69</b>
	<b>APENDICE B .....</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>73</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O consumo energético vem sofrendo diversas transformações, principalmente pelo fato de haver diversas fontes de energia, dentre elas, os combustíveis fósseis e os não fósseis. De todos estes combustíveis, a energia que tem a maior tendência de crescimento é a renovável, a qual representa 40% do aumento da energia primária até 2040, conforme pode ser visto na Figura 1. Projeção do consumo energético e emissões de carbono (BP, 2018). O aumento do uso de energia renovável resultará na diminuição das emissões de carbono.



**Figura 1.** Projeção do consumo energético e emissões de carbono

Fonte. BP Energy Outlook (2018)

O petróleo ainda é o combustível mais utilizado no mundo e de acordo com Dudley (2017), representa cerca de 32,9% do consumo global de energia. Contudo, sabe-se que os combustíveis provindos desta fonte energética são responsáveis por uma grande quantidade de emissões de gases poluentes, os quais agravam o efeito estufa. Dessa maneira, muitas alternativas surgem para atenuar este problema como é o caso das energias renováveis como as hídricas, solares, eólicas e a biomassa, que além de proporcionar um potencial

energético, destaca-se também pela segurança energética, a qual pode amenizar problemas socioeconômicos, culturais e tecnológicos (GAO, 2017).

Biomassa é definida como toda matéria orgânica, vegetal ou animal, que apresenta potencial para produção de energia. As principais fontes de biomassa são: madeira, resíduos sólidos urbanos e industriais, resíduos agrícolas, algas e plantas, em que se destaca a cana-de açúcar (GHANI, 2018). Atualmente, o principal composto obtido da fermentação da cana-de açúcar é o etanol, o qual é um componente orgânico oxigenado que apresenta propriedades como solvente, germicida, anticoagulante e combustível, além de apresentar versatilidade para produção de outros compostos orgânicos.

O presente trabalho visa estudar a seletividade dos produtos obtidos através da conversão do etanol por meio de catalisadores HAP que foram substituídos por zinco e manganês. A escolha do zinco e manganês foi realizada, pois apresentam raio iônico próximos entre si e menores em relação ao cálcio que compõe a estrutura da hidroxiapatita.

## **1.1 Objetivo Geral**

Sintetizar separadamente sólidos substituídos com zinco e manganês e avaliar os desempenhos dos catalisadores na reação de conversão de etanol.

## **1.2 Objetivos específicos**

- a) Sintetizar quatro sólidos HAP, sendo dois substituídos por Zn no percentual atômico de 2% e 5% e dois substituídos por Mn com os percentuais atômicos de 5% e 8%, de acordo com a patente INPI (BR-10-2015-009832-4) desenvolvida no LEPAC/DEPro/FEQ/UNICAMP;
- b) Realizar os testes de reação catalítica do etanol sobre os catalisadores HAP sintetizados.;

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Hidroxiapatita (HAP)

A hidroxiapatita, de acordo com Hughes e Rakovan (2015), é um material cerâmico pertencente ao grande grupo das apatitas, juntamente com as clorapatitas e fluorapatitas, muito abundantes na Terra, podendo ser encontrados em rochas ígneas, metamórficas, sedimentares ou ainda em ambientes hidrotermais. Esses materiais também são muitas vezes chamados de biocerâmicos, pois são constituintes dos ossos, dentes e também podem ser encontrados como cálculos renais.

A fórmula química geral da hidroxiapatita é dada por  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e apresenta razão atômica Ca/P variando entre 1,50 e 1,67 aproximadamente, sendo esta última estequiométrica. Essa relação atômica que caracteriza a acidez e basicidade do material (TSUCHIDA et al, 2008a).

#### 2.1.1 Estrutura

Hidroxiapatitas apresentam uma estrutura predominantemente hexagonal com parâmetros aproximados de  $a = 9.418 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.881 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$  e uma simetria de grupo espacial  $P6_3 / m$  (Fihri, 2017). Apresentam 10 íons  $\text{Ca}^{+2}$  distribuídos em dois tipos de sítios. No sítio 1 (Ca1) quatro dos 10 íons são coordenados por nove átomos de O. No sítio 2 (Ca2) os outros seis íons  $\text{Ca}^{+2}$  estão associados fortemente a hidroxila e coordenados por seis átomos de O provenientes do  $\text{PO}_4^{3-}$  e um provindo da  $\text{OH}^-$ , como pode ser observado na Figura 2- A) Estrutura HAP em que a cor vermelha representa sítio 1, cor laranja sítio 2, cor verde os ânions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e a cor amarela os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  B) Estrutura HAP por microscopia eletrônica de transmissão. e

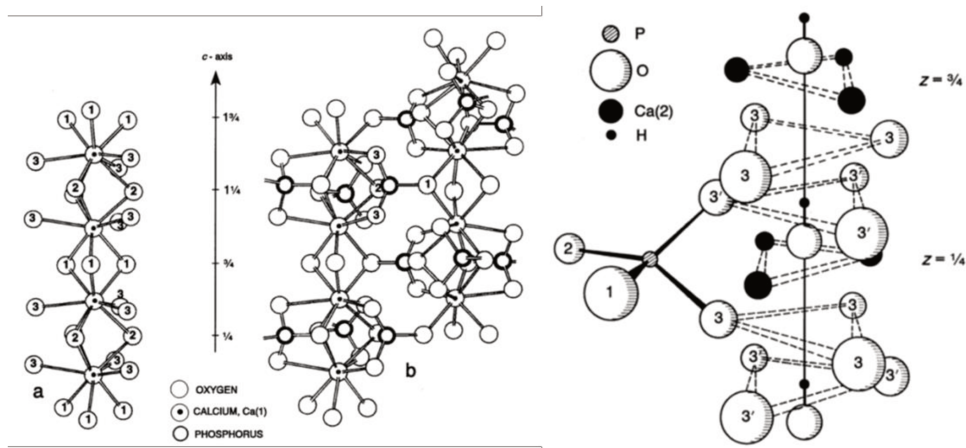


Figura 3. Arranjo dos íons no eixo c da HAP (HUGHES; RAKOVAN(2015)).

Esses materiais possibilitam substituições dos íons em sua estrutura. Conforme Lala et al (2017) e Kolekar et al (2016)  $\text{Ca}^{+2}$  pode ser substituído por íons divalentes como  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  ou ainda por íons trivalentes:  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ . Os ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ser substituídos por  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . E os íons  $\text{OH}^-$  podem ser substituídos por  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , contudo, essas últimas substituições alteram o nome das hidroxiapatitas por fluorapatitas, clorapatitas e carbonatoapatitas. Entretanto, essas substituições podem alterar algumas características como cristalinidade, parâmetros de rede, textura, estabilidade e solubilidade (GUERRA-LÓPEZ et al., 2001).

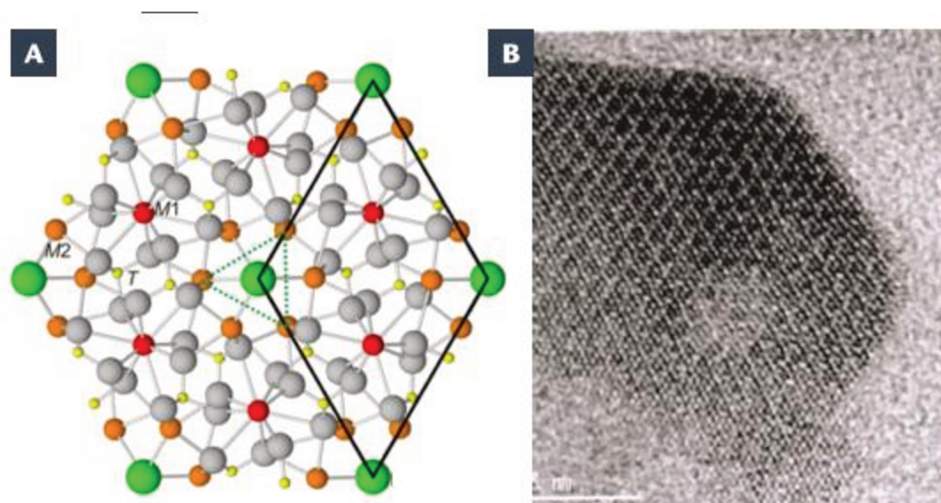
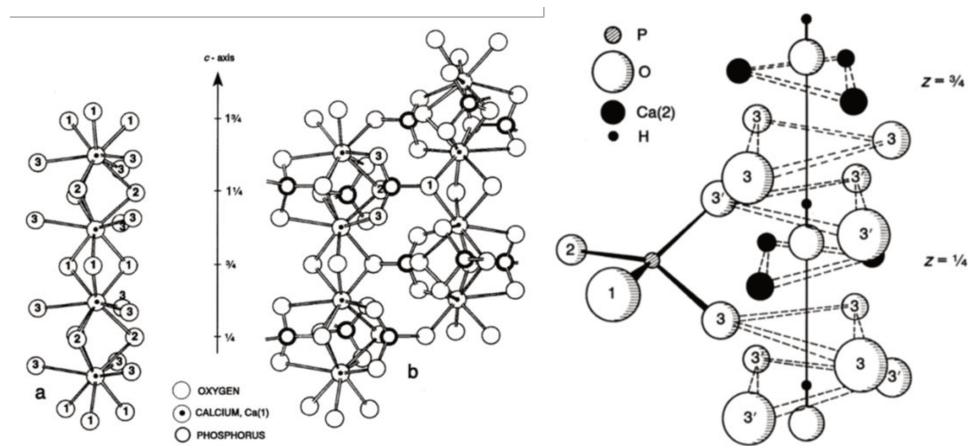


Figura 2- A) Estrutura HAP em que a cor vermelha representa sítio 1, cor laranja sítio 2, cor verde os ânions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e a cor amarela os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  B) Estrutura HAP por microscopia eletrônica de transmissão.

Fonte: Hughes; Rakovan (2015)



**Figura 3.** Arranjo dos íons no eixo c da HAP

Fonte: ELLIOTT; WILSON; DOWKER (2002).

### 2.1.2 Acidez e basicidade da HAP

HAP tem como características apresentar sítios tanto ácido quanto básico. Esse efeito está diretamente ligado a razão atômica Ca/P. Quanto mais próxima a 1,50, maior a densidade ácida do material, quanto mais próxima a razão estequiométrica, ou seja, de 1,67, maior a densidade básica do material. Tsuchida et al (2008a) em seus estudos reportaram que quanto mais ácido for o material, as principais reações sobre o etanol são as reações de desidratação, enquanto que quanto mais básico for o material, as principais reações são de desidrogenação. Esses mesmos autores concluíram que a basicidade e acidez da HAP é regida pela quantidade de  $\text{Ca}^{+2}$  e pelo pH de síntese. Os íons  $\text{Ca}^{+2}$  proporcionam a basicidade do material, quanto maior a razão Ca/P, mais básico é a HAP. O pH de síntese está relacionado com a estrutura do material. Quanto mais próximo de 11 o pH, a estrutura apresenta forma globular e compacta, como consequência a HAP apresenta grande exposição de  $\text{Ca}^{+2}$ . Quanto mais próximo de 7 o pH, a HAP apresenta estrutura mais ovalada e em forma de bastão e como consequência o fosfato é amplamente exposto e o cálcio fica mais encoberto pelos outros átomos.

### 2.1.3 Substituição do Ca<sup>2+</sup>

A determinação da razão atômica Ca/P, quando este material é substituído, é mostrada pela Equação (1). A proximidade dos valões de raio iônico dos metais substituintes em relação ao do Ca<sup>2+</sup> facilitam essas substituições. O Ca<sup>2+</sup> tem raio iônico de 100 pm, enquanto Zn<sup>2+</sup> apresenta valor de 74 pm e Mn<sup>2+</sup> de 67 pm. As substituições podem acontecer tanto no sítio 1, quanto no sítio 2 (GUERRERO, 2015). Outro cuidado que deve ser tomado está relacionado quanto a substituição atômica por manganês, o qual possui grande sensibilidade a oxidação, dessa maneira, seu estado de oxidação pode sofrer variação, alterando a estrutura da HAP (MAYER et al, 2010).

$$\frac{M+Ca}{P} \quad (1)$$

Em que:

M: número atômico do metal a substituir o Ca, podendo ser Zn ou Mn;

Ca: número atômico do cálcio

P: número atômico de fósforo

A Tabela 1 demonstra alguns resultados obtidos por diferentes autores em que trabalharam com diversas substituições do material. Miyaji et al. (2005), por exemplo, notaram que a substituição atômica por zinco afetou a estrutura do material quando essa substituição foi superior a 5%.

Apesar de Domachevskaya et al. (2014) sugerirem que as substituições atômicas não sejam superiores a 5%, Paluszkiewicz et al. (2010) notaram que substituição com manganês até 8-10% não alterou a estrutura da hidroxiapatita.

Quando ocorre a substituição no material, a fórmula química é dada por Ca<sub>10-x</sub>M<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, em que M é o metal utilizado.



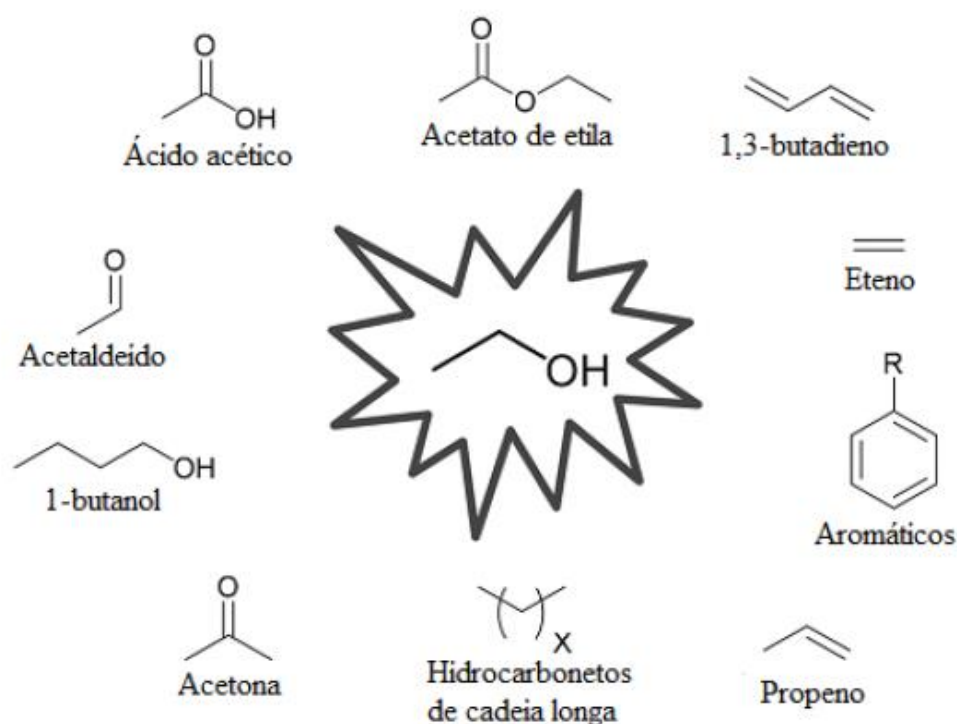
Tabela 1. Substituições em catalisadores HAP

