



Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química:

Desvendando propriedades e
comportamentos da matéria 2

Atena
Editora
Ano 2022



Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química:

Desvendando propriedades e
comportamentos da matéria 2

 **Atena**
Editora
Ano 2022

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Química: desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Q6 Química: desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. - Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-0486-6

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.866221409>

1. Química - Estudo e ensino. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540.7

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa - Paraná - Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br



Atena
Editora
Ano 2022

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



APRESENTAÇÃO

O e-book intitulado: “Química: Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2 ” é constituído por dez capítulos de livros que foram divididos em três eixos-temáticos: *i)* ensino de química; *ii)* química inorgânica e suas aplicações e; *iii)* produção de álcool e química ambiental.

O primeiro tema é constituído por três capítulos que procuraram investigar as dificuldades no processo de ensino-aprendizagem de química sob o olhar do aluno em relação às aulas no sistema remoto e as dificuldades enfrentadas por futuros professores de química durante a pandemia do COVID-19 (março/2020 a dezembro/2021). O terceiro capítulo apresentou um estudo em relação ao tema “Estação Meteorológica” como gerador do conhecimento químico.

Os capítulos de 4 a 7 apresentam trabalhos que procuraram investigar a química inorgânica e suas diferentes aplicações, entre as quais: *i)* transformação do 2-metilofeno sobre argila modificada pela incorporação de zinco; *ii)* a importância do conhecimento dos compostos de coordenação; *iii)* introdução de filmes finos de CeO_2 sobre a superfície de materiais cerâmicos com porosidade construída de TiO_2 utilizando a técnica de réplica e; *iv)* utilização de Terras Raras como indicador fotoluminescente de pH.

Por fim, o terceiro eixo temático apresenta um estudo que demonstra o potencial de produção de etanol de segunda geração a partir da biomassa vegetal da Gigoga (vegetal que se prolifera em ambientes aquáticos de águas doces e salobras com elevada contaminação). O oitavo capítulo apresenta a eficiência da biomassa proveniente da maçã como bioadsorvente de Cu(II) , Fe(II) e Ni(II) . Finaliza-se com o capítulo 10 que apresenta um estudo para remoção do hormônio 17α -Ethinilestradiol sob cristais de WO_3 e ativados por luz policromática.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

ENSINO REMOTO EM MEIO À PANDEMIA DA COVID-19: DIFICULDADES E PERCEPÇÕES DE BOLSISTAS PIBID E ALUNOS NO ENSINO DE QUÍMICA

Caren Layssa Marques Santana
Werley Denison Lima de Lima
Alexsandro Sozar Martins
Ana Rosa Carriço de Lima. M. Duarte
Kelly das Graças Fernandes Dantas

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214091>

CAPÍTULO 2..... 7

RELATO DE AULAS REMOTAS EM COMPONENTES CURRICULARES EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA NO ENSINO

Aline Valquiria da Silva Maciel
Brenda Vanzin Ribas
Edneia Durlí

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214092>

CAPÍTULO 3..... 10

ESTAÇÃO METEOROLÓGICA

Carla Aparecido da Silva Lopes
Eliane Flora

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214093>

CAPÍTULO 4..... 13

ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DO 2-METILTIOFENO SOBRE A ARGILA KSF MODIFICADA ATRAVÉS DA PILARIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE ZINCO

Manuela Lisboa de Oliveira
Vivian Lima dos Santos
Eneida Andrade Cardoso
Vitor Almeida de Novaes Galvão
Angelica Amaral de Oliveira
Arthur Pinto Mariano
Ronaldo Costa Santos
Luiz Antônio Magalhães Pontes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214094>

CAPÍTULO 5..... 25

INTRODUÇÃO A QUÍMICA DOS COMPOSTOS POR COORDENAÇÃO

Emanoel Jorge Silva Gomes
Sílvia Cristianne Nava Lopes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214095>

CAPÍTULO 6..... 35

SÍNTESE DE FILME FINO DE CeO₂ SUPORTADO EM CERÂMICA POROSA DE TiO₂ A PARTIR DA TÉCNICA DE RÉPLICA

Daniel Coelho do Amaral
Alley Michael da Silva Procópio
Isabela Cristina Fernandes Vaz
Ana Cristina Tolentino Cabral
Márcio Roberto de Freitas
Mercês Coelho da Silva
Francisco Moura Filho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214096>

CAPÍTULO 7..... 44

INDICADOR FOTOLUMINESCENTE DE pH: UMA INTRODUÇÃO ÀS TERRAS RARAS

José Gabriel Santos Barbosa
Jorge Fernando Silva de Menezes
Andrei Marcelino Sá Pires Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214097>

CAPÍTULO 8..... 60

ANÁLISE DO POTENCIAL DA GIGOGA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO VIA ROTA QUÍMICA

Carolina Mello Coutinho Fonseca
Marina Pinheiro Gomes
Gisel Chenard Díaz
Yordanka Reyes Cruz
Leonard Guimarães Carvalho
Donato Alexandre Gomes Aranda

