

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÓXIDOS MISTOS DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO
CONTENDO LÍTIO E CÁLCIO COMO CATALISADORES
PARA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

Cíntia Soares de Castro

**SÃO CARLOS
SÃO PAULO - BRASIL
2013**

CÍNTIA SOARES DE CASTRO

**ÓXIDOS MISTOS DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO CONTENDO LÍTIO E CÁLCIO
COMO CATALISADORES PARA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de São Carlos como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do título de doutor.

Orientador

Prof. Dr. José Mansur Assaf

**SÃO CARLOS
SÃO PAULO – BRASIL
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C355om Castro, Cíntia Soares de.
Óxidos mistos de magnésio e alumínio contendo lítio e cálcio como catalisadores para transesterificação etílica / Cíntia Soares de Castro. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
108 f.

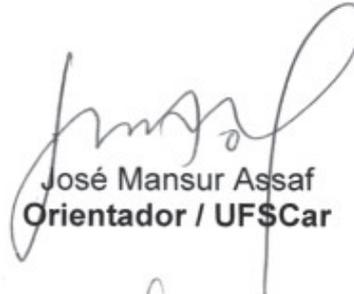
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catálise. 2. Óxidos mistos. 3. Transesterificação. 4. Hidrotalcita. 5. Biodiesel. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CÍNTIA SOARES DE CASTRO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 08 DE MARÇO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador / UFSCar



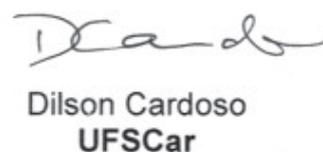
Adriana Paula Ferreira
UFSCar



Leandro Martins
Leandro Martins
UNESP



Mário César Guerreiro
UFLA



Dilson Cardoso
UFSCar

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Reatores e Catálise Heterogênea do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Contou com o apoio financeiro do programa **PRH-ANP/MCT N° 44**.



AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade de realização do doutoramento.

Ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) pelo financiamento da pesquisa.

Ao Prof. José Mansur Assaf pelo exemplo, dedicação e orientação imprescindíveis para a execução do projeto.

Ao Prof. Dilson Cardoso, pela grande contribuição durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de Catálise (LabCat). Obrigada pela convivência saudável, amizade e cooperação.

Aos meus amigos e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para essa conquista.

Por fim, agradeço em especial à minha mãe, meu irmão e a toda a minha família que sempre me apoiou incondicionalmente e, seguramente, são os que mais compartilham da minha alegria nesse momento. Agradeço pela confiança e credibilidade.

Mais uma etapa vencida! Sei que ainda é só o começo...

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

CASTRO, Cíntia Soares de. **Óxidos mistos de magnésio e alumínio contendo lítio e cálcio como catalisadores para transesterificação etílica**. 2013. 126p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP¹.

Esse trabalho tem como objetivo principal a obtenção de catalisadores heterogêneos com propriedades básicas para aplicação na reação de transesterificação usando etanol, visando à produção de biodiesel. No primeiro e segundo capítulos da tese, catalisadores óxidos contendo Li^+ foram preparados por impregnação de LiNO_3 em diferentes suportes [SiO_2 , MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ obtido a partir de hidrotalcita de MgAl], otimizando-se as condições de calcinação. Os materiais foram caracterizados DRX, Fisissorção de N_2 , ICP-OES, MEV, XPS e DTP- CO_2 . A adição de Li^+ nos catalisadores causou modificações na morfologia, redução da área específica e aumento do tamanho de partícula dos óxidos. Por outro lado, a presença de Li^+ aumentou de maneira expressiva a reatividade dos óxidos pelo aumento da força dos sítios básicos. Esses materiais foram avaliados como catalisadores na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol, sob condições amenas de reação. O aumento do teor de Li^+ nos catalisadores de $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ aumentou consideravelmente a atividade catalítica e a natureza dos diferentes suportes afetou fortemente o desempenho para transesterificação. A reação do íon lítio com os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 levou à formação de aluminatos e silicatos de lítio, inativos para a reação. Entretanto, Li/MgO e $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ foram bastante ativos, provavelmente devido à presença de grande quantidade de sítios básicos fortes (ânions O^{2-} de baixa coordenação). $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ apresentou conversão ainda maior que Li/MgO . Entretanto, foi detectada lixiviação de Li^+ para a solução, o que resultou em alguma contribuição homogênea. De fato, a estabilidade dos catalisadores contendo Li^+ deve ser melhorada a fim de torná-los adequados para produção de biodiesel em larga escala. No terceiro capítulo da tese, foram sintetizados óxidos baseados em Ca suportado em óxido misto de $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ obtido de hidrotalcita. Foram avaliados diferentes teores de Ca^{2+} impregnado na hidrotalcita e a obtenção de óxidos $\text{Ca}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ por calcinação. Esses materiais foram caracterizados por DRX, Fisissorção de N_2 , MEV-EDS e DTP- CO_2 revelando que são constituídos de uma mistura de óxidos [$\text{CaO} + \text{Mg}(\text{Al})\text{O}$] e que o CaO superficial se encontra parcialmente hidratado e carbonatado. Esses catalisadores também foram avaliados quanto à atividade e estabilidade na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Com o aumento do teor de Ca^{2+} nos catalisadores, houve um aumento significativo no desempenho catalítico dos materiais. Isso ocorre, provavelmente, devido à formação de um CaO superficial, altamente básico, bastante disperso na matriz do suporte. Os catalisadores de $\text{Ca}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ podem ser reutilizados por pelo menos 5 ciclos de reação, apresentando pequena lixiviação de íons Ca^{2+} para a solução. Dessa maneira, os catalisadores $\text{Ca}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ revelaram ser candidatos promissores para a produção de biodiesel etílico pela rota heterogênea.

Palavras-chave: catálise; óxidos mistos; hidrotalcita; transesterificação; biodiesel.

ABSTRACT

CASTRO, Cíntia Soares de. **Lithium and calcium modified MgAl mixed oxides as catalysts for ethylic transesterification**. 2013. 126p. Doctorate Thesis (Doctor's Degree in Chemical Engineering) – Federal University of São Carlos, São Carlos¹.

This work deals with the investigation on the production of heterogeneous catalysts of base surface properties applied for ethylic transesterification, aiming the biodiesel production. In the first and second chapters of this thesis, oxide catalysts containing Li were prepared from incipient wet impregnation method on different supports [SiO_2 , MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ obtained from MgAl hydrotalcite], using optimized calcination conditions. The materials were characterized by XRD, N_2 Fisisorption, ICP-OES, SEM, XPS and TPD of CO_2 . The Li^+ addition to the catalysts caused morphologic changes, surface area reduction and increased the oxides crystallite size. On the other hand, Li^+ caused a steep increase in the oxide reactivities due to the increase in the base sites strength. These materials were evaluated as catalysts in the model transesterification reaction between methyl acetate and ethanol, under mild reaction conditions. The higher the lithium content in the $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ catalysts, the higher the activity and the different studied supports deeply affected their performances for transesterification. The lithium reaction with the supports $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 led to lithium aluminates and silicates, inactive for reaction. However, Li/MgO and $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ showed to be very active, mainly due to the presence of large amounts of strong base sites (low coordination O^{2-} anions). $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ exhibited conversion even higher than that obtained for Li/MgO . Nevertheless, Li^+ leaching was detected in the solution, which resulted in some homogeneous reaction. Indeed, the stability of the Li^+ containing catalysts must be improved in order to be able to be used in the biodiesel production. In the third chapter of this thesis, Ca based oxides, namely Ca/MgAl , were synthesized by impregnation of different contents of Ca nitrate onto MgAl hidrotalcita, and followed by calcination. These materials were characterized by XRD, N_2 Fisisorption, SEM-EDS and TPD of CO_2 revealing that they are mainly comprised of a oxides mixture [$\text{CaO} + \text{Mg}(\text{Al})\text{O}$] and that the surface CaO is partially hydrated and carbonated. These materials were also evaluated as catalysts in the model transesterification reaction between methyl acetate and ethanol. By increasing the Ca content on the catalysts, the activity is enhanced, probably because of the formation of a highly basic CaO , well dispersed over the support matrix. The $\text{Ca}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ catalysts can be reused for at least 5 batch runs, with low Ca^{2+} leaching to the solution. Therefore, the $\text{Ca}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ revealed to be promising candidates as heterogeneous catalysts for ethylic biodiesel production.

Keywords: catalysis; mixed oxides; hydrotalcite; transesterification; biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Produção mundial de biodiesel em 2009.	2
FIGURA 2 – Produção brasileira de biodiesel.	3
FIGURA 3 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.	5
FIGURA 4 – Esquema de um processo típico catalisado por base para a produção de biodiesel.	8
FIGURA 5 – Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base (B = catalisador básico homogêneo ou heterogêneo; R = grupamento alquila do álcool; R', R'' e R''' = cadeia carbônica do ácido graxo).	9
FIGURA 6 – Esquema do processo heterogêneo Esterfip-HTM (R = reator e MeOH = metanol).	11
FIGURA 7 – Representação esquemática da unidade octaédrica da brucita (a) e da estrutura da brucita Mg(OH) ₂ (b).	17
FIGURA 8 – Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares.	18
FIGURA 9 – Representação esquemática da estrutura das hidrotalcitas e de óxidos mistos Mg-Al obtidos por calcinação.	20
FIGURA 10 – Reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.	25
FIGURA 11 – Sistema de reatores utilizados nos testes catalíticos.	26
FIGURA 12 – Esquema geral da sequência de realização do Capítulo II.	27
FIGURA 13 – Difratoograma de raios X da hidrotalcita de MgAl.	28
FIGURA 14 – Análise termogravimétrica da hidrotalcita de MgAl.	29
FIGURA 15 – Difratoogramas de raios X dos óxidos mistos de MgAl e MgAlLi.	30

FIGURA 16 – Micrografias obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para a hidrotalcita de MgAl e óxidos MgAl e MgAlLi. HT MgAl (a), MgAl (b), MgAlLi-1 (c), MgAlLi-5 (d), MgAlLi-8 (e) e MgAlLi-10 (f).	33
FIGURA 17 – Espectros de XPS para os níveis Mg 2p e Li 1s.	35
FIGURA 18 – Dessorção a temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂)	36
FIGURA 19 – Efeito do teor de Li ⁺ na atividade catalítica de amostras calcinadas a 600°C por 0,5 h.	37
FIGURA 20 – Análise termogravimétrica do LiNO ₃ em atmosfera de ar.	39
FIGURA 21 – Efeito do tempo de permanência na calcinação a 600°C na atividade catalítica para amostras contendo 10% de Li ⁺ (MgAlLi-10).	40
FIGURA 22 – Ciclos de uso para a amostra MgAlLi-10 calcinada a 600°C por 0,5 h.	42
FIGURA 23 – Representação dos grupos siloxanos presentes na superfície da sílica.	49
FIGURA 24 – Representação dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica. Silanóis isolados (a), silanóis vicinais (b) e silanóis geminados (c).	50
FIGURA 25 – Representação da superfície da γ -alumina.	51
FIGURA 26 – Estrutura cristalina do MgO (distância interplanar $d = 2,1 \text{ \AA}$).	51
FIGURA 27 – Representação dos grupos hidroxila na superfície do MgO.	53
FIGURA 28 – Representação da superfície do MgO [(100), (110), (111): índices de Miller; 3C, 4C e 5C: número de coordenação do íon].	53
FIGURA 29 – Sistema de reação utilizado na avaliação catalítica para transesterificação.	59
FIGURA 30 – Esquema geral de realização do Capítulo III.	60
FIGURA 31 – Difratogramas de raios X do Mg(OH) ₂ , MgO e Li/MgO.	61
FIGURA 32 – Difratogramas de raios X da hidrotalcita de MgAl, óxido Mg(Al)O e Li/Mg(Al)O.	62
FIGURA 33 – Difratogramas de raios X do MgO e Mg(Al)O.	63

FIGURA 34 –	Representação esquemática da estrutura dos óxidos MgO e Mg(Al)O e catalisadores contendo lítio: Li/MgO e Li/Mg(Al)O.	63
FIGURA 35 –	Difratogramas de raios X da boemita, Al ₂ O ₃ e Li/Al ₂ O ₃ .	64
FIGURA 36 –	Difratogramas de raios X da SiO ₂ e Li/SiO ₂ .	65
FIGURA 37 –	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) para Mg(Al)O (a), Li/Mg(Al)O (b), MgO (c), Li/MgO (d), γ -Al ₂ O ₃ (e), Li/Al ₂ O ₃ (f), SiO ₂ (g) e Li/SiO ₂ (h).	68
FIGURA 38 –	Perfis de dessorção a temperatura programada de CO ₂ para SiO ₂ e Li/SiO ₂ (a), γ -Al ₂ O ₃ e Li/Al ₂ O ₃ (b), MgO e Li/MgO (c) e Mg(Al)O e Li/Mg(Al)O (d).	69
FIGURA 39 –	Testes catalíticos para as amostras de lítio suportado na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.	71
FIGURA 40 –	Reação de transesterificação na presença do catalisador e após a separação do catalisador do meio reacional para as amostras de Li/MgO (a) e Li/Mg(Al)O (b).	74
FIGURA 41 –	Esquema geral de realização do Capítulo IV.	89
FIGURA 42 –	Difratograma de raios X da hidrotalcita de MgAl.	90
FIGURA 43 –	Difratogramas de raios X dos óxidos MgAl e Ca/MgAl.	91
FIGURA 44 –	Difratograma de raios X do CaO comercial.	92
FIGURA 45 –	Distribuição de tamanho de poros do óxido MgAl.	93
FIGURA 46 –	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG) para o MgAl (a); 20-Ca/MgAl (b); 40-Ca/MgAl (c) e CaO (d) e Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) das micrografias apresentadas a esquerda (e-h).	95
FIGURA 47 –	Perfis de DTP-CO ₂ para MgAl, 20-Ca/MgAl e 40-Ca/MgAl (a) e CaO comercial (b).	96
FIGURA 48 –	Avaliação catalítica na transesterificação modelo entre acetato de metila e etanol.	98

FIGURA 49 – Cinéticas de transesterificação entre acetato de metila e etanol usando CaCO_3 , Ca(OH)_2 e CaO comerciais.	99
FIGURA 50 – Comparação da atividade do CaO comercial e CaO (h-d) para transesterificação de acetato de metila e etanol.	100
FIGURA 51 – Ciclos de uso para os catalisadores 40-Ca/MgAl (a) e CaO (b).	102
FIGURA 52 – Reação de transesterificação com 30-Ca/MgAl em função do tempo e após a remoção do catalisador do meio reacional.	104
FIGURA 53 – Esquema de mecanismo de transesterificação entre acetato de metila e etanol em fase heterogênea na presença dos catalisadores Ca/MgAl. Início da reação (a), adsorção do etanol no CaO suportado e ataque do ânion etóxico à carbonila do acetato de metila (b), formação do acetato de etila e ataque do ânion metóxico ao próton adsorvido no CaO (c), final da reação com a formação do metanol e regeneração do catalisador (d).	105

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Concentração atômica de Li^+ na superfície dos catalisadores obtida por XPS, tamanho de cristalito por DRX e área específica obtida pelo método BET.	31
TABELA 2 – Área específica BET e tamanho de cristalito para os catalisadores.	66
TABELA 3 – Análise química de lítio nos catalisadores.	66
TABELA 4 – Densidade de sítios básicos para os catalisadores contendo lítio.	71
TABELA 5 – Análise química de Li^+ na solução após a reação e porcentagem de lixiviação de Li^+ dos catalisadores.	73
TABELA 6 – Área específica BET e tamanho de cristalito para os catalisadores.	92
TABELA 7 – Determinação de Ca^{2+} lixiviado para a solução por Espectrometria de Absorção Atômica.	102

