

Indústria Alcoolquímica

Passado, Presente e Futuro

Ao longo de seus 91 anos de existência, a Revista de Química Industrial sempre publicou matérias, as mais diversas, sobre os segmentos industriais químico, farmacêutico, da mineração, de refino de petróleo, apenas para falar de alguns.

Com seu perfil energético peculiar e vocacionado para a sustentabilidade, o Brasil tem na sua indústria alcoolquímica um dos segmentos mais tradicionais.

O motor movido “a álcool” (etanol) tem mais de um século de história no país, e durante a década de 1930 chegou a haver a comercialização de etanol em postos de combustível como se vê hoje em dia. Mas não é só de combustível que vive a química em torno do etanol.

Para oferecer aos leitores desta Revista uma visão atualizada e didática da indústria alcoolquímica no país, abordando desde aspectos históricos até as perspectivas futuras, o Editor convidou os profissionais:

⇒ **Caio Rabello Vaz Matheus**

Engenheiro Químico pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela mesma Escola, e atualmente Engenheiro de Processamento Junior na Petrobrás;

⇒ **Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar**

Engenheiro Químico pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pesquisador (Consultor Sênior) do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) por mais de 30 anos, e atualmente Professor Titular do Departamento de Processos Orgânicos da mesma Escola;

⇒ **Adelaide Maria de Souza Antunes**

Engenheira Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Professora Emérita da mesma Universidade, e atualmente no INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

A matéria, escrita na forma de um artigo, contém uma ampla literatura e dados atualizados.



Caio Rabello Vaz Matheus



Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar



Adelaide Maria de Souza Antunes

INTRODUÇÃO

A substituição da matriz energética fóssil por uma renovável é, atualmente, um dos temas de maior relevância na catálise heterogênea (DE LIMA et al., 2017; IWAMOTO et al., 2014; SUSHKEVICH et al., 2014 (1)).

Nesse contexto, a utilização de biomassa como matéria-prima e fonte energética está ganhando espaço (IWAMOTO et al., 2014). Entre os derivados de biomassa mais importantes, encontra-se o etanol. Etanol ou álcool etílico é um composto orgânico da família dos álcoois, cuja fórmula molecular é $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ (o mesmo que $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Líquido e incolor, o etanol se dissolve facilmente em água porque é uma molécula polar. Tem um cheiro muito peculiar e seu ponto de ebulição é atingido aos 78°C , enquanto seu ponto de fusão é atingido a -114°C .

Produzido em larga escala a partir da cana de açúcar no Brasil e do amido de milho nos EUA, o etanol é utilizado majoritariamente como aditivo à gasolina ou diretamente como combustível em motores do ciclo Otto (GALLO, BUENO e SCHUCHARDT, 2014; RIBEIRO et al., 2014; SUN e WANG, 2014).

Sua produção mundial cresceu anualmente nas últimas décadas. O Brasil foi o maior produtor mundial de etanol até 2005, quando perdeu esse posto para os EUA, que permanecem até hoje nessa posição. Grandes investimentos vêm sendo empregados com o intuito de aumentar essa produção de etanol, proveniente tanto da cana de açúcar quanto do milho.

