

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

SOCORRO LARISSA DE OLIVEIRA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DE
ÓXIDOS MISTOS PUROS E SULFATADOS DE $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$,
IMPREGNADOS COM COBRE, UTILIZANDO CASCAS DE OVO**

Maceió

2024

SOCORRO LARISSA DE OLIVEIRA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DE
ÓXIDOS MISTOS PUROS E SULFATADOS DE $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$,
IMPREGNADOS COM COBRE, UTILIZANDO CASCAS DE OVO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química
Tecnológica e Industrial da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito
parcial à obtenção do título de
Bacharelado em Química Tecnológica e
Industrial.

Orientador: Prof. Dra. Aracelis Jose
Pamphile Adrian.

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Pablo
Florez Rodriguez.

Maceió - AL

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586s Silva, Socorro Larissa de Oliveira.

Síntese e caracterização de catalisadores bifuncionais de óxidos mistos puros e sulfatados de $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$, impregnados com cobre, utilizando cascas de ovo / Socorro Larissa de Oliveira Silva. – Maceió, 2024.
48 f. : il.

Orientadora: Aracelis Jose Pamphile Adrian.

Co-orientador: Pedro Pablo Florez Rodríguez.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 44-46.

Apêndices: f. 47-48.

1. Óxido de cálcio. 2. Catálise. 3. Catalisador bifuncional. 4. Sulfatos. I. Título.

CDU: 66.097

Folha de Aprovação

SOCORRO LARISSA DE OLIVEIRA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DE ÓXIDOS MISTOS PUROS E SULFATADOS DE $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$, IMPREGNADOS COM COBRE, UTILIZANDO CASCAS DE OVO

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido à banca examinadora do curso
de Química Tecnológica e Industrial da
Universidade Federal de Alagoas e
aprovada em 05 de dezembro de 2024.

Orientadora - Prof^ª Dra. Aracelis Jose Pamphile Adrian
(Universidade Federal de Alagoas)

Coorientador - Prof^º Dr. Pedro Pablo Florez Rodriguez
(Universidade Federal de Alagoas)

Banca examinadora:

Examinador(a) Externo(a) – Dr^ª Ludmila de Paula Cabral Silva
(Universidade Federal Fluminense)

Examinador(a) Interno(a) - Prof^º Dr. Jose Edmundo Accioly de Souza
(Universidade Federal de Alagoas)

*“Amo o sol e as estrelas, amo Clara e as
irmãs, amo o coração do homem, amo
todas as coisas belas.*

*Oh, meu Francisco, não deves mais
chorar, porque eu amo aquilo que tu
amas.”*

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre mostrar os caminhos com sabedoria e discernimento até a finalização dessa etapa.

A minha mãe Cida que em toda sua vida na terra me ensinou a não desistir e sempre ter fé, viveu comigo a caminhada árdua enquanto esteve em vida, muito obrigada por tudo!

A minha família inteira que me apoiaram nos momentos mais difíceis.

Ao meu noivo Paulo que sempre esteve ao meu lado me apoiando e incentivando em todos os momentos.

Aos meus caros colegas do LC4 Maju, Lis, Lais, Eduardo, Gabi, Jonas e Sávio que tornaram essa caminhada mais leve, aprendi de tudo com todos e levarei para sempre todos os momentos e ensinamentos vividos.

A minha orientadora Aracelis que sempre teve paciência e empatia, compartilhando muito conhecimento, puxões de orelha e uma amizade que levarei sempre com muito carinho.

Ao meu coorientador Pedro que sempre esteve disposto a me auxiliar durante esse processo.

A banca examinadora Ludmila e Edmundo pela disponibilidade e atenção neste momento.

RESUMO

O presente trabalho estudou a síntese de suportes de óxido mistos puros e sulfatados para catalisadores heterogêneos procurando o aprimoramento das propriedades ácido-base. Desta forma foram sintetizados óxidos mistos de $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ com diferentes razões molares $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0,5, 1,0, 1,5$ e $2,0$, identificados como CF-0,5, CF-1,0, CF-1,5 e CF-2,0 e sulfatados com H_2SO_4 $0,5$ M, respectivamente, e impregnados com Cu. Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de Análise Termogravimétrica - Diferencial Calorimétrico (TGA-DSC), Difração de Raios-X (DRX), Dessorção a Temperatura programada (TPD- NH_3 e TPD- CO_2), Redução a temperatura programada (TPR) e Análise de fisissorção de N_2 (BET). Com a análise de TGA-DSC foi obtida a temperatura de calcinação das cascas de ovo e suporte, definidas em 850°C e 650°C , respectivamente. As análises de DRX mostraram a obtenção de fases cristalinas de CaO e Fe_2O_3 , assim como a fase cristalina espinélio de ferro e cálcio $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, bem como fase de Fe_2O_3 , CaSO_4 e CuO. Segundo os resultados de TPD- CO_2 , foi possível observar que os sólidos apresentaram distribuição heterogênea de sítios básicos fracos e fortes. A partir dos resultados de TPD- NH_3 os sólidos CF-1,0 e CF-2,0 mostraram uma maior concentração de sítios ácidos fortes. Através da técnica de TPR foi observado que o catalisador CuCF-1,5 obteve picos de redução em $385, 454$ e 663°C , e o CuCF-0,5 pico de redução em 545°C , apresentando a redução dos metais presentes em diferentes temperaturas. A análise de BET apresentou isotermas do tipo III e V, foi observado que os sólidos CF-1,5 e CuCF-1,5 apontaram área específica de 17 e $15\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, e diâmetros de poros de 270 e 236 Å . Neste sentido, os precursores sintetizados mostraram seu potencial uso em reações catalíticas.

Palavras-chave: calcium oxide; catalysis; solid; bifunctional; sulfates.

ABSTRACT/RÉSUMÉ/RESUMEN

The present work studied the synthesis of pure and sulfated mixed oxide supports for heterogeneous catalysts seeking to improve their acid-base properties. In this way, mixed oxides of $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ with different molar ratios $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0.5, 1.0, 1.5$ and 2.0 were synthesized, identified as CF-0.5, CF-1.0, CF-1.5 and CF-2.0 and sulfated with $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, respectively, and impregnated with Cu. The solids were characterized by the techniques of Thermogravimetric-Differential Calorimetric Analysis (TGA-DSC), X-ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Desorption (TPD- NH_3 and TPD- CO_2), Temperature Programmed Reduction (TPR) and N_2 Physisorption Analysis (BET). The TGA-DSC analysis obtained the calcination temperature of the eggshells and support, defined as 850°C and 650°C , respectively. The XRD analyses showed the production of crystalline phases of CaO and Fe_2O_3 , as well as the crystalline phase of iron and calcium spinel $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, as well as the phase of Fe_2O_3 , CaSO_4 and CuO. According to the TPD- CO_2 results, it was possible to observe that the solids presented heterogeneous distribution of weak and strong basic sites. From the TPD- NH_3 results, the solids CF-1.0 and CF-2.0 showed a higher concentration of strong acid sites. Through the TPR technique, it was observed that the catalyst CuCF-1.5 obtained reduction peaks at $385, 454$ and 663°C , and the CuCF-0.5 reduction peak at 545°C , showing the reduction of the metals present at different temperatures. The BET analysis presented type III and V isotherms, and it was observed that the CF-1.5 and CuCF-1.5 solids showed specific areas of 17 and $15 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively, and pore diameters of 270 and $236 \text{ \AA}$. In this sense, the synthesized precursors showed their potential use in catalytic reactions.

Keywords: calcium oxide; catalysis; solid; bifunctional; sulfates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da síntese dos óxidos mistos - $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$.	26
Figura 2 - Fluxograma da síntese dos óxidos mistos impregnados - $\text{Cu/CaO-Fe}_2\text{O}_3$.	28
Figura 3 - Equipamento DTG-60H Shimadzu	30
Figura 4 - Equipamento DRX-7000 Shimadzu.	31
Figura 5 - Equipamento ASAP 2020.	32
Figura 6 - Curvas termogravimétricas das cascas de ovos (A) e do CF-0,5 (B)	35
Figura 7 - Difratoograma de raio-x das cascas de ovo.	36
Figura 8 - Difratoogramas de raio-x dos suportes puros e sulfatados (A) e dos precursores impregnados com Cu (B).	37
Figura 9 - Perfis da análise de dessorção a temperatura programada de CO_2 (A) e NH_3 (B) dos suportes catalíticos	39
Figura 10 - Perfis da análise de TPR para os precursores catalíticos de Cu/CF-0,5 e Cu/CF-1,5 .	40
Figura 11 - Isotermas de Fisissorção de N_2 nos suportes e catalisadores.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras e quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos.	26
Tabela 2 - Volume de impregnação dos suportes.	27
Tabela 3 - Proporção de sítios ácidos e básicos dos suportes.	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFAL	Universidade Federal de Alagoas
IUPAC	União Internacional de Química Pura E Aplicada
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
TGA/DTA	Análise de Termogravimétrica E Termodiferencial
DRX	Difração de Raios-X
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
IQB	Instituto de Química e Biotecnologia
TPR	Redução a Temperatura Programada
BDEC	Base de Dados de Estruturas Cristalinas