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I – Introdução, Revisão bibliográfica e Objetivos	
I.1 INTRODUÇÃO.....	1
I. 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
I. 2.1 Biodiesel.....	5
I. 2.2 Catalisadores para produção de biodiesel.....	6
<i>I. 2.2.1 Catalisadores homogêneos.....</i>	6
<i>I. 2.2.2 Catalisadores heterogêneos.....</i>	11
I. 3 OBJETIVOS.....	13
I. 4 REFERÊNCIAS.....	14
CAPÍTULO II – Óxidos mistos MgAlLi obtidos a partir de hidrotalcita como catalisadores para transesterificação etílica	
II. 1 INTRODUÇÃO.....	17
II. 1.1 Hidrotalcita.....	17
II. 1.2 Óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcitas.....	19
II. 1.3 Óxidos modificados com lítio.....	21
II. 2 OBJETIVOS.....	22
II. 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
II. 3.1 Síntese da hidrotalcita de MgAl.....	23
II. 3.2 Síntese dos óxidos mistos de MgAl e MgAlLi.....	23
II. 3.3 Caracterização da hidrotalcita de MgAl e óxidos mistos MgAl e MgAlLi..	24
II. 3.4 Ensaios catalíticos.....	25
II. 3.5 Testes de estabilidade.....	26
II. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
II. 4.1 Caracterização dos materiais.....	28

II. 4.2 Ensaio catalítico.....	37
II. 4.3 Ensaio de estabilidade.....	41
II. 5 CONCLUSÕES.....	44
II. 6 REFERÊNCIAS.....	45
CAPÍTULO III – Influência do suporte na atividade de catalisadores contendo lítio para transesterificação.	
III. 1 INTRODUÇÃO.....	48
III. 1.1 Sílica.....	49
III. 1.2 Alumina.....	50
III. 1.3 Óxido de magnésio.....	51
III. 2 OBJETIVOS.....	55
III. 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
III. 3.1 Síntese dos catalisadores.....	56
III. 3.2 Caracterização dos suportes e catalisadores.....	57
III. 3.3 Testes catalíticos.....	58
III. 3.4 Testes de estabilidade.....	59
III. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
III. 4.1 Caracterização dos catalisadores.....	61
III. 4.2 Ensaio catalítico.....	71
III. 4.3 Ensaio de estabilidade.....	73
III. 5 CONCLUSÕES.....	75
III. 6 REFERÊNCIAS.....	76
CAPÍTULO IV – Óxidos mistos MgAl modificados com cálcio para transesterificação etílica.	
IV. 1 INTRODUÇÃO.....	81
IV. 2 OBJETIVOS.....	84
IV. 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	85
IV. 3.1 Síntese dos catalisadores.....	85

IV. 3.2 Caracterização dos catalisadores.....	86
IV. 3.3 Testes catalíticos.....	87
IV. 3.4 Testes de estabilidade.....	87
IV. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
IV. 4.1 Caracterização dos catalisadores.....	90
IV. 4.2 Ensaio catalítico.....	97
IV. 4.3 Ensaio de estabilidade.....	101
IV. 5 CONCLUSÕES.....	106
IV. 6 REFERÊNCIAS.....	107

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS

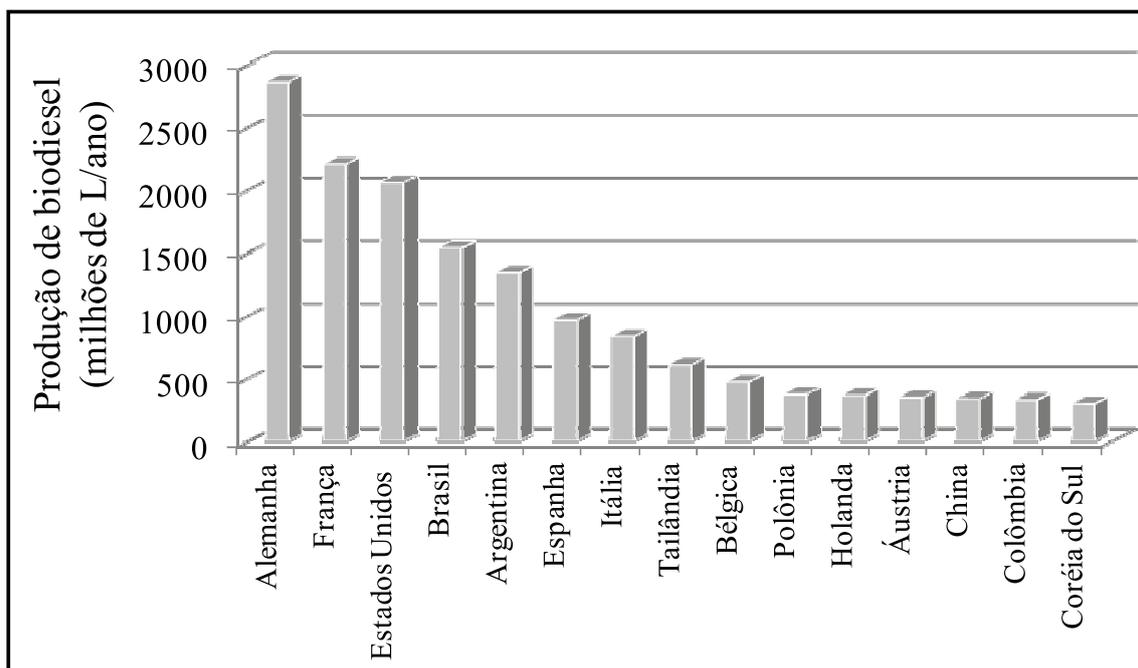
I. 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a depleção das fontes de combustível fóssil aliada ao aquecimento global e poluição ambiental têm impulsionado as pesquisas sobre a produção e utilização de fontes renováveis de energia. A produção de energia renovável a partir de biomassa tem sido apontada como uma alternativa capaz de minimizar esses problemas. Biocombustíveis são derivados de biomassa que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão (ANP, 2013a).

O biodiesel é um combustível renovável derivado de biomassa e composto por mono-alcilésteres de ácidos graxos. Esse combustível é capaz de substituir o diesel de petróleo em motores do ciclo diesel, ou seja, motores de combustão interna com ignição por compressão encontrado em caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc. Pode ser usado em sua forma pura (B100) ou misturado ao diesel de petróleo em qualquer proporção, sem modificações nos motores dos veículos atuais (PORTAL DO BIODIESEL, 2013).

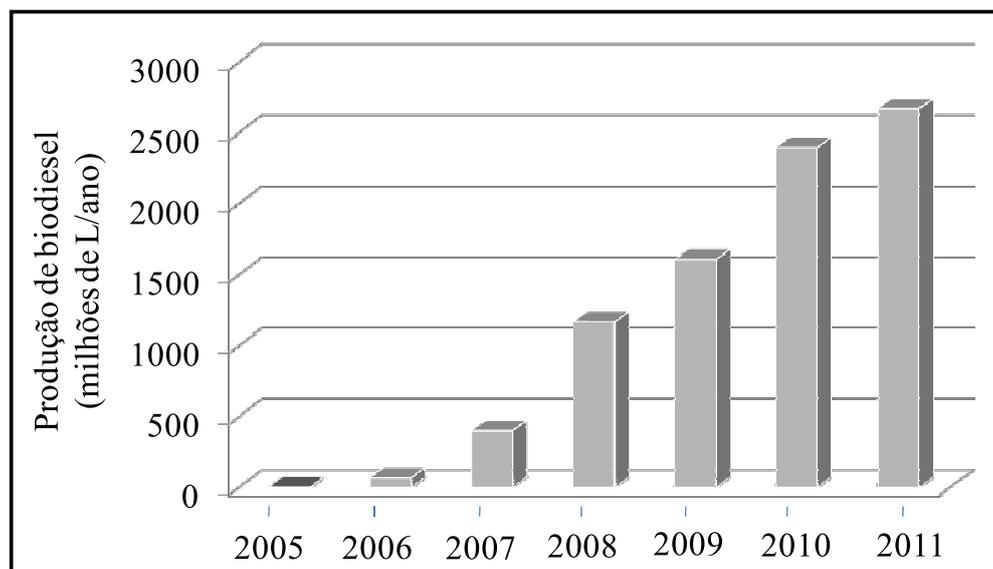
Existe um crescente interesse mundial sobre o uso de biodiesel como substituto do diesel petroquímico. A utilização de biodiesel implica em importantes benefícios ambientais, por ser um composto biodegradável, livre de enxofre e compostos aromáticos. Sua combustão causa menor emissão de CO, material particulado e hidrocarbonetos para a atmosfera. Além disso, a utilização de biodiesel reduz a emissão líquida de CO₂, principal gás responsável pelo efeito estufa (USA, 2002).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo (Fig. 1).

FIGURA 1 – Produção mundial de biodiesel em 2009.

Fonte: Biofuels platform (2011).

De acordo com o anuário estatístico da ANP (2012a), a produção brasileira de biodiesel saltou de 0,7 milhões de litros em 2005 atingindo cerca de 2,7 bilhões de litros em 2011. A Figura 2 ilustra o crescente e significativo aumento na produção de biodiesel no Brasil nos últimos anos. Desde janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado no Brasil contém obrigatoriamente 5% de biodiesel (B5).

FIGURA 2 – Produção brasileira de biodiesel.

Fonte: ANP (2012a).

Segundo a ANP (2013b), a produção e uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social. Sob o aspecto econômico, o uso de biodiesel traz a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o país. Do ponto de vista social, o biodiesel estimula o desenvolvimento de economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Assim, a ampliação do mercado do biodiesel contribui para a inclusão social, reduzindo as disparidades regionais brasileiras.

A produção de biodiesel é feita a partir de óleos vegetais ou gordura animal, na presença de álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol e um catalisador. A transesterificação é a principal rota utilizada na fabricação do biodiesel. A reação ocorre predominantemente na presença de catalisadores básicos em fase homogênea, como o metóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$), NaOH ou KOH (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010; REIJNDERS; HUIJBREGTS, 2009). O processo homogêneo, entretanto, apresenta uma série de limitações: causa corrosão de equipamentos, pode levar à formação de sabões e requer a lavagem do biodiesel para a remoção do catalisador, gerando grande quantidade de resíduos alcalinos (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b).

Sistemas catalíticos heterogêneos se encontram em desenvolvimento e apresentam grande potencial de substituição do processo homogêneo atual. Os catalisadores sólidos são facilmente separados do meio reacional, eliminando a etapa de lavagem do biodiesel e

reduzindo a geração de resíduos. Além disso, evitam a formação de sabões que dificultam a purificação do produto. Catalisadores sólidos podem ser reutilizados em processos batelada subsequentes ou usados em processos contínuos de reação. Outra vantagem é a obtenção de glicerol com maior pureza, aumentando o valor agregado desse coproduto gerado em grande quantidade. Para cada tonelada de biodiesel produzido são gerados cerca de 100 Kg de glicerol (HANNA; ISOM, 2009). Conseqüentemente, a rota heterogênea de obtenção de biodiesel pode resultar em grandes benefícios ambientais e econômicos em relação ao processo industrial empregado atualmente. Inúmeros catalisadores sólidos têm sido investigados para a produção de biodiesel. Contudo, a síntese de catalisadores que sejam ativos e estáveis sob condições reacionais próximas às utilizadas industrialmente ainda é um grande desafio.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe a síntese de novos materiais baseados em óxidos mistos de MgAl contendo lítio ou cálcio que serão avaliados como catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação usando etanol como fonte de álcool.

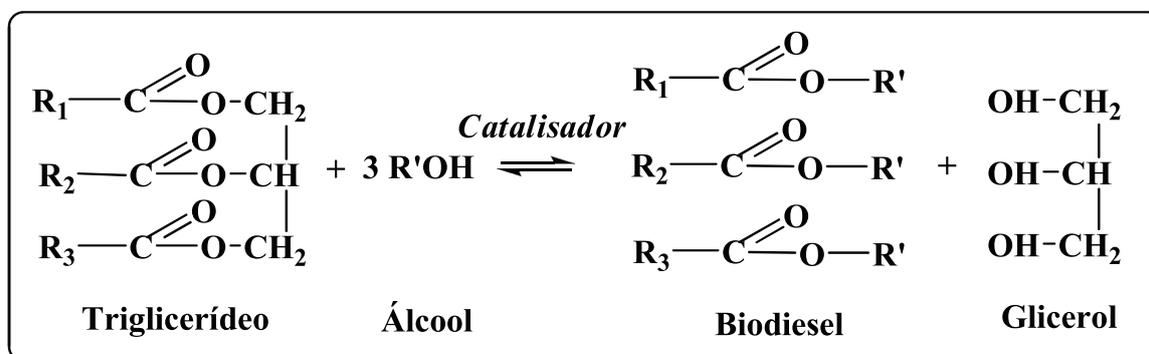
I. 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I. 2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável produzido principalmente a partir de óleos vegetais ou gordura animal. Várias espécies vegetais podem ser usadas na produção de biodiesel como: soja, algodão, canola, amendoim, dendê (palma), girassol, babaçu, mamona, pinhão-mansão, além de óleo de fritura, óleo de microalgas, etc. A escolha da matéria-prima depende do custo, qualidade e disponibilidade em cada região ou país (DEMIRBAS, 2008; BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010a). No Brasil, as principais matérias-primas são: óleo de soja (70,6%), gordura bovina (20,9%), óleo de algodão (4,6%) e outros (3,9%) (ANP, 2012b).

A transesterificação é o processo predominantemente usado na produção comercial de biodiesel. Consiste de reações reversíveis em série, nas quais um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) reage com um álcool de cadeia curta formando ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. A Figura 3 apresenta a reação global de transesterificação.

FIGURA 3 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.



Fonte: Adaptado de Gerpen e Knothe (2005).

A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Na prática, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos e facilitar a separação de fases da mistura biodiesel/glicerol (DEMIRBAS, 2009).

Os principais fatores que influenciam na transesterificação são a razão molar álcool/triglicérido, tipo de álcool, tipo e concentração de catalisador, condições de reação (temperatura, pressão, agitação) e o grau de refinamento do óleo vegetal (teor de água e ácidos graxos livres) (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b).

Com relação ao tipo de álcool, estes podem ser monoálcoois primários ou secundários, de cadeia alifática, contendo de 1 a 8 átomos de carbono. Como exemplos, pode-se citar o metanol, etanol, propanol, butanol e 1-pentanol (DEMIRBAS, 2009). Porém, o metanol e etanol são os mais estudados, sendo o metanol largamente empregado nos processos industriais devido ao seu baixo custo e alta reatividade. O metanol, no entanto, é um composto tóxico e de origem não renovável (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b). Além disso, o Brasil importa praticamente todo o metanol consumido no país (BRASIL, 2011).

O etanol apresenta menor reatividade que o metanol para a transesterificação. Ademais, o etanol deve ser usado na forma anidra, o que eleva seu custo e limita a sua aplicação comercial (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b). Por outro lado, o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis e essa importante característica tem contribuído para o desenvolvimento do processo de etanólise de óleos vegetais (STAMENKOVIC; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011). O biodiesel produzido por essa rota é um combustível totalmente obtido de biomassa renovável. Especificamente no Brasil, a rota etílica é justificada pelo grande potencial e desenvolvimento da tecnologia de obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar. De fato, o Brasil é o único país que já produz biodiesel via etanólise (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b).