Espécie	Fórmula	Substituição	Contribuições	Reação	Referência
Sr <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Sr <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>		Predominantemente básico		(OGO et al., 2012)
Mo	Ca <sub>10-x</sub> Mo <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> CaMoO <sub>4</sub>	0,05 - 0,5 w% > 0,5 w%	Estrutura permanecida Fase secundária (óxido). Aumento de cristalinidade e condutividade elétrica.		(ABUTALIB; YAHIA, 2017)
Zn <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Zn <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	até 15 mol%	Alteração parâmetros de rede a partir de 5 mol%.		(MIYAJI; KONO; SUYAMA, 2005)
Zn <sup>2+</sup>	Ca <sub>3</sub> Zn <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .2H <sub>2</sub> O HAP + Grafeno	0, 1, 5, 10 e 20 mol%	Formação de fase secundária Alteração da estrutura a partir de 5% mol. Zn <sup>2+</sup> << Ca <sup>2+</sup> (0,074 << 0,106 nm)		(YUAN et al., 2017)
Ce <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Ce <sub>3</sub> Ni <sub>2,5</sub> /Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,1 - 0,3 mol%	Caráter básico	Oxidação parcial de metano e propano. Com o aumento da substituição priorizou-se produção de H <sub>2</sub> reduzindo. Presença de Ni induz formação de coque. Conversão de caráter básico	(KWAK et al., 2008)
Ni, Cu, Co e Fe	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>		Inclusão de Ni aumentou a atividade do catalisador, além de aumentar a seletividade a hidrogênio, com inibição à metanação em baixa temperatura (400 °C).	Reação de deslocamento de água (WGS reaction)	(IRIARTE-VELASCO et al., 2018)
Ni <sup>2+</sup>		5,7 w%	Catalisador substituído com Ni é mais facilmente regenerado e apresenta pouca desativação.	Reforma "seca" de metano	(REGO DE VASCONCELOS et al., 2018)
Mg <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x-y</sub> Mg <sub>x</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-y</sub> (OH) <sub>2-y</sub>	0,25 - 2 mol%	>1 mol% - mudança de estrutura e diminuição de sítios básicos Mg:P baixa demais para permitir compensação, resultando deficiência catiônica global ((Ca+Mg):P<1,63)		(DIALLO-GARCIA et al., 2011)
	OCP e β-TCP				(DIALLO-GARCIA et al., 2011)
Sr <sup>2+</sup>	em obtenção*		Catalisadores básicos, implicando em OH como sítios básicos ativos Substituição <5% sem alteração na estrutura	Conversão de MBOH - próprio para avaliação de superfície básica de óxidos	(DIALLO-GARCIA et al., 2011)
Cu <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Cu <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,5 - 20mol%			(SHANMUGAM; GOPAL, 2014)



## 2.2 Etanol

O etanol tem grande importância na indústria e também como fonte de energia. É um combustível renovável utilizado como aditivo da gasolina, se for utilizado o etanol anidro ou até substituto da gasolina, se for utilizado hidratado (JAFARI 2011). Estudos têm sido desenvolvidos acerca do etanol, já que este pode ser convertido em diversos compostos orgânicos por meio de catálise heterogênea. De acordo com Gallo; Bueno e Schuchardt (2014) alguns produtos obtidos pela conversão de etanol são: etileno, propileno, 1,3-butadieno, 1-butanol, acetato de etila, acetaldeído e ácido acético, como mostrado na Figura 4. Dessa maneira, alguns estudos já foram realizados sobre novos catalisadores, como pode ser visto na Tabela 2.



**Figura 4.** Produtos obtidos do etanol

Fonte. Gallo et al (2014)

Algumas finalidades desses produtos obtidos podem ser visualizadas na Figura 5 a seguir.



**Figura 5.** Finalidade de alguns produtos obtidos da conversão do etanol

Fonte: Anjos (2015)- Adaptado

**Tabela 2.** Conversão do etanol a partir de diversos catalisadores em diferentes temperaturas

Catalisador	Temperatura (°C)	Principais produtos	Referência
V-MCM-41 <sup>1</sup>	400	Etileno	(GUCBILMEZ; DOGU; BALCI, 2006)
HAP (Ca/P 1,59)	371	Etileno	(TSUCHIDA et al., 2008a)
HAP (Ca/P 1,62)	320	1-butanol	(TSUCHIDA et al., 2008a)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	Etileno	(ZHANG et al., 2008)
CHA	400	Propeno	(ITAKURA et al., 2011)
5% CuO em MgO/ SiO <sub>2</sub> (2/1)	350	1,3-Butadieno	(MAKSHINA et al., 2012)
Sr-HAP	300	1-butanol	(OGO et al., 2012)
Cu/ SiO <sub>2</sub>	225	Acetaldeído	(SATO et al., 2013)
Cu/ ZrO <sub>2</sub>	200	Acetato de etila	(SATO et al., 2013)
5 %Mg e 5 % Cr - MCM-41	377	Etileno	(SALVIA, 2014)
SAPO-34	400	Propeno e Buteno	(ANJOS, 2015)
CHAP	500	C <sub>5</sub> -C <sub>18+</sub>	(GUERRERO, 2015)
FAP	450	C <sub>5</sub> -C <sub>18+</sub>	(GUERRERO, 2015)
$\alpha$ - $\eta$ - $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	Eteno e dietil éter	(KANG; BHAN, 2016)
MgO-SiO <sub>2</sub>	400	Butadieno	(OCHOA et al., 2016)

### 2.3 Conversão de etanol com o emprego de HAP

Na literatura ainda não existem dados de conversão de etanol utilizando a hidroxiapatita substituída por zinco e por manganês. Entretanto alguns resultados de conversão de etanol já existem, como é o caso dos estudos de Tsushida et al (2008a), que realizaram a conversão do etanol a 300°C utilizando quatro diferentes HAP pura, as quais se diferenciam pela razão atômica Ca/P, como pode ser observado na Tabela 3, e de Borsoni (2018), cujo trabalho foi de conversão de etanol a 260, 280 e 300°C utilizando hidroxiapatita substituída com 5% atômico de Ni e Cu, como mostrado na Tabela 4.

Ambos trabalharam com conversões baixas (<10%) a fim de desprezar efeitos de difusão de transferência de massa e dessa maneira considerar um reator como diferencial.

**Tabela 3.** Produtos obtidos pela conversão de etanol sobre diferentes HAP

Catalisador	HAP-1	HAP-2	HAP-3	HAP-4
Ca/P	1,59	1,62	1,65	1,67
Seletividade (%)				
Etileno	82,4	7,7	0,9	0,5
Acetaldeido	4,8	7,0	2,9	2,2
Éter dietílico	12,3	2,2	0,4	0,2
1-Butanol	0,0	49,6	67,3	70,7
1,3- Butadieno	0,0	4,9	1,0	0,7
1-Hexanol	0,0	1,6	3,1	3,8

Fonte. Tsushida et al (2008<sup>a</sup>) adaptado

**Tabela 4.** Produtos obtidos pela conversão de etanol sobre HAP substituídas com Cu e Ni.

	HAP_Cu			HAP_Ni			HAP_NiCu		
	260	280	300	260	280	300	260	280	300
Temperatura (°C)									
Conversão (%)	1,5	3,5	5,5	2,0	3,5	5,5	3,5	5,5	7,0
Seletividade (%)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Acetaldeído	91	90	88	70	68	80	80	81	79
1-Buteno	9	10	11	29	30	19	19	11	21
Etileno	0,5	1,0	2,0	2,0	2,5	2,0	0,5	0,8	2,0

Fonte: Borsoni (2018)- Adaptado

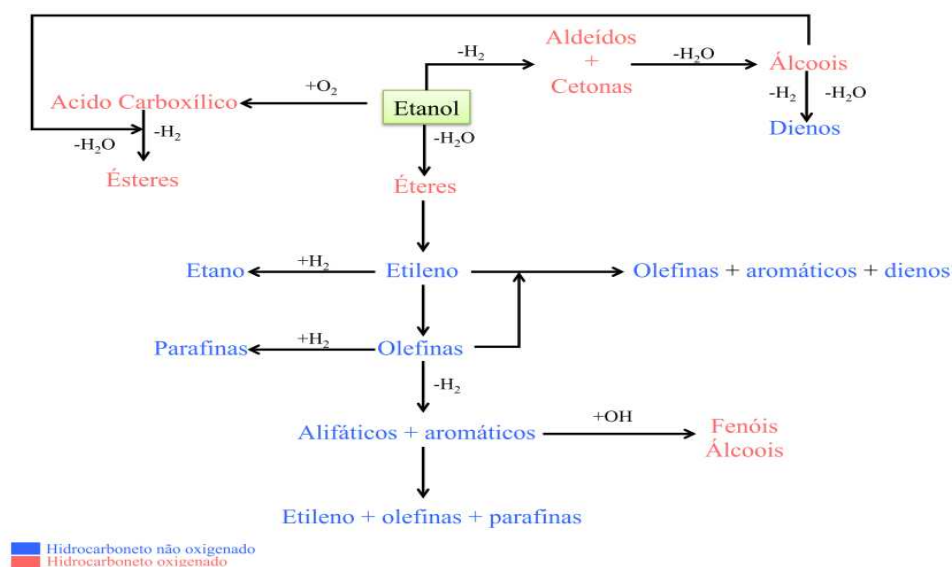
## 2.4 Mecanismos de reação

A conversão do etanol em outros compostos orgânicos ocorre de acordo com diversas rotas, dentre elas estão as reações de desidratação, desidrogenação e condensação (YANG; MENG, 1993).

Tsuchida et al (2008<sup>a</sup>) ainda citam as reações de Guerbet e Makshina et al. (2012) citam as de Lebedev.

A Figura 6 a seguir esquematiza, de forma geral, os mecanismos da

reação.

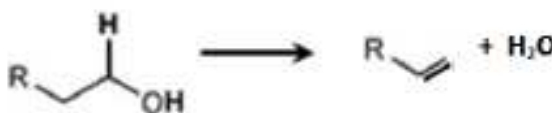


**Figura 6.** Mecanismos de reação de etanol

Fonte: Di Cosimo et al(1998)- Adaptada

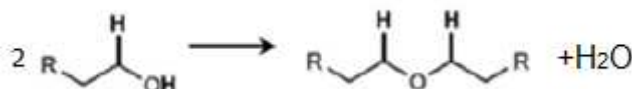
#### 2.4.1 Reação de desidratação

Essas reações se destacam pela formação de etileno e éter etílico, dependendo da temperatura e do tipo de desidratação: inter ou intramolecular, como apresentados pelas Figura 7 e Figura 8. Miller; Kirk (1962) em seus estudos, notou que acima de 300° C o principal produto formado foi o etileno. Abaixo desta temperatura, o produto resultante foi o éter etílico, através de desidratação intermolecular. Esse tipo de reação ocorre na presença de sítios ácido.



**Figura 7.** Desidratação intramolecular do etanol com formação de etileno

Fonte: Di Cosimo et al(1998)- Adaptada



**Figura 8.** Desidratação intermolecular do etanol com formação de éter etílico

Fonte: Di Cosimo et al(1998)- Adaptada

### 2.4.2 Reação de desidrogenação

Frankaerts; Froment (1964) relatam que na reação de desidrogenação os principais produtos observados são acetaldeído, acetona e acetato de etila. A formação destes produtos depende de como os cátions do catalisador estão arranjados e também da presença de sítios básicos. O mecanismo desta reação é observado em três etapas: formação da superfície de etóxidos, reversibilidade do processo de formação de etanol e formação de acetaldeído, como mostrado na Figura 9 a seguir.



**Figura 9:** Reação de desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído.

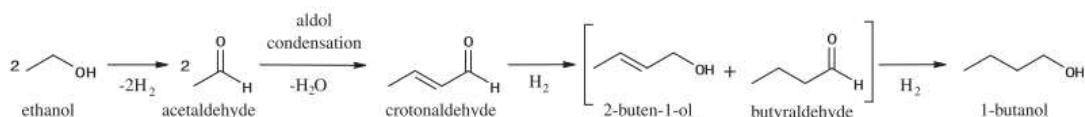
Fonte: Di Cosimo et al (1998)- Adaptada

### 2.4.3 Reação de Condensação

A reação de condensação aldólica que ocorre, acontece pela associação de duas moléculas de acetaldeído que posteriormente se ligam ao cátion metálico da superfície do catalisador formando hidroxibutanal. Em seguida, o hidroxialdeído sofre uma desidratação levando a formação de crotonaldeído, que por sua vez sofre uma sequência de hidrogenação originando o n-butanol (MARCH, 1992).

Tsuchida et al (2008a) citam as reações de acoplamento de Guerbet, como um exemplo das reações de condensação. Nesse tipo de reação, álcoois de cadeias menores produzem álcoois com cadeias maiores. É possível notar as reações de desidratação e desidrogenação, como ilustrado na Figura 10, em que Tsuchida et al (2006, 2008<sup>a</sup>, 2008b) estudam a formação de butan-1-ol.

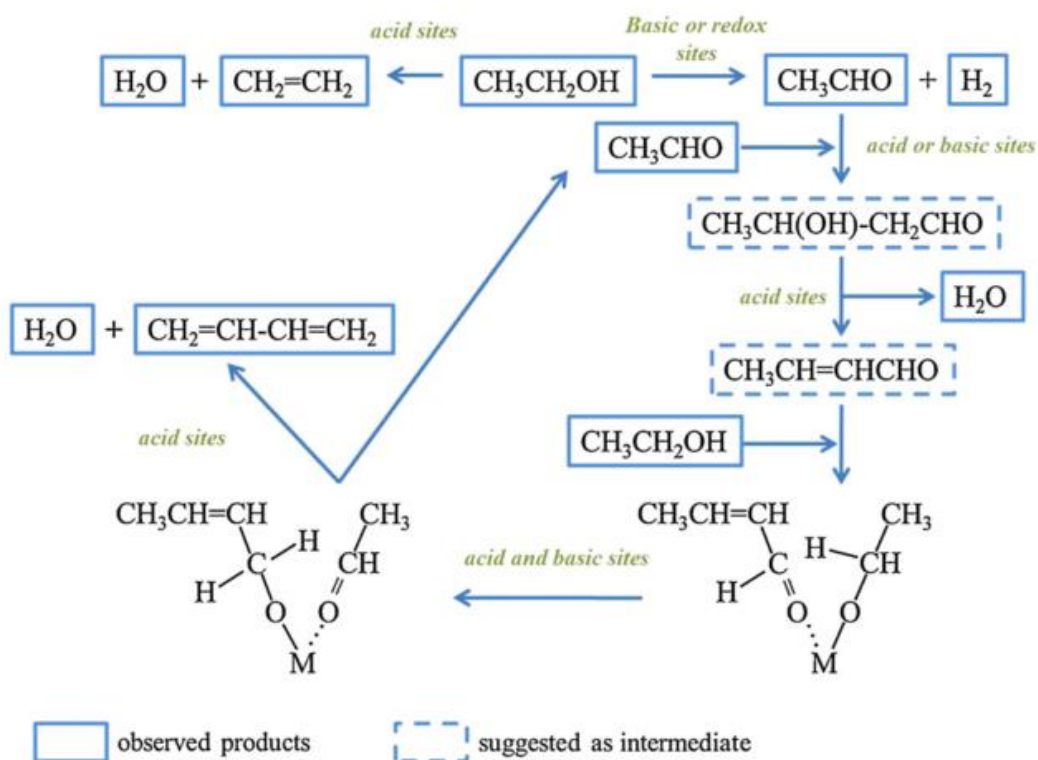
Na reação de Guerbet o etanol é desidrogenado e forma acetaldeído, que sofre uma condensação aldólica e forma o crotonaldeído, que sofre uma hidrogenação e forma butenal (butiraldeído) e 2-buten-1-ol. Esses últimos são hidrogenados novamente e assim, têm como o produto final o butan-1-ol.