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
μm	Micrometro
h	hora
s	segundo
min	minutos
θ	Theta
°C	Grau celsius
u.a.	Unidade arbitrária
Å	Armstrong
d	Diâmetro
<	Menor
>	Maior
mL	Mililitro
PDF	Portable Document Format
N°	número
cm ³	Centímetro cúbico
g	Gramma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	CATÁLISE: ABORDAGEM GERAL	20
3.2	ÓXIDOS MISTOS BIFUNCIONAIS	21
3.3	APLICAÇÕES PRÁTICAS	23
4	METODOLOGIA	25
4.1	SÍNTESE DE CATALISADORES	25
4.1.1	<i>Obtenção do Óxido de Cálcio</i>	25
4.1.2	<i>Obtenção dos suportes de $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$</i>	25
4.1.3	<i>Síntese dos catalisadores de $\text{Cu/CaO-Fe}_2\text{O}_3$</i>	27
4.1.4	<i>Preparando a solução para sulfatação</i>	28
4.1.5	<i>Síntese dos catalisadores sulfatados</i>	28
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	29
4.2.1	<i>Análise De Termogravimétrica E Termodiferencial (TGA/DTA)</i>	29
4.2.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	30
4.2.3	<i>Dessorção de NH_3 e CO_2 a Temperatura Programada (NH_3-TPD; CO_2-TPD)</i>	31
4.2.4	<i>Redução a Temperatura Programada (TPR)</i>	32
4.2.5	<i>Análise Textural (Fisissorção de N_2)</i>	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA-DSC)	34
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	35
5.3	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO_2 E NH_3 (TPD- CO_2) E (TPD- NH_3).	38
5.4	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	40

5.5	4.5 ANÁLISE TEXTURAL (FISISSORÇÃO DE N ₂)	41
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
7	REFERÊNCIAS	44
8	ANEXO A – CÁLCULO DETALHADO PARA OBTENÇÃO DE CaO-Fe ₂ O ₃	46
9	ANEXO B – CÁLCULO DETALHADO PARA SULFATAÇÃO	47

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria química tem demonstrado interesse sobre o uso de catalisadores sólidos em reações catalisadas por base. A utilização de catalisadores heterogêneos tem ganhos econômicos e ambientais, devido a sua facilidade de recuperação, não corrosividade e redução do fluxo de resíduo (EZZAH-MAHMUDAH *et al.*, 2016).

A catálise tem tido uma maior visibilidade nas últimas décadas devido a sua importância para a indústria química, pois, cerca de mais de 80% dos produtos químicos passam pelo menos por um processo catalítico em sua fabricação, dos quais a catálise heterogênea ganhou forte destaque. A nível nacional, cada vez mais, vem mostrando a importância desses processos, faz-se necessário estudar as propriedades dos catalisadores, em especial dos catalisadores sólidos (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017).

Os óxidos metálicos constituem um grupo de materiais inorgânicos com características importantes como acidez de Lewis nos sítios catalíticos, de oxidação-redução, desempenhando um papel específico em processos industriais como isomerização, reações de oxidação seletiva, transesterificação (SCHMAL, 2012). Um destes óxidos em estudo é o óxido de cálcio, CaO, onde suas principais vantagens são: material de baixo custo, ambientalmente amigável e pode ser reutilizado. Na década de 80 o CaO foi utilizado nas reações da produção de biodiesel, sua principal característica é a sua basicidade que apresenta bons resultados entre as reações de catálise em geral (EZZAH-MAHMUDAH *et al.*, 2016).

Entretanto, estes catalisadores são provenientes de óxidos alcalino-terrosos, que apresentam baixa área específica, sensibilidade à água e a desativação do mesmo devido a lixiviação, tais problemáticas podem prejudicar a eficiência da produção industrial (MORGADO, 2019). Com a finalidade de aumentar a eficiência nas reações catalíticas com CaO, vários tipos de óxidos de metais têm sido utilizados para sintetizar e caracterizar novos catalisadores de óxidos mistos com diferentes metais.

O presente trabalho buscou estudar a síntese e a caracterização de suportes catalíticos de óxidos mistos puros de CaO-Fe₂O₃, com diferentes razões molares Fe₂O₃/CaO = 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0. Estes suportes foram modificados com ácido sulfúrico a 0,5 M.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores bifuncionais de óxidos mistos puros e sulfatados de $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$, impregnados com cobre.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores bifuncionais de óxidos mistos com razões molares $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0,5, 1,0, 1,5 \text{ e } 2,0$;
- Sulfatar os óxidos mistos de $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ com ácido sulfúrico H_2SO_4 0,5M;
- Impregnar os óxidos mistos puros e sulfatados com cobre, Cu 10 % m/m;
- Caracterizar os catalisadores em suas propriedades físico-química através das técnicas de análise de termogravimétrica e termodiferencial (TGA/DTA); difração de raio-x (DRX); dessorção de NH_3 e CO_2 a temperatura programada (TPD- NH_3 ; TPD- CO_2); Redução a temperatura programada (TPR) e análise textural (Fisissorção de N_2).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Catálise: abordagem geral

As reações químicas têm suas velocidades alteradas de acordo com a variação de concentração dos reagentes ou da sua temperatura. Outra forma de aumentar a velocidade de uma reação é utilizando um catalisador, uma substância que aumenta a velocidade sem ser consumida na reação (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018). Para que as reações químicas tenham um mecanismo mais efetivo e alternativo são utilizados catalisadores. Segundo a IUPAC (2006) um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem alterar sua energia livre de Gibbs. Sendo assim, um catalisador participa do mecanismo reacional, mas ele não é consumido durante a reação, ao fim do ciclo ele é recuperado (FERREIRA *et al.*, 2022a). Quando um catalisador é inserido no sistema, uma nova rota energética é fornecida e em cada caso, ele favorece uma reação possível, tal característica é conhecida como seletividade (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

De acordo com Atkins (2018) um catalisador é responsável por acelerar uma reação através de um caminho reacional com menor energia de ativação, intercalando entre reagentes e produtos. Quimicamente, as reações são catalisadas através de um mecanismo que ocorre entre as moléculas do reagente e um caminho definido pelo catalisador, que mesmo com uma velocidade maior, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio reacional final. De forma geral, a catálise se define em dois grupos clássicos: heterogênea e homogênea.

Na catálise homogênea o catalisador e o reagente se encontram na mesma fase, para esta classe, disperso em níveis atômicos durante a reação química, onde toda sua estrutura atua como sítios ativos para a reação. Sendo uma grande vantagem, pois, estes catalisadores apresentam uma maior interação com os reagentes, enfatizando em rendimentos altos sem necessidade de grandes quantidades de catalisadores (FERREIRA *et al.*, 2022). Algumas vantagens da catálise homogênea são os centros ativos uniformes que têm alta eficiência de utilização nas reações catalíticas. Existem algumas desvantagens, como dificuldade na separação e regeneração dos catalisadores (WANG *et al.*, 2024)

Na catálise heterogênea os reagentes e catalisadores encontram-se em fases diferentes e a reação ocorre na superfície do catalisador. Sólidos finamente divididos ou porosos têm sido alvo de muitos estudos na literatura, como é o caso de Lu et al. (2003) onde é abordado sobre suas vantagens e desvantagens, como os complexos metálicos heterogêneos que sofrem com uma vida útil relativamente curta e com a perda de metais ativos e a diminuição da atividade catalítica durante o processo de recuperação e reciclagem do catalisador.

Desta forma, os catalisadores são nomeados de acordo com o seu processo de síntese como: mássicos e suportados. Para os catalisadores mássicos a fase ativa é o próprio material. Nos catalisadores impregnados a fase ativa é adicionada no sólido, como descrito por Silva et al (2008) um catalisador metálico suportado é constituído por um metal disposto sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido.

A catálise desenvolve um papel central dentro da indústria química, onde mais de 80% dos produtos químicos têm contribuição dos processos catalíticos. Estes processos têm tido relevância devido aos doze princípios da Química Verde, onde existem outras características pelas quais a catálise e seus processos vem sendo explorados, como: maior seletividade atômica, economia de energia e rotas sintéticas mais curtas (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017).

3.2 Óxidos mistos bifuncionais

De acordo com a obra de Wachs (2023) o estudo da catálise composta por mais de um óxido foi afetado pela grande complexidade dos materiais de óxidos mistos (por exemplo, estado de oxidação de cátions, coordenação local de cátions, defeitos de oxigênio, etc) em relação aos metais (por exemplo, estado de oxidação zero). Através das inovações tecnológicas industriais, foi descoberta a necessidade de entender os comportamentos estruturais nos catalisadores sólidos de óxidos mistos como: óxidos metálicos suportados, zeólitas e peneiras moleculares, polioxomelatos (POMs) e óxidos mistos a granel. Os óxidos metálicos fazem parte da classe de materiais inorgânicos com propriedades específicas envolvidas em aplicações industriais fundamentais. Na década de 1950 sua eficiência catalítica foi percebida principalmente nas reações de oxidação e

ácido-base. Como apresentado na obra de HUANG et al. (2012) as aplicações para os catalisadores heterogêneos incluem: hidrogenação e craqueamento da indústria do petróleo, reação de transesterificação e esterificação em conversão da biomassa em produtos de alto valor agregado, no processamento da cana de açúcar, indústria automotiva na minimização de gases tóxicos e na petroquímica em geral (FERREIRA *et al.*, 2022).