I. 2.2 Catalisadores para produção de biodiesel

I. 2.2.1 Catalisadores homogêneos

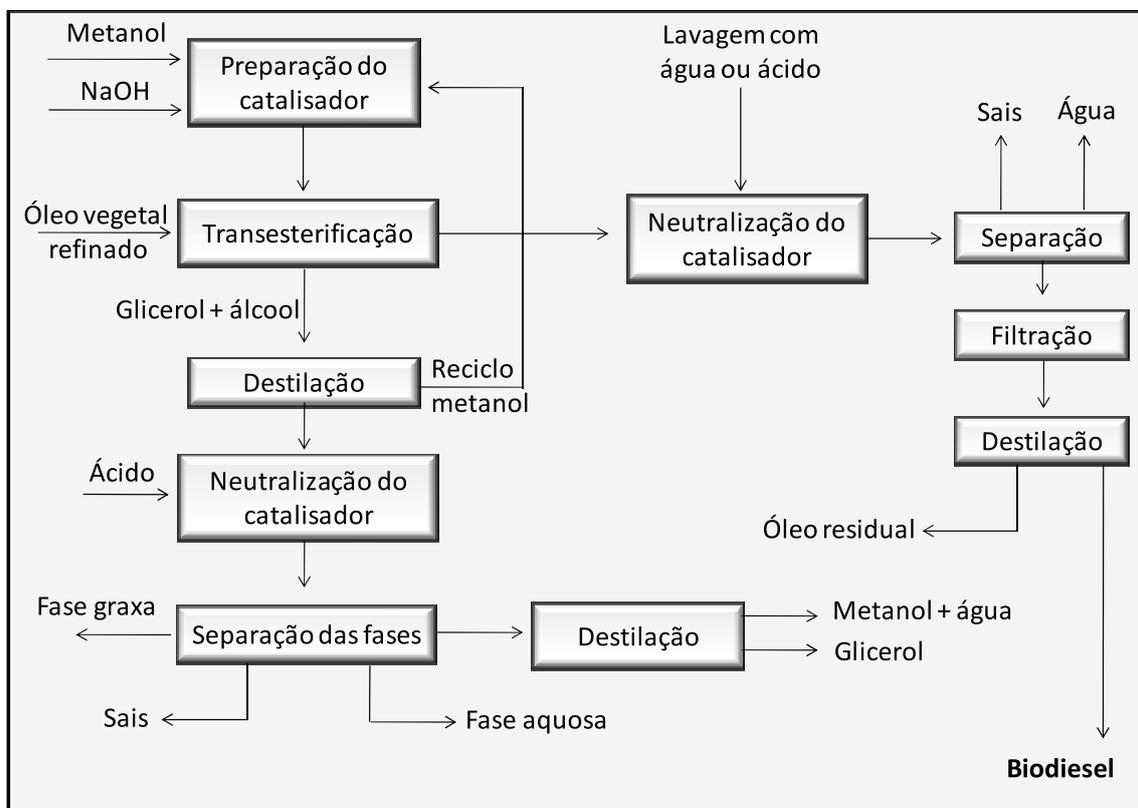
O uso de catalisadores é indispensável para aumentar a velocidade da reação de transesterificação e rendimento dos produtos. Geralmente, são empregados catalisadores em fase homogênea que podem ser ácidos (H_2SO_4 , HCl ou HNO_3), ou básicos (NaOH ou KOH; ou seus alcóxidos correspondentes) (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010c; GERPEN; KNOTHE, 2005).

Catalisadores ácidos são vantajosos quando se utiliza óleos vegetais de baixa qualidade como, por exemplo, os óleos de fritura que possuem alto teor de ácidos graxos livres e água. Porém, a reação catalisada por ácidos requer maior tempo e temperatura de reação (em torno de 200-250°C) e maior razão molar álcool/óleo (30-150/1) (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010c).

Ácidos graxos livres e água têm influência negativa na transesterificação catalisada por bases. A água promove a hidrólise do biodiesel formando ácidos graxos que rapidamente reagem com a base formando sabões (sais de ácidos graxos como, por exemplo, RCOO^-Na^+). Logo, a reação de saponificação consome o catalisador e os sabões formados dificultam a purificação do biodiesel (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010c).

Por outro lado, quando a matéria-prima é um óleo vegetal refinado, ou seja, com baixo teor de ácidos graxos livres ($< 0,5\%$ m/m) e água ($< 0,06\%$ m/m), tem-se um maior interesse pela catálise básica devido às condições mais brandas requeridas no processo. A velocidade da transesterificação catalisada por base é muito maior que a catalisada por ácido e, por isso, a catálise básica tem sido preferida para a produção comercial de biodiesel (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b; GERPEN; KNOTHE, 2005). Um processo típico geralmente ocorre com pressão de 1,4-4,0 atm, na temperatura de refluxo do álcool (para o metanol $\approx 60^\circ\text{C}$) e razão molar de álcool/óleo de cerca de 6/1, obtendo-se altos rendimentos de biodiesel ($> 98\%$), após 1 h de reação (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010c). A Figura 4 apresenta um esquema simplificado de um processo homogêneo catalisado por base.

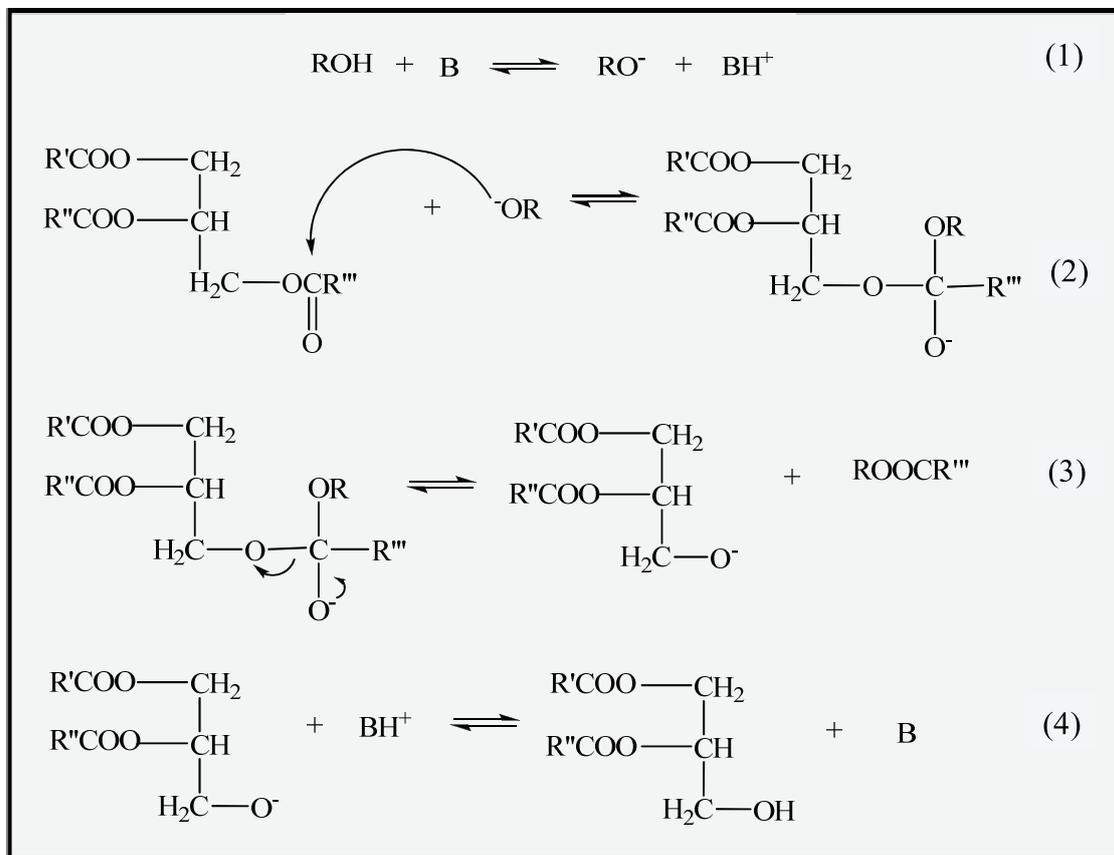
FIGURA 4 – Esquema de um processo típico catalisado por base para a produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de Helwani et al. (2009).

O mecanismo da reação de transesterificação catalisada por bases é apresentado na Figura 5. A primeira etapa da reação é a formação de um ânion alcóxido (RO^-) através da abstração de um próton do álcool por um sítio básico (B). O ataque nucleofílico do RO^- à carboxila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (etapa 2). Em seguida, o intermediário tetraédrico sofre um rearranjo liberando um íon diglicerídeo e uma molécula de éster alquílico (biodiesel) (etapa 3). Na última etapa, o íon diglicerídeo reage com o sítio básico protonado formando uma molécula de diglicerídeo e regenerando o sítio básico do catalisador (etapa 4). O diglicerídeo formado reage com outra molécula de alcóxido, reiniciando o ciclo catalítico até a completa conversão dos triglicerídeos.

FIGURA 5 – Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base (B = catalisador básico homogêneo ou heterogêneo; R = grupamento alquila do álcool; R', R'' e R''' = cadeia carbônica do ácido graxo).



Fonte: Adaptado de Bart, Palmeri e Cavallaro (2010c).

Os alcóxidos de sódio estão entre os catalisadores básicos mais eficientes para a transesterificação em meio homogêneo, juntamente com o NaOH e KOH. O catalisador é previamente dissolvido no álcool sendo o NaOH, por exemplo, usado em uma concentração de 0,25-2,0% em massa com base no óleo (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010c). O metóxido de sódio (CH₃ONa, conhecido comercialmente como metilato de sódio) representa cerca de 70% do mercado global de catalisadores para biodiesel. É normalmente adquirido como uma solução contendo 25-30% de CH₃ONa diluído em metanol anidro (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010b).

Entretanto, a utilização de bases em meio homogêneo apresenta uma série de limitações (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010c):

- Os catalisadores são corrosivos, o que aumenta o custo dos reatores e equipamentos que devem ser de aço inoxidável;
- Requer a utilização de matérias-primas de alto custo como óleos vegetais refinados ou gorduras pré-tratadas;
- Formação de sabões quando o teor de água e ácido graxo livre no óleo são maiores que 0,06% e 0,5% em massa, respectivamente;
- Dificuldade de separação/neutralização do catalisador presente no biodiesel, feita através de lavagens sucessivas com água ou ácido diluído;
- Dificuldade de reutilização do catalisador;
- Geração de grande quantidade de água residuária.

Dessa maneira, o emprego de catalisadores sólidos heterogêneos é capaz de trazer grandes vantagens ao processo:

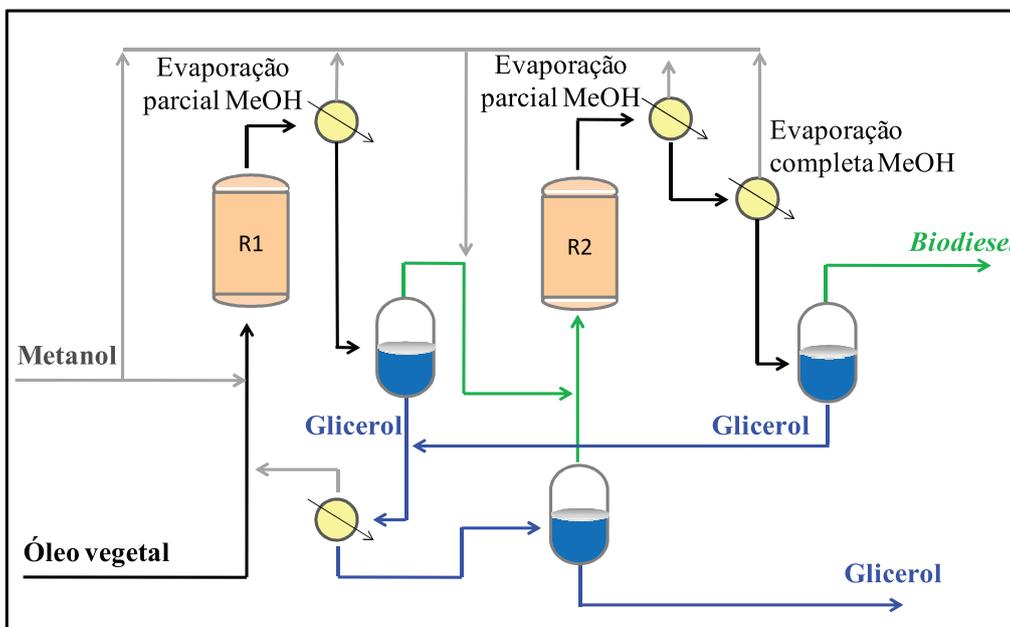
- Os catalisadores sólidos podem ser reciclados ao final do processo e reutilizados;
- São facilmente separados do biodiesel, gerando um produto sem contaminação;
- Eliminam a etapa de lavagem do biodiesel;
- Evitam a ocorrência de reações indesejáveis de saponificação;
- Minimizam a corrosão de reatores e equipamentos;
- O glicerol produzido apresenta maior pureza, aumentando o valor agregado desse coproduto gerado em grande quantidade.

Assim, a utilização de catalisadores heterogêneos simplifica o processo de produção e a purificação de biodiesel a partir de óleos ou gorduras, reduzindo o impacto ambiental e o custo do processo.

I. 2.2.2 Catalisadores heterogêneos

A expansão da capacidade atual de produção de biodiesel depende fortemente do aprimoramento da tecnologia empregada na sua obtenção. A adoção de um sistema catalítico heterogêneo tem sido apontada como o avanço mais significativo do processo devido às inúmeras vantagens operacionais e ambientais que podem ser alcançadas (HANNA; ISOM, 2009). Por essa razão, os catalisadores heterogêneos para biodiesel têm sido extensivamente investigados nos últimos anos. Entretanto, esses sistemas ainda se encontram em fase de desenvolvimento. Um exemplo de planta industrial usando catálise heterogênea está instalada na França, em operação desde 2006 e o processo é chamado Esterfip-HTM (KOUZU; HIDAHA, 2011). O sistema opera em fluxo contínuo usando 2 reatores de leito fixo contendo um catalisador sólido ácido constituído de um óxido misto de Zn-Al. Esse catalisador possui estrutura de espinélio e é originado a partir de hidrotalcita. Os reatores são alimentados com óleo vegetal e metanol e a reação ocorre na temperatura de 210 - 250°C e pressão de 3 a 5 MPa (BOURNAY et al., 2005; INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, 1999). O excesso de metanol é removido após cada reator por evaporação parcial e a mistura de ésteres/glicerol é separada por decantação. A Figura 6 apresenta o esquema simplificado do processo.

FIGURA 6 – Esquema do processo heterogêneo Esterfip-HTM.



R = reator e MeOH = metanol.

Fonte: Adaptado de Bournay et al. (2005).

Diversos materiais vêm sendo estudados como catalisadores para biodiesel. Esses sólidos possuem propriedades tanto ácidas como básicas (LEE; PARK; LEE, 2009; HELWANI et al., 2009; LEE; SAKA, 2010; REFAAT, 2011). Os sólidos com propriedades básicas incluem óxidos simples, óxidos mistos, alcalinos ou alcalino-terrosos suportados, zeólitas, argilas minerais, sólidos básicos orgânicos, entre outros (LEE; PARK; LEE, 2009).

Embora uma grande variedade de materiais tenha sido proposta como catalisadores para transesterificação, a catálise heterogênea ainda enfrenta desafios. A transesterificação em fase heterogênea geralmente requer condições mais severas de operação e o desempenho dos catalisadores é normalmente menor que dos catalisadores homogêneos (LEE; PARK; LEE, 2009; REFAAT, 2010). Outro problema associado aos catalisadores heterogêneos é a sua desativação causada principalmente por envenenamento e lixiviação. O envenenamento de catalisadores é mais expressivo quando o processo envolve óleos vegetais usados (óleos de fritura). A lixiviação é o mecanismo mais frequente de desativação desses catalisadores, que eleva o custo operacional, devido à necessidade de substituição do catalisador, além de causar a contaminação do produto (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; REFAAT, 2011). Dessa forma, os principais desafios encontrados pela catálise heterogênea para biodiesel são a obtenção de sólidos que apresentem alta atividade para a transesterificação e que sejam estáveis no meio reacional.

I. 3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos que foram avaliados na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Especificamente, foi proposta a síntese de catalisadores de caráter básico contendo cálcio impregnado em óxido misto de Mg(Al)O obtido a partir de hidrotalcita e catalisadores contendo lítio impregnado em diferentes matrizes de óxidos como SiO₂, MgO, γ -Al₂O₃ e óxido misto de Mg(Al)O obtido a partir de hidrotalcita.

No Capítulo II da tese, foram estudados diferentes teores de lítio impregnado em hidrotalcita de MgAl e a obtenção de óxidos mistos de MgAlLi. Esses materiais foram avaliados quanto à atividade e estabilidade na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

No Capítulo III da tese, foi investigado o efeito de suportes com diferentes propriedades ácido/base na formação dos sítios ativos de catalisadores contendo lítio. Os suportes avaliados foram: SiO₂, MgO, γ -Al₂O₃ e óxido misto de Mg(Al)O obtido a partir de hidrotalcita.

No Capítulo IV da tese, foram sintetizados materiais baseados em CaO suportado em hidrotalcita de MgAl. Foram estudados diferentes teores de Ca²⁺ impregnado e a obtenção de óxidos Ca/MgAl para avaliação como catalisadores para transesterificação.