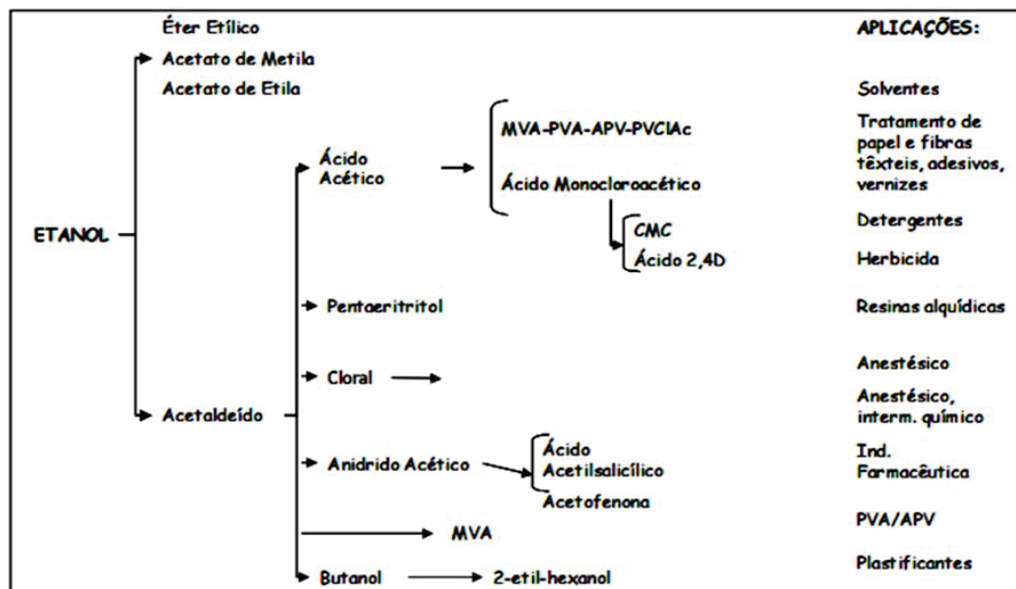
Embora o uso principal do etanol fosse como combustível, o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais vem mostrando que o etanol pode ser usado como molécula plataforma diferenciada. Ele não só é capaz de ser empregado para produzir diversos compostos químicos (vide esquema 1), mas também fazê-lo em uma única etapa por meio do emprego de catalisadores multifuncionais em uma

única etapa (GALLO, BUENO e SCHUCHARDT, 2014; IWAMOTO et al., 2014; SUSHKEVICH et al., 2014 (2); MAKSHINA et al., 2012). Muitos desses compostos são chamados de “drop in”, ou seja, podem ser utilizados imediatamente na indústria química, substituindo aqueles produzidos por fontes fósseis. Dessa forma, a união de fatores como a poluição ambiental provocada por matérias-primas fósseis e o potencial do etanol ser utilizado como molécula plataforma está atraindo o interesse por P&D no mundo todo.

O PASSADO

A alcoolquímica, portanto, refere-se à utilização de álcool etílico como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos. No Brasil, percebe-se a ressurgimento da alcoolquímica, implantada no país na década de 1920, mas abandonada quando da consolidação da petroquímica. Essa tendência vem-se consolidando devido ao interesse crescente das empresas em investirem em negócios sustentáveis do ponto de vista econômico, ambiental, além do social, bem como à grande valorização dos derivados químicos produzidos a partir de recursos renováveis e ao baixo custo do etanol brasileiro.

Historicamente, no Brasil, o etanol ou álcool etílico é considerado como insumo para a indústria química desde as primeiras décadas do século XX. As empresas Elekeiroz, Usina Colombina e Rhodia foram pioneiras nesse período ao produzir cloreto de etila, ácido acético, anidrido acético, acetato de celulose e



Esquema 1: Principais derivados do etanol

éter etílico. A partir da década de 1940, a Fábrica de Piquete (Ministério da Guerra) iniciou a produção de éter etílico e cloreto de etila. Nesta mesma época, a Victor Sence, instalada no estado do Rio de Janeiro, passou a gerar ácido acético, acetato de butila, butanol e acetona. Nas décadas de 1950 e 1960 houve um crescimento significativo da indústria alcoolquímica. Nesse período, o eteno era gerado a partir do etanol visando a complementar a produção das refinarias. Nos anos 1970, esse panorama modificou-se com o crescimento da indústria petroquímica, baseado na disponibilidade de matéria-prima e na modernidade tecnológica. Pode-se afirmar que nesse período houve, praticamente, o desmonte dos processos que utilizavam etanol como insumo industrial (BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. BNDES Setorial, n.25, p. 5-38, mar 2007). Contudo, partir de 1975, com o advento do Proálcool, o Governo Brasileiro passou a incentivar o setor por meio de subsídios e garantia de fornecimento de matéria-prima. Muitas empresas que haviam encerrado as suas atividades ressurgiram nestas condições. Além disso, muitas unidades novas foram construídas.