**Figura 10.** Mecanismos de acoplamento de Guerbet para a produção de butan-1-ol.

Fonte: OGO; OND; YANAGISAWA (2011)

Outro tipo de reação em que é possível perceber as reações de condensação, foram as reações estudadas por Makshina et al (2012) denominadas de Lebedev, cujo produto inicial foi o etanol e o final foi o buta-1,3-dieno. A Figura 11 demonstra esse tipo de reação.



**Figura 11.** Mecanismo de reação de Lebedev para a produção de buta-1,3-dieno.

Fonte: Makshina et al (2012)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados para síntese, caracterização e testes. A Tabela 5 mostra os reagentes utilizados.

**Tabela 5.** Lista de reagentes, fórmula, fabricante e pureza

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza
Nitrato de cálcio tetra-hidratado	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Merck	≥ 99 %
Hidrogenofosfato de di-amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Merck	≥ 99 %
Cloreto de manganês tetra-hidratado	MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Nitrato de zinco hexa-hidratado	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Solução de amoníaco 25 %	NH <sub>4</sub> OH	Merck	-
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Merck	≥ 99,9 %

Fonte. Elaborado pelo autor

#### 3.1 Síntese do catalisador

##### 3.1.1 Síntese Zn-HAP

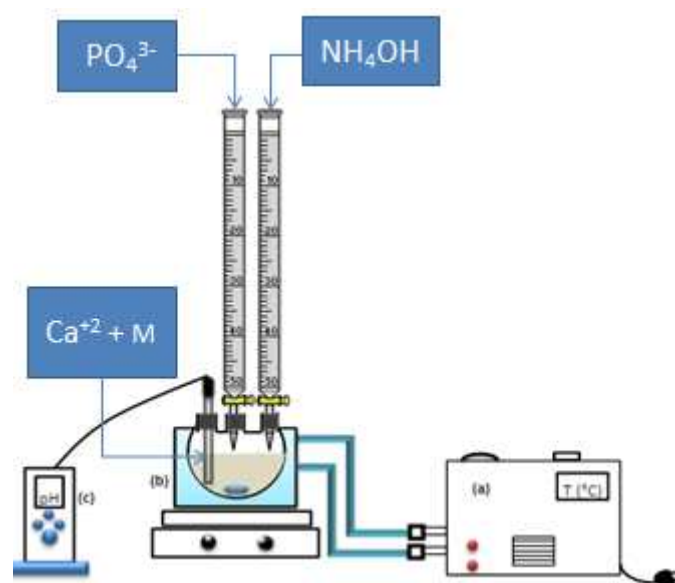


A Zn-HAP foi sintetizada conforme a patente depositada no INPI (BR-10-2015-009832-4) desenvolvida no LEPAC/DEPro/FEQ/UNICAMP por meio da técnica de precipitação química. Foram preparadas separadamente soluções 1,0M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  juntamente com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,6 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . A solução contendo cálcio e zinco foi colocada em um balão volumétrico de 3 bocas e a outra solução contendo fosfato foi gotejada com uma vazão de aproximadamente 1,0 mL/min sob agitação constante e temperatura de 50°C. O pH da síntese foi mantido constante em 10,5, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Após o término do gotejamento, a solução foi mantida em agitação por 2h e posteriormente deixada em repouso por 24h. Na sequência, a amostra foi filtrada e lavada com água deionizada e etanol até pH 7 com o auxílio de uma bomba a vácuo, funil de Büchner e papel de filtro quantitativo. O filtrado foi levado em uma estufa a 80 °C por 12h. Posteriormente o material foi triturado e selecionado em peneiras de 100 mesh. Por último realizou-se calcinação do material em 700°C por 2h com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. Foram realizadas duas sínteses para o catalisador com zinco, na primeira 2% do cálcio foi substituído por zinco e segunda foi substituído por 5%.

O esquema da síntese pode ser visto na Figura 12.

### 3.1.2 Síntese Mn-HAP

A síntese da Mn-HAP foi conduzida da mesma maneira conforme a síntese da Zn-HAP, contudo, as únicas diferenças foram na preparação da solução contendo cálcio, a qual foi preparada com  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ainda com concentração de 1,0M. Esse catalisador foi preparado de duas maneiras diferentes, a primeira com 5% substituição atômica de Ca por Mn e a segunda com 8% de substituição atômica. Os cálculos são apresentados no Anexo.



**Figura 12.** Aparato experimental para síntese da HAP (a) banho termostático; (b) balão de três bocas; (c) pHmetro; M é o metal de substituição

Fonte: GUERRERO (2015).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

As caracterizações dos sólidos foram avaliadas pelas seguintes técnicas:

### 3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes no catalisador, arranjos, orientações cristalográficas e tamanho do cristalito. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg conforme Equação (2).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Sendo,

n: número inteiro;

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios incidentes;

d: distância interplanar;

$\theta$ : ângulo de difração.

A análise foi conduzida no laboratório de Química Instrumental, localizada na Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS) no difratômetro Rigaku (Miniflex) 600 com tubo de Cu e filtro de Ni, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm). A faixa de análise será de  $20^\circ$  a  $50^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0,02^\circ$  e tempo por passo de 1,8 s.

O tamanho de partícula pode ser estimado pela equação de Scherrer conforme Equação (3).

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda \cdot \beta^{-1} \cdot \cos\theta^{-1} \quad (3)$$

Sendo,

$D_{hkl}$ : tamanho do cristalito [nm];

K: fator de forma ( $K = 0,9$ );

$\lambda$ : comprimento de onda de  $\text{CuK}\alpha_1$  [nm];

$\beta$ : largura do pico a meio altura [radianos];

$\theta$ : valor da posição do pico no eixo  $2\theta/2$  [radianos].

### 3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica foi utilizada para observar diferenças em grupos funcionais como bandas de hidroxila, carbonatos e fosfatos. Foi utilizado equipamento de infravermelho Agilent, modelo CARY 630 FTIR disponível no laboratório de Análises Químicas localizado na Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS). As análises foram realizadas em modo de transmitância, na faixa de infravermelho entre  $400$  e  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de  $8$   $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans.

### 3.2.3 Fisissorção de $\text{N}_2$

Por meio da técnica de Fisissorção de  $\text{N}_2$  é possível determinar a área superficial específica total de um catalisador conforme método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O volume e o diâmetro médio dos poros são determinados pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Esta análise foi conduzida empregando-se N<sub>2</sub> líquido a 77 K sobre pressões relativas ( $p/p_0$ ) entre 0,2 a 0,3. O N<sub>2</sub> é adsorvido fisicamente em cada pressão e a partir do volume de N<sub>2</sub> utilizado no ensaio, determina-se o volume de N<sub>2</sub> necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada pela Equação (4).

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)p}{CV_m p_0} \quad (4)$$

Sendo,

$p$ : pressão do gás na temperatura do experimento;

$p_0$ : pressão de saturação do gás na temperatura do experimento;

$C$  = constante relacionada ao calor de adsorção em monocamada e ao calor de condensação do adsorbato nas demais camadas;

$V_a$ : volume total de gás adsorvido;

$V_m$ : volume de gás adsorvido na monocamada.

De acordo com a equação 4, nota-se que há uma relação linear entre  $\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)}$  e  $\frac{p}{p_0}$  sendo possível obter  $V_m$ . Dada uma equação de reta  $y = ax + b$ , tem-se que  $a = \frac{(C-1)}{CV_m}$  e  $b = \frac{1}{CV_m}$ . Através do volume da monocamada é possível obter a área específica da amostra pela Equação (5).

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{V_{N_2} m} \quad (5)$$

Sendo,

$S_{BET}$ : área superficial específica;

$V_m$ : volume de gás adsorvido na monocamada;

$N_A$ : número de Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol);

$A_{N_2}$ : área da seção transversal de uma molécula de N<sub>2</sub> adsorvida ( $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ );

$V_{N_2}$ : volume molar do N<sub>2</sub>;

$m$  = massa da amostra analisada.

Para as análises de fisissorção de  $N_2$  a 77 K foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2020 (“Accelerated Surface Area and Porosimetry”) disponível no LEPAC/FEQ/Unicamp. Nas análises, foram usados aproximadamente 200 mg de amostras tratadas previamente em vácuo a 350°C durante 4h.

#### 3.2.4 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A análise de TPD pode ser descrita como a medida da taxa de dessorção de moléculas adsorvidas com a temperatura. Esta técnica foi utilizada para determinação de propriedades ácidas e básicas das HAP. A técnica de TPD sob um leito com um fluxo de moléculas de  $CO_2$  foi usada para determinar o balanço de sítios básicos, enquanto que para fluxo de  $NH_3$  foram determinados os sítios ácidos.

Esta análise foi realizada no LPAC/DePro/FEQ/Unicamp no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. A análise do catalisador calcinado será desenvolvida conforme as etapas a seguir:

- a) Tratamento térmico sob helio até 400 °C;
- b) Redução da temperatura para 35 °C (TPD- $CO_2$ ) ou 50 °C (TPD- $NH_3$ );
- c) Saturação da amostra com  $CO_2$  ou  $NH_3$  por 30 minutos;
- d) Purga com He do excesso de  $CO_2$  ou  $NH_3$  por 30 minutos;
- e) Aquecimento da amostra a 10 °C/min até temperatura de calcinação e patamar de 20 minutos;

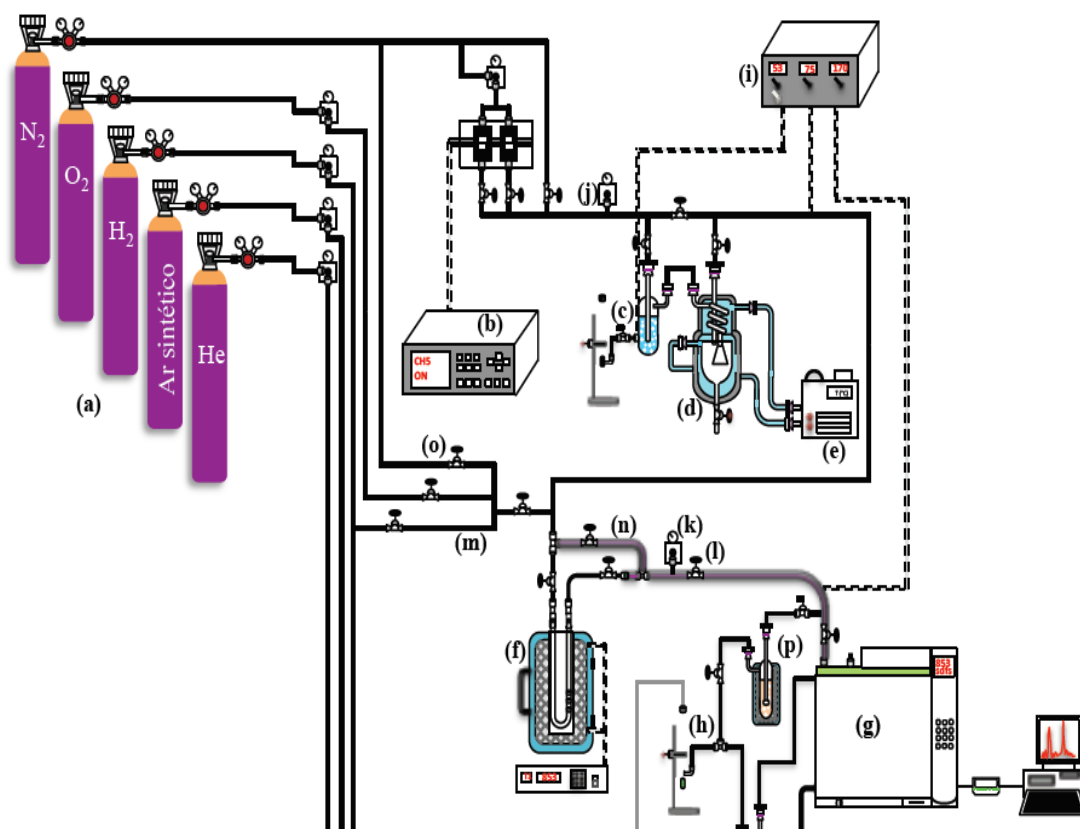
#### 3.2.5 Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)

Esta técnica foi realizada no laboratório de caracterização de biomassa, recursos analíticos e calibração (LRAC) em equipamento Microscópio de Eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios-x, modelo do MEV: Leo 440i, modelo EDS: 6070, marca LEO Electron Microscopy/Oxford, utilizando tensão de aceleração de 20kV e corrente do feixe de 600 pA e teve como finalidade a determinação dos metais na estrutura do material.

### 3.3 Sistema reacional

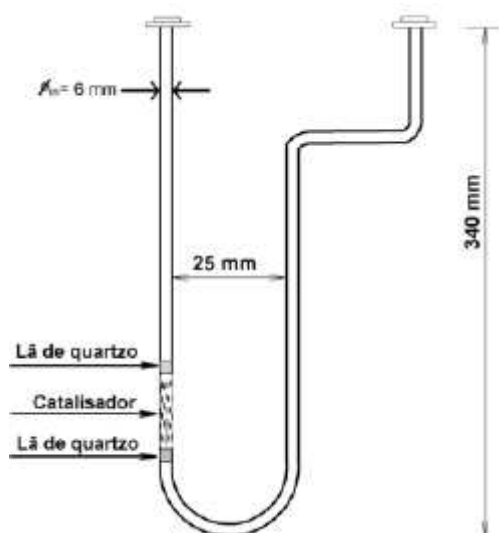
Os testes catalíticos da conversão do etanol foram realizados em um sistema reacional de fluxo contínuo disponível no LEPAC/FEQ/UNICAMP conforme Figura 13. A reação foi conduzida em fase gasosa e a pressão ambiente. A linha reacional é construída com tubo de quartzo de 1/4", alimentada com nitrogênio, o qual foi utilizado como gás de arraste. O sistema apresenta um sistema de saturação dos reagentes formado por borbulhador de vidro, condensador de vidro e banho ultra-termostatizado. A linha reacional também possui um forno e um reator de quartzo tipo "U" como mostrado na Figura 14. Um cromatógrafo a gás é acoplado na saída da linha reacional para avaliar os produtos obtidos na conversão.

A linha reacional apresenta os seguintes componentes: (a) entrada dos gases nitrogênio (N<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>), hélio (He) e ar sintético (20% O<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub>), que foram fornecidos pela White Martins (Praxair Inc., 99,999%); (b) controlador de fluxo de quatro válvulas (MKS Instruments, 247D-4); (c) alimentação de etanol, borbulhador e evaporador de etanol (Swagelok, 304L-HDE8-1000); (d) condensador de etanol a temperatura controlada (Termoquip); (e) banho termostático (QUIMIS, Q214S2); (f) reator tubular em U de quartzo (Diâmetro interno = 5 mm); (g) cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, 7890A) com detector FID e coluna DB1 (J&W fluxo de gás); (i) controlador de temperatura (AUTONIC, TC4S - 14R BIV-J/KPT100) com três termopares tipo J6 (40 mm, 3 m); (j) válvula reguladora de alta pressão (Swagelok); (k) manômetro (Norgren); (l) válvula agulha (Whitey); (m) linhas de gás com tubos de cobre e aço inox de 1/4" e 1/8"; (n) resistência elétrica e isolamento de fibra cerâmica suportando até 1000 °C (Jung) e fitas de aramida (Aramtex, KV - 1091A - 50,80 mm); (o) válvulas e acessórios (Swagelok); e (p) cold trap a temperatura de 0 °C



**Figura 13.** Esquema de linha reacional

Fonte. Guerrero (2015)



**Figura 14.** Reator de quartzo em "U"

Fonte; Anjos (2015)

Para a realização dos testes catalíticos primeiramente foi executado um pré-tratamento do sólido, a fim de retirar possíveis contaminantes e água, já que a HAP é altamente higroscópica. O catalisador foi colocado na linha reacional e exposto a um fluxo de N<sub>2</sub> e a 400 °C por 2h, posteriormente foi realizada a saturação do etanol por 1,5h. Na sequência foram realizados os testes em brancos, em que foi injetado somente etanol vaporizado, a fim de verificar a eficiência do sistema e por fim foi realizada a reação por 4h sob a temperatura e saturação de etanol pré-determinadas.