I. 4 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <www.anp.gov.br/?id=470>. Acesso em: 06 fev. 2013a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=58079&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1322512677489#secao4>>. Acesso em: 26 set. 2012a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **A ANP e o biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1361383844300>>. Acesso em: 20 fev. 2013b.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural (SRP). **Boletim mensal de biodiesel**. Brasília, DF, dezembro de 2012b. 11 p.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Feedstocks for biodiesel production. In:—. **Biodiesel science and technology: from soil to oil**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2010a. Cap. 5, p. 130-225.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Transesterification processes for biodiesel production from oils and fats. In: —. **Biodiesel science and technology: from soil to oil**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2010b. Cap. 7, p. 285- 321.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Biodiesel catalysis. In:—. **Biodiesel science and technology: from soil to oil**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2010c. Cap. 8, p. 322- 385.

BIOFUELS PLATFORM. **Production of biofuels in the world in 2009**. Disponível em: <<http://www.biofuels-platform.ch/en/infos/production.php?id=biodiesel>>. Acesso em: 06 fev. 2013.

BOURNAY, L. et al. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, p. 190–192, 2005.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC. Secretaria de Comércio Exterior. Sistema de análise das informações de comércio exterior via internet (ALICE-Web). **Balança comercial de metanol no Brasil**. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

DEMIRBAS, A. Biodiesel. In: —. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer-Verlag London Limited, 2008. Cap. 4, p. 111-118.

DEMIRBAS, A. Production of Biofuels with Special Emphasis on Biodiesel. In: PANDEY, A. **Handbook of Plant-Based Biofuels**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2009. Cap. 4, p. 45-53.

GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. Biodiesel production. In: KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign - Illinois: AOCS Press, 2005. Cap. 4, p. 34-49.

HANNA, M. A.; ISOM, L. Biodiesel Current and Future Perspectives. In: PANDEY, A. **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2009. Cap. 12, p. 177-182.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**, v. 93, p. 1–12, 2012.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 500–518, 2010.

LEE, D.; PARK, Y.; LEE, K. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, p. 63–77, 2009.

LEE, J.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7191–7200, 2010.

PORTAL DO BIODIESEL. Disponível em:
<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>> Acesso em: 06 fev. 2013.

REFAAT, A. A. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, p. 183-213, 2010.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, p. 203-221, 2011.

REIJNDERS, L.; HUIJBREGTS, M. A. J. **Geen Energy and Technology. Biofuels for Road Transport. A Seed to Wheel Perspective**. Londres: Springer-Verlag London Limited, 2009. 176 p.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141–3155, 2011.

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE (FRANÇA). STERN, R.; GERARD, H.; JEAN-JACQUES, R.; SERGE, L. **Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols**. FR n. PI 5908946, 1999.

USA. United States Environmental Protection Agency - EPA. **Draft Technical Report: a comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions**, Out. 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/otaq/models/analysis/biodsl/p02001.pdf>> Acesso em: 06 fev. 2013.

CAPÍTULO II

ÓXIDOS MISTOS MgAlLi OBTIDOS A PARTIR DE HIDROTALCITA COMO CATALISADORES PARA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA

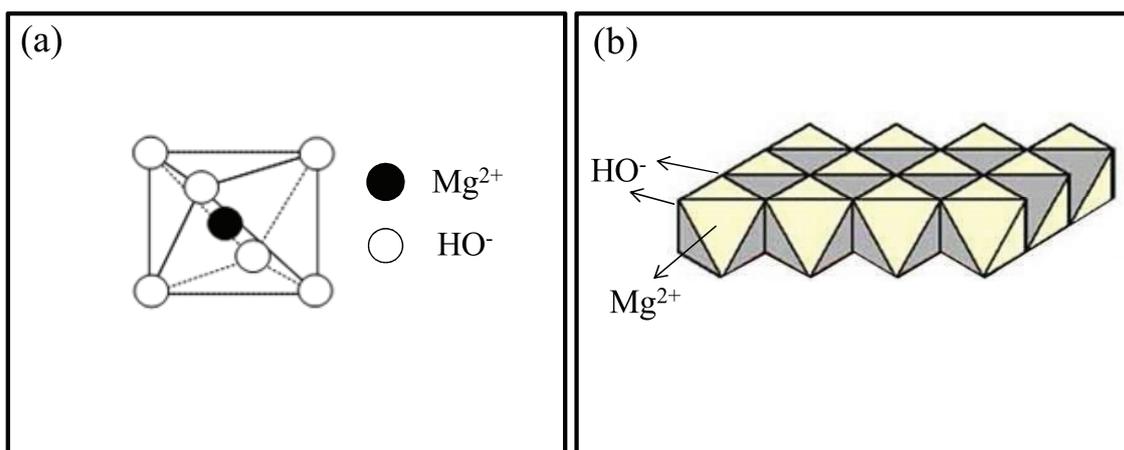
II. 1 INTRODUÇÃO

Os óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcita são materiais que têm sido intensamente investigados e apontados como catalisadores heterogêneos bastante promissores para a transesterificação de óleos vegetais (HELWANI et al., 2009; LIU et al., 2007; SERIO et al., 2006; SILVA et al., 2010; TANTIRUNGROTECHAI; CHOTMONGKOLSAP; POHMAKOTR, 2010; XIE; PENG; CHEN, 2006; ZENG et al., 2008).

II. 1.1 Hidrotalcita

A hidrotalcita é uma argila aniônica, de origem natural ou sintética, pertencente à classe dos hidróxidos duplos lamelares (HDL). A estrutura da hidrotalcita é derivada da brucita - $Mg(OH)_2$ (Fig. 7). Na brucita, os cátions Mg^{2+} se localizam no centro de octaedros que possuem em seus vértices grupos hidroxila (Fig. 7-a). Os octaedros compartilham as arestas formando lamelas neutras e estáveis (Fig. 7-b). Essas lamelas são empilhadas umas sobre as outras na forma de multicamadas que são mantidas unidas através de ligações de hidrogênio (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

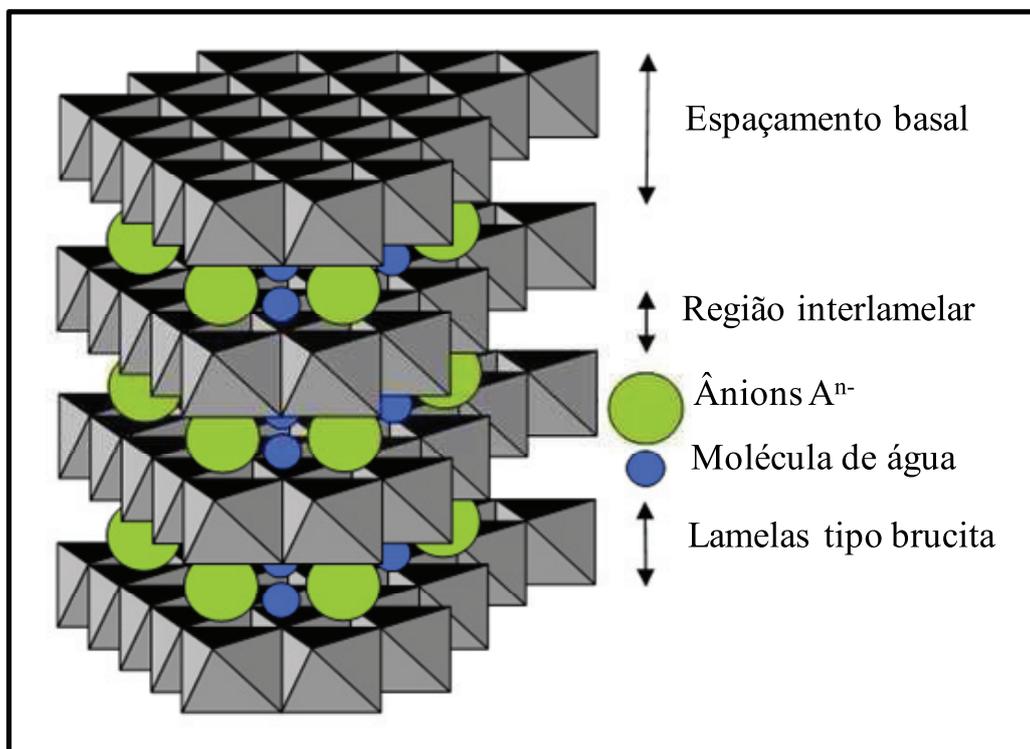
FIGURA 7 – Representação esquemática da unidade octaédrica da brucita (a) e da estrutura da brucita $Mg(OH)_2$ (b).



Fonte: Fig. 7-a, adaptado de Goh, Lim e Dong (2008) e Fig. 7-b, adaptado de Cavani, Trifiró e Vaccari (1991).

A substituição isomórfica de alguns cátions Mg^{2+} por Al^{3+} gera uma carga residual positiva nas lamelas. Esta carga positiva é compensada por ânions de compensação de carga (usualmente carbonatos) que juntamente com a água de cristalização ocupam o espaço interlamelar, dando origem à estrutura da hidrotalcita (Fig. 8). Os cátions divalentes e trivalentes se situam no centro dos octaedros que formam as lamelas, ocupando posições aleatórias nessas lamelas. Os ânions de compensação de carga e a água também estão distribuídos aleatoriamente no espaço interlamelar, possuindo grande mobilidade nessa região (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

FIGURA 8 – Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: Goh et al. (2008).

Os compostos do tipo hidrotalcita apresentam a seguinte fórmula geral:



em que: M^{2+} representa um cátion divalente

M^{3+} representa um cátion trivalente

A^{n-} representa um ânion de compensação com carga n^-

x representa a razão molar entre os cátions: $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$

Cátions divalentes e trivalentes podem se acomodar nos “buracos” da configuração de empacotamento compacto dos grupos $-OH$ das lamelas do tipo brucita. Porém, esses cátions devem possuir raio iônico similar ao do Mg^{2+} . Dentre os cátions divalentes pode-se citar o Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e os cátions trivalentes podem ser Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , entre outros (FIGUERAS, 2010). Uma exceção é feita para o Li^+ que é o único cátion monovalente capaz de formar compostos do tipo hidrotalcita. Isso ocorre devido à similaridade entre os raios iônicos do Li^+ e Mg^{2+} . A razão molar entre os cátions para se obter hidrotalcitas puras varia de $0,2 < x < 0,33$ (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991). Outros autores relatam faixas maiores de $0,14 < x < 0,5$ (CREPALDI; VALIM, 1998). De maneira geral, o aumento dessa razão diminui a cristalinidade do material (CREPALDI; VALIM, 1998).

Com relação aos ânions de compensação de carga, podem ser usados diferentes tipos: ânions inorgânicos (CO_3^{2-} , HO^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), ânions orgânicos (oxalato, succinato, malonato, etc) e heteropoliácidos ($(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$). Dentre todos, o CO_3^{2-} é o mais comum, encontrado na hidrotalcita de origem natural e o que confere a maior estabilidade às lamelas (MIYATA, 1983; CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

Como visto, a composição química dos compostos do tipo hidrotalcita é bastante variável, o que resulta em diferentes propriedades físico-químicas para esses materiais que possuem uma gama de aplicações como adsorventes, catalisadores, suportes catalíticos, além de algumas aplicações médicas (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

II. 1.2 Óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcitas

O tratamento térmico das hidrotalcitas em elevadas temperaturas ($> 350^\circ C$) causa o colapso da estrutura lamelar e leva à formação de óxidos mistos. A Figura 9 apresenta um esquema da formação de óxidos mistos de Mg-Al obtidos a partir de hidrotalcita de Mg-Al.

II. 1.3 Óxidos modificados com lítio

A promoção da basicidade de óxidos em geral pode ser feita pela adição de cátions alcalinos. Entre os elementos do grupo IA, Xie, Yang e Chun (2007) estudaram catalisadores de Li^+ , Na^+ e K^+ suportados em ZnO e ZrO_2 e os catalisadores de Li^+ foram os que apresentaram a maior atividade na transesterificação de óleo de soja com metanol. A adição de Li^+ aumentou a força básica do ZnO e a conversão da reação.

Watkins, Lee e Wilson (2004) verificaram que a impregnação de LiNO_3 no CaO aumentou a força básica desse óxido e a atividade catalítica para transesterificação. A atividade mostrou-se relacionada com espécies de Li^+ deficientes em elétrons e grupos $-\text{OH}$ nos sítios tipo defeito do suporte.

Comparando o tipo de suporte, Macleod et al. (2008) mostraram que catalisadores de Li^+ suportado em MgO foram mais ativos que Li^+ suportado em CaO na transesterificação de óleo de canola com metanol.

Di Cosimo et al. (1996) estudaram catalisadores de MgO promovidos com metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+) e alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}). A concentração de sítios básicos na superfície do MgO aumentou com a adição dos promotores seguindo a ordem de basicidade do óxido promotor. Para Li/MgO entretanto, verificou-se uma quantidade significativamente maior de sítios fortes quando comparado aos outros promotores.

Díez et al. (2000) prepararam catalisadores de MgO contendo metais alcalinos suportados (Li^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+). Foi observado que todos os metais alcalinos aumentam a densidade de sítios básicos (μmol de sítios/ m^2) do MgO com exceção para o Li^+ que cria mais sítios básicos que o esperado com relação aos outros elementos do grupo IA.

Especificamente no caso do MgO , a similaridade entre os raios iônicos do Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0,76\text{\AA}$) e Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,72\text{\AA}$) permite a inserção de Li^+ na rede do MgO durante a calcinação. A substituição de cátions divalentes de Mg^{2+} por cátions monovalentes de Li^+ leva à formação de ânions O^{2-} de baixa coordenação. Esses ânions O^{2-} são localizados nas quinas e bordas dos cristais de MgO e possuem alta força básica (BERGER et al., 2007; DI COSIMO; DÍEZ; APESTEGUÍA, 1996; DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006).

II. 2 OBJETIVOS

Essa parte do trabalho tem como objetivos principais (i) a síntese de hidrotalcita de MgAl pelo método de coprecipitação; (ii) a utilização da hidrotalcita sintetizada como suporte para impregnação de diferentes teores de Li^+ ; (iii) a obtenção de óxidos mistos de MgAlLi otimizando as condições de calcinação da hidrotalcita impregnada com Li^+ e; (iv) a avaliação da atividade catalítica e estabilidade dos óxidos mistos de MgAlLi na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

II. 3 MATERIAIS E MÉTODOS

II. 3.1 Síntese da hidrotalcita de MgAl

A hidrotalcita de magnésio e alumínio (HT MgAl) foi preparada por coprecipitação, em temperatura ambiente, sob condições de super-saturação, usando um método “livre de bases” (CANTRELL et al., 2005; OLANREWAJU et al., 2000). Para isso, 100 mL de uma solução contendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt Chemicals) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt Chemicals) foi preparada com concentração total de cátions de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e razão molar Al/(Al + Mg) de 0,2 (equivalente à relação Mg/Al = 4/1 em mol). Essa solução foi lentamente gotejada (com velocidade de cerca de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$) em 200 mL de outra solução contendo $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Mallinckrodt Chemicals), sob agitação vigorosa. O pH durante a síntese foi mantido em $10,0 \pm 0,5$ pela adição de NH_4OH (30%, v/v) (Mallinckrodt Chemicals). O precipitado formado foi envelhecido a 65°C por 18 h e então lavado com 3 L de água destilada morna. O sólido obtido foi seco em estufa a 110°C por 24h.

II. 3.2 Síntese dos óxidos mistos de MgAl e MgAlLi

A hidrotalcita de MgAl sintetizada foi utilizada como suporte para impregnação de lítio pelo método de impregnação via úmida. O procedimento consistiu na dissolução de LiNO_3 (Acros Organics, 99+ %) em 20 mL de água destilada, adicionando-se em seguida a hidrotalcita. Essa suspensão foi mantida sob agitação, a 80°C , até a secagem. Diferentes teores de Li^+ em massa foram estudados: 1, 5, 8 e 10% [$\text{Li}^+ / (\text{Li}^+ + \text{suporte calcinado})$]. A determinação da massa de suporte calcinado foi feita pela análise termogravimétrica da hidrotalcita (mostrada na Fig. 14). Ou seja, os cálculos do teor de Li^+ impregnado na hidrotalcita foram feitos com base no óxido. Os óxidos mistos MgAl e MgAlLi foram obtidos pela calcinação dos precursores em um forno tubular sob fluxo de 80 mL min^{-1} de ar, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Para a amostra contendo 10% de Li^+ em massa, foi realizado um estudo do efeito do tempo e temperatura de calcinação na atividade catalítica. As temperaturas avaliadas foram de 600°C , 700°C e 800°C . O estudo do tempo de permanência na calcinação foi feito para as amostras calcinadas a 600°C .