Selo dos correios 1980: etanol combustível

Os incentivos à indústria alcoolquímica tiveram curta duração. A partir de 1982, o preço do etanol foi equiparado ao da nafta petroquímica, e em 1984 os subsídios à exportação foram também retirados. As unidades foram progressivamente desativadas, algumas convertidas para o eteno petroquímico, enquanto umas poucas passaram a operar com matéria-prima importada. A valorização do real no final da década de 1990 impactou fortemente as unidades remanescentes. Sem dúvida, o baixo investimento em tecnologia, quando da implantação destas unidades, foi um dos fatores que contribuiu para a ruína desse segmento industrial (BASTOS, V.D.). Como resultado deste processo, alguns produtos obtidos anteriormente via alcoolquímica passaram a ser importados. A importação de ácido acético é um claro exemplo. Esse derivado era produzido, na década de 80, via oxidação do acetaldeído, o qual era gerado a partir via oxidação ou desidrogenação do etanol. Essa produção supria totalmente a demanda brasileira então.

Não obstante o panorama oscilante em termos de incentivos, a Academia e os Institutos de Pesquisa permaneceram bastante ativos no desenvolvimento de rotas alcoolquímicas. Entre

elas, podem ser destacadas as seguintes.

- Obtenção de eteno a partir do etanol (com especial destaque para os trabalhos do CENPES/Petrobrás);
- Obtenção de acetaldeído a partir do etanol;
- Obtenção de ácido acético a partir do etanol (uma etapa, com especial destaque para os trabalhos do INT);
- Obtenção de butadieno a partir de etanol (vale ressaltar que tal rota foi industrialmente utilizada na COPERBO, o que motivou muitas pesquisas sobre ela).

O PRESENTE

O crescimento da Química Verde e do conceito de sustentabilidade gera um novo cenário para a alcoolquímica.

O conceito de Química verde é razoavelmente recente e se baseia nos 12 princípios clássicos, bastante conhecidos. Eles são:

1) *Prevenção.*

É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são produzidos;

2) *Eficiência Atômica.*

As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;

3) *Síntese Segura.*

Deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;

4) *Desenvolvimento de Produtos Seguros.*

Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente;

5) *Uso de Solventes e Auxiliares Seguros.*

A utilização de substâncias auxiliares como

solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;

6) Busca pela Eficiência de Energia.

Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes;

7) Uso de Fontes de Matéria-prima Renováveis.

O uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;

8) Evitar a Formação de Derivados.

Processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;

9) Catálise.

O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;

10) Produtos Degradáveis.

Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

11) Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.

O monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverá ser viabilizado. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração;

12) Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.

A escolha das substâncias, bem como as suas utilizações em um processo químico, deve

procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

Os preceitos 2, 7 e 9 dão grande força a rotas alcoolquímicas.

O preceito 2, eficiência atômica, deixa claro que rotas acéticas a partir de etanol são mais eficientes em termos de átomos empregados, já que etanol parte de um grau mais alto de oxidação que o eteno, seu competidor direto, requerendo, portanto, menos oxigênio e menos etapas na sua produção.

Por outro lado, o preceito 7 recomenda que o uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos, o que é exatamente o caso da alcoolquímica.

Finalmente, o preceito 9 indica que o uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos. De fato, praticamente todas as rotas alcoolquímicas são catalíticas.

Atualmente, no Brasil, muitas empresas do setor petroquímico têm estabelecido estratégias com relação ao emprego do etanol como matéria-prima. Contudo, o maior destaque fica com a Braskem (MOREIRA DE CASTRO, 2019).

Essa empresa produz polietileno verde, o qual pode ser considerado um diferencial para o mercado de embalagens plásticas e para a preservação do ambiente. Com as mesmas propriedades, desempenho e versatilidade de aplicações dos polietilenos de origem fóssil – o que facilita seu uso imediato na cadeia produtiva do plástico, o PE Verde é produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar, uma matéria-prima renovável, 100% reciclável e que ajuda a reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa.

A Braskem continua investindo fortemente na expansão da produção de biopolímeros, pretendendo atender a alta demanda global do mercado de biopolímeros, o que contribuirá para a Braskem se tornar uma empresa carbono-neutra até 2050.