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214098>

CAPÍTULO 9..... 75

BIOMASSA DE MAÇÃ COMO BIORSORVENTE PARA REMOÇÃO DE Cu(II), Fe(II) E Ni(II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Aline Raiza Aparecida Ribeiro
Alexandre Gomes
Aline Rocha Borges

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.8662214099>

CAPÍTULO 10..... 86

FOTODEGRADAÇÃO DO 17 α -ETINILESTRADIOL SOB CRISTAIS DE WO₃ SUPOSTADOS EM SBA-15 ATIVADOS POR LUZ POLICROMÁTICA

Antonio Ferreira Soares Filho
Luis Fernando Guimarães Noletto
Vitória Eduardo Mendes Vieira
Renato Pereira de Sousa
Geraldo Eduardo da Luz Junior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.86622140910>

SOBRE O ORGANIZADOR.....	101
ÍNDICE REMISSIVO.....	102

ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DO 2-METILTIOFENO SOBRE A ARGILA KSF MODIFICADA ATRAVÉS DA PILARIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE ZINCO

Data de aceite: 01/09/2022

Manuela Lisboa de Oliveira

Vivian Lima dos Santos

Eneida Andrade Cardoso

Vitor Almeida de Novaes Galvão

Angelica Amaral de Oliveira

Arthur Pinto Mariano

Ronaldo Costa Santos

Luiz Antônio Magalhães Pontes

RESUMO: A emissão de SO_x, proveniente da combustão da gasolina em motores automotivos, favorece a ocorrência de chuvas ácidas impactando, diretamente, na qualidade do meio ambiente. A redução dos compostos tiofênicos, presentes nesse combustível, apresenta alto grau de complexidade devido à estabilidade eletrônica do anel, tornando necessário o estudo de materiais que possibilitem a conversão dos tiocompostos em espécies mais reativas. Com isso, o presente trabalho avaliou a atividade da argila KSF, modificada a partir da introdução de pilares de alumina e da impregnação de zinco, na transformação do 2-metiltiofeno em sulfetos mais reativos. Os principais produtos sulfurados obtidos foram o H₂S e 2-propanotiol. As alterações estruturais, texturais e físico-químicas realizadas na KSF foram analisadas por DRX, Fisissorção de N₂, FRX e DRIFTS-

C₅H₅N. Constatou-se que a impregnação e a pilarização aumentaram a quantidade dos sítios ácidos de Lewis em detrimento dos sítios ácidos de Brønsted. Os melhores catalisadores para a produção de H₂S e de 2-propanotiol foram as argilas KSF e Zn/KSF-PILC, respectivamente. A etapa limitante para a produção desses produtos foi a transferência de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: KSF, enxofre, óxido de zinco, 2-metiltiofeno.

ABSTRACT: The emission of SO_x, from the combustion of gasoline in automotive engines, favors the occurrence of acid rain, directly impacting the quality of the environment. The reduction of thiophenic compounds present in the fuel presents a high degree of complexity due to the electronic stability of the ring, making it necessary to study materials that enable the conversion of thiocompounds into more reactive species. Thus, the present work evaluated the activity of KSF clay, modified from the introduction of alumina pillars and zinc impregnation, in the transformation of 2-methylthiophene into more reactive sulfides. The main sulfur products obtained were H₂S and 2-propanethiol. The structural, textural and physicochemical alterations carried out in KSF were analyzed by XRD, N₂ Physisorption, FRX and DRIFTS - C₅H₅N. It was found that impregnation and pillarization increased the amount of Lewis acid sites at the expense of Brønsted acid sites. The best catalysts to produce H₂S and 2-propanethiol were KSF and Zn/KSF-PILC clays, respectively. The limiting step to produce these products was the hydrogen transfer.

KEYWORDS: KSF, sulfúrio, óxido de zinco, 2-metiltiófenio.