Os tempos de permanência estudados foram de 0 h até 10 h de permanência a 600°C. Os óxidos mistos produzidos foram armazenados em um dessecador sob vácuo e denominados como MgAl e MgAlLi-x em que x é o teor de Li⁺ expresso em porcentagem em massa.

II. 3.3 Caracterização da hidrotalcita de MgAl e óxidos mistos MgAl e MgAlLi

Os materiais foram caracterizados por Difractometria de raios X em um equipamento Rigaku Multiflex usando radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em uma variação angular de $2\theta = 5-80^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As fases cristalinas foram identificadas usando a base de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS. O tamanho aparente de cristalito foi calculado usando a Equação de Scherrer (Eq. 1) (CULLITY, 1967).

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{(FWHM_{amostra} - FWHM_{padr\tilde{a}o\ Si}) \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que:

d = tamanho aparente de cristalito.

FWHM = largura à meia altura do pico de difração.

K = fator de forma do cristal. Para partículas de forma esférica assume-se $K = 0,9$.

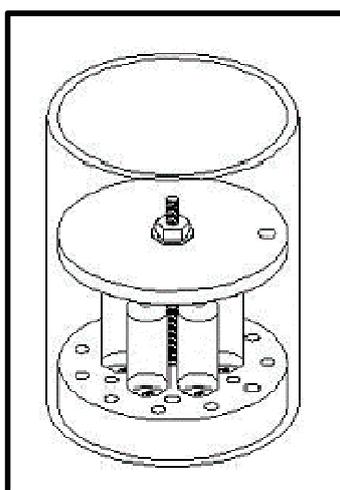
λ = comprimento de onda da radiação.

θ = ângulo de difração

A morfologia dos materiais foi estudada por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo em um microscópio Philips XL-30 FEG. As análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas usando um espectrômetro Kratos XSAM HS. As medidas foram obtidas em ultra-alto vácuo (menor que 10^{-7} Pa) usando como fonte de raios X a linha K α do Mg ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$), corrente de emissão de 5 mA e voltagem de 12 kV. Um canhão de emissão de elétrons foi usado para reduzir os efeitos de carga. A energia de ligação do C 1s em 284,8 eV foi utilizada como referência. Devido a sobreposição dos picos de Al 2p e Mg KLL, o pico de Al 2s foi utilizado nas análises.

Foram utilizadas as seguintes condições de reação: relação molar etanol/acetato de metila = 6/1; 4% de catalisador (massa de catalisador/massa da mistura reacional), 50°C e 30 min de reação. Os ensaios foram realizados em um sistema desenvolvido por Martins (2008) que é constituído de um “carrossel” com 6 micro reatores do tipo batelada, sendo cada reator de capacidade volumétrica de 2 mL (Fig. 11). Esse carrossel foi mergulhando em um Becker contendo água previamente aquecida a 50°C por uma placa aquecedora com agitação magnética.

FIGURA 11 – Sistema de reatores utilizados nos testes catalíticos.



Fonte: Martins (2008).

Após 30 min, a reação foi interrompida pela imersão do reator em banho de gelo. O catalisador foi separado por centrifugação e o sobrenadante recuperado para análise dos produtos por cromatografia gasosa (Varian Star GC modelo 3400), equipado com FID e coluna capilar de sílica fundida SPB1.

II. 3.5 Testes de estabilidade

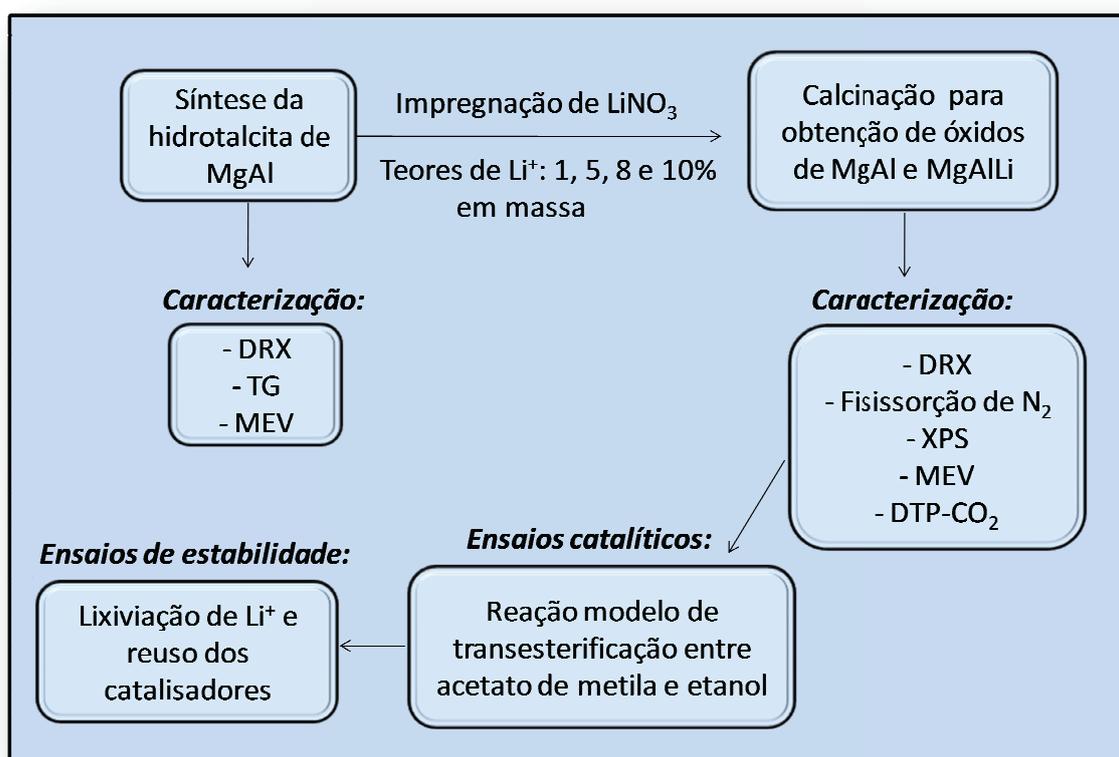
A avaliação da estabilidade dos catalisadores foi feita através de testes de reuso e análise de lixiviação de Li^+ . O reuso dos catalisadores foi feito utilizando-se massa inicial de catalisador de aproximadamente 500-600 mg. Os ensaios foram realizados em reatores encamisados tipo batelada de capacidade volumétrica de 30 mL e a temperatura da reação foi mantida em 50°C com o auxílio de um banho de circulação de água na camisa do reator. A proporção de catalisador/mistura reacional foi de 4% em massa e o tempo de reação igual a

30 min. Após o primeiro ciclo de reação, o catalisador foi recuperado por filtração e seco em estufa a 60°C. Em seguida, uma quantidade apropriada de nova mistura de reagentes foi colocada para reagir com o catalisador usado sob as mesmas condições descritas anteriormente.

O estudo da lixiviação de Li^+ foi feito pela análise química da mistura reacional por Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (FAES) em um equipamento Varian SPEC100. Após a reação, a solução foi centrifugada e uma alíquota do sobrenadante foi coletada em um frasco de vidro. Essa alíquota contendo compostos orgânicos (mistura de acetato de metila, acetato de metila, etanol e metanol) foi completamente evaporada em chapa aquecedora. O sólido remanescente foi ressuspensionado com solução de HNO_3 1% (v/v) para análise química.

A Figura 12 ilustra a sequência de realização do Capítulo II da tese.

FIGURA 12 – Esquema geral da sequência de realização do Capítulo II.



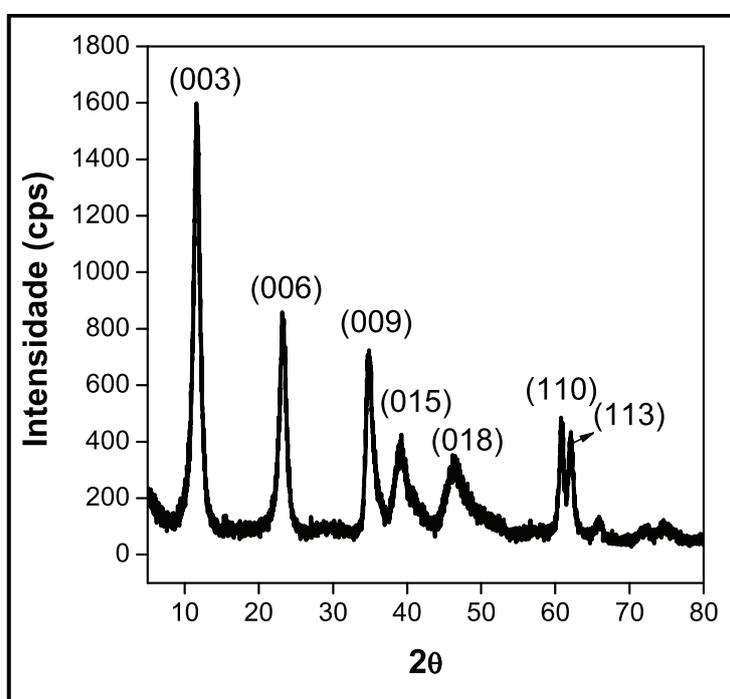
Fonte: Acervo pessoal.

II. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

II. 4.1 Caracterização dos materiais

O difratograma de raios X, DRX, (Fig. 13) confirma a formação da estrutura do tipo hidrotalcita através das difrações características e seus respectivos planos cristalinos em $2\theta = 11,4^\circ$; $22,7^\circ$; $34,4^\circ$; $38,5^\circ$; $45,4^\circ$; $60,3^\circ$ e $61,6^\circ$ (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, 22-0700).

FIGURA 13 – Difratograma de raios X da hidrotalcita de MgAl.

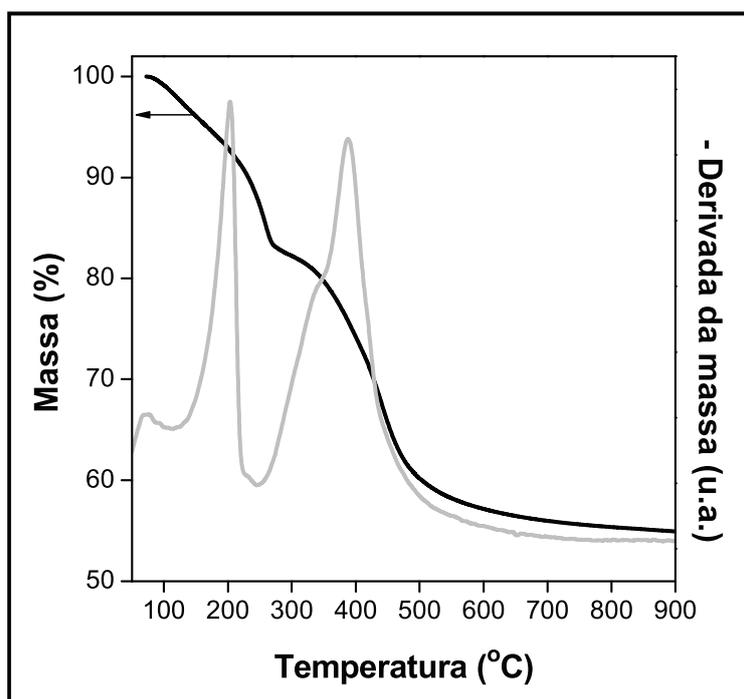


Fonte: Acervo pessoal.

A análise térmica da hidrotalcita de MgAl (HT MgAl) é apresentada na Figura 14. Observa-se um perfil de perda de massa típico de compostos do tipo hidrotalcita. A primeira perda de massa, abaixo de 100°C , está relacionada à saída de água de hidratação e a segunda, com máximo em aproximadamente 215°C , corresponde à eliminação de água do espaço interlamelar. Já a terceira perda de massa, que aparece em temperaturas mais elevadas, ocorre em duas etapas: observa-se um ombro, em aproximadamente 335°C associado à perda de grupos $-\text{OH}$ ligados ao Al e, em 390°C , relativo à perda de grupos $-\text{OH}$ ligados ao Mg,

juntamente com processos de descarboxilação (perda dos ânions $-\text{CO}_3^{2-}$ de compensação de carga situados no espaço interlamelar). A perda de grupos $-\text{OH}$ e $-\text{CO}_3^{2-}$ ocorre pela liberação de vapor d'água e CO_2 , respectivamente. Essa última transformação causa o colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita, aumenta a porosidade e leva à formação de óxidos mistos de MgAl (ANTUNES; VELOSO; HENRIQUES, 2008; CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991; XIE; PENG; CHEN, 2006).

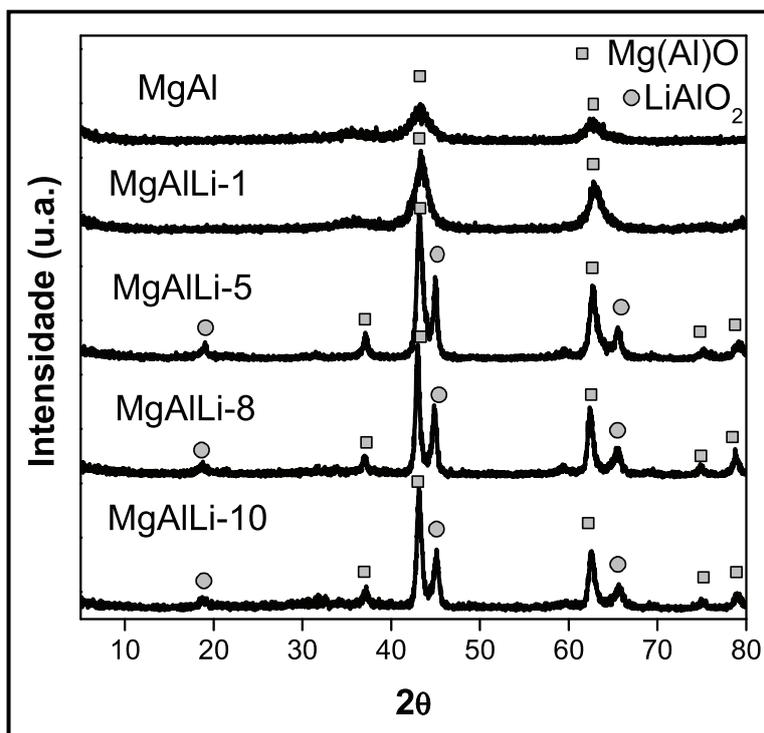
FIGURA 14 – Análise termogravimétrica da hidrotalcita de MgAl.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos mistos de MgAl e MgAlLi calcinados a 600°C por 0,5 h. Para o MgAl, obtido da calcinação da hidrotalcita de MgAl, observa-se a perda da estrutura lamelar característica da hidrotalcita e a formação de um óxido misto de Mg(Al)O com estrutura cúbica do MgO (JCPDS 75-1525).

FIGURA 15 – Difratomogramas de raios X dos óxidos mistos de MgAl e MgAlLi.



Fonte: Acervo pessoal.

No caso dos óxidos MgAlLi, além das difrações correspondentes aos planos do Mg(Al)O, aparecem difrações possivelmente relacionadas com LiAlO₂ (JCPDS 44-0224). É importante mencionar que não foi detectado Li₂O cristalino em nenhuma amostra. O Li₂O deveria estar presente, pois é um dos produtos da decomposição térmica do LiNO₃ usando na síntese dos catalisadores. A ausência de difrações de Li₂O pode ser atribuída ao baixo fator de espalhamento de raios X para os átomos muito leves de lítio. O fator de espalhamento da radiação é afetado pelo número atômico do átomo. Conseqüentemente, torna-se difícil detectar compostos contendo átomos leves de lítio na presença de outros átomos mais pesados como Mg e Al (CULLITY, 1967). Além disso, o Li₂O formado pode estar presente na forma de domínios amorfos e/ou com pequeno tamanho de partícula, bastante disperso na matriz do óxido. Resultados semelhantes, com ausência de difrações de Li₂O, foram obtidos para amostras de Li suportado em MgO (DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006), em ZnO (XIE; YANG; CHUN, 2007) e em CaO (ALONSO et al., 2009).