As condições reacionais foram as seguintes: gás de arraste de nitrogênio com vazão de 60 mL/min, massa de catalisador de 60 mg, temperaturas de reação de 200, 250, 300 e 350°C e saturação de etanol de 15% (P= 14,242 kPa) e 25% (23,866 kPa). Para a determinação da saturação do etanol foi utilizada a equação de Antoine com os parâmetros a= 8,04494, b= 1554,3 e c= 222,65. A pressão atmosférica ambiente foi a medida conforme CEPAGRI (Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura), dessa maneira, foi considerado um valor de 95,144 kPa.

### 3.3.1 Análise dos resultados

Os produtos obtidos a partir da conversão do etanol foram avaliados por cromatografia gasosa no cromatógrafo HP 6890 Series GC System conforme os dados da Tabela 6. A identificação dos produtos obtidos na conversão de cada reagente foi realizada injetando padrões no cromatógrafo a gás e comparando o tempo de retenção de cada produto.

**Tabela 6.** Dados Cromatógrafo gasoso

Parâmetros	Valores
Gás de arraste	N <sub>2</sub>
Fluxo da coluna	6mL/ min
Pressão	0,843 bar
Temperatura FID	300°C
Fluxo H <sub>2</sub>	35 mL/min
Fluxo Ar sintético	300 mL/min
Makeup N <sub>2</sub>	5 mL/min
Temperatura injeção	250°C

Fonte: Elaborado pelo autor



As conversões de etanol da reação ( $X_a$ ) foram determinadas considerando a razão entre a quantidade de etanol consumida na reação e a quantidade total de etanol alimentada, dessa maneira foi considerada a área do etanol encontrada por cromatografia. A Equação (6) demonstra o cálculo realizado.

$$X_a = 1 - \frac{A_{EtOH\ entra}}{A_{EtOH\ sai}} \quad (6)$$

Tratando-se de um estudo cinético cujas conversões de etanol foram baixas (<10%). Foi possível considerar o reator de leito fixo como reator diferencial, assim a taxa global de reação é calculada conforme a Equação (7).

$$-r_a = \frac{F_{a0} \cdot X_a}{W} \quad (7)$$

Em que:

$F_{a0}$  é a vazão molar inicial;

$W$  é a massa de catalisador utilizado na reação

A taxa de giro ( $s^{-1}$ ) é determinada pela Equação (8):

$$TOR = \frac{-r_a}{S_{bet} \cdot \text{Sítios totais}} \quad (8)$$

A seletividade ( $S$ ) foi determinada relacionando a área de determinado produto e a somatória das áreas de todos os produtos, como mostrado pela Equação (9). Entretanto essas áreas foram corrigidas multiplicando os valores por fator resposta, cujo cálculo é mostrado pela Equação (10). O fator resposta foi determinado considerando o número efetivo de carbono (ECN) e o n-heptano como referência (SCANLON; WILLIS, 1985).

$$S_i = \frac{Ac_i}{\sum_0^n Ac_n} \quad (9)$$

$$F_R = 1 / \left( \frac{MM_i \cdot ECN_{ref}}{MM_{ref} \cdot ECN_i} \right) \quad (10)$$

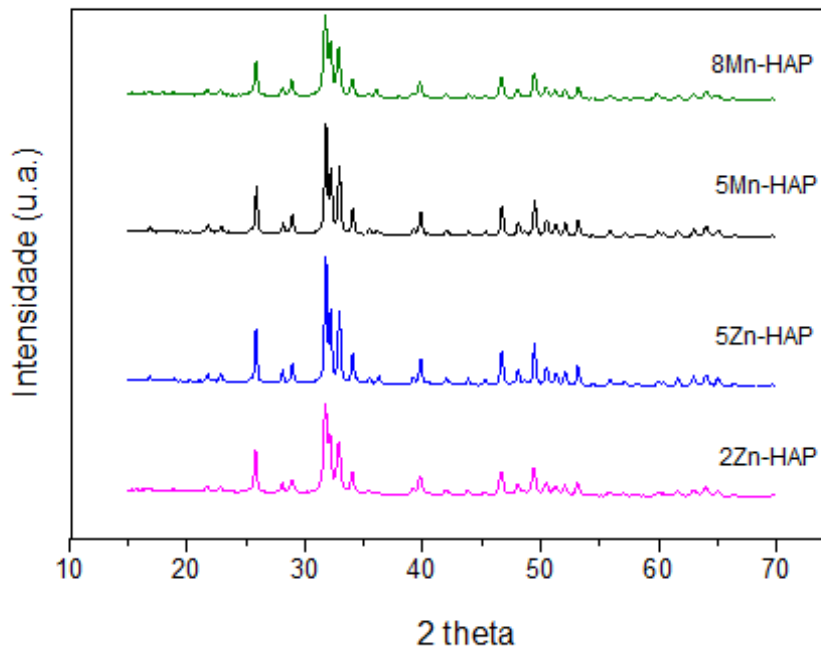
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados primeiramente os resultados e discussões referentes aos sólidos sintetizados e posteriormente referentes aos testes catalíticos.

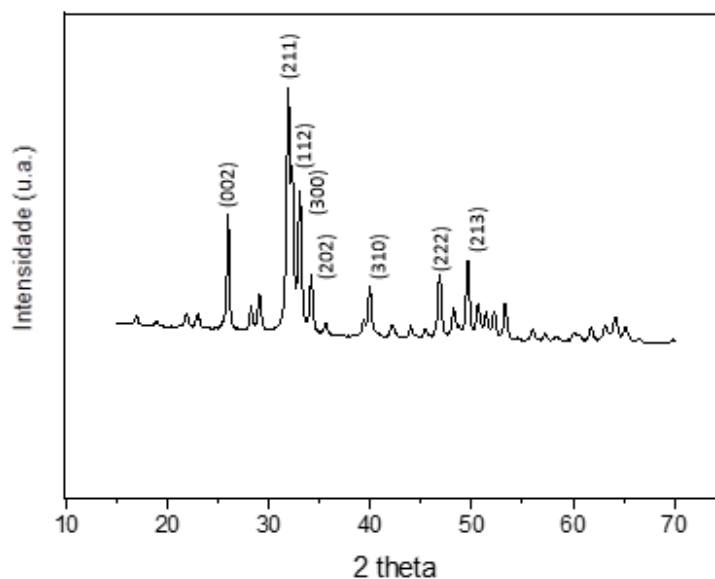
### 4.1 Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1 Difração de raios-x

A técnica foi utilizada para a determinação da estrutura do material sintetizado e as fases cristalográficas do sólido comparando com a hidroxiapatita pura. Foi utilizada uma hidroxiapatita pura sintetizada por outros pesquisadores do mesmo grupo de pesquisa como um padrão. A Figura 15 confirma os materiais sintetizados para comparação com a pura, mostrada pela Figura 16.



**Figura 15.** Comparação dos difratogramas das diferentes hidroxiapatitas sintetizadas



**Figura 16.** Difratoograma da HAP pura

É possível notar que apesar de haver diferenças nas intensidades dos picos, a estrutura do material foi mantida, já que todas apresentam os mesmos sinais para os ângulos  $2\theta$  (theta), como confirmado pelos valores de distância interplanar na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores de distâncias interplanares

HAP Pura		HAP 2Zn		HAP 5Zn		HAP 5Mn		HAP 8 Mn	
2theta	d(nm)	2theta	d(nm)	2theta	d(nm)	2theta	d(nm)	2theta	d(nm)
25,96	0,343	25,82	0,345	25,88	0,344	25,88	0,344	25,86	0,345
31,9	0,281	31,72	0,282	31,78	0,282	31,78	0,282	31,72	0,282
33,04	0,271	32,88	0,272	32,9	0,272	32,9	0,272	32,86	0,273
34,16	0,263	34,02	0,264	34,06	0,263	34,02	0,264	34,02	0,264
39,98	0,226	39,8	0,227	39,86	0,226	39,84	0,226	39,76	0,227
46,88	0,194	46,68	0,195	46,7	0,195	46,72	0,194	46,7	0,195
49,56	0,184	49,44	0,184	49,48	0,184	49,48	0,184	49,46	0,184

Outras informações que também são observadas são os parâmetros de rede e o diâmetro médio do cristalito. Os valores da HAP foram confirmados conforme banco de dados ICSD do software TOPAS 5.0 (Bruker) e número da CIF- HAP de 26205 e são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8. Parâmetros cristalográficos da HAP**

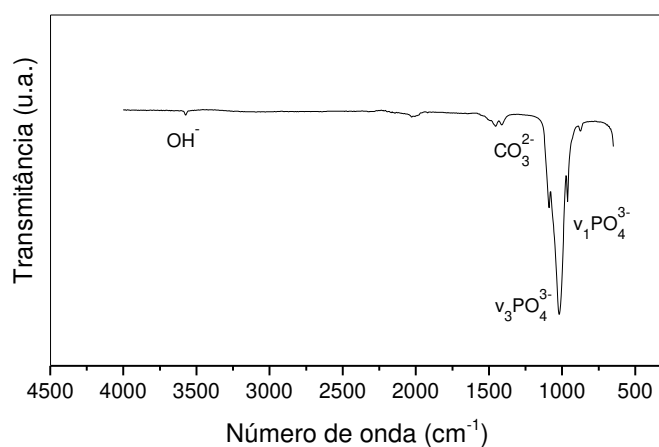
Amostra	a=b (Å)	c (Å)	Diâmetro médio do cristalito (nm)
2Zn- HAP	9,4216 ± 0,0015	6,8890 ± 0,0010	28,4680 ± 0,5020
5Zn- HAP	9,4230 ± 0,0024	6,8873 ± 0,0016	33,6620 ± 1,5780
5Mn-HAP	9,4323 ± 0,0026	6,8940 ± 0,0018	28,4150 ± 0,2440
8Mn-HAP	9,4387 ± 0,0007	6,8865 ± 0,0006	29,5050 ± 0,6260
HAP	9,4172	6,8799	19,1000

Nota-se que todas as hidroxiapatitas apresentam parâmetros de rede semelhantes, confirmando novamente a obtenção da HAP. Ao observar o diâmetro médio do cristalito percebe-se que os sólidos substituídos apresentaram aumento do valor, sugerindo que as substituições provocaram alguma distorção na estrutura da hidroxiapatita.

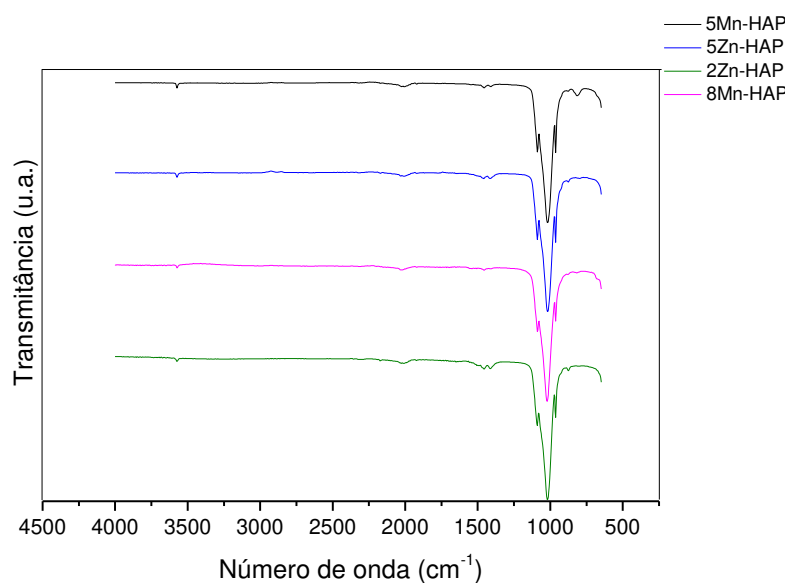
Analisando separadamente as substituições com Zn e Mn, nota-se que com o aumento da porcentagem de substituição, há um aumento do diâmetro do cristalito.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A partir das análises realizadas por espectroscopia no infravermelho, pode-se observar os grupos funcionais presentes nas amostras, os quais são apresentados pelas Figura 17 e comparados com os resultados obtidos pelas hidroxiapatitas substituídas, apresentadas pela Figura 18.



**Figura 17.** Espectro da hidroxiapatita pura com respectivos grupos funcionais



**Figura 18.** Espectros das hidroxiapatitas substituídas

Os espectrogramas demonstram que as hidroxiapatitas substituídas apresentam as mesmas bandas características em relação ao material sem substituição, sugerindo a formação da hidroxiapatita.

A banda próxima a 3500 cm<sup>-1</sup> é referente ao grupo funcional hidroxila (OH<sup>-</sup>). Já o grupo fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) presente no material pode ser visto em duas diferentes regiões: entre 1100 e 1000 cm<sup>-1</sup> e entre 550 e 600 cm<sup>-1</sup>. O grupo carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), evidenciado pela banda próximo a 1500, foi formado

possivelmente durante a síntese do catalisador, provindo do gás carbônico da atmosfera, já que não foram utilizados nenhum precursor de carbonato na preparação. Também é possível perceber uma leve deformação próxima a região de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , essa é uma banda característica da água

#### 4.1.3 Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS)

A técnica foi escolhida para a determinação elementar dos metais presentes na hidroxiapatita e então medir a razão estequiométrica entre Ca, metal de substituição e o fósforo. A síntese foi realizada mantendo a hidroxiapatita próxima a estequiométrica. Os valores encontrados são apresentados pela Tabela 9.

Tabela 9. Razão Ca+M/P dos catalisadores sintetizados

Amostra	Ca+M/P
2Zn-HAP	1,64
5Zn-HAP	1,63
5Mn-HAP	1,67
8Mn-HAP	1,67

A EDS mostrou resultados próximos a razão estequiométrica da hidroxiapatita, já que essa é uma razão média e a técnica é semi-quantitativa. A determinação desses valores foi realizada de acordo com os valores de metais em diferentes pontos do material, dessa maneira, foram consideradas três regiões distintas e então calculado a média entre esses pontos.

#### 4.1.4 Fisissorção de $\text{N}_2$

Por meio da fisissorção de  $\text{N}_2$  diversas características dos catalisadores podem ser identificadas, como área superficial, volume e diâmetro do poro e até o tipo de poro conforme as normas IUPAC. A Tabela 10 demonstra os resultados.

**Tabela 10.** Dados de área, volume e diâmetro de poro dos catalisadores sintetizados.

Amostra	$S_{bet}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p (nm)$
2Zn-HAP	32,0	0,19	25,0
5Zn-HAP	28,0	0,16	23,0
5Mn-HAP	13,0	0,04	17,0
8Mn-HAP	14,0	0,05	17,0

Guerrero (2015) em seu trabalho encontrou os seguintes dados para a hidroxiapatita pura:  $S_{bet}= 32 m^2/g$ ,  $V_p= 0,2 cm^3/g$  e  $D_p= 33 nm$ . Comparando os dados encontrados é possível perceber que as hidroxiapatitas substituídas com zinco apresentaram valores relativamente próximos ao material sintetizado por Guerrero. Já os materiais substituídos com manganês apresentaram maiores variações. A explicação para essas variações não é clara, já que para isso seriam necessárias mais informações estruturais, contudo, sugere-se que a diferença dos raios iônicos influenciou na estrutura das hidroxiapatitas causando algum tipo de distorção.