Em relação a novas tecnologias e estudos relacionados aos procedimentos de preparação de catalisadores com óxidos metálicos, a desenvoltura de um catalisador sólido depende do tamanho do grão, forma, composição e preparação, dentre outros (WACHS, 2023).

O CaO tem sido um dos catalisadores heterogêneos mais estudados devido às suas características de interesses industriais: maior basicidade, menor solubilidade e menor preço do que KOH/NaOH, tendo ainda uma maior facilidade de manuseio. Mesmo com o bom desempenho do CaO nas reações catalíticas, estes catalisadores apresentaram uma taxa de reação lenta, esse comportamento está atrelado a baixa basicidade, baixa estabilidade e baixa área específica. Para uma melhor aplicabilidade destes materiais, foram analisadas a necessidade de que estes catalisadores tenham um peso molecular maior e um tempo de reação mais longo do que os encontrados na literatura. Inserindo assim os óxidos metálicos derivados de Al, Fe, Co, Cu, etc. (YOOSUK *et al.*, 2010)

Portanto, abordando a baixa estabilidade do CaO foi relatado que para aplicações deste sólido, é preciso que as desvantagens estudadas sejam resolvidas com a adição de outro óxido metálico, transformando o sólido em óxido metálico binário. Como é o caso do óxido misto de CaO-Fe₂O₃. Os óxidos mistos binários são uma alternativa a reações catalíticas de esterificação e transesterificação simultâneas (HERRANZ *et al.*, 2006), pois os óxidos metálicos binários à base de cálcio têm funcionalidades ácido-base (do tipo Lewis e/ou Brønsted)

Dentre os catalisadores sólidos estudados na literatura, os sólidos de ferro estão em ponto de destaque, pois são atraentes de acordo com sua abundância na natureza, permitindo que seja utilizado como matéria-prima para a indústria química. Embora existam algumas desvantagens como alta seletividade para produtos fora de rota catalítica, como o metano na produção de gás de síntese contendo metano com CO₂ ou rápida desativação (HERRANZ *et al.*, 2006).

Como forma de mitigação dos estudos citados, a implementação do íon sulfato, SO_4^{2-} , no suporte catalítico está atrelado ao seu baixo impacto ambiental para a indústria, baixa geração de resíduos, fácil separação e forte acidez atribuída a sua estrutura quelante SO_4^{2-} . Para as reações de hidrogenólise em meio ácido a forte acidez dos óxidos metálicos sulfatados são gerados sítios ácidos de Brønsted e Lewis, através da indução eletrônica da ligação S=O (ABO EL-YAZEED *et al.*, 2023).

3.3 Aplicações práticas

No trabalho de Huang *et al.* (2012) foram estudadas as propriedades do catalisador de CaO promovido com Fe para o processo de gaseificação da biomassa e no rendimento da produção de H_2 . Os autores concluíram que a taxa de preação de H_2 durante a gaseificação catalítica de biomassa com CaO foi aumentada em 28,4%, em comparação à gaseificação catalítica de biomassa sem catalisadores.

Em uma aplicação direta com óxidos metálicos, Chang *et al.* (2014) relataram o método simultâneo para produção do biodiesel com as reações de transesterificação e esterificação em um único sistema, este método é preferível porque elimina as fases de lavagem e separação. Este método é possível pela caracterização dos óxidos metálicos binários, onde os sítios básicos são responsáveis pela transesterificação, e os ácidos pela esterificação.

As reações para a produção do biodiesel com catalisadores ácidos foram estudadas por Vasić *et al.* (2020), pois esses sólidos são boas alternativas aos processos implantados atualmente, devido a sua simplicidade e a simultaneidade nas reações de esterificação e transesterificação sem formação de sabão. Desta forma, os catalisadores ácidos finalizam a reação diretamente a partir de óleos de baixa qualidade.

Skuhrovcová *et al.* (2024) relataram a hidrogenólise seletiva do glicerol catalisada por catalisadores heterogêneos de metais nobres, englobando o Ru, Rh ou Pd, além dos metais citados, o Cu como a fase ativa desses catalisadores tem sido o mais estudado para essa reação, o catalisador apresentou potencialmente utilizável na produção de 1,2-propanodiol. Elencando pontos do trabalho de o Fe não tem sido tão relatado como um suporte para as reações de hidrogenólise com Cu. Porém, houve um estudo realizado em que o Fe foi caracterizado como um bom modificador de Cu obtido

a partir de estruturas similares à hidrocalcita. Nesse sentido, o Fe teve uma alta exploração para catalisadores impregnados com Cu, utilizando o Fe como um suporte mecanicamente estável.

Rojas et al (2001) apresenta o óxido de ferro como uma alternativa para as reações de Fischer-Tropsch, isso é atribuído a sua atividade em reações e deslocamento de água-gás na reação de deslocamento reverso de água-gás. Estudos estão sendo realizados por Rojas et al sobre a utilização de catalisadores à base de Fe para a síntese de Fischer-tropsch de alimentação de gás de síntese com CO_2 .

Sendo assim, todos os pontos elencados, refletem na aplicabilidade de óxidos metálicos de Fe e Ca em reações importantes para a indústria química. Compreendendo que modificações estruturais de síntese estão sendo abordadas na literatura, mas que ainda não se tem tantos trabalhos explorando óxidos mistos de Ca e Fe impregnados com Cu.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese de catalisadores

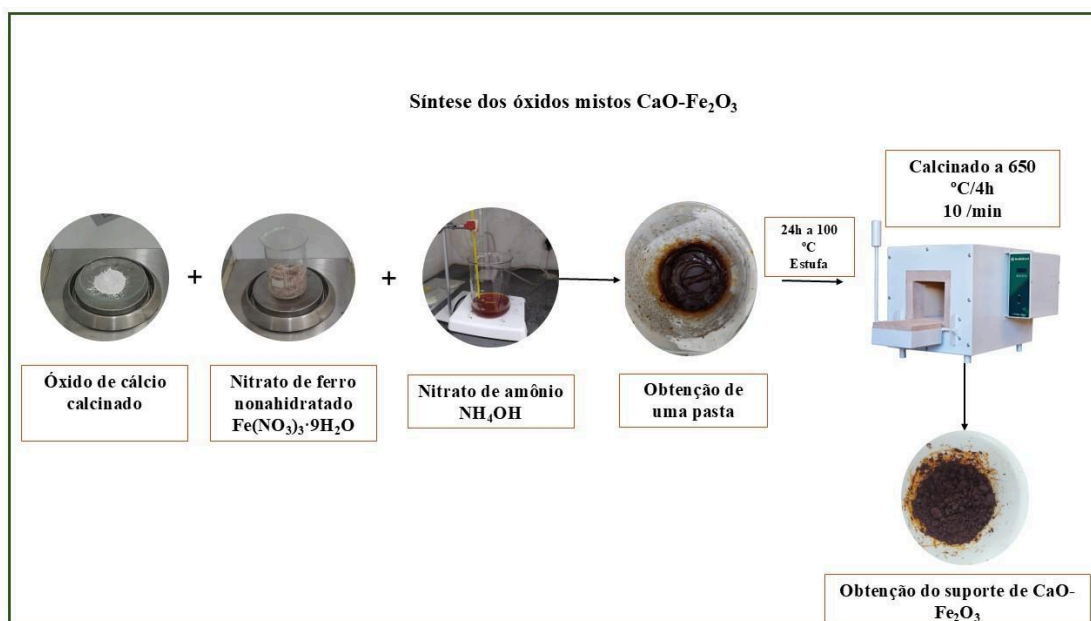
4.1.1 *Obtenção do Óxido de Cálcio*

Para a obtenção do óxido de cálcio foram utilizadas cascas de ovo. A lavagem foi realizada com água corrente para eliminação dos resíduos de contaminação e com água deionizada. Uma vez limpas, estas foram maceradas em almofariz de cerâmica até a obtenção de um pó fino, logo após, o pó fino foi calcinado em mufla a 850 °C com uma rampa de 10°C/min, determinado por análise termogravimétrica.

4.1.2 *Obtenção dos suportes de CaO-Fe₂O₃*

A primeira fase da modificação das cascas de ovo foi a realização da síntese dos óxidos mistos. Foram sintetizados óxidos mistos de CaO-Fe₂O₃ com razões molares de Fe₂O₃/CaO = 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0, que foram denominados como: CF-0,5, CF-1,0, CF-1,5 e CF-2,0, todos os sólidos foram sintetizados mediante co-precipitação dos respectivos hidróxidos e posterior calcinação.