O FUTURO

Muitos derivados tradicionalmente petroquímicos podem ser obtidos a partir do etanol. Trabalhos importantes vêm sendo desenvolvidos no Brasil, principalmente no INT. O grupo de alcoolquímica, liderado pela pesquisadora Lúcia Gorenstin Appel, já publicou vários artigos relevantes que dizem respeito à geração de butadieno, isobuteno, butanol, ácido acético, acetato de etila, acetona e outros (CHAGAS, 2022; Lima, 2021; BONSATO, 2020; ZONETTI, 2019, GONZALEZ, 2019). Verifica-se, de modo interessante, que todas as rotas desenvolvidas demandam catalisadores específicos.

Um campo que merece especial atenção concerne à produção de olefinas. Eteno a partir de etanol é uma realidade industrial. Contudo, etanol pode também dar origem a outras

olefinas.

Olefinas são produzidas tradicionalmente a partir de metanol, por meio de um processo denominado MTO (*metanol-to-olefins*). Apesar do avanço nos estudos referentes ao MTO, outros processos menos poluentes que utilizam matérias-primas exclusivamente renováveis ganharam maior atenção recentemente. Isso ocorre porque apesar de poder ser obtido a partir de biomassa, o metanol possui origem majoritariamente fóssil, no processo de gaseificação do carvão.

Nesse sentido, a síntese de olefinas a partir de etanol foi considerada como uma opção mais limpa (MATHEUS et al., 2018, 2020, 2022).

Por tratar-se de um álcool homólogo ao anterior, os mecanismos presentes na literatura para os processos denominados *Ethanol to Olefins* (ETO) são semelhantes aos apresentados no processo MTO, sendo zeólitas modificadas do tipo H-ZSM-5 (INOUE et al., 2010; SONG et al., 2009; MURATA, INABA e TAKAHARA, 2008) e silicoaluminofosfatos SAPO-34 (OIKAWA et al., 2006) os catalisadores mais estudados nessa rota.



Usina São Martinho - Fábrica de açúcar e etanol em Pradópolis, SP

Inoue et al. (2010), Murata, Inaba e Takahara (2008) e Oikawa et al. (2006) propõem que o etanol possa sofrer desidratação e condensação em catalisadores zeolíticos, gerando olefinas maiores, as quais são decompostas em menores.

As seletividades reportadas para sistemas com essas reações variam de 20-30% em propeno, com queda desses valores ao longo da reação devido à formação de compostos pesados, os quais obstruem os sítios ativos e desativam o catalisador.

Uma alternativa interessante é a rota via formação de acetona. A síntese de acetona a partir do etanol é bem descrita na literatura. Dessa forma, realizá-la em conjunto com as reações que promovem a hidrogenação da acetona a isopropanol e posterior desidratação desse álcool em apenas um reator torna-se interessante.

Iwamoto, Mizuno e Tanaka (2013) estudaram essa reação com catalisadores de óxido de índio e observaram que a atividade para a formação de propeno foi limitada pela redução do catalisador durante a reação, com sua consequente desativação. Com a impregnação de escândio, os autores foram capazes de aumentar o tempo de vida do catalisador, mantendo seletividades acima de 30%, alcançando cerca de 60% no início da reação. Além disso, a adição de vapor de água teve o mesmo efeito, mas, segundo os autores, por diminuir a formação de coque, o que evita a obstrução dos sítios ativos. A injeção de hidrogênio, por sua vez, aumentou o rendimento em propeno, pois acredita-se que ele participe da etapa de hidrogenação da acetona. Essa é obtida pela cetonação de ácidos carboxílicos, que, por sua vez, têm origem na decomposição do acetato de etila advindo da reação de Tishchenko.

Com a análise dos trabalhos encontrados para a síntese de propeno a partir de etanol, percebe-se que ainda há espaço para a pesquisa de catalisadores nesse contexto.