INTRODUÇÃO

Na combustão de combustíveis fósseis, a presença de compostos sulfurados favorece a emissão de SO_x na atmosfera, implicando em impactos nocivos ao meio ambiente (1, 2). Com isso, o estudo da transformação de organossulfurados em correntes de hidrocarbonetos se tornou muito importante devido ao aumento da demanda por processos de dessulfurização de combustíveis (3, 4). Na gasolina e no diesel, há a presença de duas classes de espécies sulfuradas: os sulfetos e os compostos tiofênicos. Os sulfetos são mais reativos, quando comparados aos tiocompostos, sendo mais facilmente removidos. (5). A cisão da ligação C-S, presente no anel tiofênico, ocorre a partir da protonação e saturação da molécula de enxofre adsorvida em um sítio ácido (5-8). A quebra da ligação C-S, nesses compostos aromáticos, apresenta alta energia da ligação C-S devido à baixa basicidade de Lewis da molécula associada ao seu alto grau de aromaticidade (o que promove uma alta estabilidade a esses compostos) (9- 11). Desta forma, a análise e desenvolvimento de materiais que promovam a redução dos compostos tiofênicos, a partir da sua conversão em H₂S e/ou sulfetos menos estáveis, se faz necessário. Dentre os materiais que possuem as propriedades que favoreçam a saturação e quebra do anel tiofênico, as argilas lamelares catiônicas podem ser destacadas. As argilas lamelares são sólidos bidimensionais, constituídos por silicatos metálicos hidratados (conhecidos como filossilicatos) empilhados ao longo do espaço (12, 13). A depender da natureza da argila, pode-se haver a presença de sítios ácidos, em sua superfície, que favorecem sua aplicação na área da catálise (14-16). A atividade catalítica desses materiais pode ser alterada a partir de processos de modificações texturais, estruturais e físico-químicas, que direcionam o uso potencial das argilas modificadas para uma gama de reações, a exemplo da transformação de compostos tiofênicos em sulfetos menos reativos (através da saturação e abertura do anel) (5). Com essa finalidade, processos como a pilarização e a introdução de metais de transição destacam-se (17).

O processo de pilarização decorre da substituição dos cátions presentes entre as lamelas da argila (Na⁺, Ca⁺², Mg⁺²) por cátions metálicos hidratados que, após a etapa de calcinação, formam pilares óxidos termicamente estáveis. Esses pilares promovem o aumento do espaço interlamelar, da área específica e da acidez de Lewis do material (18,19). Assim como na pilarização, a introdução de metais de transição em argilas lamelares catiônicas melhora sua atividade em decorrência de alterações nas propriedades ácidas desses materiais (20, 21). O estudo realizado por Aponte, Che-Galicia & Lasa (2016) mostrou que a introdução de metais de transição, a exemplo do zinco, aumenta a capacidade adsorviva do sólido com influência direta no desempenho catalítico do material. Potapenko et al. (2012), avaliaram o uso do zinco como fase ativa na dessulfurização

de uma carga de compostos tiofênicos sob condições reacionais de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Os autores observaram que as reações são controladas pelas propriedades ácido-base dos catalisadores em decorrência da interação entre os pares eletrônicos disponíveis nos sulfurados (bases de Lewis) com os orbitais disponíveis presentes em alguns cátions e óxidos metálicos.

Desta forma, este estudo tem como objetivo avaliar os efeitos da pilarização, a partir de polihidroxicações de alumínio, e da incorporação de zinco nas propriedades da argila KSF e como essas influenciam na transformação do 2-metiltiofeno (diluído em uma corrente de n-hexano) em sulfetos alifáticos mais reativos.

EXPERIMENTAL

Pilarização e impregnação de zinco às argilas

A primeira etapa consistiu na preparação do agente pilarizante. Para isso, utilizou-se 500 mL de uma solução 0,2 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) e 250 mL de uma solução a 0,2 mol/L de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Gotejou-se, lentamente, a solução de hidróxido de sódio a solução de cloreto de alumínio, sob temperatura de 60 °C e agitação constante. Após o gotejamento, manteve-se a solução em agitação por 24 horas. O agente pilarizante preparado foi colocado em contato com a suspensão da argila pré-expandida (3 g argila /300 mL água destilada) e o sistema foi mantido sob agitação por 2 horas. Após essa etapa, o sólido foi lavado com água destilada (até não haver mais a presença de íons cloro), filtrado e seco (por 15 horas, a temperatura de 60°C). Em seguida, o material foi calcinado a fim de formar os pilares óxidos de alumínio. A calcinação seguiu a seguinte programação: temperatura ambiente até 150 °C à 5 °C/min, permanecendo por 30 min, e de 150 °C até 450 °C à 5 °C/min, permanecendo por 180 min.

Para o processo de impregnação do zinco, preparou-se uma solução de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Sigma Aldrich), partindo da massa necessária para incorporação de 2% de metal à argila KSF (Sigma Aldrich). A suspensão de argila + solução foi agitada durante 24 horas, a temperatura de 100 °C. Após a agitação, o material foi seco à vácuo e calcinado a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 450°C. Nomeou-se “KSF-PILC” a argila pilarizada, “Zn/KSF-PILC” a argila pilarizada e impregnada com zinco e “KSF” o material sem modificações.

Caracterizações

As modificações estruturais das argilas foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) com o difratômetro Bruker D2 Phaser. A partir da Fisissorção de N_2 a -196,15 °C, definiu-se a área específica (método BET), o volume total de poros (regra de Gurvich) e de microporos (modelo as- plot), a partir de um equipamento Micromeritics - ASAP 2020. A

composição das argilas foi determinada por Fluorescência de raios X (FRX), com suporte do equipamento Bruker S2 Ranger. Para determinação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis fez-se uso da espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier, através de um espectrômetro com célula de alta temperatura Harrick.

Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em um microrreator tubular, tipo I, de vidro borossilicato, contendo um controlador PID, para a temperatura, e uma bomba dosadora modelo 1260 Infinity Series - Agilent Technologies. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo (modelo 7890B - Agilent Technologies) contendo um detector de enxofre por quimiluminescência, com queimador de plasma duplo (SCD-DP) e uma coluna capilar DB-Sulfur SCD, utilizada para a identificação dos produtos sulfurados. Para análise dos hidrocarbonetos, um detector de ionização por chama (FID), contendo uma coluna capilar de alumina clorada foi utilizado. Antes da reação, foi realizada a ativação das argilas em atmosfera de N₂ a 450 °C, sob pressão atmosférica, durante 2 horas. A reação foi conduzida à pressão atmosférica, sob temperatura de 450°C e WHSV de 0,83 s⁻¹. A seletividade para as reações de transferência de hidrogênio foi calculada a partir da razão entre as parafinas e olefinas produzidas no craqueamento do n-hexano (C1-C5). A conversão do n-hexano, do 2-metiltofeno (2MT) e a seletividade dos produtos formados foram calculadas a partir da Equação 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Conversão}_{\text{n-hexano}}(\%) = \frac{\text{moles}_{\text{hexano}}^{\circ} - \text{moles}_{\text{hexano}}}{\text{moles}_{\text{hexano}}^{\circ}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Conversão}_{2\text{MT}}(\%) = \frac{\text{moles}_{2\text{MT}}^{\circ} - \text{moles}_{2\text{MT}}}{\text{moles}_{2\text{MT}}^{\circ}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade}_x(\%) = \frac{\text{moles}_{\text{produto } x}}{\sum \text{moles}_{\text{produtos}}} \cdot 100 \quad (3)$$

moles^o = quantidade de mols na entrada do reator;

moles = quantidade de mols na saída do reator.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações

A composição química das argilas, determinada por FRX, é apresentada na Tabela 1.

	KSF	KSF-PILC	Zn/KSF-PILC
SiO ₂	56,2	72,8	70,0
Al ₂ O ₃	11,7	19,9	16,4
Fe ₂ O ₃	4,4	3,7	3,6
MgO	5,8	4,4	4,3
CaO	2,9	0,2	0,1
K ₂ O	1,5	1,5	1,3
SO _x	17,5	0,5	0,7
ZnO	-	-	3,6
SAR	4,8	4,3	4,3

Tabela 1. Análise química das argilas KSF, KSF-PILC e Zn-KSF-PILC.

A pilarização promoveu uma discreta diminuição na relação molar SiO₂/Al₂O₃ (SAR) das argilas, devido à incorporação de alumínio a estrutura após a formação dos pilares óxidos de alumínio. Há a presença de magnésio, cálcio e potássio que estão coordenados como cátions de compensação naturais da região interlamelar dos materiais. O elemento ferro pode estar em coordenação octaédrica (presente na rede estrutural) ou em coordenação tetraédrica (como cátion de compensação) (24, 25). Após a incorporação de zinco, há uma diminuição dos cátions interlamelares. Essa redução pode ser atribuída a troca desses cátions com o íon zinco. A diminuição do teor de enxofre pode ser explicada devido à liberação dos ânions sulfatados após a etapa de lavagem e/ou através da perda de superfície lamelar depois da introdução dos pilares (27).

As modificações estruturais promovidas pela pilarização e incorporação de zinco nas argilas foram avaliadas a partir dos difratogramas expostos na Figura 2.

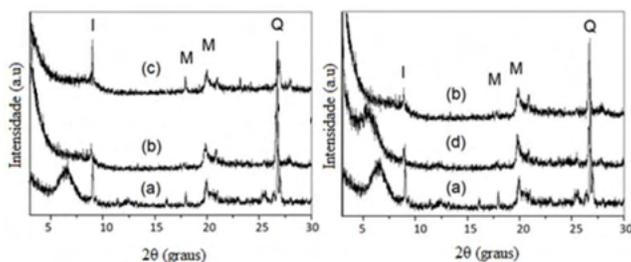


Figura 01. Difratograma de Raios X dos catalisadores. I = Ilita; M = Montmorilonita; Q = Quartzo; (a) KSF; (b) KSF- PILC; (c) Zn/KSF-PILC; (d) KSF- intercalada

Os difratogramas de todas as argilas apresentaram perfis semelhantes após a pilarização e incorporação do zinco, com exceção do plano (001) presente na KSF, no qual, houve uma diminuição acentuada nas argilas KSF-PILC, e Zn/KSF-PILC. Essa diminuição pode ser associada a alterações na ordem estrutural promovidas pela desidroxilação das

camadas após a calcinação e/ou a formação irregular dos pilares de alumina na região interlamelar (28).