Desta forma, para a síntese do sólido com razão molar de Fe₂O₃/CaO igual a 0,5, CF-0,5, foi utilizada uma massa de 30,3362 g do sal do metal Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich), 98% de pureza, o sal do metal foi solubilizado com água deionizada, foi misturada a uma massa de 4,1258 de CaO calcinado. Posteriormente, foi adicionada a quantidade de 33,21 ml de NH₄OH concentrado, gota a gota e em agitação constante, até obter um pH de aproximadamente 10. Esta suspensão foi mantida em agitação a 60 °C durante 2 h. Transcorrido este tempo, a temperatura foi aumentada até 90 °C para evaporar o excesso de solução, até a obtenção de uma pasta. O precursor obtido foi seco em estufa a 100 °C durante 12 h e calcinado na temperatura determinada por análises termogravimétricas, a 650 °C/4 h (10 °C/min). Para o cálculo detalhado, vide apêndice

Figura 1 - Fluxograma da síntese dos óxidos mistos - $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$.

Fonte: Autor (2024).

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras e quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos.

Razão molar Fe:Ca	Nome do sólido	Massa CaO (g)	Massa $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Volume de NH_4OH (mL)
0,5	CF-0,5	4,1265	30,4062	35
1,0	CF-1,0	2,5999	38,2265	45
1,5	CF-1,5	1,5039	29,9033	23
2,0	CF-2,0	1,5238	43,9838	50

Fonte: Autor (2024).

i) Determinação do volume de impregnação

Foi realizada uma análise prévia de volumetria nos suportes, inicialmente foram pesados 2 g dos suportes sintetizados no item ii, a massa pesada foi disposta uniformemente no fundo de um béquer. Após a distribuição do sólido no béquer,

testou-se o volume de água necessário para que os suportes atingissem o ponto de lama, garantindo uma consistência homogênea entre água e sólido. A adição da água deionizada foi feita gota a gota, diretamente sobre a superfície do sólido, utilizando uma bureta, o volume de água foi determinado para cada suporte e utilizado para preparar a solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para impregnação.

Tabela 2 - Volume de impregnação dos suportes.

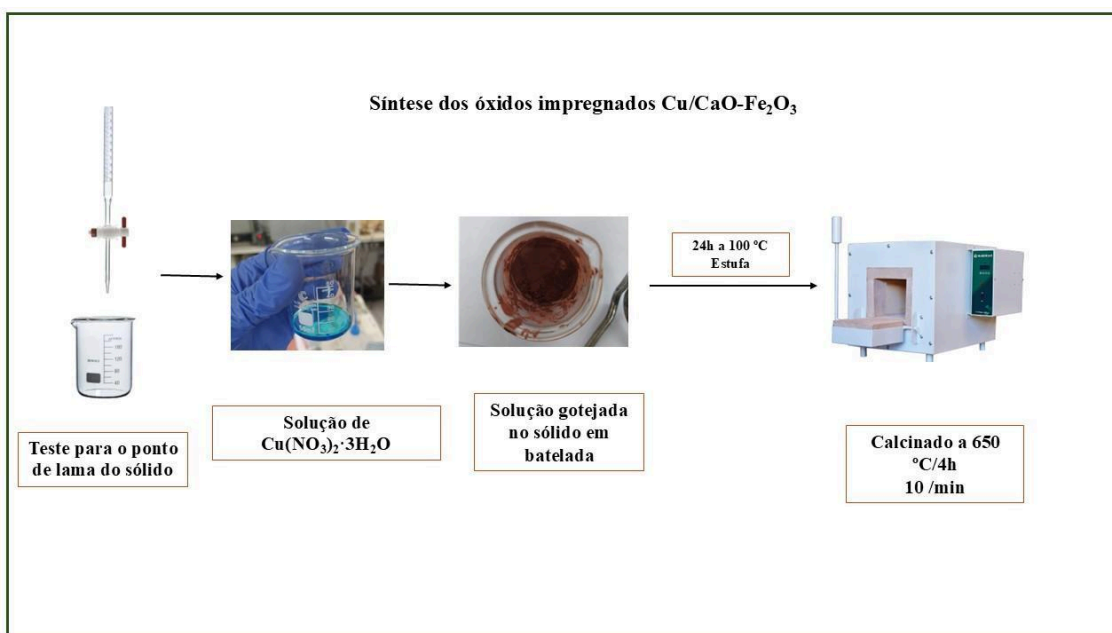
Razão molar Fe:Ca	Massa $\text{CaO} - \text{Fe}_3\text{O}_2$ (g)	Volume de H_2O (mL)
0,5	2,0046	2,45
1,0	2,0028	1,36
1,5	2,0010	1,30
2,0	2,0047	1,28

Fonte: Autor (2024).

4.1.3 Síntese dos catalisadores de $\text{Cu}/\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Após a calcinação dos sólidos foi realizada a impregnação com nitrato de cobre para a obtenção dos catalisadores de Cu suportados em óxidos mistos. Para o CF-0,5, a quantidade de água determinada foi de 2,45 ml para 0,767 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, a solução foi adicionada ao sólido até chegar no ponto de homogeneidade, após chegar ao ponto de lama o sólido foi levado ao forno com secagens intermediárias a uma temperatura de 100 °C até a completa secagem da solução precursora de cobre. Os sólidos foram obtidos através da impregnação seca com uma solução aquosa saturada de um sal, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com uma determinada quantidade de óxidos mistos para a obtenção de um teor de 10 % m/m de Cu. Para a síntese do $\text{Cu}/\text{CF}-0,5$, foi utilizado 2 g de suporte para 0,20 g de Cu. Esse procedimento foi repetido até que o volume da solução do sal terminasse. Sendo assim, a impregnação foi realizada de forma sucessiva e seguiu para a calcinação do sólido a 650 °C/4 h (10 °C/min).

Figura 2 - Fluxograma da síntese dos óxidos mistos impregnados - $\text{Cu}/\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: Autor (2024).

4.1.4 Preparo da solução para sulfatação

A solução de ácido sulfúrico foi preparada através de um balão volumétrico de 250 ml, com o auxílio de uma pipeta automática utilizando um volume de 0,65 ml de H₂SO₄. Logo após, foi colocado 50 ml de água e em seguida o ácido pipetado foi adicionado ao balão, o menisco foi completado e ajustado com água deionizada até obter a concentração definida no item 4.1.5.

4.1.5 Síntese dos catalisadores sulfatados

Para a sulfatação dos suportes foi estudada a influência da concentração da solução de H₂SO₄ e as fases cristalinas dos suportes. Como abordado por Yazeed et al (2023) e Wang et al (2023) sobre a concentração da solução de ácido sulfúrico utilizado para sulfatação, foi observado que quando a concentração aplicada é de 15 a 20 % em peso do íon sulfato, SO₄²⁻, algumas fases de ferro desapareceram e reduziram a acidez dos sólidos. Para viabilizar a modificação dos suportes com sulfato, Li et al (2015) apresentaram uma metodologia de síntese que aumentou a intensidade de sítios ácidos nos suportes e não houve variação nas estruturas cristalinas dos catalisadores de

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Sendo adotada no presente trabalho a mesma metodologia de Li et al (2015) 15 ml por grama de catalisador, a 0,5 M.

Após a síntese dos suportes, os óxidos mistos foram sulfatados com uma solução de H_2SO_4 0,5 M, os óxidos mistos foram pesados e sulfatados com uma relação de 15 mL/g de suporte, cálculos vide apêndice B. Para sulfatar 6,5434 g do CF-0,5 foram utilizados 98 mL da solução de H_2SO_4 . Os sólidos foram adicionados às suas respectivas quantidades de solução de H_2SO_4 em agitação constante durante 12 h, após o tempo de agitação, os sólidos foram secos a uma temperatura de 90 °C por 2 h, até a obtenção de uma pasta. Os precursores obtidos foram secos em estufa a 100 °C durante 12 h e calcinados na temperatura determinada por análises termogravimétricas.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 *Análise Termogravimétrica - Diferencial Calorimétrico (TGA-DSC)*

Para estudar o comportamento térmico dos catalisadores foi realizada análise termogravimétrica - diferencial Calorimétrico (TGA-DSC). Esta técnica permitiu estudar o comportamento dos sólidos sintetizados com respeito à mudança de temperatura. Para essa caracterização foi inserida uma quantidade de aproximadamente 10 mg da amostra em um cadinho, passando um fluxo de ar e a perda de massa foi acompanhada ao decorrer da rampa de temperatura. Desta forma, foi possível a determinação das variações de massa dos sólidos sintetizados, indicando as mudanças de fases que ocorrem com o aumento da temperatura.

Desta forma, foi possível a determinação da temperatura de calcinação do CaO, dos suportes e dos precursores catalíticos. As análises foram realizadas em um equipamento DTG-60H Shimadzu (figura 3) na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético.

Figura 3 - Equipamento DTG-60H Shimadzu



Fonte: Autor (2024).