A Tabela 1 apresenta a concentração atômica de Li^+ na superfície dos catalisadores obtida por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), área específica calculada pelo método BET e tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer (CULLITY, 1967). Os cálculos de tamanho aparente de cristalito foram feitos usando a difração principal referente ao plano (200) do MgO.

TABELA 1 – Concentração atômica de Li^+ na superfície dos catalisadores obtida por XPS, tamanho de cristalito por DRX e área específica obtida pelo método BET.

Catalisadores	Concentração atômica de Li^+ na superfície (%)*	L_{200} (nm)	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
MgAl	–	2,6	201
MgAlLi-1	–	9,4	147
MgAlLi-5	4	19,4	38
MgAlLi-8	7	22,0	8
MgAlLi-10	11	25,5	5

* As porcentagens semi-quantitativas dos elementos foram calculadas a partir dos níveis Li 1s, O 1s, Mg 2p e Al 2s.

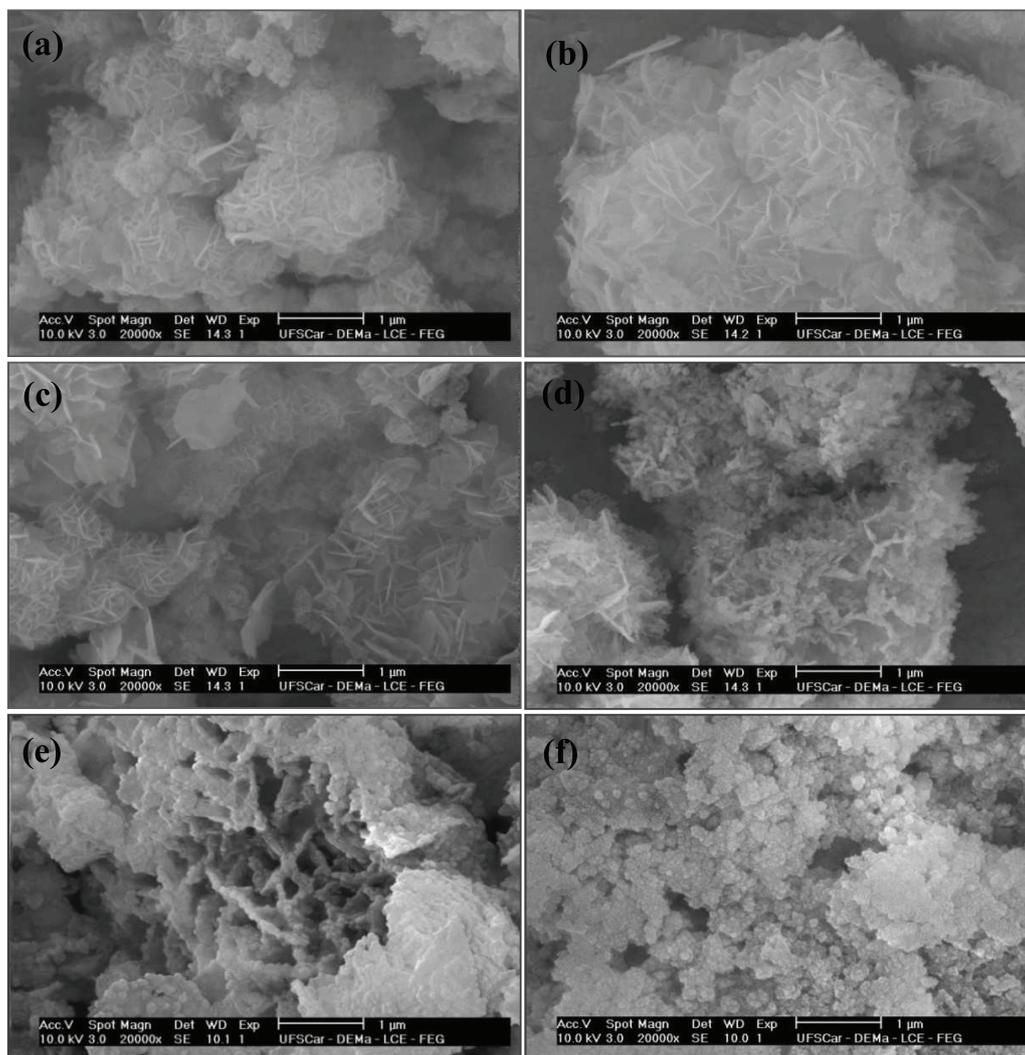
Fonte: Acervo pessoal.

Pode-se observar que a adição de lítio causou um aumento do tamanho de cristalito do MgO e concomitante redução da área específica dos catalisadores. Tittabut e Trakarnpruk (2008) também verificaram a redução de área específica em óxidos obtidos de hidrotalcita de MgAl impregnados com K. É bastante conhecido que a adição de metais alcalinos a óxidos em geral é capaz de distorcer a estrutura dos mesmos, sob aquecimento, causando sinterização das partículas (OKAMOTO, 2008). Por exemplo, sabe-se que a estabilidade térmica do MgO é fortemente reduzida na presença de lítio (BERGER et al., 2007; DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006; HARGREAVES et al., 1992). Essa redução da estabilidade térmica é normalmente acompanhada de modificações morfológicas no MgO contendo lítio.

Dessa forma, com o objetivo de investigar as alterações na morfologia dos óxidos após a adição de lítio, as amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (Fig. 16). Na hidrotalcita de MgAl (Fig. 16-a), observa-se uma morfologia tipo “plaqueta”, representativa de materiais com estrutura lamelar (ABELLÓ et al., 2005;

GREENWELL et al., 2006; TITTABUT; TRAKARNPRUK, 2008). A calcinação da hidrotalcita de MgAl produziu um óxido de MgAl sem alterações na morfologia original (Fig. 16-b), apesar do tratamento térmico alterar a composição química da amostra pela liberação de CO₂ e H₂O. Segundo Reichle, Kang e Everhardt (1986), durante o aquecimento são formados inúmeros poros nas lamelas da hidrotalcita pelos quais os gases formados no espaço interlamelar são liberados, sem alterar a morfologia original. De acordo com Xie, Peng e Chen (2006), as lamelas tipo brucita Mg(OH)₂ da hidrotalcita, cujos cátions Mg²⁺ estão parcialmente substituídos por Al³⁺, se transformam em uma solução sólida de Mg–Al–O em elevadas temperaturas. Essa solução sólida se cristaliza em uma estrutura tipo periclásio Mg(Al)O, preservando a morfologia original. Por outro lado, a incorporação de Li⁺ causou modificações morfológicas consideráveis nos óxidos MgAlLi (Fig. 16-c, 16-d, 16-e e 16-f). Aumentando-se o teor de Li⁺ nos catalisadores a estrutura típica lamelar da hidrotalcita gradualmente desaparece. No MgAlLi-8, ainda é possível observar aglomerados com morfologia tipo “plaquetas” juntamente com partículas de forma arredondada, com superfície mais suavizada (Fig. 16-e). Já na amostra com o maior teor de Li⁺ (MgAlLi-10), apenas agregados contendo partículas arredondadas podem ser observados (Fig. 16-f). Isso pode ser explicado novamente pela diminuição da estabilidade térmica e destruição da estrutura da hidrotalcita durante a calcinação das amostras contendo lítio. Portanto, as modificações morfológicas causadas pela adição de Li⁺ nos óxidos gerando partículas com superfície e formas mais suavizadas estão de acordo com o efeito de sinterização verificado por DRX e redução da área específica dos catalisadores.

FIGURA 16 – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) para a hidrotalcita de MgAl e óxidos MgAl e MgAlLi. HT MgAl (a), MgAl (b), MgAlLi-1 (c), MgAlLi-5 (d), MgAlLi-8 (e) e MgAlLi-10 (f).

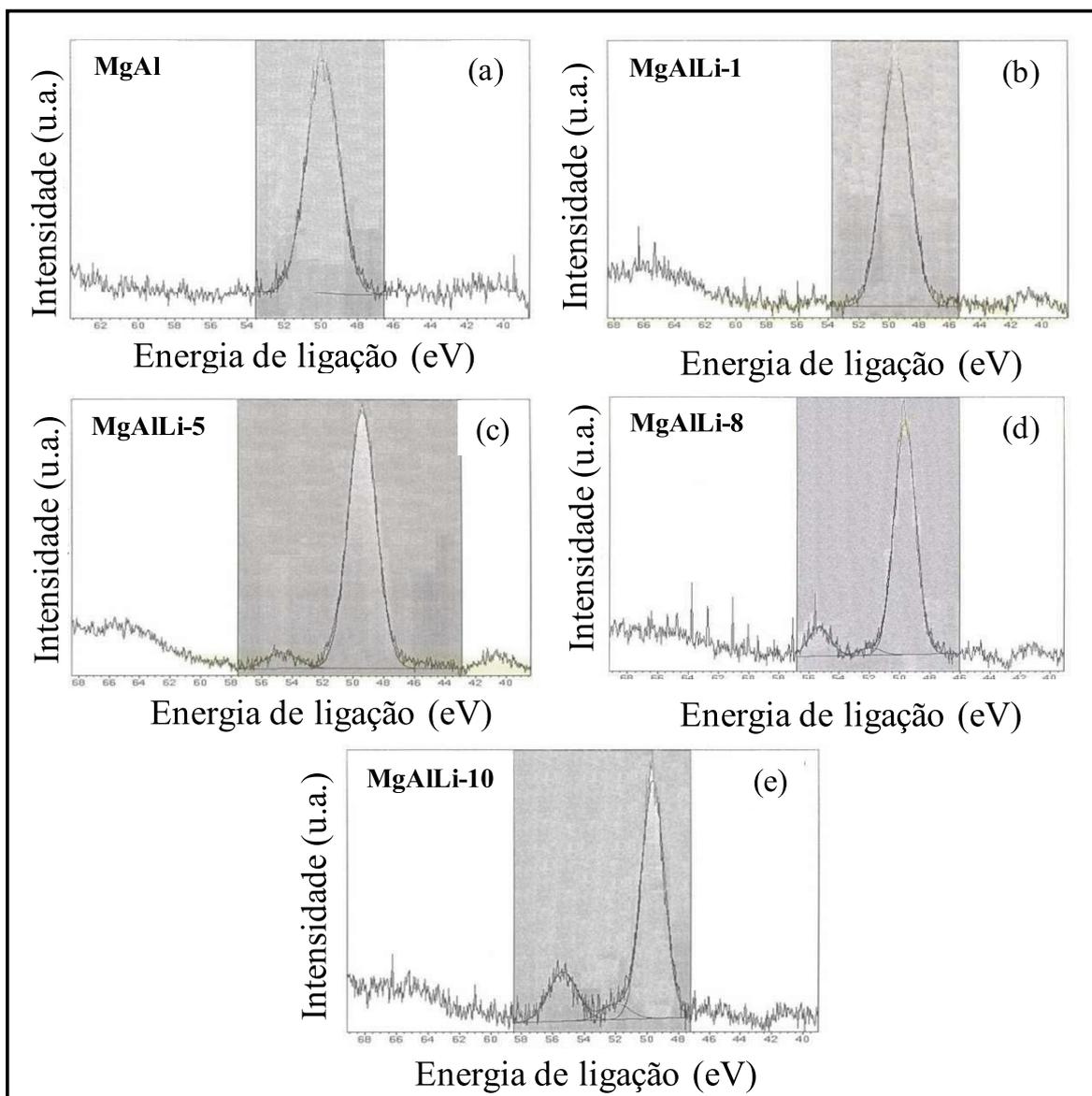


Fonte: Acervo pessoal.

Os óxidos mistos de MgAl e MgAlLi foram ainda caracterizados por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS). A Fig. 17 apresenta os espectros para os níveis Mg 2p e Li 1s em função do teor de Li nos óxidos. A energia de ligação do Mg 2p no MgAl foi de 50,0 eV. Esse valor de energia de ligação está de acordo com resultados anteriormente relatados (ALBUQUERQUE et al., 2008; FRAILE et al., 2009). Todas as outras amostras exibiram semelhante perfil para o Mg 2p, indicativo de um único ambiente químico com energia de ligação entre 49,5–50,0 eV esperada para o MgO. O pico de Li 1s é bastante

próximo do pico Mg 2p, tornando difícil a identificação precisa dos valores de energia de ligação para as espécies de Li. Não foi detectado sinal de Li para o MgAlLi-1 devido ao baixo teor de Li^+ nessa amostra e baixa sensibilidade do XPS para esse elemento (Fig. 17-b). Um único ambiente foi identificado para MgAlLi-5 (54,7 eV), possivelmente relacionado com LiOH (KANAMURA et al., 1997). Para as amostras MgAlLi-8 e MgAlLi-10, foi detectado um sinal em 55,4 eV que pode ser atribuído ao Li_2CO_3 (Fig. 17-c, 17-d e 17-e) (KANAMURA et al., 1997). A presença de LiOH e Li_2CO_3 detectados na superfície dos materiais pode ser justificada pela reação do Li_2O (obtido da calcinação do LiNO_3 usado na síntese dos catalisadores) com vapor d'água e CO_2 atmosféricos.

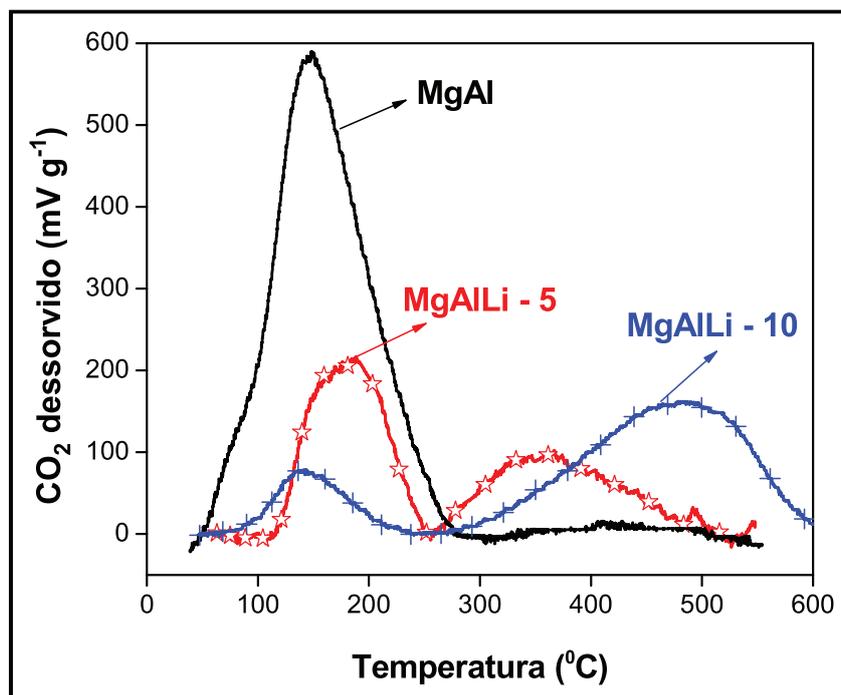
FIGURA 17 – Espectros de XPS para os níveis Mg 2p e Li 1s.



Fonte: Acervo pessoal.

A técnica de Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (DTP- CO_2) foi empregada na caracterização da basicidade dos catalisadores. Os perfis de DTP- CO_2 dos óxidos MgAl, MgAlLi-5 e MgAlLi-10 são apresentados na Figura 18. A área sob as curvas DTP é função da quantidade total de sítios básicos presentes na amostra e a temperatura de dessorção de CO_2 está relacionada com a força do sítio; quanto maior a temperatura de dessorção, maior a força do sítio.

FIGURA 18 – Dessorção a temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂).



Fonte: Acervo pessoal.