O aumento do espaço basal, provocado pela introdução dos pilares de alumina (evidenciado a partir do deslocamento do plano (001)) foi avaliado a partir do precursor da argila KSF-PILC (KSF-Intercalada). A amostra KSF-Intercalada mostra a argila KSF após intercalação dos cátions hidratados de alumínio, porém, antes da calcinação para transformação dos cátions em pilares óxidos. No difratograma referente a KSF-Intercalada é observado um deslocamento do plano (001) para ângulos 2θ menores (Figura 2), o que evidencia a expansão do espaço basal.

Além do aumento do espaço basal, observado nos difratogramas através do deslocamento do plano (001), também são observados picos de impurezas, como quartzo (Q) e illita (I) (em $2\theta = 9^\circ$, e, $2\theta = 26^\circ$, respectivamente (28, 29)), além das reflexões próprias do argilomineral montmorilonita, em $2\theta = 20,0^\circ$ (31).

A Tabela 2 apresenta o efeito da pilarização e incorporação de zinco na área superficial, no volume total de poros e volume total de microporos nos catalisadores.

Argila	Área (BET) (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
KSF	13,0	0,02	0,004
KSF - PILC	97,0	0,10	0,030
Zn/KSF - PILC	53,0	0,07	0,020

Tabela 2. Dados obtidos a partir da fisissorção de N₂.

A introdução dos pilares de alumina promoveu o aumento de área superficial e do volume total de poros das argilas KSF-PILC e Zn/KSF-PILC. A incorporação do zinco à argila KSF-PILC levou a diminuição da área superficial, do volume total de poros e do volume de microporos em decorrência da deposição de pequenas partículas de óxido de zinco sobre os microporos (32).

A alteração da natureza dos sítios presentes na superfície das argilas foi avaliada através de (DRIFTS) de piridina adsorvida. Foram observadas bandas nos comprimentos de onda 1545 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ e 1490 cm⁻¹, atribuídas a interação da molécula piridina com sítios de Brønsted, com sítios de Lewis e a ambos os sítios ácidos, respectivamente (32, 33). Avaliando-se as bandas referentes aos sítios de Lewis e Brønsted nas argilas, obteve-se as razões entre a quantidade destes sítios (Tabela 3).

	KSF	KSF - PILC	Zn/KSF - PILC
Brønsted /Lewis	3,5	0,9	0,2

Tabela 3. Razões Brønsted/Lewis das argilas estudadas.

O número de sítios de Brønsted em relação aos de Lewis decresce na seguinte ordem: KSF > KSF-PILC > Zn/KSF- PILC. O maior número de sítios ácidos de Brønsted presente na argila KSF é associado a maior presença superficial de espécies sulfônicas e íons de alumínio estruturais tetracoordenados (SiOHAl). Após os processos de pilarização e incorporação do zinco, há uma diminuição no SAR e no teor de enxofre total dos catalisadores (Tabela 1). Estes processos levam a lixiviação dos compostos sulfônicos e a formação de espécies de alumínio fora da estrutura com natureza de acidez de Lewis.

Avaliação Catalítica

Na avaliação catalítica foram analisados os produtos da transformação do n-hexano e do 2-metiltofeno. Os testes catalíticos ocorreram em condições de baixa conversão, a temperatura de 450 °C, pressão atmosférica e WHSV de 0,83 s⁻¹.

Transformação do n-hexano

Com relação a conversão do n-hexano, os principais compostos formados foram: produtos de craqueamento (C1 a C5), de isomerização (iC6) e formação de pesados (oligômeros). Para todas as argilas, os principais produtos foram provenientes de reações de isomerização (>86%) (Tabela 4).

	KSF	KSF-PILC	Zn/KSF-PILC
Craqueamento	8	6	7
Isomerização	90	92	92
Oligomerização	2	2	1

Tabela 4. Seletividade de produtos na conversão do n- hexano.

Observa-se que após o processo de pilarização houve um aumento na seletividade para os isômeros formados, atribuído a redução dos sítios ácidos de Brønsted após a fixação dos pilares de alumina na região interlamelar das argilas KSF-PILC e Zn/KSF-PILC. Assim como na pilarização, a introdução das espécies de zinco também favoreceu aos produtos de isomerização em decorrência da diminuição de sítios ácidos de Brønsted na superfície das argilas.

A seletividade às reações de transferência de hidrogênio, provenientes da transformação do n-hexano, pode ser analisada a partir do índice de transferência de

hidrogênio (IHT). Esse índice foi calculado através da relação entre compostos parafínicos e compostos olefínicos formados ($IHT = \text{Sparafinas/Solefinas}$). Os valores de IHT seguiram a ordem de: $IHT(KSF) > IHT(KSF-PILC) > IHT(Zn/KSF-PILC)$. O hidrogênio proveniente das reações de transferência de hidrogênio é necessário para a saturação e, conseqüente, abertura do anel dos compostos tiofênicos. Logo, quanto maior o IHT maior será a disponibilidade de hidrogênio no meio (derivado da transformação do n-hexano) disponível para saturar a molécula sulfurada. Santos et al. (2019) ao estudarem a conversão do tiofeno à H_2S sobre Zn/Beta, observaram que o hidrogênio, proveniente da conversão do n-hexano, satura o anel tiofênico levando a um aumento na seletividade para formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S).