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-x, DRX, foi utilizada para a identificação das estruturas cristalinas formadas a partir da síntese dos sólidos, com a necessidade de observar a eficácia da temperatura de calcinação de cada sólido. A difração de raios-x ocorre a partir da incidência de raios-x na amostra, ao entrar em contato com as amostras, estes raios atingem a rede cristalina do material, ocasionando a difração de raio-x. Para esta análise, o gráfico gerado é chamado de difratograma: grau de difratação versus intensidade da incidência de raio nos átomos.

As análises foram realizadas em um equipamento DRX-7000 Shimadzu utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta=10^\circ$ e $2\theta=90^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e usando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Todos os suportes e precursores catalíticos sintetizados foram analisados por DRX. Os difratogramas padrão foram comparados através da plataforma Base de Dados de Estruturas Cristalinas (BDEC), onde as fichas cristalográficas sucederam da base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Figura 4 - Equipamento DRX-7000 Shimadzu.



Fonte: Autor (2024).

4.2.3 Dessorção de NH_3 e CO_2 a Temperatura Programada (NH_3 -TPD; CO_2 -TPD)

O método de adsorção de uma base gasosa, como NH_3 , na superfície do catalisador é usado para a contagem dos sítios ácidos presentes na superfície, assim como a determinação da força ácida deles. Da mesma forma, o CO_2 é utilizado para contagem dos sítios básicos presentes na superfície, assim como a determinação da sua força básica. A análise foi realizada numa unidade multipropósito acoplada a um detector de condutividade térmica (TCD). A amostra de catalisador foi previamente seca com vazão de 30 mL/min de He a 150°C por 30 minutos. Posteriormente, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. A adsorção foi realizada a temperatura ambiente passando uma corrente de NH_3 ou CO_2 durante 2 h. Em seguida, a amostra foi submetida a uma corrente contendo apenas He para retirar o reagente fracamente adsorvido por 30 min. Em seguida, a amostra foi levada até 1000 °C sob fluxo de He com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um detector de condutividade térmica (TCD). Foi utilizada uma amostra de 10 mg da fase ativa que foi previamente seca com fluxo de He a 30 mL/min, a 100°C por 30 minutos. Logo após, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e em seguida a temperatura foi aumentada até 800 °C, em um fluxo de 10 °C/min, em uma mistura de 5% H₂/Ar, vazão de 30 mL/min.

4.2.5 Análise Textural (Fisissorção de N₂)

A medida da área específica BET e da distribuição do tamanho dos poros do suporte e dos catalisadores sintetizados, foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio a -196 °C. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 250 °C até atingir 10 µmHg para retirar umidade e possíveis impurezas adsorvidas nos sólidos. As análises foram realizadas em um equipamento ASAP 2020.

Figura 5 - Equipamento ASAP 2020.



Fonte: Autor (2024).

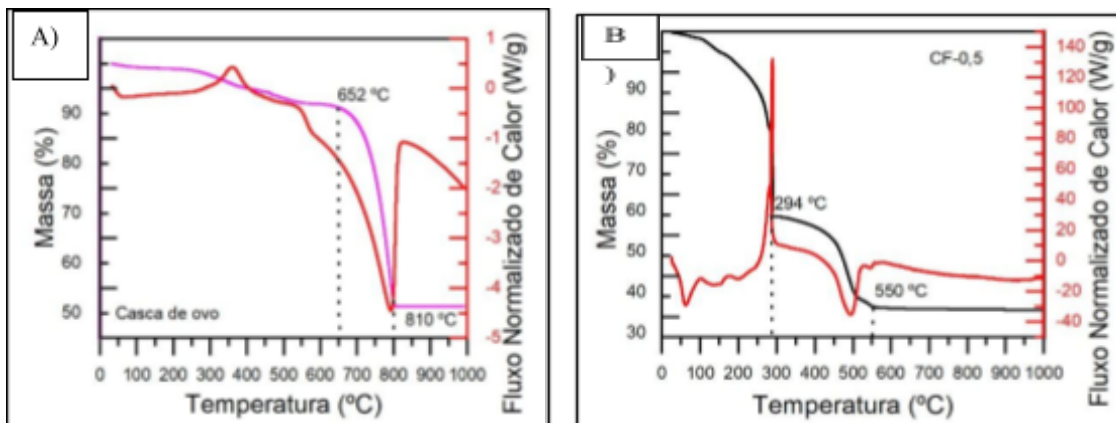
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Termogravimétrica - Diferencial Calorimétrico (TGA-DSC)

A análise de TGA-DSC foi realizada para definir a temperatura de calcinação das cascas de ovos maceradas, onde foi utilizada uma temperatura acima de 800°C, para a obtenção de CaO através da decomposição térmica do CaCO₃. Segundo os gráficos das curvas de TGA-DSC, termogramas, figura 6, onde ocorrem variações de massa quando a temperatura aumenta até aproximadamente 1000 °C. A primeira perda de massa das cascas de ovo (A) entre 36 e 652 °C, está associada a água absorvida e alguns compostos orgânicos provenientes das cascas dos ovos como cutícula contida na parede interna e externa do ovo, como foi observado por (PALITSAKUN *et al.*, 2021). A segunda perda de massa ocorreu entre 652 e 800 °C, atribuída à decomposição de CaCO₃ em CaO. Acima de 800 °C não foi encontrada nenhuma perda de massa, isto indica que a decomposição térmica CaCO₃ em CaO foi completa, afirmando a temperatura de calcinação em 850 °C para a transformação das cascas de ovos em CaO.

A análise de TGA-DSC foi realizada no sólido sintetizado, CF-0,5, para conhecimento da temperatura de obtenção do catalisador bifuncional (B), A primeira perda ocorreu entre temperatura ambiente e 294 °C, que está associada a água de hidratação e água de cristalização, e a segunda perda foi entre 300 e 550 °C que pode estar associada à perda dos nitratos provenientes da síntese na forma de NO_x, esses picos provavelmente estão relacionados à decomposição de Fe(NO₃)₃ com pico característico de uma reação exotérmica (Lu *et al.*, 2003). Sendo assim, a temperatura de calcinação foi definida em 650 °C, viabilizando a estabilidade do óxido misto.

Figura 6 - Curvas termogravimétricas das cascas de ovos (A) e do CF-0,5 (B)



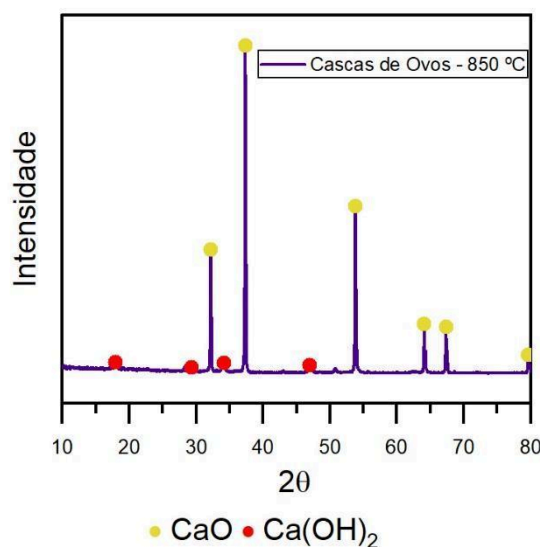
Fonte: Autor (2024).

5.2 Difração de Raio-X (DRX)

A análise de difração de raio-x foi realizada para a validação das estruturas cristalinas formadas durante a síntese dos sólidos, iniciando pelo CaO. A figura 7 apresenta o difratograma do CaO, com picos característicos da fase de CaO e hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , difratado nos seguintes ângulos 2θ : 37,34, 53,84, 32,18 e 2θ : 46,94, 34,2, 29,36 e 18,14, respectivamente. Os ângulos difratados mostram que a formação do óxido de cálcio foi confirmada no difratograma de raio-X, com picos bem definidos de CaO, segundo a ficha cristalográfica ICSD (261847) e alguns picos referente hidróxido de cálcio devido a absorção de umidade do ambiente segundo a ficha cristalográfica ICSD (261847).

Para entender a formação estrutural do CaO a partir das cascas de ovos é necessário compreender que durante a composição térmica do material até 652 °C, como mostrado no item 4.2, o principal constituinte é o carbonato de cálcio (CaCO_3), onde ele é convertido completamente em CaO a partir de 800 °C, não aparecendo nenhuma estrutura cristalina para CaCO_3 . Contendo ainda uma certa quantidade de água absorvida do ar atmosférico ao óxido de cálcio, apresentando sua fase cristalina na forma de hidróxido de cálcio (BAZARGAN *et al.*, 2015).

Figura 7 - Difratograma de raio-x das cascas de ovo.