Muitas dúvidas ligadas às etapas reacionais permanecem presentes, especialmente no que diz respeito à conversão de acetaldeído em acetona e à hidrogenação dessa última. Como observado, o acetaldeído pode ser formado via desidrogenação comum ou oxidativa; ele pode gerar acetatos na superfície catalítica pela hidrólise ou decomposição do acetato de etila bem como pela sua oxidação, por intermédio de catalisadores que possuam mobilidade de oxigênio. A hidrogenação da acetona pode ocorrer tanto por adição de H₂ quanto pela redução via mecanismo MPV. Além disso, um grande desafio consiste em direcionar a reação para o produto desejado (no caso, propeno), visto que há muitas reações concorrentes, como a desidrogenação/desidratação tanto do etanol (reagente) quanto do isopropanol (formado durante a reação). Encontrar catalisadores que façam isso com elevada atividade, seletividade e estabilidade continua uma grande oportunidade de desenvolvimento dentro da alcoolquímica.

De qualquer modo, o futuro parece bem promissor para a geração de compostos derivados do etanol, que podem substituir de maneira “drop-in” os produtos petroquímicos.



Cana de açúcar

CONCLUSÕES

Etanol é uma importante molécula-plataforma que pode dar origem a muitos derivados. Tais derivados podem agir como substitutos verdes “drop-in” para muitos outros derivados tradicionalmente petroquímicos. Entretanto, embora muitas reações sejam termodinamicamente possíveis, os processos industriais requerem catalisadores específicos altamente seletivos e otimização das condições de processo.

Os processos alcoolquímicos, no entanto, se tornam cada vez mais viáveis quando são integrados. Os processos integrados tiram vantagem do reciclo de correntes e de calor gerado, conferindo flexibilidade e aumento de eficiência.

Um bom exemplo diz respeito ao conceito de economia atômica, sobretudo no que concerne ao hidrogênio. H_2 pode ser gerado em etapas de desidrogenação e pode ser usado para hidrogenar butadieno e produzir buteno; igualmente, hidrogenar CO_2 a metanol. Ou ainda ser diretamente usado como combustível.

Finalmente, é importante destacar que a indústria alcoolquímica brasileira somente terá sucesso nas próximas décadas se processos químicos com baixos custos de operação e investimento forem desenvolvidos, ou seja, processos modernos que possam efetivamente competir com os de origem petroquímica. Sem dúvida, essa condição irá requerer, por sua vez, um grau de esforço considerável, mas que os pesquisadores brasileiros são capazes de enfrentar.

REFERÊNCIAS

- ▶ BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. BNDES Setorial, n.25, p. 5-38, mar 2007.
- ▶ BRONSATO, B. J. S. ; MOREIRA, C. R. ;

ZONETTI, PRISCILA DA COSTA; ALVES, O. C. Avillez, Roberto R.; APPEL, LUCIA GORENSTIN. How the interaction between In $2O_3$ - ZrO_2 promotes the isobutene synthesis from ethanol?. CATALYSIS TODAY, p. 6352, 2020.

- ▶ CHAGAS, L. H. et al. Sugar-cane based biorefineries: The butadiene synthesis from ethanol employing $ZnZr/SiO_2$ catalyst. Molecular Catalysis, p. 112690, 2022.
- ▶ DE LIMA, F.; ZONETTI, P. C.; SILVA, C. G.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G. The first step of the propylene generation from renewable raw material: acetone from ethanol employing CeO_2 doped by Ag. Catalysis Today, v. 46, p. 7936 – 7941, 2017.
- ▶ GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. J. Braz. Chem. Soc., v. 25, p. 2229-2243, 2014.
- ▶ GONZALEZ, GUILHERME ; ZONETTI, P.; SILVEIRA, E. B. ; MENDES, F. M. ; RABELLO, CARLOS R.K. ; ZOTIN, F.M.Z. ; APPEL, LUCIA G. . Two mechanisms for acetic acid synthesis from ethanol and water. JOURNAL OF CATALYSIS, p. 23, 2019.
- ▶ INOUE, K.; INABA, M.; TAKAHARA, I.; MURATA, K. Conversion of Ethanol to Propylene by H-ZSM-5 with Si/Al₂ Ratio of 280. Catalysis Letter, v. 136, p. 14-19, 2010.
- ▶ IWAMOTO, M.; TANAKA, M.; KIRAKAWA, S.; MIZUNO, S.; KUROSAWA, M. Pulse and IR Study on the Reaction Pathways for the Conversion of Ethanol to Propene over Scandium-Loaded Indium Oxide Catalysts. American Chemical Society – Catalysis, v. 6, p. 3463-3469, 2014.
- ▶ LIMA, Adriana F.f. de ; MOREIRA, C. R. ; ALVES, O. C. ; AVILLEZ, R ; ZOTIN, F. M. Z. ; APPEL, LUCIA GORENSTIN . Acetone Synthesis from Ethanol and the Mars and Van