Transformação do 2-metiltiofeno

Os produtos obtidos da conversão do 2-metiltiofeno foram: H_2S e 2-propanotiol (provenientes da reação de craqueamento), tiofeno (proveniente da reação de desalquilação), 3-metiltiofeno (reação de isomerização), 2,4-dimetiltiofeno e 2-etil-3,5-dimetiltiofeno (provenientes da reação de alquilação) e benzotiofeno e oligômeros (a partir de reações de condensação). Entretanto, os produtos majoritários da transformação do 2-metiltiofeno foram o H_2S e 2-propanotiol, sendo, para a argila KSF o H_2S e para a KSF-PILC e Zn/KSF-PILC o 2-propanotiol. Observou-se que a adição do zinco favoreceu a formação do 2-propanotiol tanto na argila KSF quanto na argila KSF pilarizada (KSF-PILC) (Figura 2).

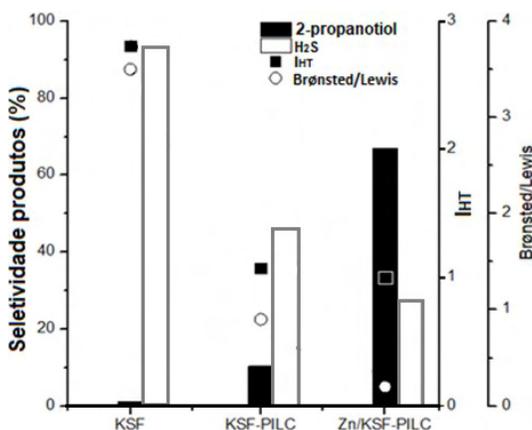


Figura 2. Seletividade para formação de H_2S e 2-propanotiol associadas a valores de IHT.

A incorporação de zinco e a pilarização das argilas favoreceu a formação de 2-propanotiol, em detrimento da formação de H_2S . A argila mais seletiva para a formação do 2-propanotiol foi a Zn/KSF-PILC. A formação de sítios ácidos de Lewis na superfície desse material, seja via introdução de zinco ou pela incorporação de pilares de alumina,

promoveu um aumento da formação da mercaptana (2-propanotiol). A acidez de Lewis nos sólidos estudados pode ser atribuída a formação de espécies óxidas de zinco e alumínio no processo de impregnação e de pilarização das argilas. Shan et al. (2002) ao estudar os mecanismos de craqueamento dos compostos tiofênicos na zeólita USY, utilizando o Zn/Al₂O₃ (10% p/p) como aditivo, observaram que o catalisador Zn/Al₂O₃ promovia a formação de sítios ácidos de Lewis (ZnO), que adsorviam os compostos tiofênicos.

No processo de pilarização, geralmente, admite-se que os pilares óxidos formados sejam a maior fonte de acidez de Lewis. Pergher e Sprung (2005) concluíram que o aumento do teor de alumínio nas argilas, após a introdução dos pilares, promove uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis disponíveis na superfície dos materiais. Segundo Oliveira (2020), os sítios de Lewis estão associados, principalmente, com os pilares óxidos formados, enquanto os sítios ácidos de Brønsted estão disponíveis, majoritariamente, nas lamelas da argila.

A saturação e conseqüente abertura do anel do 2- metiltiofeno para formação de espécies mais reativas e fáceis de serem separadas, como o H₂S e 2-propanotiol, requer o hidrogênio disponibilizado pelas reações secundárias de transferência de hidrogênio (proveniente da conversão do n-hexano). Na Figura 2, observa-se uma relação direta entre a formação do H₂S, do 2-propanotiol e a seletividade para transferência de hidrogênio (IHT) das argilas. Nota-se que os materiais com maior IHT e maior acidez de Brønsted levam a maior formação de H₂S, enquanto os sólidos com menor acidez de Brønsted e menor IHT favorecem a produção de 2-propanotiol. Essas observações corroboram com o trabalho de Potapenko et al. (2012), que estudaram a transformação do 2- metiltiofeno em uma carga de undecano. Os autores observaram que o aumento da seletividade para reações de transferência de hidrogênio em vários catalisadores (REY, H-ZMS5, MgAl₂O₃, Zn-ZSM5 e ZnHREY) promoveu uma maior conversão do 2-metiltiofeno em H₂S. Foi observado que os compostos tiofênicos sofrem transformações sucessivas do anel, via transferência de hidrogênio, em seus hidroderivados, que são então craqueados a H₂S.

Através da análise dos produtos de reação obtidos em todas as argilas estudadas, pode-se inferir que o mecanismo proposto por Shan et al. (2002) e Chica, Strohmaier e Iglesia (2005) é o mais adequado para explicar a formação de H₂S e de 2-propanotiol nas condições reacionais estudadas (Figura 3).