A Figura 19 mostra as isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores substituídos. As isotermas são do tipo IV, conforme a classificação IUPAC, em que primeiramente há a formação da monocamada, posteriormente formação da multicamada e a histerese quando as pressões relativas foram superiores a 0,8. Esse formato da histerese é observado em materiais mesoporosos, cujo tamanho de poros varia de 2 nm até 50nm (SING, 1982)



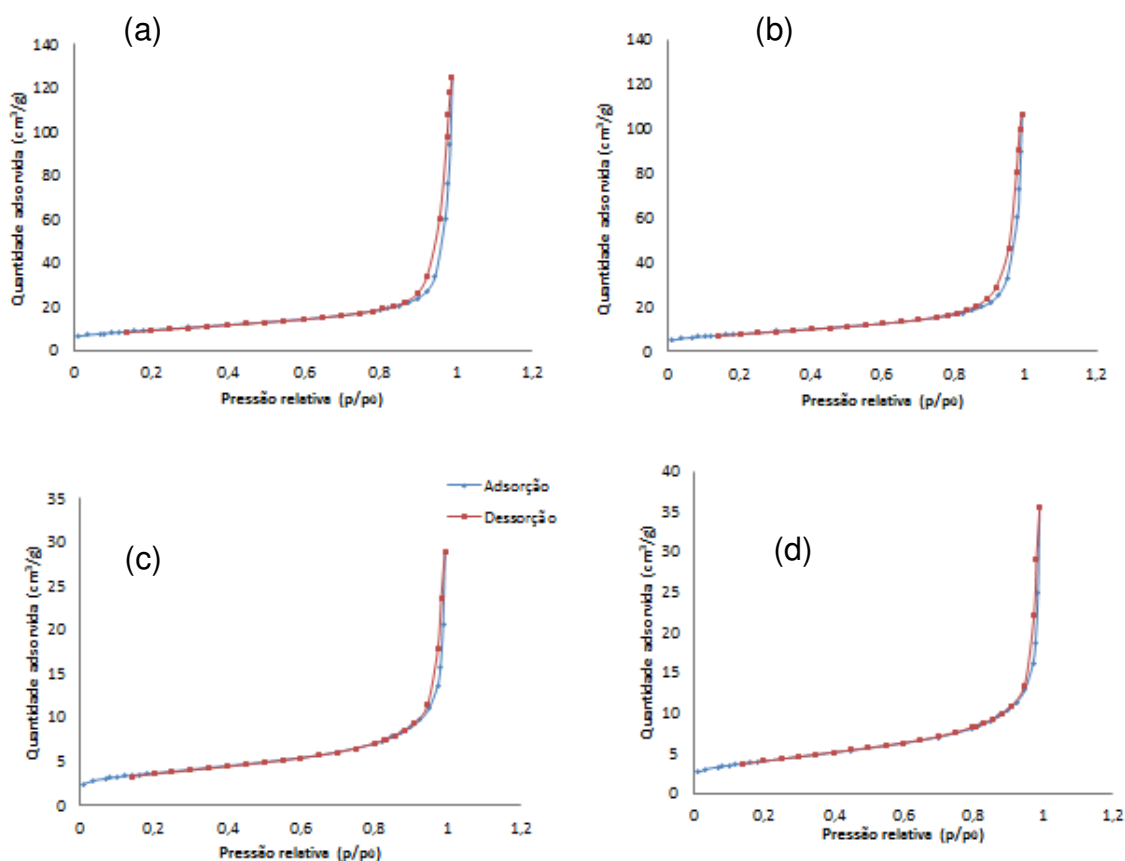
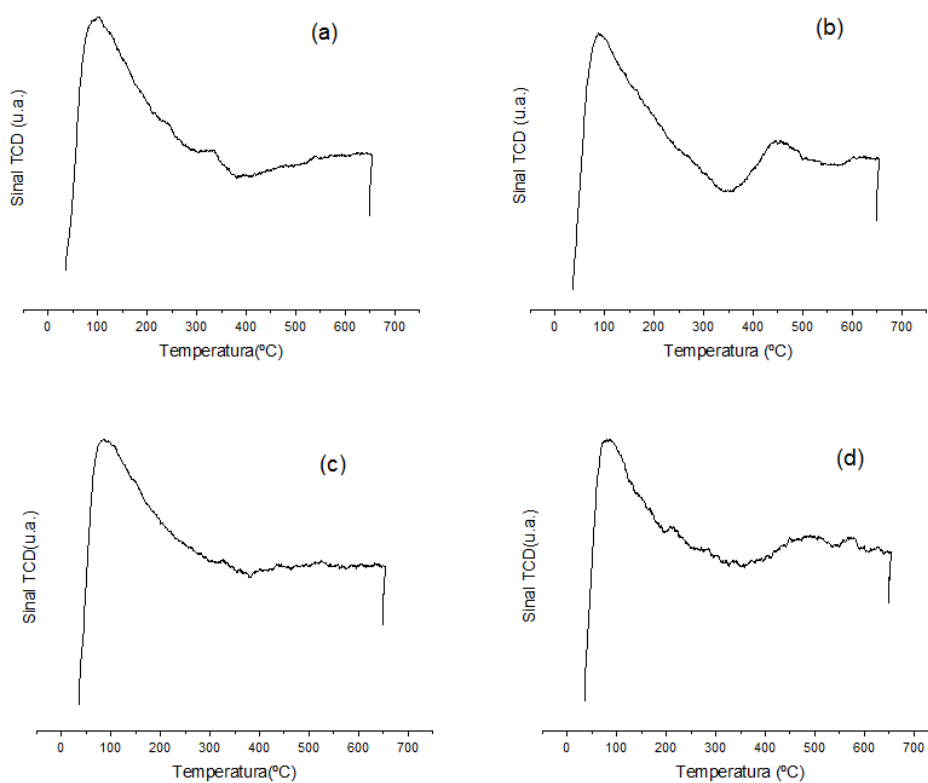


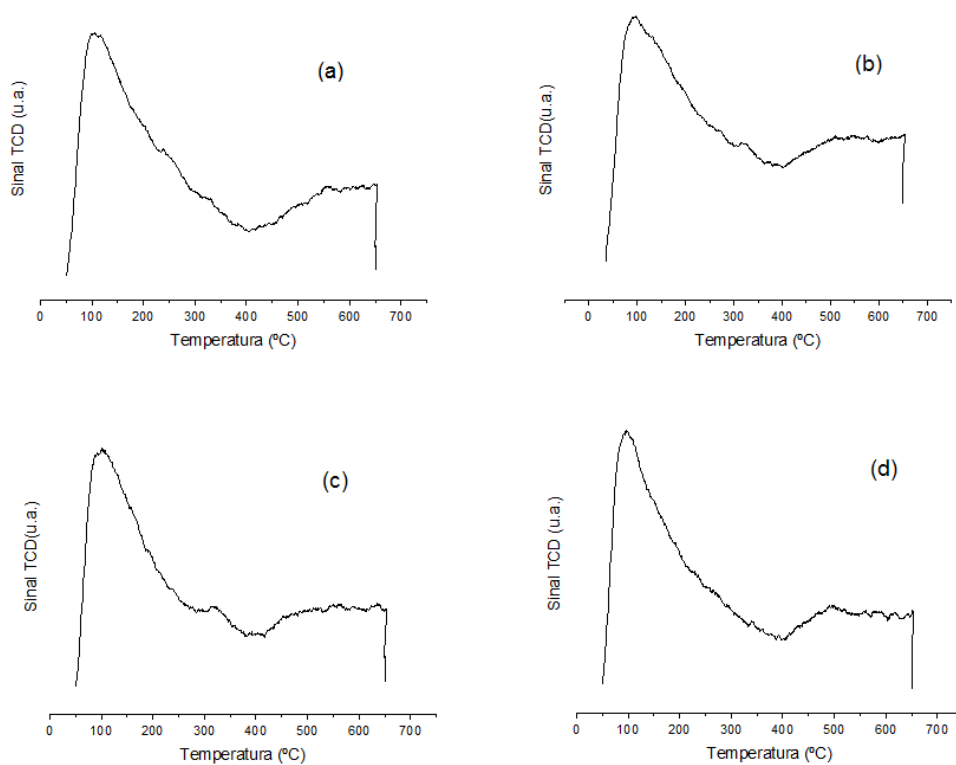
Figura 19. Isothermas de Adsorção-dessorção para as hidroxiapatitas (a) 2Zn-HAP, (b) 5Zn-HAP, (c) 5Mn-HAP e (d) 8 Mn-HAP.

#### 4.1.5 Dessorção a temperatura programada de $\text{CO}_2$ e $\text{NH}_3$

A técnica foi utilizada para a determinação dos sítios ácidos e básicos do material. A dessorção de  $\text{CO}_2$  determina os sítios básicos, enquanto a dessorção de  $\text{NH}_3$  determina os ácidos. Para isso foram realizadas deconvoluções dos picos utilizando ajuste gaussiano. Os perfis de dessorção são apresentados pelas Figura 20.



**Figura 20.** Perfil de dessorção de CO<sub>2</sub> para determinação de sítios básicos, (a) 2Zn-HAP, (b) 5Zn-HAP, (c) 5Mn-HAP e (d) 8 Mn-HAP.



**Figura 21.** Perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> para determinação de sítios ácidos, (a) 2Zn-HAP, (b) 5Zn-HAP, (c) 5Mn-HAP e (d) 8 Mn-HAP.

A relação entre os valores dos sítios ácidos e básicos, assim como o resultados encontrados dos sítios, são mostrados na Tabela 11. Para esses resultados foram considerados somente sítios fracos e moderados, cujas temperaturas foram mais baixas. Os sítios fortes foram desprezíveis, portanto, foram desconsiderados já que a dessorção ocorre com temperaturas mais elevadas. Foram considerados sítios fracos até 200°C, médios de 200°C até 400°C e fortes acima de 400°C.

**Tabela 11.** Densidade de sítios básicos e ácidos

Catalisador	$\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$	$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$	Sítio básico/ácido)	Sítio ácido/basico
2Zn-HAP	5,73	4,76	1,203	0,831
5Zn- HAP	6,79	5,09	1,333	0,749
5Mn-HAP	13,83	14,74	0,938	1,065
8Mn-HAP	5,31	8,62	0,616	1,623

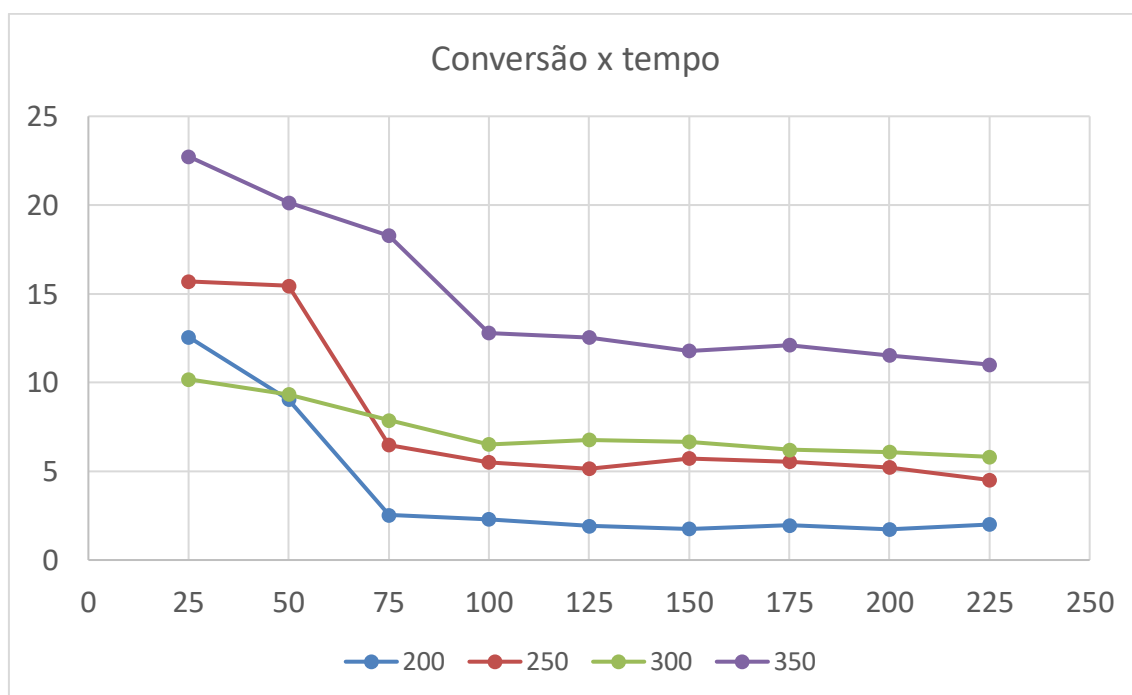
Conforme os dados da tabela notam-se que os catalisadores substituídos por zinco apresentam maior densidade de sítios básicos. As HAPs substituídas por manganês já demonstram resultados contrários: maior densidade de sítios ácidos. Com isso, sugere-se que dependendo do metal que está substituindo íon  $\text{Ca}^{2+}$ , os sítios do material podem ser favorecidos para ácido ou básico, pois as distorções causadas na hidroxiapatita pode expor em maior quantidade os oxigênios da hidroxila, o qual é uma base de Lewis.

## 4.2 Testes Catalíticos

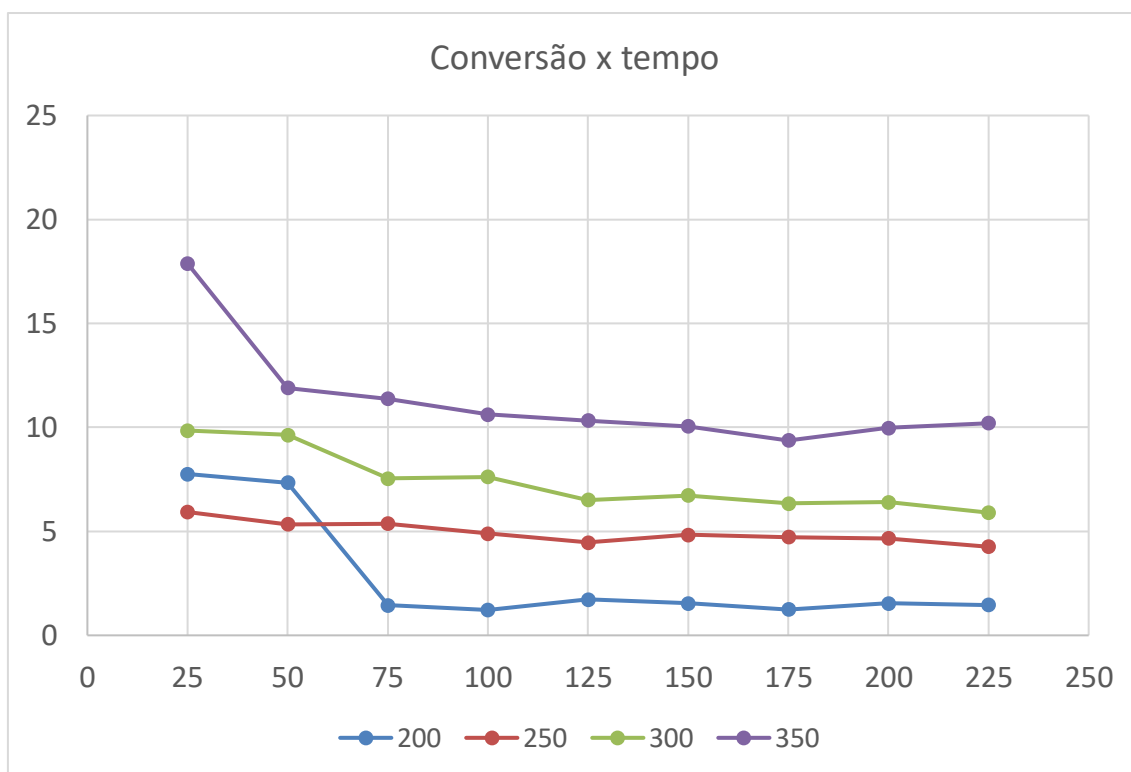
Neste tópico são apresentadas as influências das pressões e temperaturas na conversão do etanol e a seletividade dos catalisadores para as diferentes condições.