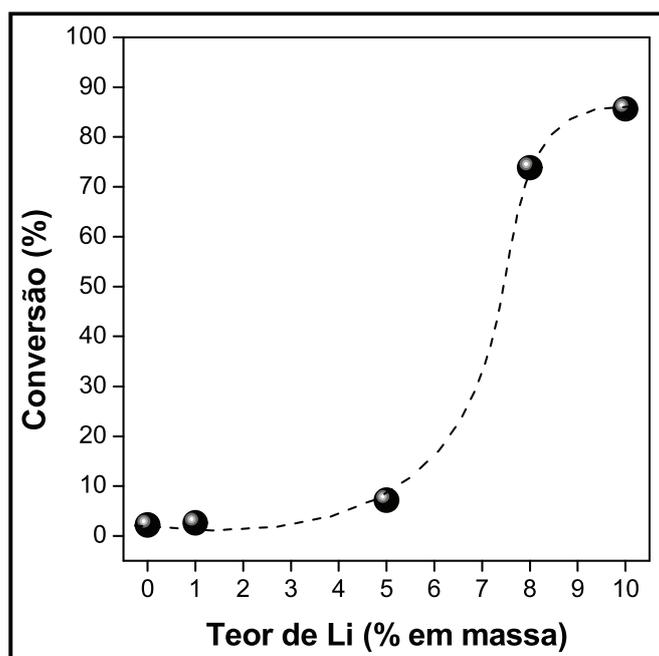
Os perfis complexos de DTP-CO₂ mostrados na Fig. 18 indicam que a superfície dos óxidos é composta por átomos de oxigênio com natureza química e força básica distintas. Esses sítios básicos se ligam ao CO₂ com diferentes coordenações e energias de ligação, resultando em diferentes temperaturas de desorção de CO₂ (DÍEZ; DI COSIMO; APESTEGUÍA, 2008). Bandas largas de desorção de CO₂ em cerca de 150°C são observadas em todas as amostras. Essas bandas podem estar relacionadas com a interação de CO₂ com sítios de fraca e média força básica (BOLOGNINI et al., 2002; DI SERIO et al., 2006; SILVA et al., 2010). No caso do MgAl, esta é a única banda observada, mostrando que essa amostra só contém sítios de fraca e média força. Com a adição de Li⁺, no entanto, há uma modificação na superfície dos catalisadores reduzindo a quantidade de sítios fracos e de média força básica. Por outro lado, a incorporação de lítio nos catalisadores cria sítios básicos mais fortes, evidenciados pelo aparecimento de novas bandas com temperaturas de desorção centradas em 350°C para o MgAlLi-5 e em 480°C para o MgAlLi-10.

Segundo Di Cosimo et al. (1998), análises usando Espectroscopia de Infravermelho com adsorção de CO₂ revelaram que os sítios básicos fracos correspondem a grupos –OH superficiais; os sítios de força média se referem aos pares de cátion–oxigênio (Mg²⁺–O²⁻, Al³⁺–O²⁻ ou Li⁺–O²⁻) e os sítios mais fortes correspondem aos ânions O²⁻ isolados de baixa coordenação.

II. 4.2 Ensaio catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol anidro. A Fig. 19 apresenta a atividade catalítica em função do teor de Li⁺ nos catalisadores calcinados a 600°C por 0,5 h.

FIGURA 19 – Efeito do teor de Li⁺ na atividade catalítica de amostras calcinadas a 600°C por 0,5 h.



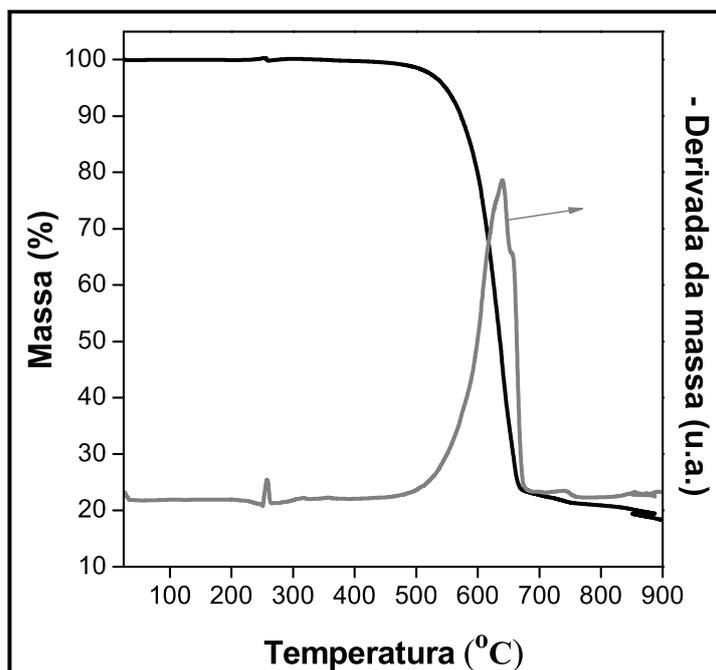
*Condições reacionais: relação molar entre acetato de metila e etanol igual a 6, 50°C, 4% de catalisador e tempo de reação de 0,5 h.

Fonte: Acervo pessoal.

O MgAl mostrou atividade desprezível para a transesterificação (Fig. 19). Fraile et al. (2009) também encontraram baixa atividade para o MgAl na reação entre palmitato de metila com isobutanol e Cross et al. (2010), na reação entre tributirina e metanol. O óxido MgAl, entretanto, é relatado em muitos trabalhos como catalisador ativo para a transesterificação e produção de biodiesel (CANTRELL et al., 2005; SILVA et al., 2010; TITTABUT; TRAKARNPRUK, 2008; XIE; PENG; CHEN, 2006). Possivelmente, o MgAl que possui apenas sítios básicos fracos e de força mediana (revelados por DTP-CO₂) é ativo somente sob condições de reação mais severas como as relatadas na literatura. Sob as condições amenas estudadas nesse trabalho, a formação de produto é desprezível. Por outro lado, a adição de Li⁺ aumentou consideravelmente a atividade dos catalisadores (Fig. 19). Sabe-se que a adição de lítio ao MgO altera sua reatividade pela criação de defeitos superficiais como vacâncias de oxigênio e sítios de baixa coordenação (BERGER et al., 2007; DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006). Os cátions de Li⁺ podem substituir parcialmente os cátions de Mg²⁺ na rede do MgO devido à similaridade entre seus raios iônicos ($r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$). A substituição de Mg²⁺ por Li⁺ no MgO leva à formação de ânions O²⁻ isolados, de baixa coordenação e alta força básica (BERGER et al., 2007). Esses ânions O²⁻ isolados podem ser responsáveis pelas propriedades distintas dos óxidos MgAlLi para transesterificação quando comparados ao MgAl. Ademais, a presença de Li₂O altamente básico também pode estar contribuindo para a atividade dos catalisadores. Importante mencionar que o LiNO₃ não foi ativo para a transesterificação.

A atividade catalítica mostrou-se dependente do teor de Li⁺ nos óxidos, exibindo maior conversão para a amostra contendo o maior teor de Li⁺ (MgAlLi-10) (Fig. 19). A conversão aumentou com o teor de Li⁺ apesar da redução da área específica e aumento do tamanho de partícula dos óxidos (Tabela 1). Os resultados dos testes catalíticos estão de acordo com os dados obtidos por DTP-CO₂ que mostraram o aumento da força básica dos catalisadores com o aumento do teor de Li⁺ (veja a Fig. 18).

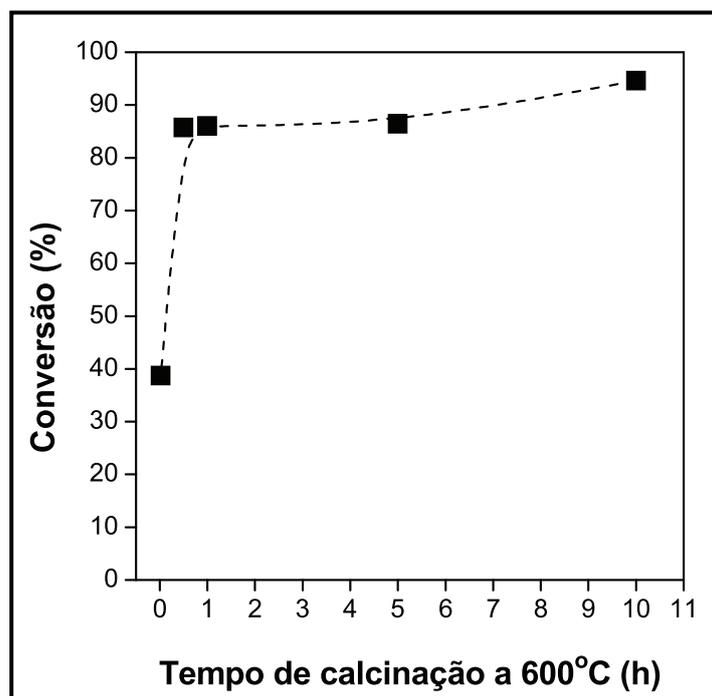
A amostra mais ativa para transesterificação (MgAlLi-10) foi selecionada para a avaliação do efeito das condições de calcinação (tempo e temperatura) na atividade catalítica. Foram avaliadas temperaturas de calcinação superiores à temperatura de decomposição do LiNO₃ usado na síntese dos catalisadores. A Fig. 20 apresenta a análise termogravimétrica do LiNO₃ mostrando que sua decomposição se inicia em aproximadamente 550° C. Portanto, as amostras foram calcinadas a 600, 700 e 800°C por 0,5 h.

FIGURA 20 – Análise termogravimétrica do LiNO_3 em atmosfera de ar.

Fonte: Acervo pessoal.

O desempenho das amostras calcinadas a diferentes temperaturas foi bastante semelhante, atingindo conversões de aproximadamente 85%. Por outro lado, a atividade dos catalisadores foi fortemente afetada pela variação do tempo de calcinação. As amostras MgAlLi-10 foram calcinadas a 600°C e mantidas nessa temperatura por diferentes períodos de permanência. Os testes catalíticos estão apresentados na Fig. 21.

FIGURA 21 – Efeito do tempo de permanência na calcinação a 600°C na atividade catalítica para amostras contendo 10% de Li (MgAlLi-10).



Fonte: Acervo pessoal.

A conversão máxima de 94% foi obtida para a amostra calcinada por 10 h a 600°C. A redução do tempo de calcinação reduziu ligeiramente a atividade catalítica até 0,5 h (cerca de 85% de conversão). Entretanto, apenas o aquecimento até 600°C mostrou conversão de apenas 40% (Fig. 21).

A otimização das condições de calcinação dos óxidos MgAlLi-10 foi realizada visando a síntese de catalisadores ativos porém, com o menor consumo de energia possível na etapa de ativação. A calcinação na temperatura de 600°C e tempo de 0,5 h produziu catalisadores ativos para transesterificação modelo exibindo altas taxas de conversão (cerca de 85%).

Vale comentar ainda que os testes catalíticos para todas as amostras de MgAlLi foram repetidos após aproximadamente 1 ano de síntese, período no qual as amostras permaneceram armazenadas em frascos fechados dentro de um dessecador. Todas as amostras permaneceram ativas, indicando que não sofreram nenhuma modificação considerável que

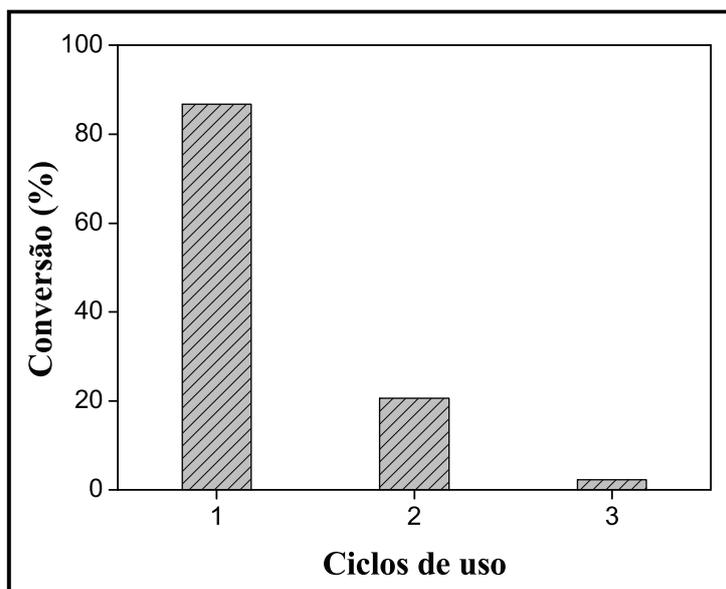
pudesse causar a desativação das mesmas durante a manipulação das amostras para realização das medidas de caracterização ou durante o armazenamento (como, por exemplo, a carbonatação dos sítios básicos pelo CO₂ atmosférico).

II. 4.3 Ensaios de estabilidade

A investigação da estabilidade dos catalisadores no meio reacional é de suma importância no caso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. A síntese de catalisadores sólidos que sejam ativos e estáveis no meio reacional, em substituição aos homogêneos utilizados industrialmente, ainda constitui um grande desafio. Idealmente, os catalisadores sólidos devem ser ativos sob condições de reação próximas às utilizadas atualmente na indústria no processo homogêneo de produção de biodiesel (usando NaOH ou KOH). Além disso, esses sólidos devem ser estáveis no meio reacional, possibilitando a sua recuperação e reutilização em bateladas subsequentes, trazendo vantagens econômicas e ambientais ao processo.

No caso de sólidos com propriedades básicas usados na síntese de biodiesel, a desativação ocorre principalmente devido à perda da fase ativa por lixiviação através da solubilização das espécies ativas no meio reacional. Outros mecanismos frequentes de desativação são a adsorção de gases atmosféricos como CO₂, vapor d'água e O₂ e a forte adsorção de reagentes/produtos no sítio ativo do catalisador, causando envenenamento.

Dessa forma, com o objetivo de estudar a estabilidade dos óxidos mistos de MgAlLi foram feitos ensaios de reutilização dos catalisadores. Para isso, as reações foram realizadas em reator encamisado de 50 mL de capacidade volumétrica e, ao final da reação, o sólido foi recuperado por filtração, seco em estufa a 60°C e colocado para reagir com nova mistura reacional. Os testes foram realizados com o MgAlLi-10 (calcinado a 600 °C/0,5 h) mostrando forte desativação nos sucessivos usos do catalisador (Fig. 22). Esse comportamento demonstra que os ânions O²⁻ isolados que foram mencionados nos testes catalíticos como sendo um dos possíveis sítios ativos dos catalisadores estão se desativando com a reutilização do catalisador.

FIGURA 22 – Ciclos de uso para a amostra MgAlLi-10 calcinada a 600°C por 0,5 h.

Fonte: Acervo pessoal.

A forte adsorção de reagentes e produtos nos sítios ativos poderia ser responsável pela desativação do catalisador. Para investigar essa possibilidade, o catalisador foi recuperado por filtração após a reação, seco em estufa e recalcinado a 600°C por 0,5 h antes de ser usado em um novo ciclo de reação. Esse procedimento teve como propósito eliminar as espécies orgânicas de reagentes/produtos que estariam fortemente adsorvidos sobre os sítios ativos do catalisador. Entretanto, um perfil de desativação similar ao da amostra sem recalinação foi obtido. Consequentemente, a causa da desativação parece não estar relacionada com a adsorção de reagentes e produtos nos sítios catalíticos. Os testes de reuso foram também realizados usando o MgAlLi-10 calcinado em temperaturas mais elevadas (700°C/0,5 h e 800°C/0,5) e em diferentes tempos de calcinação (de 0,5 h até 10 h de tempo de permanência a 600°C). Da mesma maneira, observou-se expressiva desativação dos catalisadores.

A desativação poderia também ser causada pela carbonatação dos sítios básicos decorrente da reação entre o catalisador e o CO₂ atmosférico ocorrendo durante a secagem dos catalisadores na estufa entre os reusos.

Outra forma de desativação dos óxidos MgAlLi pode ser devido à perda gradual de cátions Li^+ para a solução. Portanto, após a reação em presença do MgAlLi-10, o teor de Li^+ presente no sobrenadante da solução foi analisado por Espectrometria de Emissão Atômica em Chama (FAES). Os testes revelaram a presença de aproximadamente 490 mg L^{-1} de Li^+ na solução. Isso representa cerca de 15% do valor nominal de Li^+ no catalisador. De fato, a lixiviação de cátions de compostos tipo hidrotalcita (como, por exemplo, K^+ e Na^+) tem sido apontada na literatura como a principal desvantagem desse tipo de catalisador para a produção de biodiesel (CROSS; BROW, 2010; FRAILE et al., 2009). Resultados similares de perda de atividade em função da lixiviação de cátions para a solução foram encontrados por Tittabut e Trakarnpruk (2008) para catalisadores de K^+ suportado em óxido de MgAl obtido a partir de hidrotalcita. A lixiviação de Li^+ para a solução também foi observada por Xie, Yang e Chun (2007), sendo a causa da desativação de catalisadores de Li^+ suportado em ZnO para transesterificação. Os autores propõem a regeneração do catalisador por reimpregnação com LiNO_3 .