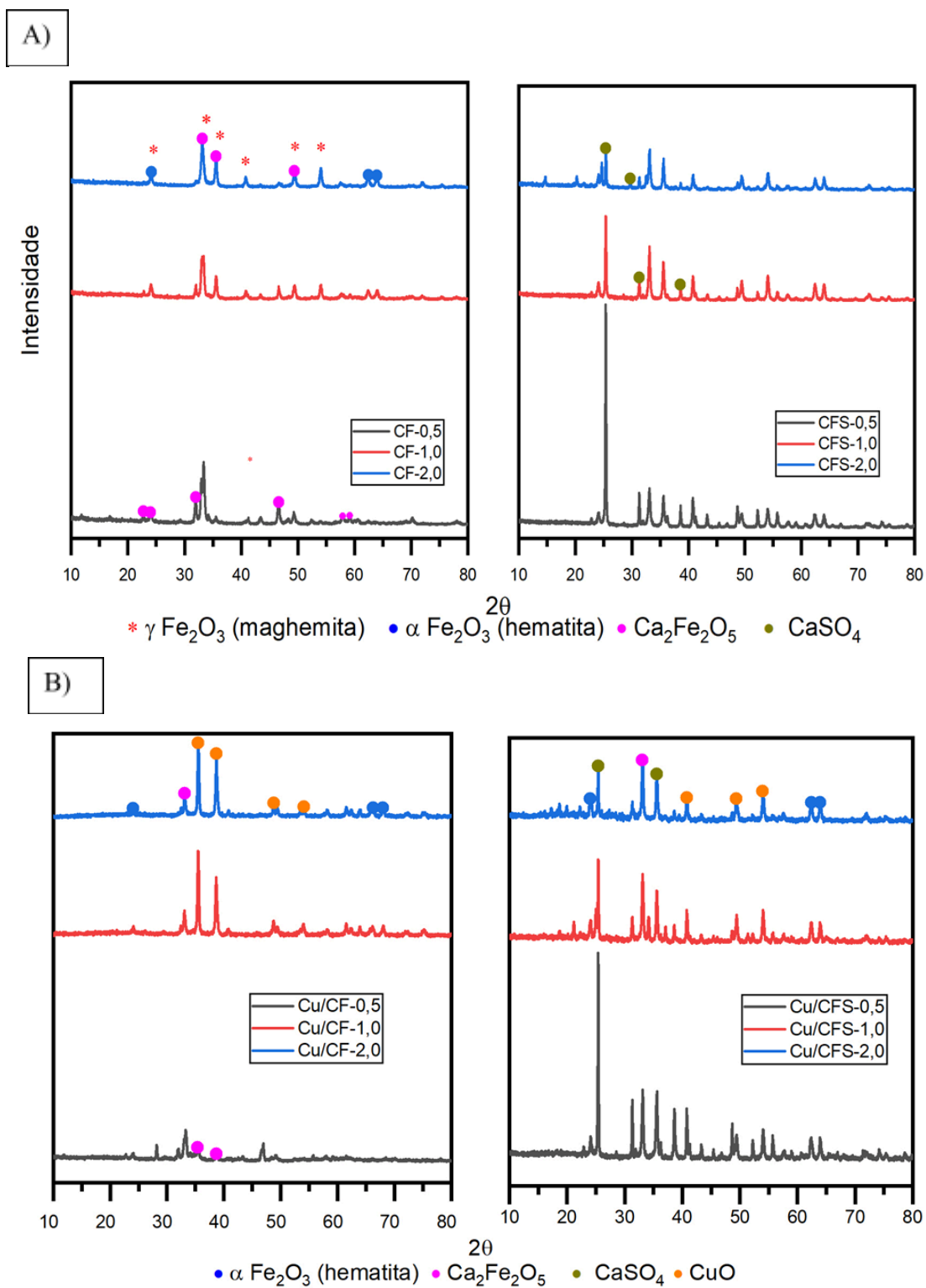
Fonte: Autor (2024).

Os padrões de difração de raio-X dos suportes catalíticos e os catalisadores contendo cobre após a calcinação a 650 °C foram determinados nos difratogramas abaixo figura 8. Nos suportes puros foi observada a presença de fases mistas de óxido de ferro Fe_2O_3 (ICSD 7797), assim como compostos espinélios do tipo $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (ICSD 5470), à medida que a concentração do ferro aumenta é possível identificar a formação de mais fases de ferro e a diminuição das fases de espinélios de cálcio, mostrando que a síntese foi eficaz quanto a variação de fases cristalinas formadas.

Além disso, na figura 8 os difratogramas dos suportes sulfatados apresentam picos característicos da fase de Sulfato de cálcio, CaSO_4 (ICSD 1956), onde os sólidos de menor razão molar, ou seja, que tem mais cálcio, os picos são mais intensos, mostrando que os íons sulfatos se ligam aos íons de cálcio disponível na estrutura (SUGIYAMA *et al.* 1999).

Além destas fases, no catalisador com cobre foram observados picos característicos de CuO (ICSD 67850), com o aparecimento da fase cristalina de cobre entende-se que a síntese teve um resultado positivo quanto à temperatura de calcinação dos sólidos impregnados. E, para os precursores sulfatados percebe-se que mesmo com a impregnação com cobre as fases de ferro e de sulfato de cálcio na superfície mostra que a modificação com H_2SO_4 foi bem-sucedida, devido a formação de coordenação entre SO_4^{2-} e Ca (ZHANG *et al.*, 2018).

Figura 8 - Difratomogramas de raio-x dos suportes puros e sulfatados (A) e dos catalisadores com Cu (B).



Fonte: Autor (2024).

5.3 Dessorção a temperatura programada de CO₂ e NH₃ (TPD-CO₂) e (TPD-NH₃).

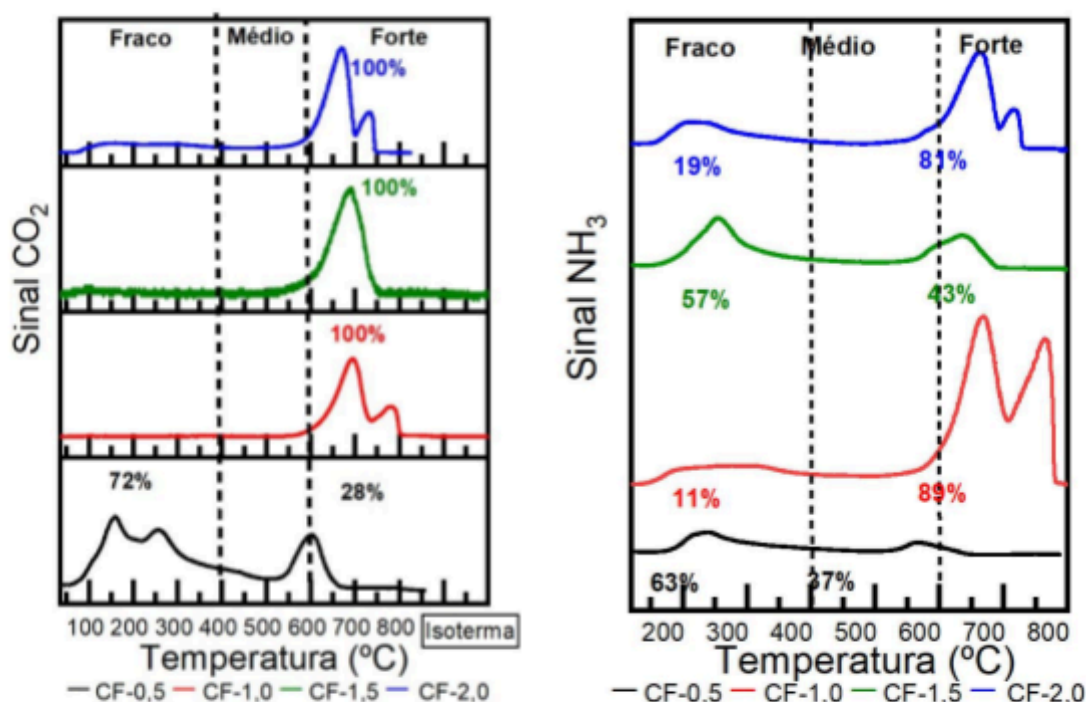
A basicidade e acidez dos suportes sintetizados foram avaliadas por TPD-CO₂ e TPD-NH₃ figura 9, respectivamente. Na literatura existe uma classificação para os picos de TPD onde: até 400 °C, 400-600 °C e acima de 600 °C, são relacionados a sítios básicos de força baixa, média e alta, respectivamente (MORGADO, 2019).

Para a basicidade dos suportes observa-se uma distribuição homogênea no CF-0,5 de sítios fracos e fortes, para os demais há a presença de sítios básicos fortes com dessorção entre 580 °C e 816 °C, dos quais estão relacionados com as forças das razões entre Fe e CaO.

Para a acidez dos suportes é mostrado na figura 9 que o sólido CF-0,5, tem uma distribuição homogênea de sítios ácidos fracos e fortes, e para o CF-1,0 e CF-2,0 apresentam de forma majoritária sítios ácidos fortes com picos de dessorção entre 663 °C e 760 °C.

Foi realizada a integração dos sítios básicos e ácidos através das análises de TPD-CO₂ e TPD-NH₃, como mostrado na tabela 3, para analisar a proporção de sítios ácidos e básicos nos sólidos sintetizados.

Figura 9 - Perfis da análise de dessorção a temperatura programada de CO₂ (A) e NH₃ (B) dos suportes catalíticos



Fonte: Autor (2024).

Tabela 3 - Proporção de sítios ácidos e básicos dos suportes.