### 4.2.1 Conversão do etanol utilizando os diferentes catalisadores HAP

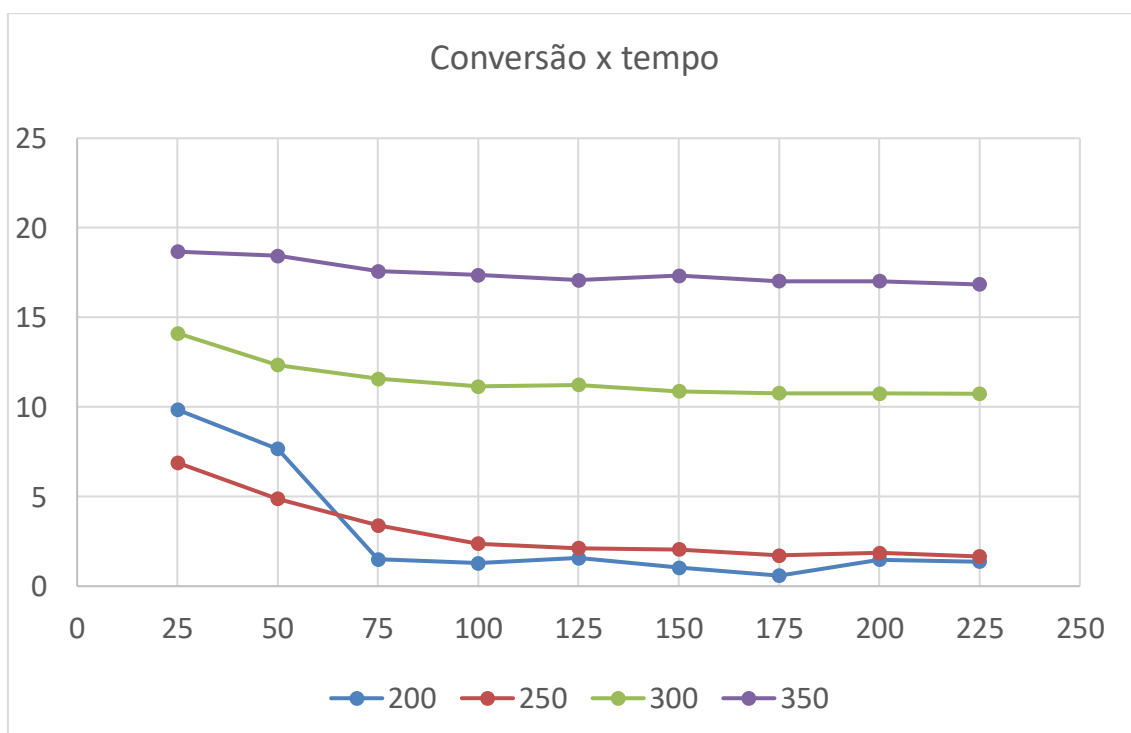
Os resultados das conversões para cada catalisador são demonstrados pelos gráficos a seguir, representados pelas Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 29.



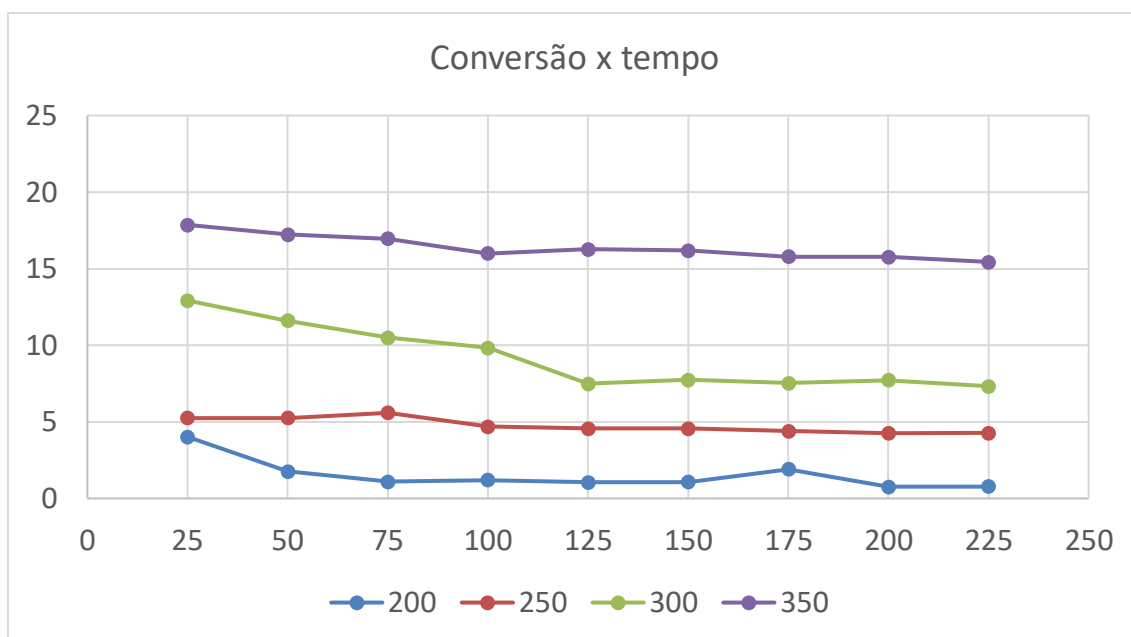
**Figura 22.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 2Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.



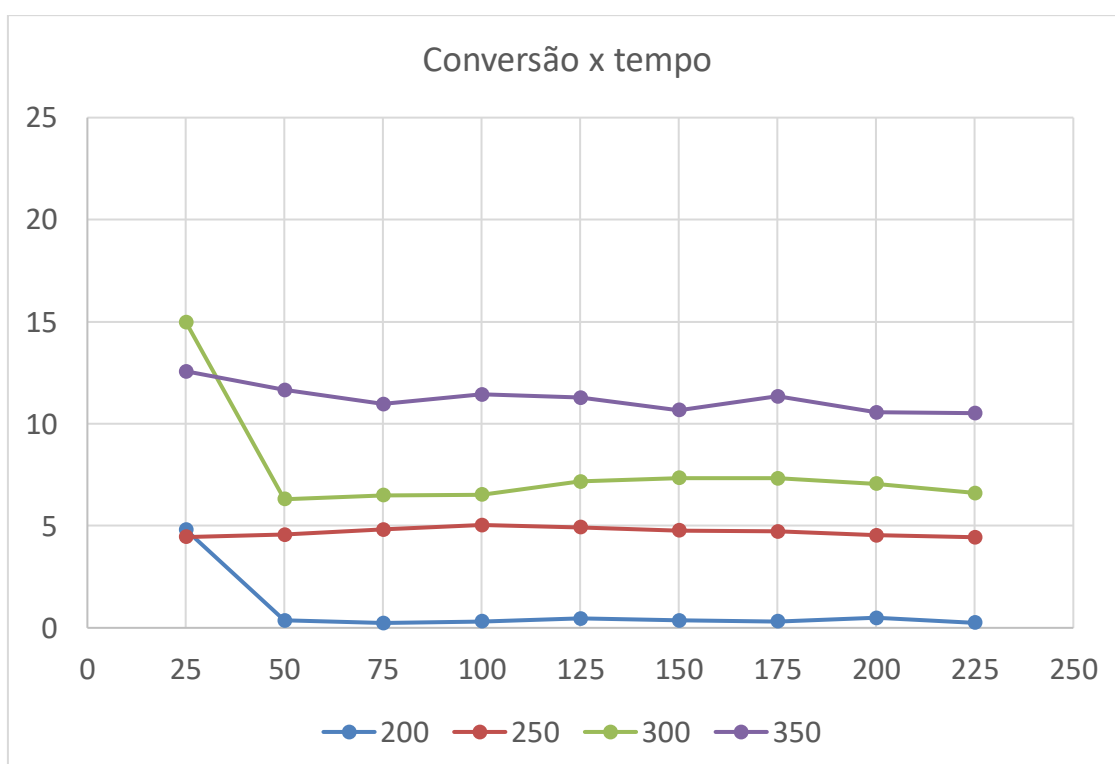
**Figura 23.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 2Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.



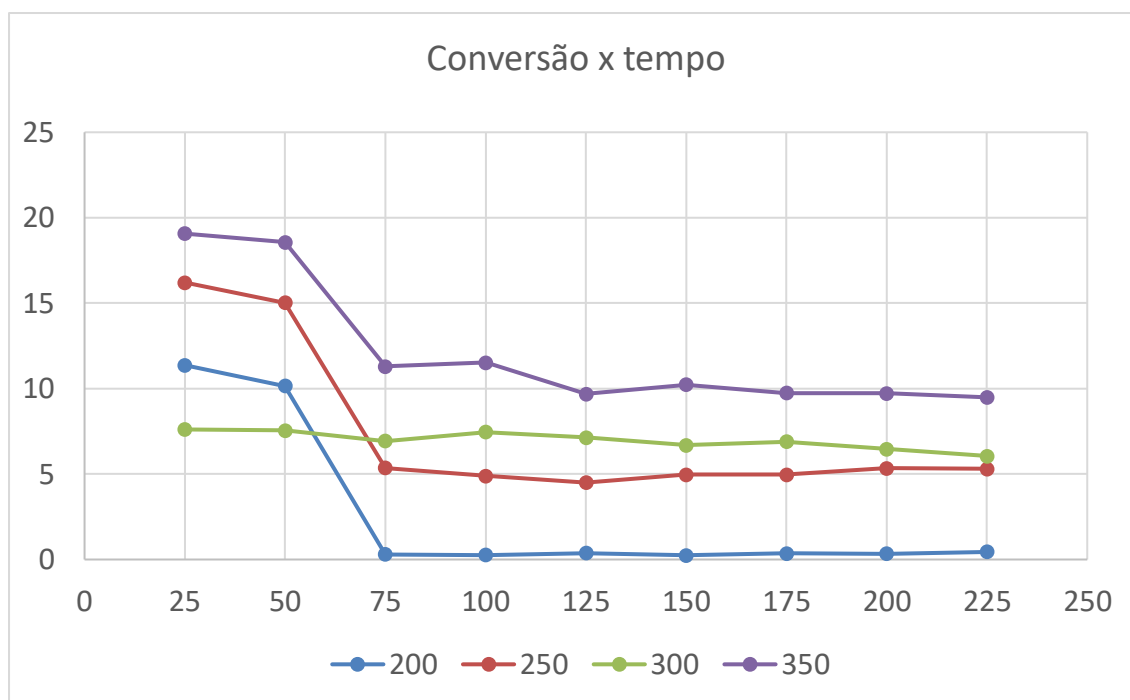
**Figura 24.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.



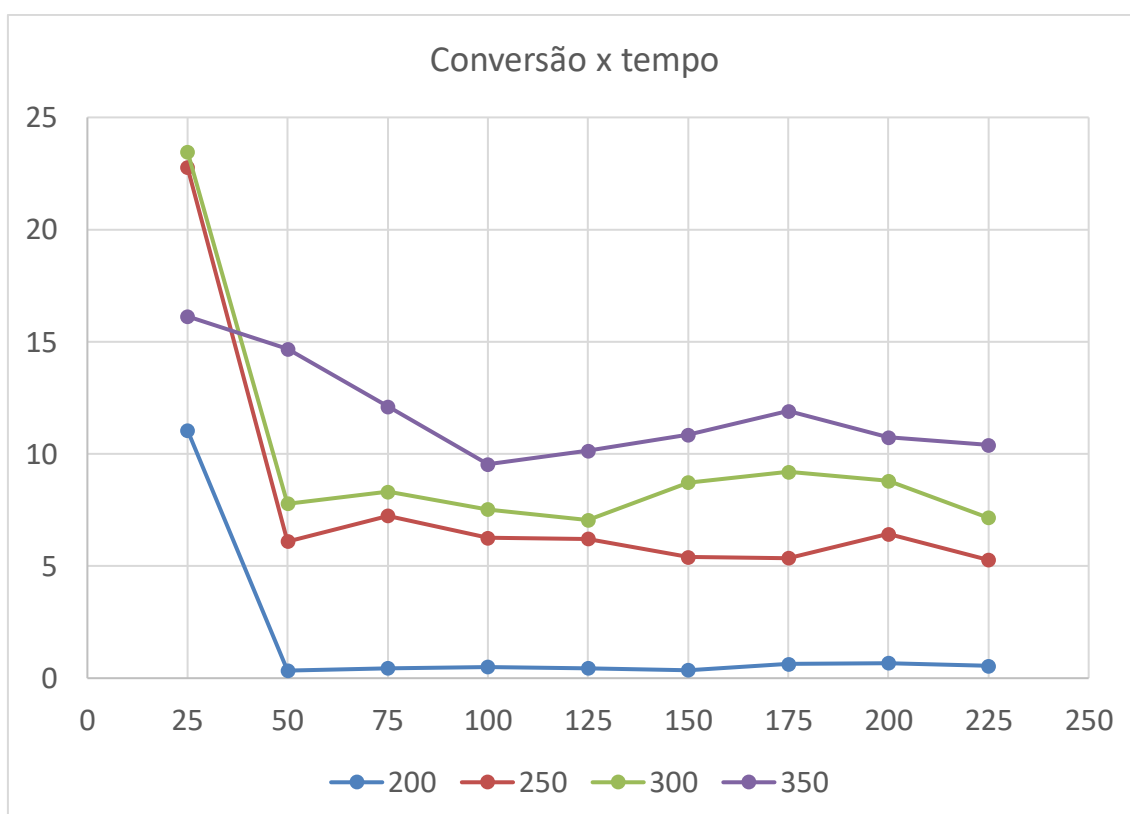
**Figura 25.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Zn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.