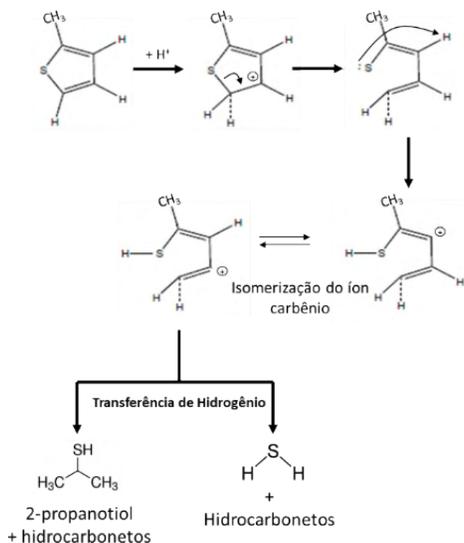


Figura 3. Mecanismo para a formação do H₂S e 2- propanotiol.

A molécula de 2-metiltiofeno, adsorvida em um sítio ácido, sofre um ataque eletrofílico nas posições α e β para formar um íon carbênio. Dessa forma, o anel tiofênico é aberto formando espécies de mercaptanas com duas ligações duplas. Após a etapa de isomerização do íon carbênio e a subsequente redução através da transferência de hidrogênio, a ligação C-S restante da mercaptana, na posição β , é quebrada e H₂S e hidrocarbonetos alifáticos saturados são produzidos. Com isto, a formação de mercaptanas e H₂S será limitada pela disponibilidade de hidrogênio oriunda das reações de transferência de hidrogênio. Quanto mais seletiva a argila for para transferência de hidrogênio, maior a formação de H₂S e menor a formação de mercaptanas, como o 2-propanotiol.

CONCLUSÕES

A pilarização, a partir de polihidroxicações de alumínio, e a incorporação de zinco alteraram as propriedades superficiais da argila KSF. Modificações na atividade catalítica, acidez superficial e capacidade adsorviva foram determinantes para a conversão do 2-metiltiofeno em espécies alifáticas mais reativas (H₂S e 2-propanotiol). Dessa forma, esses materiais apresentam potencial para serem utilizados como catalisadores em processos de dessulfurização, via craqueamento catalítico, nas condições reacionais abordadas neste estudo. A introdução das espécies de zinco e dos pilares óxidos de alumínio levaram ao aumento do número de sítios ácidos de Lewis em detrimento da quantidade de sítios de Brønsted, influenciando na seletividade para as reações de transferência de hidrogênio. Observou-se que a formação de H₂S e 2-propanotiol é controlada pela disponibilidade de hidrogênio no meio, proveniente das transformações do n-hexano. O melhor catalisador

para a formação de H₂S foi a argila KSF devido a esta apresentar uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted (favorecendo a transferência de hidrogênio). A Zn/KSF-PILC foi o material que mais favoreceu a produção de 2-propanotiol devido a menor disponibilidade de hidrogênio no meio reacional.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, UFBA, UNIFACS, ao IBTR - Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação e aos laboratórios CATAM (UFBA/UNIFACS), LABPEMOL (UFRN), CPQMAE - CCET(UFSCar).

REFERÊNCIAS

1. Q. Jia *et al.*, *Mol. Catal.*, **2019**, *468*, 100-108.
2. D. Julião *et al.*, *Fuel*, **2019**, *241*, 616-624.
3. S. Zhao; C. Ge; Z. Yan; J. Zhang; S. Ren; H. Liang, *Mater. Chem. Phys.*, **2019**, *229*, 294-302.
4. Y. Liu; H. Wang; J. Zhao; Y. Liu; C. Liu; *J. Energy Chem.*, **2018**, *29*, 8-16.
5. M. L. Oliveira, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, **2020**.
6. X. Saintigny; R. A. Van Santen; S. Cl, *J. Catal.*, **1999**, *118*, 107-118.
7. H. H. Shan; C. Y. Li; C. H. Yang; H. Zhao; B. Y. Zhao; J. F. Zhang, **2002**, *77*, 117-126.
8. R. C. Santos; D. F. Almeida; L. A. M. Pontes; L. Y. Lau, *Mol. Catal.*, **2019**, *470*, 112-119.
9. E. Rafiee; S. Sahraei; G. Reza, *Pet. Sci.*, **2016**, *13*, 760-769.
10. E. Rafiee; S. Rezaei, **2015**, *000*, 1-7.
11. A. Li, H. Song; H. Meng; Y. Lu; C. Li, *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380*, 1-10.
12. E. Teixeira-neto; A. Teixeira-neto, *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 809-817.
13. A. Gil; M. A. Vicente, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2019**, *21*, 56-63.
14. F. Boudissa *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *15*, 356-366.
15. P. Šuhaj; J. Haydary, J. Husár, P. Steltenpohl, ; I. Šupa, *Waste Manag.*, **2019**, *85*, 1-10.
16. V. R. Madduluri *et al.*, *Heliyon*, **2019**, *5*, 1-26.
17. M. L. De Oliveira *et al.*, *Mol. Catal.*, **2020**, *493*, 111085.
18. Z. Ding; J. T. Klopogge; R. L. Frost, *J. Porous Mater.*, **2001**, *8*, 273-293.