Suporte	P _{sa}	P _{sb}
CF-0,5	63:37:00	72:00:28
CF-1,0	11:00:89	00:00:100
CF-1,5	57:00:43	00:00:100
CF-2,0	19:00:81	00:00:100

P_{sb}= Proporção de sítios básicos (fracos:médios:fortes); P_{sa}= Proporção de sítios ácidos (fracos:médios:fortes).

Fonte: Autor (2024).

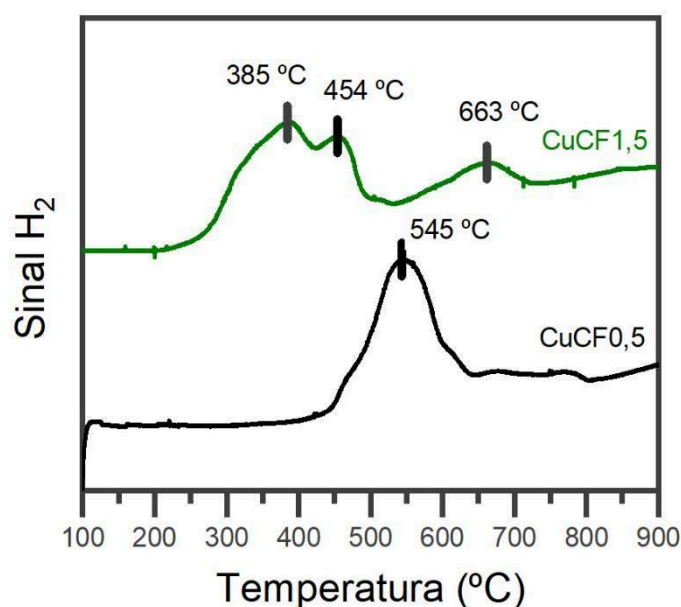
A basicidade e acidez dos suportes sintetizados foram avaliadas por TPD-CO₂ e TPD-NH₃ (Tabela 3), respectivamente. O sólido CF-0,5 apresentou 63 % de seus sítios básicos fracos e 37 % de sítios básicos fortes, essa proporção se deu de acordo com a estequiometria do Ca e Fe, pois, a maior presença do Fe diminuiu a força básica do CaO. A exemplo dos sítios ácidos, para o CF-0,5 que obteve 72 % dos sítios ácidos fracos devido a presença do Fe, e 28% de sítios ácidos fortes. O CF-1,0 apresentou 89 % dos sítios básicos fortes e 100 % de sítios ácidos fortes, a razão molar de Ca e Fe afetou diretamente as forças dos sólidos, visto que, esta relação se estende para o CF-1,5 e CF-2,0, variando nos sítios básicos e apresentando apenas sítios ácidos fortes. Para a proporção semelhante da distribuição dos sítios do CF-1,0 e CF-2,0 se remete a distribuição da fase mista, o espínlio de cálcio e ferro apresentado nas análises de DRX.

5.4 Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas nos sólidos CuCF-0,5 e CuCF-1,5, como mostra a figura 10. Segundo Pereira et al (2014) o óxido de cobre reduz nas faixas entre 200-470 °C e 750-850 °C e o óxido de ferro reduz acima de 600 °C. De acordo com a análise realizada o CuCF-0,5 apresentou pico de redução em 545 °C, podendo ser a redução de Cu em uma temperatura maior do que a esperada pela literatura devido à interação da fase ativa com o suporte.

Para o CuCF-1,5 os picos 385 °C e 454 °C apresentam perfis de redução de Cu dentro da faixa esperada, e o pico em 663 °C pode ser atribuído à redução do óxido de ferro, mas para esta afirmação se faz necessário um melhor estudo das fases cristalinas presentes neste sólido através da técnica de DRX. Nos dois sólidos foram observados picos de redução em diferentes temperaturas, confirmando que a variação na razão molar influencia na interação com a fase ativa dos sólidos (ABO EL-YAZEED *et al.*, 2023).

Figura 10 - Perfis da análise de TPR para os precursores catalíticos de Cu/CF-0,5 e Cu/CF-1,5.



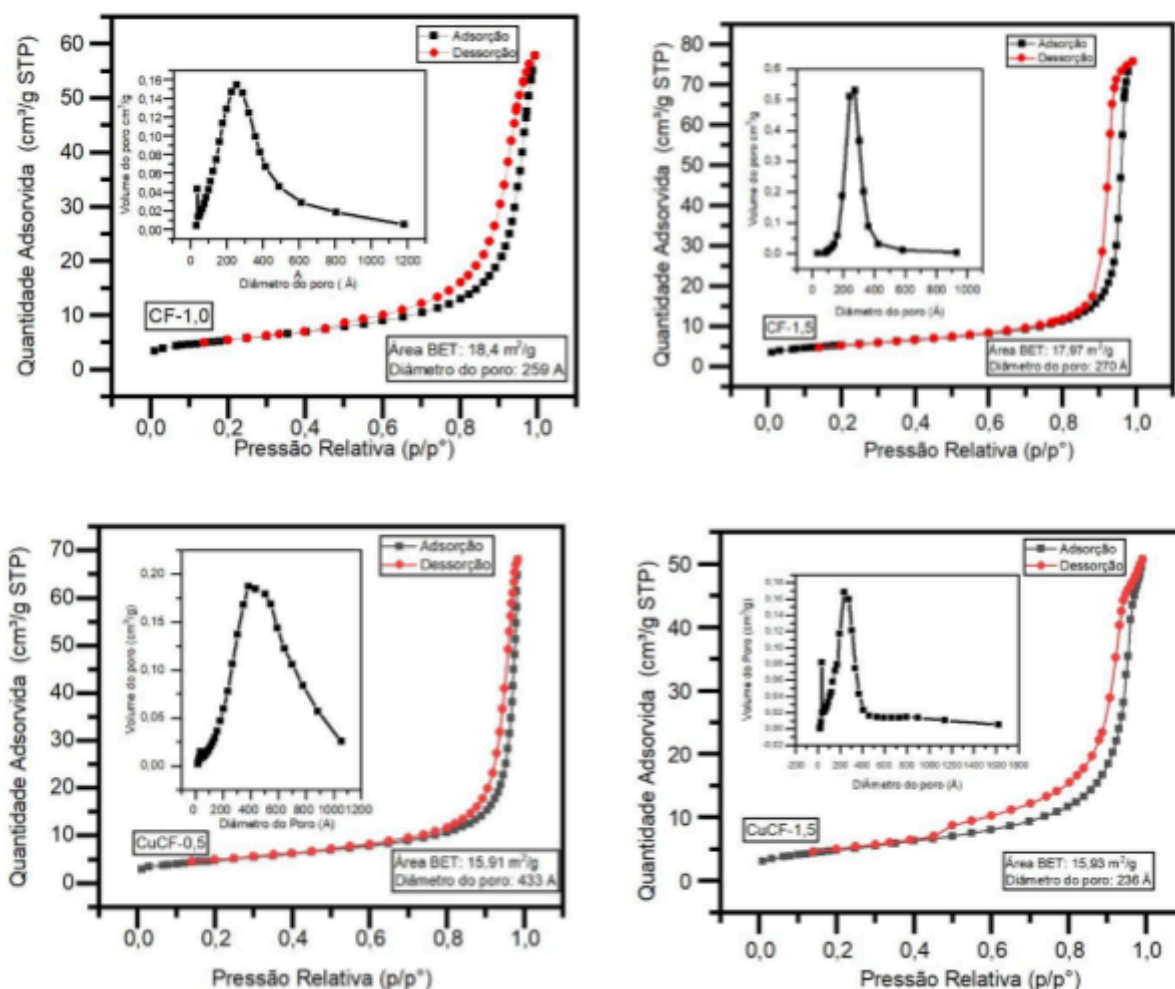
Fonte: Autor (2024).

5.5 4.5 Análise Textural (Fisissorção de N₂)

A fisissorção de N₂ foi utilizada para compreender as propriedades texturais dos sólidos, foi realizada análise no suporte CF-1,0 e no catalisador impregnado CuCF-0,5 (figura 11).

As isotermas do CF-1,0 foram do tipo III, segundo a classificação de Brunauer, Emmett, Teller (1938), onde é característico de materiais não porosos, macroporosos ou com mesoporos. Os suportes apresentaram distribuição de diâmetro de poros com máximos centralizados em 259, 270 e 433 Å e área específica de 18,4, 17,97 e 15,91 m²/g, respectivamente. Na literatura foi encontrado que os suportes com a presença de CaO apresentam área específica menor que 10 m²/g e impregnadas com Cu entre 10 e 20 m²/g, próximo do apresentado neste trabalho. Para os diâmetros de poros tem-se que para o suporte com CaO e o catalisador com Cu, 433Å. É observado que com a presença de Fe e a metodologia de síntese os catalisadores apresentaram um diâmetro de poro maior que o esperado na literatura (MORGADO, 2019).

Figura 11 - Isotermas de Fisissorção de N₂ nos suportes e catalisadores.