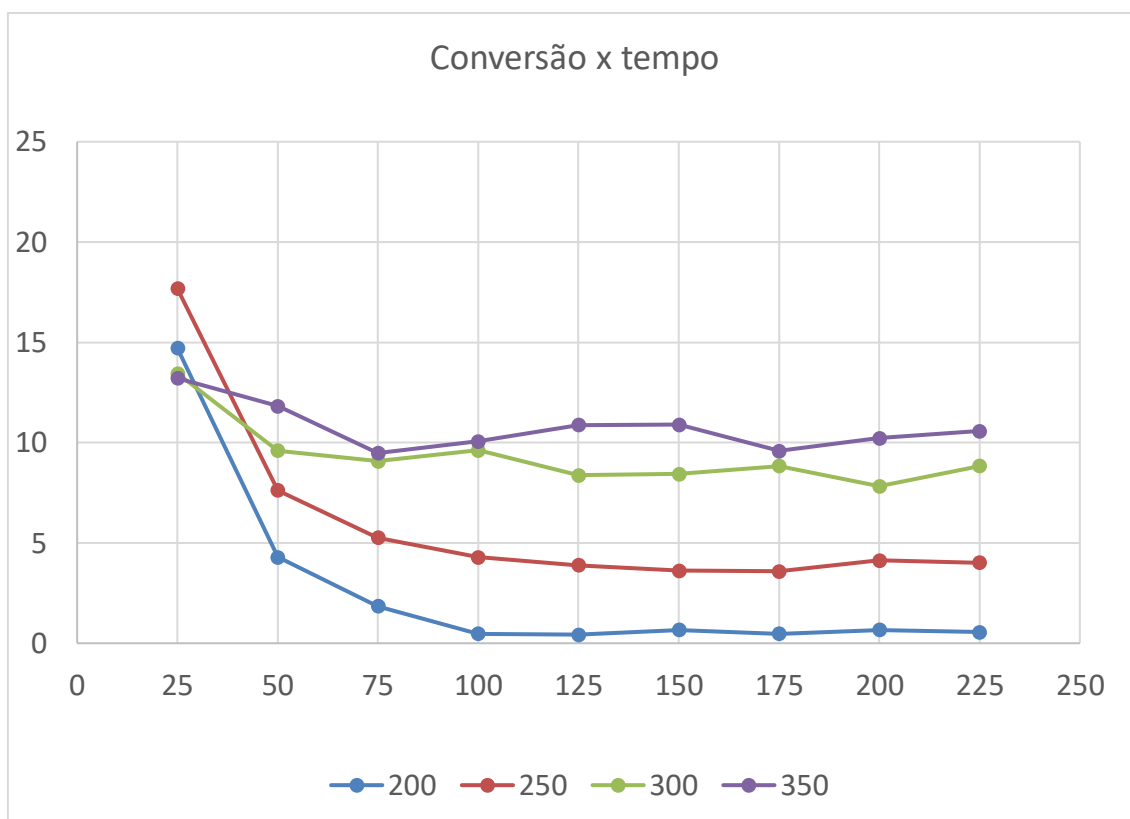
**Figura 26.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.



**Figura 27** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 5Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.



**Figura 28.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 8Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 14,243 kPa.



**Figura 29.** Relação da conversão de etanol por tempo da reação utilizando 8Mn-HAP como catalisador em quatro temperaturas diferentes e pressão parcial do etanol de 23,866 kPa.

Comparando as conversões de etanol sobre os catalisadores com substituição de mesmos metais, é possível perceber que com o aumento de substituição por zinco, a conversão aumenta, principalmente quando a reação ocorre em 350°C. Já as conversões sobre as Mn-HAP apresentaram valores semelhantes, ou seja, o aumento do metal substituído não afetou de maneira significativa a conversão de etanol. Entretanto, comparando as substituições entre zinco e manganês, o catalisador contendo zinco apresentou ser mais ativo.

Foram realizados também testes de conversões, a 350°C, dobrando a vazão do gás de arraste, a fim de descartar efeitos difusivos, era esperado que a conversão diminuísse pela metade. O catalisador 5Zn-HAP foi o único que não apresentou esse resultado, sugerindo que os efeitos de difusão externa afetaram o material.



### 4.3 Seletividade

Foram realizados testes de seletividade para os quatro catalisadores variando as temperaturas de 200°C a 350°C e saturação de etanol de 15% a 25%.

O número efetivo de carbono (ECN) e o fator resposta para correção dos valores experimentais para cada produto são apresentados pela Tabela 12 a seguir. Já os resultados de seletividade obtidos são mostrados pelas Tabela 13, Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16.

**Tabela 12.** Número efetivo de carbono e fator de correção referentes a cada produto

Produto	ECN	Fc
Etileno	2	1,02
Acetaldeido	1	0,32
1,3-Butadieno	4	1,06
Etil-eter	3	0,58
Butiraldeido	3	0,59
Acetato de Etila	3	0,47
Crotonaldeido	3	0,61
1-Butanol	3,5	0,67
But-2-en-1-ol	3,5	0,69
2-etil-butan-1-ol	5,5	0,77
Hexan-1-ol	5,5	0,77

**Tabela 13. Seletividade do catalisador 2Zn-HAP para os compostos avaliados**

Produto	Seletividade (%) - 15% saturação do etanol				Seletividade (%) - 25% saturação do etanol			
	200°C	250°C	300°C	350°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Etileno	-	-	-	0,95	-	-	-	0,82
Etil-eter	-	-	-	0,12	-	-	-	0,09
Acetaldeído	100	83	69	79,1	100	79	52,66	85,03
Butiraldeído	-	-	-	1,35	-	-	-	1,85
Crotonaldeído	-	-	2,8	1,71	-	-	2,77	1,78
Butanol	-	17	19,8	5,37	-	7,22	11,43	4,72
But-2-en-1-ol	-	-	8,4	1,12	-	13,78	11,69	3,46
1,3-Butadieno	-	-	-	2,75	-	-	14,66	0,42
Acetato de etila	-	-	-	0,08	-	-	-	0,06
2-etil-butan-1-ol	-	-	-	0,14	-	-	6,76	1,63
Hexan-1-ol	-	-	-	0,30	-	-	-	0,15

**Tabela 14. Seletividade do catalisador 5Zn-HAP para os compostos avaliados**

Produto	Seletividade (%) - 15% saturação do etanol				Seletividade (%) - 25% saturação do etanol			
	200°C	250°C	300°C	350°C	200°C	250°C	300°C	350°C
Etileno	-	-	-	4,82	-	-	-	4,47
Etil-eter	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetaldeído	100	87,88	84,09	41,49	100	88,67	65,33	47,11
Butiraldeído	-	-	3,22	6,72	-	-	3,17	6,75
Crotonaldeído	-	-	-	9,24	-	-	-	9,49
Butanol	-	12,12	12,69	25,01	-	11,33	6,22	15,92
But-2-en-1-ol	-	-	-	4,74	-	-	-	11,53
1,3-Butadieno	-	-	-	5,05	-	-	25,28	2,59
Acetato de etila	-	-	-	-	-	-	-	-
2-etil-butan-1-ol	-	-	-	1,18	-	-	-	1,27
Hexan-1-ol	-	-	-	1,74	-	-	-	0,86

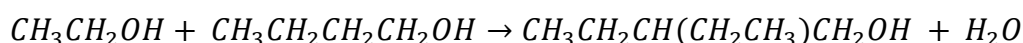
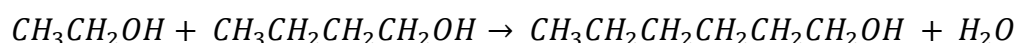
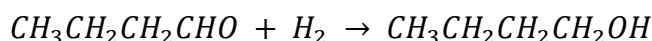
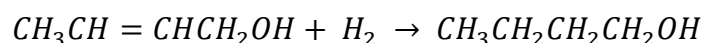
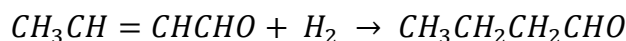
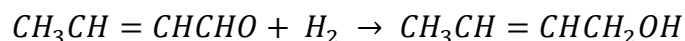
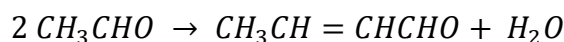
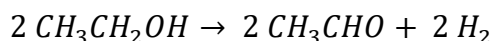


É possível notar diversas similaridades e diferenças entre os catalisadores, deixando cada um deles com certa particularidade. O acetaldeído foi um dos principais produtos formados por todos os catalisadores nas temperaturas de 200, 250 e 300°C, apresentando a reação de desidrogenação. Os catalisadores substituídos com zinco foram os únicos que apresentaram formação de 1-butanol a 250°C. Para temperatura de 300°C os catalisadores 2Zn-HAP e 5Zn-HAP apresentaram respectivamente intermediários das reações de acoplamento de Guerbet, que são crotonaldeído e butiraldeído; nesta mesma temperatura também é possível notar a presença de 1,3- butadieno para esses mesmos catalisadores de zinco e o catalisador 5Mn-HAP, também pode-se destacar a formação de 1-butanol. Já para as temperaturas de 350°C diversos produtos foram obtidos, pode-se perceber que o etileno somente é formado nas temperaturas mais altas, acima de 300°C, este produto, em geral, é formado nos sítios ácidos do catalisador, assim como o etil-éter, este fenômeno pode ser observado principalmente no catalisador 8Mn-HAP, que apresentou maior relação de sítios ácido/básico comparado aos outros catalisadores, dessa maneira, comprova-se a reação de desidratação. Também é possível perceber que a seletividade dos catalisadores para o acetaldeído diminui com o aumento da temperatura, principalmente quando as reações ocorreram a 350°C, juntamente com a formação de outros produtos, contudo isso somente não ocorre quando a reação ocorreu com o catalisador 2Zn-HAP. Os compostos obtidos foram semelhantes aos encontrados por Tsushida et al. (2008a), mostrando que as substituições não são fatores de grande importância para obtenção de novos produtos. A diferença se dá em relação as seletividades, sugerindo novamente que as substituições afetam as disposições dos íons afetando a estrutura da HAP causando distorções.

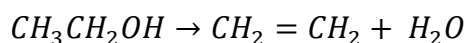
#### **4.4 Mecanismo de reação**

De acordo com os produtos obtidos a 350°C e baseando-se nos resultados obtidos por Hanspal et al., 2017; Tsushida et al. (2006) os seguintes mecanismos foram propostos:

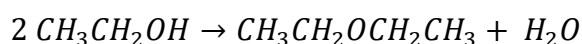
Formação de álcoois de Guerbet:



Formação do etileno:



Formação do dietil-éter:



Formação do 1,3-butadieno:



Os valores de vazão molar, taxa de reação e de giro encontrados para cada situação e cada catalisador são mostrados pelas Tabela 17, Tabela 18, Tabela 19 e Tabela 20.

**Tabela 17. Resultados reacionais utilizando 2Zn-HAP**

Pressão (mmHg)	107,40				179,01			
Temperatura (°C)	200	250	300	350	200	250	300	350
X(%)	2,02	5,45	6,56	11,9	1,45	4,82	6,72	10,48
Fa0 (10 <sup>-4</sup> mol.min <sup>-1</sup> )		4,08				7,68		
-ra (10 <sup>-6</sup> mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	2,29	6,18	7,43	13,49	3,09	10,28	14,34	22,46
TOR ( s <sup>-1</sup> )	0,007	0,018	0,022	0,040	0,009	0,031	0,043	0,067

**Tabela 18. Resultados reacionais utilizando 5Zn-HAP**

Pressão (mmHg)	107,40				179,01			
Temperatura (°C)	200	250	300	350	200	250	300	350
X(%)	2,13	4,70	10,8	17,12	1,08	4,40	7,56	16,05
Fa0 (10 <sup>-4</sup> mol.min <sup>-1</sup> )	4,08				7,68			
-ra (10 <sup>-6</sup> mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	2,41	5,33	12,24	19,40	2,30	9,39	16,13	20,54
TOR (s <sup>-1</sup> )	0,007	0,016	0,036	0,057	0,007	0,028	0,048	0,061

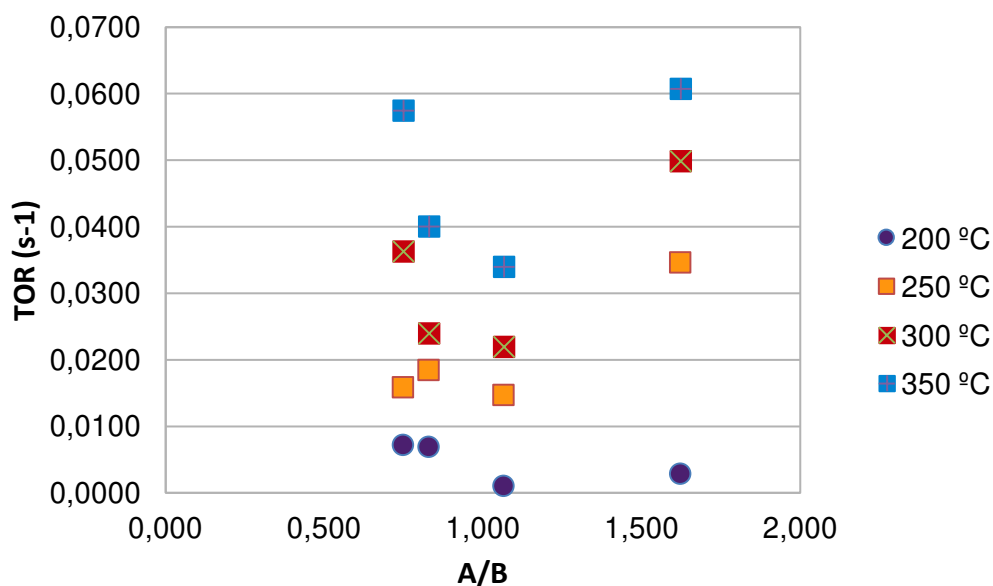
**Tabela 19. Resultados reacionais utilizando 5Mn-HAP**

Pressão (mmHg)	107,40				179,01			
Temperatura (°C)	200	250	300	350	200	250	300	350
X(%)	0,33	4,70	7,60	10,9	0,58	5,10	6,90	10,24
Fa0 (10 <sup>-4</sup> mol.min <sup>-1</sup> )	4,08				7,68			
-ra (10 <sup>-6</sup> mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	0,37	5,33	8,61	12,35	1,24	10,88	14,72	21,84
TOR (s <sup>-1</sup> )	0,001	0,015	0,024	0,034	0,003	0,030	0,041	0,060

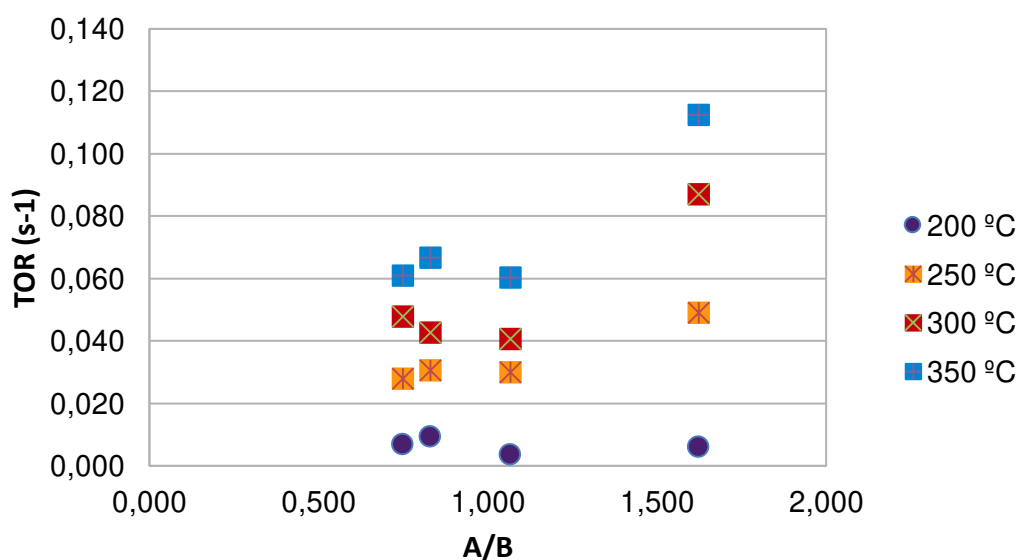
**Tabela 20. Resultados reacionais utilizando 8Mn-HAP**

Pressão (mmHg)	107,40				179,01			
Temperatura (°C)	200	250	300	350	200	250	300	350
X(%)	0,49	6,03	8,70	10,6	0,55	4,55	8,06	10,44
Fa0 (10 <sup>-4</sup> mol.min <sup>-1</sup> )	4,08				7,68			
-ra (10 <sup>-6</sup> mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	0,55	6,83	9,86	12,01	1,17	9,71	17,19	22,27
TOR (s <sup>-1</sup> )	0,003	0,035	0,050	0,061	0,006	0,049	0,087	0,112

Analisando os valores encontrados de taxa de giro, foram construídos gráficos, como mostrados pelas Figura 30 e Figura 31, a fim de verificar o comportamento da taxa de reação em relação aos catalisadores. Foram considerados as diferentes temperaturas e a razão entre os sítios totais ácido/base.