19. M. E. Gyftopoulou; M. Millan; A. V Bridgwater, **2005**, *282*, 205-214.
20. F. Bertella; S. B. C. Pergher, *Materials (Basel)*, **2017**, *4*, 1-12.
21. F. J. Luna, *Quim. Nova*, **1999**, *22*, 104-109.
22. M. Yuan; Y. Su; W. Deng; H. Zhou, *Chem. Eng. J.*, **2019**, *375*, 1-10.
23. Y. Aponte; H. De Lasa, "*Applied Catal. B, Environ.*", **2016**, *189*, 160-171.
24. O. V. Potapenko; V. P. Doronin; T. P. Sorokina; V. P. Talsi; V. A. Likholobov, "*Applied Catal. B, Environ.*", **2012**, *117-118*, 177-184.
25. Y. Liu; F. Wu, *Res. J. Chem. Environment*, **2009**, *13*, 5-11.
26. A. Parodia, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2016**.
27. S. P. Samudrala; S. K;asa; S. Bhattacharya, *Sci. Rep.*, **2018**, 1-12.
28. J. A. Colín, J. A. D. L. Reyes; A. Va, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, *240*, 48-62.
29. A. C. Pinto; C. H. De Oliveira; N. M. Ribeiro, **2008**, *31*, 562-568.
30. M. C. P. Machado *et al.*, *Cerâmica*, **2018**, *64*, 207- 213.
31. G. Marchetti; K. Sapag, R. Faccio; J. Bussi, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 4742-4750.
32. F. C. F. Marcos; J. M. Assaf; E. M. Assaf, *Catal. Today*, **2016**, *289*, 173-180.
33. C. R. Reddy; Y. S. Bha.; G. Nagendrappa, ; B. S. J. Prakash, *Catal. Today*, **2009**, *141*, 157-160.
34. L. Zatta; L. P. Ramos; F. Wypych, **2012**, *504*, 497- 504.
35. S. Berenice; C. Pergher, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 777-782.
36. A. Chic; K. G. Strohmaier; E. Iglesia, *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, *60*, 223-232.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Análise termogravimétrica (TG) 38

B

Biocombustíveis 60, 62, 73

Biomassa 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 78, 81, 82

Biossorção 75, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85

Biossorvente 75, 77, 78, 79, 80, 81, 85

C

Catalisadores 13, 15, 18, 19, 22, 23, 36, 37, 42, 86, 89, 97

Celulignina 60, 64, 65, 72

Celulósico 61, 66, 69, 70, 71, 72, 73

Cerâmicas Porosas (CPs) 36

Cobre 38, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85

Combustíveis fósseis 14, 60, 62

Compostos de coordenação 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 46, 57

Coronavirus Disease 2019 7

D

Designificação 60, 64, 65, 69, 70, 72

Desreguladores Endócrinos (DEs) 87

Difração de Raios-X (DRX) 86, 90

E

Efeito estufa 60, 62

Efeitos ecotoxicológicos 86, 87

Ensino da Química 25

Ensino remoto 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) 75, 78

Espectroscopia e Energia Dispersiva de Raios X (EDS) 38

Estrogênio sintético 86

Etanol 60, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 71, 72, 73, 74

F

Fenômenos atmosféricos 10

Ferro 17, 25, 45, 75, 76, 77, 78, 81, 82, 83, 84, 85

Filme fino de CeO₂ (FFC) 35, 37, 40, 42

Fisissorção 13, 16, 18

Fotoluminescente 44, 47, 49, 50, 52, 55, 57, 58

G

Gigoga 60, 61, 62, 63, 65, 66, 68, 70, 72

Google Classroom 1, 3

Google Forms 1, 3

Google Meet 7

H

Hemicelulósico 60, 61, 65, 66, 68, 70, 71, 72

Hidrólise ácida 60, 64, 65, 66, 68, 69, 70

L

Luz Ultravioleta (UV) 86

M

Maçã gala 75, 77

Meio ambiente 13, 14, 34, 36, 61, 62, 76, 85, 86, 87

Meteorologia 10, 11, 12

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 35, 38, 75, 77, 80

N

Níquel 28, 29, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 90

O

Organização Mundial da Saúde (OMS) 2, 5, 7, 9

Óxidos semicondutores 87

P

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) 2, 3, 5

R

Resíduos agroindustriais 75, 77

T

Terras raras 44, 45, 46, 47, 50, 51, 52, 54, 55, 57

W

WhatsApp 1, 3



Química:

Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br



Química:

Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br