Fonte: Autor (2024).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados catalisadores bifuncionais de óxidos mistos com diferentes razões molares, os sólidos foram modificados com ácido sulfúrico H_2SO_4 0,5M. Por fim, todos os óxidos mistos puros e sulfatados foram impregnados com cobre, Cu, todas as sínteses foram realizadas conforme metodologia.

Para o CaO foi possível obter a temperatura de calcinação em 850 °C e para o Fe_2O_3 em 650 °C, definidas por TGA/DSC. Com a análise de DRX foi possível comprovar a eficácia da temperatura de calcinação dos óxidos mistos através do aparecimento das fases cristalinas puras e mistas de CaO e Fe_2O_3 , também foi identificada a variação na intensidade das fases cristalinas a medida que a razão molar de cada óxido misto variou conforme a metodologia de síntese, evidenciando assim estruturas diferentes para cada sólido.

Os sólidos apresentaram distribuição heterogênea de sítios básicos fracos e fortes, a partir dos resultados de TPD- NH_3 os sólidos CF-1,0 e CF-2,0 mostraram uma maior concentração de sítios ácidos fortes, resultante da distribuição homogênea das estruturas de espinelio de cálcio e ferro formadas durante a síntese, a identificação de sítios básicos e ácidos confirmam o perfil de catalisadores bifuncionais. Os sólidos reduziram em 385, 454 e 663 °C para o CuCF-1,5 e um pico de redução em 545 °C para o CuCF-0,5, demonstrando que os catalisadores com Cu na fase ativa contribuem para redução em temperaturas interessantes para reações catalíticas abaixo de 600 °C. Foram analisadas isotermas do tipo III nos catalisadores, foi observado que os sólidos CF-1,5 e CuCF-1,5 apontaram área específica de 17 e 15 m^2/g , respectivamente, tendo uma maior área do que apresentada na literatura para CaO (10 m^2/g). Sendo assim, os sólidos sintetizados mostraram seu potencial uso em reações catalíticas.

7 REFERÊNCIAS

- ABO EL-YAZEED, Wafaa S. et al. Sulfated iron oxide mesoporous silica [$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-mSiO}_2$]: A highly efficient solid acid catalyst for the green production of pharmaceutically significant 7-hydroxy-4-methyl coumarin, 3,4-dihydropyrimidinone and hydroquinone diacetate. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 156, 1 out. 2023.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. *Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. p. 631–633.
- BAZARGAN, Alireza et al. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production. *Fuel*, v. 150, p. 519–525, 15 jun. 2015. Acesso em: 29 nov. 2024.
- BERNARDO-GUSMÃO, Katia; PERGHER, Sibele B. C.; DOS SANTOS, Eduardo N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Química Nova*, v. 40, n. 6, p. 650–655, 1 jul. 2017.
- CHANG, F. et al. Solid mixed-metal-oxide catalysts for biodiesel production: a review. *Energy Technology*, v. 2, n. 11, p. 865–873.
- EZZAH-MAHMUDAH, S. et al. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ derived from Anadara Granosa for methyl ester production. *Energy Conversion and Management*, v. 126, p. 124–131, 15 out. 2016. Acesso em: 29 nov. 2024.
- FERREIRA, Luanne E. M. et al. A brief overview on single-atom catalysis: concepts and applications. *Química Nova*. [S.l.]: Sociedade Brasileira de Química, 2022.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R. F. *Catálise heterogênea*. 3. ed. Braga–Lisboa, 2015.
- HERRANZ, T. et al. Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology. *Applied Catalysis A: General*, v. 311, n. 1–2, p. 66–75, 1 set. 2006. Acesso em: 29 nov. 2024.
- HUANG, Bing Shun et al. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 8, p. 6511–6518, 1 abr. 2012. Acesso em: 29 nov. 2024.

IUPAC. *União Internacional de Química Pura e Aplicada*. Versão online 3.0.1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook.H02804>. Acesso em: 29 nov. 2024.

LU, Chang Wei et al. Simultaneous characterizing study of the metallic iron—organic coordination compounds by TG–DSC–MS coupling techniques. *Thermochimica Acta*, v. 404, n. 1–2, p. 63–70, 4 set. 2003. Acesso em: 29 nov. 2023.

MORGADO, B. *Conversão de glicerol a ácido láctico em meio alcalino utilizando catalisadores de cobre suportados em CaO/MgO*. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

PALITSAKUN, Supaphorn et al. Transesterification of Jatropha oil to biodiesel using SrO catalysts modified with CaO from waste eggshell. *Catalysis Communications*, v. 149, p. 106233, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106233>. Acesso em: 29 nov. 2024.

SCHMAL, M. *Catálise heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p. ISBN 978-85-61325-53-4.

SIERRA-PEREIRA, C. A.; URQUIETA-GONALEZ, E. A. Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. *Fuel*, v. 118, p. 137–147, São Carlos, 2014.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. *Caracterização de materiais catalíticos*. Ribeirão Preto: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2008.

SKUHROVCOVÁ, Lenka et al. Iron-modified Cu/γ-alumina catalyst for the selective hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis A: General*, v. 683, p. 119849, 5 ago. 2024. Acesso em: 29 nov. 2024.

VASIĆ, Katja et al. Biodiesel production using solid acid catalysts based on metal oxides. *Catalysts*. [S.l.]: MDPI, 1 fev. 2020.

WACHS, Israel E. Progress in catalysis by mixed oxides: from confusion to catalysis science. *Catalysis Today*, v. 423, p. 113883, 1 nov. 2023. Acesso em: 29 nov. 2024.

WANG, Hongli et al. Well-defined catalytic system for integrating homogeneous and heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*. [S.l.]: American Chemical Society, 1 nov. 2024.

YOOSUK, Boonyawan et al. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 10, p. 3784–3786, maio 2010.

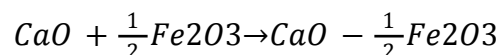
ZHANG, Zhen et al. Chlorinated volatile organic compound oxidation over $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 360, p. 277–289, 1 abr. 2018.

8 APÊNDICE A – CÁLCULO DETALHADO PARA OBTENÇÃO DE CAO-Fe₂O₃

Cálculo para obtenção das massas para a síntese de óxidos mistos.

Todos os sólidos foram calculados para a obtenção de 10 g:

- 1) Para encontrar a massa necessária de Fe₂O₃:



Considerando as massas:

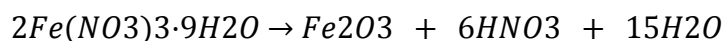
$$CaO = 56,06 \text{ g/mol} \quad Fe_2O_3 = 159,63 \text{ g/mol}$$

Temos:

$$m \text{ de } Fe_2O_3 = \frac{\left(\frac{1}{2} * 159,063\right) * 10 \text{ g de } CaO - Fe_2O_3}{135,875 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } CaO - Fe_2O_3}$$

$$m \text{ de } Fe_2O_3 = 5,7842 \text{ g}$$

- 2) Obtendo o Fe₂O₃ através do Fe(NO₃)₃·9H₂O:



Considerando as massas:

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 403,95 \text{ g/mol}$$

$$Fe_2O_3 = 159,063 \text{ g/mol}$$

Temos:

$$m \text{ de nitrato de Fe} = \frac{\left(2 * 403,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 5,7842 \text{ g de } Fe_2O_3}{159,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } Fe_2O_3}$$

$$m \text{ de } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 29,7295 \text{ g}$$

- 3) Calculando a pureza a 98%:

$$\text{Pureza (98\%): } 29,7295 \text{ g} * \frac{100}{98} = 30,3362 \text{ g correspondem a 98\% de pureza.}$$

9 APÊNDICE B – CÁLCULO DETALHADO PARA SULFATAÇÃO

Cálculo e preparo da solução de H_2SO_4

Para o preparo da solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,5 M utilizou-se uma solução concentrada de H_2SO_4 (sigma-aldrich), 98% de pureza e densidade a 1,84 g/mL.

1) Foi calculada a concentração através da densidade, considerando o volume do frasco de reagente como 1 L:

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \mid c = \frac{\text{Quantidade de matéria}}{\text{volume}}$$

$$d = 1,84 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \rightarrow m = \frac{1,84 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * 1000 \text{ mL} \rightarrow m = 1840 \text{ g em 1L de H}_2\text{SO}_4$$

2) Calculando a massa com a pureza a 98%:

$$\text{Pureza (98\%): } 1840 \text{ g} * \frac{100}{98} = 1877,55 \text{ g correspondem a 98\% de pureza.}$$

3) Calculando a concentração em mols/litro (n/L = Molar (M)):

$$n = \frac{m}{MM} \rightarrow n = \frac{1877,55 \text{ g}}{98,07 \text{ g/mol}} \rightarrow n = 19,144 \text{ mol/L}$$

4) Calculando o volume da solução partindo de uma concentração 19,144 M para 0,5 M, em um volume de 250 ml:

Igualado o número de mols da solução inicial da solução final, temos:

$$c_1 * v_1 = c_2 * v_2 \rightarrow 19,144 \text{ M} * v_1 = 0,5 \text{ M} * 250 \text{ ml} = 0,65 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$