**Figura 30. Relação entre taxa de giro e razão de sítios ácido/base das reações com pressão parcial de etanol de 14,265 kPa**



**Figura 31. Relação entre taxa de giro e razão de sítios ácido/base das reações com pressão parcial de etanol de 23,864 kPa kPa**

Os gráficos apresentaram comportamentos semelhantes, sendo que os pontos da esquerda para direita são respectivos aos catalisadores 2Zn-HAP, 5Zn-HAP, 5Mn-HAP e 8Mn-HAP. O catalisador 5Mn-HAP mostrou o menor valor de TOR a 300°C quando a razão A/B se aproxima de 1. O resultado foi coerente quando

se observa a Equação 8, pois esse catalisador tem a maior densidade de sítios e, dessa maneira, fez com que diminuísse os valores de TOR, já que a taxa de giro aumenta quando a densidade de sítio diminui e vice-e-versa. Os outros catalisadores têm densidade de sítios semelhantes.

Considerando um ajuste cinético, mostrado pela equação (11) abaixo observado por Franckaerts e Froment (1964), foi possível determinar a constante da taxa e a constante de adsorção para a formação do acetaldeído, como mostrado pela Tabela 21. Para os cálculos somente foi considerado a temperatura de 200°C, já que para as outras temperaturas os experimentos não apresentam dados suficientes.

$$r' = k \cdot \frac{KP}{(1 + KP)^2} \quad (11)$$

Sendo:

k= constante da taxa da reação

K= constante de adsorção do etanol

P= pressão parcial do reagente (etanol)

**Tabela 21. Valores das constantes da taxa e de adsorção a 200 °C**

Catalisador	2Zn-HAP	5Zn- HAP	5Mn-HAP	8Mn-HAP
k (mol. g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,63 x 10 <sup>-5</sup>	9,79 x 10 <sup>-6</sup>	2,09 x 10 <sup>-5</sup>	6,90 x 10 <sup>-6</sup>
K (Pa <sup>-1</sup> )	1,43 x 10 <sup>-5</sup>	5,43 x 10 <sup>-5</sup>	2,09 x 10 <sup>-5</sup>	1,16 x 10 <sup>-5</sup>

É possível notar que não houve nenhuma relação entre os valores apresentados, já que catalisador apresenta sua própria característica. Entretanto, não houveram variações significativas para os k e K entre os catalisadores.



## 5 CONCLUSÕES

- As substituições não alteraram a estrutura da hidroxiapatita, como comprovados pelas caracterizações, apesar da formação de óxidos;
- Zn-HAPs mostraram maior densidade de sítios básicos que as Mn-HAPs;
- Todos apresentaram mesma isoterma de adsorção-dessorção;
- Os resultados das substituições foram comprovados por EDS;
- Todos os catalisadores apresentaram resultados semelhantes de seletividade a 200 e 250 °C com maior seletividade para acetaldeído;
- A 350 °C o principal produto formado sobre Zn-HAP foi o acetaldeído seguido pelo butan-1-ol;
- A 350 °C houveram divergências nos produtos formados pelo Mn-HAP: 5Mn-HAP apresentou maior seletividade para butan-1-ol ( P=14,243 kPa) e para acetaldeído (P= 23,866 kPa). 8Mn-HAP apresentou maior seletividade para éter-etílico e etileno;
- Constantes da taxa de reação e adsorção somente foram possíveis ser determinadas a 200°C, já que somente um produto foi formado.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar outros métodos de síntese e comparar com o método de coprecipitação, principalmente quanto a acidez e basicidade do material.
- Realizar estudo estrutural aprofundado da hidroxiapatita substituída a fim de verificar a influência da substituição do material (HAP) quanto a área bet e diâmetro médio do cristalito.
- Realizar estudos de substituições a fim de verificar a quantidade máxima de substituição sem que haja formação de outros materiais como os óxidos, por exemplo.
- Trabalhar com mais de duas saturações de etanol, a fim de determinar valores mais corretos das constantes da taxa e de adsorção
- Trabalhar com outros reagentes juntamente com o etanol para poder encontrar dados suficientes e juntamente com modelos cinéticos encontrados na literatura determinar valores das constantes para outras temperaturas.

## REFERÊNCIAS

ABUTALIB, M. M.; YAHIA, I. S. Novel and facile microwave-assisted synthesis of Mo doped hydroxyapatite nanorods: Characterization, gamma absorption coefficient, and bioactivity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 78, p. 1093–1100, set. 2017.

ANJOS, W. L. *Síntese e caracterização de peneiras moleculares para conversão catalítica de etanol em olefinas leves*. 2015. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2015

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

DIALLO-GARCIA, S. et al. Influence of magnesium substitution on the basic properties of hydroxyapatites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24317–24327, 2011.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 178, p. 499–510, 1998.

DOMASHEVSKAYA, E. P. et al. Structure and composition of metal-substituted calcium deficient hydroxyapatite. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 8, n. 6, p. 1128–1136, 2014.

DUDLEY, B. BP Energy Outlook - 2017 edition. p. 1–103, 2017.

ELLIOTT, J. C.; WILSON, R. M.; DOWKER, S. E. P. Apatite structures. **Advances in X-ray Analysis**, v. 45, n. c, p. 172–181, 2002.

FIHRI, A. et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews** 347 (2017) 48–76.

FRANCKAERTS, J.; FROMENT, G. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. **Chemical Engineering Science**, v. 19, p. 807–818, 1964.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.

GAO, D. et al. A coordinated energy security model taking strategic petroleum reserve and alternative fuels into consideration. **Energy**, [s.l.], v. 145, p.171-181, fev. 2018

GHANI, N. Muhammad Aslaam Mohamed Abdul; VOGIATZIS, Chrysafis; SZMEREKOVSKY, Joseph. Biomass feedstock supply chain network design with biomass conversion incentives. **Energy Policy**, [s.l.], v. 116, p.39-49, maio 2018.

GUCBILMEZ, Y.; DOGU, T.; BALCI, S. Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 10, p. 3496–3502, 2006.

GUERRA-LÓPEZ, J. et al. Influence of nickel on hydroxyapatite crystallization. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, n. 4, p. 255–261, 2001.

GUERRERO, J. K. R. *Síntese de hidrocarbonetos de alto peso molecular a partir de etanol sobre catalisadores apatitas*. 2015. 170 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2015.

HUGHES, J.M; RAKOVAN, J. F. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and Apatite supergroup minerals. **Elements** 11 (2015) 165-170

IRIARTE-VELASCO, U. et al. Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction. **Renewable Energy**, v. 115, p. 641–648, 2018.

ITAKURA, M. et al. Synthesis of high-silica CHA type zeolite by interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of seed crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1–3, p. 91–96, 2011.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 23, p.91-106, jul. 2013.

JAFARI, H. et al. EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. *Fuel*, v. 90, n. 3, p. 1181–1187, 2011.

KANG, M.; BHAN, A. Kinetics and mechanisms of alcohol dehydration pathways on alumina materials. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 17, p. 6667–6678, 2016.

KOLEKAR, T. V. et al. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with aluminium: A potential carrier for biomedical applications. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 4, p.5304-5311, mar. 2016

KWAK, J. H. et al. Partial oxidation of n-butane over ceria-promoted nickel/calcium hydroxyapatite. **Korean J. Chem. Eng**, v. 25, n. 6, p. 1309–1315, 2008.

LALA, S. et al. Effect of doping (Mg,Mn,Zn) on the microstructure and

mechanical properties of spark plasma sintered hydroxyapatites synthesized by mechanical alloying. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 2, p.2389-2397, fev. 2017.

LA SALVIA, N. Síntese e caracterização de mcm-41 impregnada com magnésio e cromo e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol. 2014. 259 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2014.

LOVÓN-QUINTANA, J. J.; RODRIGUEZ-GUERRERO, J. K.; VALENÇA, G. P. Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 542, p.136-145, jul. 2017

MAKSHINA, E. V et al. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1, 3-butadiene. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 338–344, 2012.

MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*. 4<sup>th</sup> ed. New York. John Wiley & Sons, (1992), 1495.

MAYER, I. et al. Divalent Mn in calcium hydroxyapatite by pulse laser deposition. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [s.l.], v. 104, n. 10, p.1107-1111, out. 2010.

MILLER, D. N.; KIRK, R. S. Kinetics of the catalytic dehydration of primary alcohols. **AIChE Journal**, v. 8, n. 2, p. 183–189, 1962.

MIYAJI, F; KONO, Y.; SUYAMA, Y.. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. **Materials Research Bulletin**, Aoyama, v. 40, n. 2, p.209-220, fev. 2005.

MOHAN, D; PITTMAN, C. U; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. **Energy & Fuel**. V. 20, p. 848-889, out. 2006

OCHOA, J. V. et al. An analysis of the chemical, physical and reactivity features

of MgO–SiO<sub>2</sub> catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process. **Green Chem.**, v. 18, n. 6, p. 1653–1663, 2016.

OGO, S. et al. 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios. **Journal of Catalysis**, v. 296, p. 24–30, 2012.

OGO, S.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, n. 1–2, p. 188–195, 2011

PALUSZKIEWICZ, C. et al. Synthesis, structural properties and thermal stability of Mn-doped hydroxyapatite. **Journal Of Molecular Structure**, SI, v. 976, n. 1-3, p.301-309, jul. 2010

REGO DE VASCONCELOS, B. et al. Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catalysis Today**, v. 310, n. June 2017, p. 107–115, 2018.

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 490–511, 2014.

SCANLON, J. T.; WILLIS, D. E. Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. v. 23, p. 333–340, 1985.

SING, K. S. W.. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure And Applied Chemistry**, Grã- Bretanha, v. 54, n. 11, p.2201-2218, 1 jan. 1982.

SATO, A. G. et al. Effect of the ZrO<sub>2</sub> phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 307, p.

1–17, 2013

TSUCHIDA, T. et al. Direct Synthesis of n -Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 8634–8642, 2006.

TSUCHIDA, T. et al. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca / P ratio of catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 183–189, 2008a.

TSUCHIDA, T. et al. Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1443–1452, 2008b.

YANG, C.; MENG, Z.y.. Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-Butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites. **Journal Of Catalysis**, Nanjing, v. 142, n. 1, p.37-44, jul. 1993.

YUAN, Q. et al. One-pot synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 122–130, set. 2017.

ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1–3, p. 210–215, 2008.



## APENDICE A

### Cálculo de substituição de Ca.

Fórmula química	Massa molar (g/mol)
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	236
MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	197,91
Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	297,47
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	131,97
Ca	40
Mn	54,94
Zn	65,38
P	30,97

### Exemplo de cálculo para 5% de substituição de Ca por Mn

Considerando a fórmula da HAP como Ca<sub>9,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, cuja massa molar é de 1011,29 g/mol.

$$1011,29 \text{ g/mol HAP} \text{-----} 380 \text{ g/mol Ca (9,5 x 40)} \text{-----} 27,47 \text{ g/mol Mn (54,94 x 0,5)}$$

$$5 \text{ g} \text{-----} x' \text{-----} y'$$

$$x' = 1,8788 \text{ g Ca ( } 2,8276 \times 10^{22} \text{ átomos )} \quad y' = 0,1358 \text{ g Mn ( } 0,1488 \times 10^{22} \text{ átomos)}$$

$$236 \text{ g Ca (NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{-----} 40 \text{ g Ca}$$

$$x'' \text{-----} 1,8788 \text{ g Ca} \quad x'' = 11,0849 \text{ g Ca (NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$197,91 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{-----} 54,94 \text{ g Mn}$$

$$y'' \text{-----} 0,1358 \text{ g Mn} \quad y'' = 0,4892 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

### Como irá trabalhar com HAP estequiométrica (1,67)

$$(\text{Ca} + \text{Mn}) / \text{P} = 1,67 \quad ( 2,8276 \times 10^{22} + 0,1488 \times 10^{22} ) / \text{P} = 1,67$$

$$\text{P} = 1,7823 \times 10^{22} \text{ átomos}$$

$$\begin{array}{l}
 30,97 \text{ g P} \text{-----} 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos} \\
 z' \text{-----} 1,7823 \times 10^{22} \qquad \qquad z' = 0,9169 \text{ g P}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 131,97 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{-----} 30,97 \text{ g P} \\
 z'' \text{-----} 0,9169 \text{ g} \qquad \qquad z'' = 3,9071 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4
 \end{array}$$

**Para as outras substituições : 10% Mn, 5% e 10% Zn. A metodologia dos cálculos são os mesmas conforme apresentado em 5% de substituição de Ca por Mn.**

## APENDICE B

### Cálculo do fluxo molar de etanol.

Para esse cálculo primeiramente é necessário determinar a vazão volumétrica do etanol, a qual foi calculada da seguinte maneira:

$$v = \frac{(\text{vazão volumétrica } N_2)}{\left(\frac{P_{atm}}{P_{EtOH}}\right) - 1}$$

Para 15% de saturação do etanol ( $p=107,4016$  mmHg):

$$v = \frac{0,006}{\frac{713,64}{107,4016} - 1} = 0,0106 \text{ L/min}$$

A determinação do fluxo molar se dá por:

$$F = \frac{v * P_{atm}}{(R * T_{amb})}$$

Dessa maneira, o fluxo molar do etanol para 15% de saturação é:

$$F = \frac{0,0106 * 713,64}{62,3637 * 298} = 0,000408 \text{ mol/min}$$

Para 25% de saturação do etanol ( $p=179,01$ ) os cálculos são os mesmos, a única diferença se dá no valor de pressão parcial.

## APÊNDICE C

### Cálculo da taxa da reação (-ra)

Como foi trabalhado com baixas conversões, foram considerados cálculos para reatores diferenciais, dessa maneira, a equação é dada por fluxo molar de etanol, conversão de etanol e massa do catalisador, como mostrado a seguir:

$$-ra = \frac{F * X}{W}$$

Utilizando como exemplo o catalisador 2Zn-HAP, 15% de saturação e considerando a conversão de 2,02% o valor da taxa é:

$$-ra = \frac{0,000408 * 0,0202}{0,06} = 0,0013736 \left( \frac{mol}{min * g} \right)$$

Convertendo a unidade, tem-se

$$-ra = 0,00002289 \left( \frac{mol}{s * g} \right)$$

## APÊNDICE D

### Cálculo constantes da taxa e de adsorção

Exemplo de cálculo para 2Zn-HAP:

Para a realização desse cálculo foi utilizada a equação a seguir:

$$r' = k * \frac{KP}{(1 + KP)^2}$$

Os valores de  $r'$  utilizado foram os valores determinados anteriormente, conforme apêndice C. Os valores de P foram de 107 mmHg e 179 mmHg. Dessa maneira foi montado um sistema com os valores referentes as taxas de reação dos respectivos valores de pressão parcial:

Para 107 mmHg (14,265 kPa):

$$0,00000229 = \frac{14265,5 k K}{(1 + K 14265,5)^2}$$

$$k = \frac{0,00000229 + 0,06533 K + 466,025K^2}{14265,5 K}$$

Para 179 mmHg (23,864 kPa)

$$0,00000309 = \frac{23864,7 k K}{(1 + 23864,7K)^2}$$

$$k = \frac{0,00000309 + 0,1475 K + 1759,83 K^2}{23864,7 K}$$

Igualando os dois "k" tem-se:

$$K = 1,43 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

Substituindo o valor de K em k, tem-se:  $k = 1,63 \times 10^{-5} \text{ mol. g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$