Krevelen Mechanism Using CeO₂ and AgCeO₂ Nanostructured Catalysts. APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, v. 611, p. 117949, 2021.

► MATHEUS, CAIO R. V. ; SOUSA-AGUIAR, E. FALABELLA . Main catalytic challenges in ethanol chemistry: A review. CATALYSIS REVIEWS-SCIENCE AND ENGINEERING, v. 1p. 1-40, 2022.

► MATHEUS, C.R.V. ; AGUIAR, E. FALABELLA S. . The role of MPV reaction in the synthesis of propene from ethanol through the acetone route. CATALYSIS COMMUNICATIONS, v. 145, p. 106096, 2020.

► MATHEUS, CAIO; CHAGAS, LUCIANO HONORATO; GONZALEZ, GUILHERME ; SOUSA-AGUIAR, EDUARDO FALABELLA ; APPEL, LUCIA G. . The synthesis of propene from ethanol: a mechanistic study. ACS Catalysis, v. 8, p. 7667-7678, 2018.

► MOREIRA DE CASTRO, T. H. OS BIOPLÁSTICOS: IMPACTOS AMBIENTAIS E PERSPECTIVAS DE MERCADO, tese de mestrado, UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético.

► MURATA, K.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Effects of Surface Modification of H-ZSM-5 catalysts on Direct Transformation of Ethanol into Lower Olefins. Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 51, p. 234-239, 2008.2019.

► OIKAWA, H.; SHIBATA, Y.; INAZU, K.; IWASE, Y.; MURAI, K.; HYODO, S.; KOBAYASHI, G.; BABA, T. Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 312, p. 181-185, 2006.

► RIBEIRO, M. C.; NETO, R. C. R.; MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. A Relationship between the Production of

Oxygenates from Ethanol/Steam Mixtures and the Oxygen Mobility in Transition Metal Oxide Doped CeO₂·SiO₂ Catalysts. Journal of Physical Chemistry, v. 118, p. 28007–28016, 2014.

► RODRIGUES C. P.; ZONETTI, P. C.; APPEL, L. G. Chemicals from Ethanol: The Acetone Synthesis from Ethanol Employing Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, ZrO₂ and Cu/ZnO/Al₂O₃. Chemistry Central Journal, v. 30, p. 1-11, 2017.

► RODRIGUES C. P.; ZONETTI, P. C.; SILVA, C. G.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol – The acetone one-pot synthesis. Applied Catalysis A: General, v. 458, p. 111-118, 2013.

► SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; MIMURA, N.; FUJITANI, T. Production of Propylene from Ethanol Over ZSM-5 Zeolites. Catalysis Letters, v. 131, p. 364-369, 2009.

► SUN, J.; WANG, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. ACS Catalysis, v. 4, p. 1078-1090, 2014.

► SUSHKEVICH V. L.; IVANOVA I. I.; T O L B O R G S . ; T A A R N I N G E . Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction of crotonaldehyde with ethanol over Zr-containing catalysts. Journal of Catalysis, v. 316, p. 121-129, 2014 (1).

► SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I.; ORDOMSKY, V. V.; TAARNING, E. Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol. Chemsuschem, v. 7, p. 2527–2536, 2014 (2).

► ZONETTI, PRISCILA C. ; BRIDI, VIVIAN L. ; GONZALEZ, GUILHERME G. ; MOREIRA, CARLA R. ; ALVES, ODIVALDO C. ; de Avillez, Roberto R. ; Appel, Lucia G. . Isobutene from ethanol: describing the synergy between In₂O₃ and m-ZrO₂. ChemCatChem, v. 1, p. 1, 2019.