Importante destacar que a desativação de catalisadores por lixiviação tem sido um fenômeno bastante frequente em sistemas heterogêneos sólido/líquido em geral, nos quais a fase ativa do catalisador é lixiviada por dissolução na mistura reacional líquida (MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2008).

II. 5 CONCLUSÕES

A hidrotalcita de MgAl foi sintetizada pelo método de coprecipitação e usada como suporte para impregnação de lítio. A calcinação da hidrotalcita levou à formação de um óxido misto de MgAl que apresentou atividade catalítica desprezível na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Por outro lado, óxidos mistos contendo Li^+ , MgAlLi, revelaram alta atividade sob condições amenas de reação. A atividade catalítica mostrou-se dependente do teor de Li^+ impregnado, com a maior conversão obtida para a amostra contendo o maior teor de Li^+ (MgAlLi-10). A atividade aumentou com o teor de Li^+ nos catalisadores apesar do aumento do tamanho de partícula dos óxidos e redução da área específica. A atividade para transesterificação mostrou-se relacionada com a basicidade dos catalisadores determinada por DTP- CO_2 . A incorporação de Li^+ aumentou a força básica dos catalisadores, possivelmente em função da geração de defeitos superficiais nos óxidos. A temperatura de 600°C e o tempo de permanência de 0,5 h foram o resultado da otimização da etapa de calcinação para amostras contendo 10% de Li^+ em massa. Os ensaios de estabilidade mostraram que ocorre lixiviação de Li^+ dos catalisadores para a solução. De fato, a estabilidade dos catalisadores de MgAlLi deve ser melhorada a fim de torná-los adequados para a produção de biodiesel em larga escala. Porém, a alta atividade dos óxidos MgAlLi indica que esses materiais são promissores como catalisadores para transesterificação.

II. 6 REFERÊNCIAS

- ABELLÓ, S. et al. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 191–198, 2005.
- ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p. 162–168, 2008.
- ALONSO, D. M. et al. Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution. **Catalysis Today**, v. 143, p. 167–171, 2009.
- ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 548–554, 2008.
- BERGER, T. et al. Lithium ion induced surface reactivity changes on MgO nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 61–67, 2007.
- BOLOGNINI, M. et al. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 103–111, 2002.
- CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183–190, 2005.
- CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300–311, 1998.
- CROSS, H. E.; BROW, D. R. Entrained sodium in mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 243–245, 2010.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1967.
- DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Base catalysis for the synthesis of alpha, beta-unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, p. 149–166, 1996.
- DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Synthesis of a,b-unsaturated ketones over thermally activated Mg–Al hydrotalcites. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 433–449, 1998.
- DI SERIO, M. et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009–3014, 2006.

DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Acid–base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. **Catalysis Today**, v. 63, p. 53–62, 2000.

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

DÍEZ, V. K.; DI COSIMO, J. I.; APESTEGUÍA, C. R. Study of the citral/acetone reaction on Mg₂AlO₄ oxides: effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, p. 143–151, 2008.

FIGUERAS, F. Basicity, Catalytic and Adsorptive Properties of Hydrotalcites. In: GIL, A., et al. **Pillared Clays and Related Catalysts**. New York: [s.n.], 2010. Cap. 13, p. 399-422.

FRAILE, J. M. et al. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, p. 87–94, 2009.

GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, p. 1343–1368, 2008.

GREENWELL, H. C. et al. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 114, p. 397–402, 2006.

HARGREAVES, J. S. et al. The relationship between catalyst morphology and performance in the oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, v. 135, p. 576-595, 1992.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **International Centre for Diffraction Data**. Pensilvânia, USA, 1994 (CD Rom).

KANAMURA, K. et al. XPS Analysis of the Surface of a Carbon Electrode Intercalated by Lithium Ions. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 1797-1804, 1997.

LIU, Y. et al. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 138–148, 2007.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Mineral**, v. 31, p. 305-311, 1983.

MOULIJN, J. A.; VAN DIEPEN, A. E.; KAPTEIJN, F. Activity Loss: Deactivation and Regeneration. In: ERTL, G., et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, v. 1, Cap. 7, 2008.

OKAMOTO, M. Effect of Alkali Metal Oxide Addition on the Sinterability of MgO–B₂O₃–Al₂O₃ Glass–Al₂O₃ Filler Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1110–1114, 2008.

OLANREWAJU, J. et al. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 45, p. 307–310, 2000.

REICHLE, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v. 101, p. 352–359, 1986.

SERIO, M. D. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009–3014, 2006.

SILVA, C. C. C. M. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205–210, 2010.

TANTIRUNGROTECHAI, J.; CHOTMONGKOLSAP, P.; POHMAKOTR, M. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 128, p. 41–47, 2010.

TITTABUT, T.; TRAKARNPRUK, W. Metal-loaded MgAl oxides for transesterification of glyceryl tributyrates and palm oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 2176–2181, 2008.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24–32, 2006.

XIE, W.; YANG, Z.; CHUN, H. Catalytic properties of lithium-doped ZnO catalysts used for biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 7942–7949, 2007.

ZENG, H. et al. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, p. 3071–3076, 2008.

CAPÍTULO III

INFLUÊNCIA DO SUPORTE NA ATIVIDADE DE CATALISADORES CONTENDO LÍTIO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO

III. 1 INTRODUÇÃO

Catalisadores heterogêneos para biodiesel são, em sua grande parte, compostos por uma fase ativa dispersa em um suporte catalítico (LEE; PARK; LEE, 2009; REFAAT, 2011). Portanto, a escolha do suporte é de suma importância visando à produção de catalisadores ativos e estáveis para a reação de transesterificação.

Os suportes catalíticos têm como funções principais a obtenção de alta área exposta para o agente ativo e evitar sua sinterização, conferir estabilidade térmica e mecânica ao catalisador além de aumentar a atividade do catalisador pelo aumento da acessibilidade dos reagentes ao sítio ativo (CIOLA, 1981; MARCEAU et al., 2008).

Alguns materiais são amplamente empregados como suporte de catalisadores e usados em diversos processos industriais. Sílica e alumina são os suportes mais utilizados na preparação de catalisadores sólidos (MARCEAU et al., 2008).

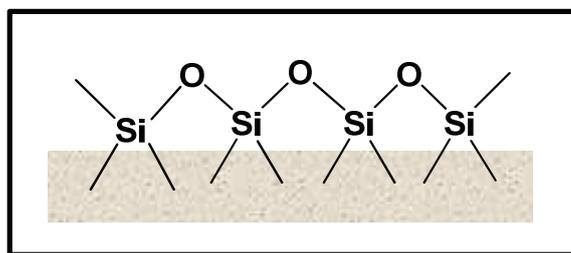
A sílica é considerada como sendo um suporte neutro (MARTÍNEZ; DUMESIC, 2008), usado industrialmente na preparação de catalisadores de reações de hidrogenação e oxidação (LAWRIE, 2011). Alumina é um óxido anfótero utilizado como suporte catalítico em reações de hidrogenação, desidrogenação, oxidação, produção de metanol e amônia, etc (LAWRIE, 2011). O MgO encontra mais aplicações como catalisador básico que como suporte catalítico (LAWRIE, 2011). No entanto, alguns trabalhos relatam a utilização de MgO como suporte catalítico como, por exemplo, em catalisadores de Au/MgO na oxidação de CO (HAO et al., 2009; TOMPOS et al., 2009); Au/MgO na epoxidação de estireno (PATIL et al., 2004); Rh/MgO na reforma a vapor de fenol (POLYCHRONOPOULOU; FIERRO; EFSTATHIOU, 2004) e Pd/MgO na hidrogenação de fenol (CLAUS et al., 2000).

III. 1.1 Sílica

A sílica compreende uma grande classe de compostos com fórmula geral SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Pode existir na forma cristalina ou amorfa sendo esta última de maior interesse industrial em função da sua elevada área específica (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995a).

A sílica é constituída por tetraedros de SiO_4 interconectados. Sua superfície contém grupos siloxanos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) (Fig. 23) e grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) (Fig. 24).

FIGURA 23 – Representação dos grupos siloxanos presentes na superfície da sílica.

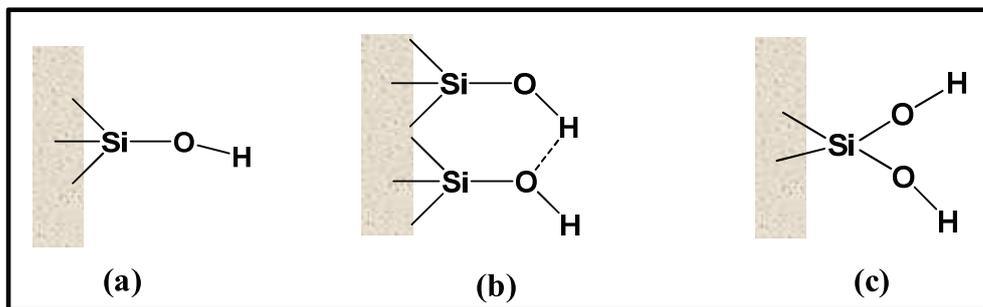


Fonte: Adaptado de Unger (1994).

Os silanóis podem ser divididos em três grupos (Fig. 24): silanóis isolados ou silanóis livres, nos quais o átomo de Si superficial faz três ligações com a estrutura interna (“bulk”) e uma ligação com um grupo hidroxila superficial ($-\text{OH}$); silanóis vicinais ou silanóis ligados, nos quais os grupos $-\text{OH}$ de diferentes átomos de Si estão ligados entre si por ligação de hidrogênio e o terceiro tipo de silanóis, silanóis geminados, consiste de dois grupos $-\text{OH}$ ligados a um único átomo de Si. Todavia, a existência dos grupos silanóis geminados ainda é discutida (UNGER, 1994).

A superfície da sílica amorfa é altamente desordenada, de maneira que os grupos silanóis não possuem uma distribuição regular (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995b).

FIGURA 24 – Representação dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica. Silanóis isolados (a), silanóis vicinais (b) e silanóis geminados (c).

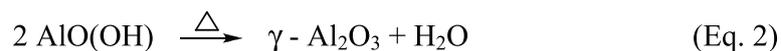


Fonte: Adaptado de Vansant, Van Der Voort e Vrancken (1995b).

Uma das formas mais amplamente empregadas na produção de sílica fundida é a queima de SiCl_4 com hidrogênio e oxigênio em altas temperaturas. Esse processo foi desenvolvido pela empresa Degussa e o produto é uma sílica pirogênica amorfa comercializada com o nome de Aerosil[®] (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995a).

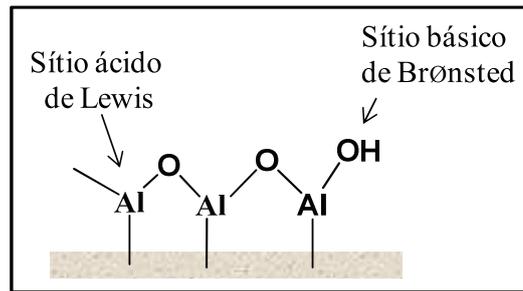
III. 1.2 Alumina

A alumina (Al_2O_3) é um óxido abundante na crosta terrestre, encontrado tanto na forma amorfa hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) como nas formas cristalinas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em função da alta estabilidade térmica, elevada área específica e baixo custo, a γ -alumina é o óxido mais frequentemente usado como suporte de catalisadores industriais (JOHN; JOS VAN DILLEN, 2008). A γ -alumina é considerada como sendo uma “alumina de transição” entre as aluminas hidratadas (hidróxidos de alumínio ou óxido hidróxidos de alumínio) e as aluminas de “alta temperatura” (como a α -alumina, por exemplo) (GITZEN, 1970). A síntese de γ -alumina pode feita pela desidratação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita, baierita e nordstrandita) ou $\text{AlO}(\text{OH})$ (boemita) em temperaturas abaixo de 900°C (Eq. 2) (ATKINS et al., 2010; GITZEN, 1970).



A alumina é um óxido anfótero que contém tanto sítios ácidos de Lewis, dados por cátions Al^{3+} , como sítios básicos de Brønsted (grupos $-\text{OH}$ superficiais) (Fig. 25).

FIGURA 25 – Representação da superfície da γ -alumina.

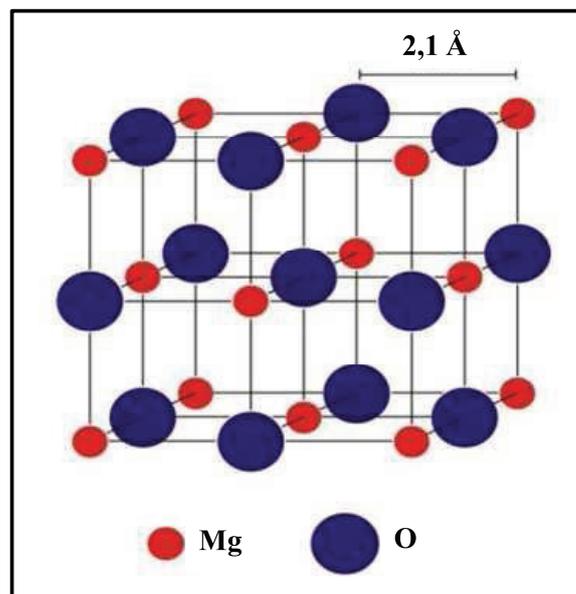


Fonte: Adaptado de Atkins et al. (2010).

III. 1.3 Óxido de magnésio

O MgO é um composto cristalino iônico de ocorrência natural na forma de um mineral conhecido como periclásio. Apresenta estrutura cúbica de face centrada do tipo NaCl (Fig. 26).

FIGURA 26 – Estrutura cristalina do MgO (distância interplanar $d = 2,1 \text{ \AA}$).



Fonte: Ferretti (2010).

O valor do parâmetro de rede (a) para compostos com estrutura cúbica como o MgO pode ser calculado pela Equação 3, obtendo-se o valor da distância interplanar (d) pela Equação de Bragg (Eq. 4).

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \text{sen } \theta} \quad (\text{Eq. 4})$$

em que:

a : parâmetro de rede (Å).

d : distância interplanar (Å).

h, k, l : índices de Miller.

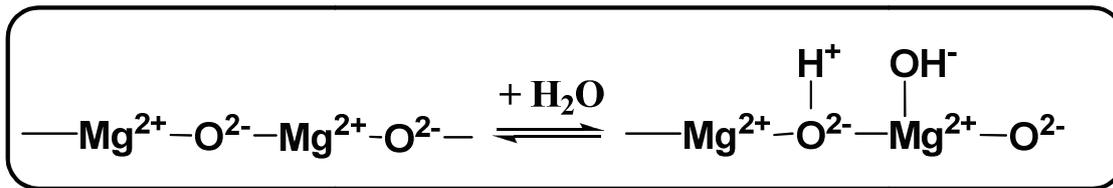
θ : ângulo de difração (graus).

λ : comprimento de onda da fonte de raios X (Å).

A área específica do MgO pode variar de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ até $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sendo um valor típico de cerca de $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A preparação de MgO de alta área específica é normalmente feita pela decomposição térmica de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. (D'SOUZA; RICHARDS, 2007).

A superfície do MgO é composta por sítios básicos de Brønsted (grupos $-\text{OH}$) e sítios básicos de Lewis (ânions O^{2-}). Por ser altamente higroscópico, o MgO geralmente contém grupos hidroxila ($-\text{OH}$) superficiais. A dissociação heterolítica da água nos pares $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ gera dois tipos de grupos $-\text{OH}$: um gerado pela protonação dos ânions O^{2-} e outro produzido pela hidroxilação dos cátions Mg^{2+} (CHIZALLET et al., 2006) (Fig. 27).

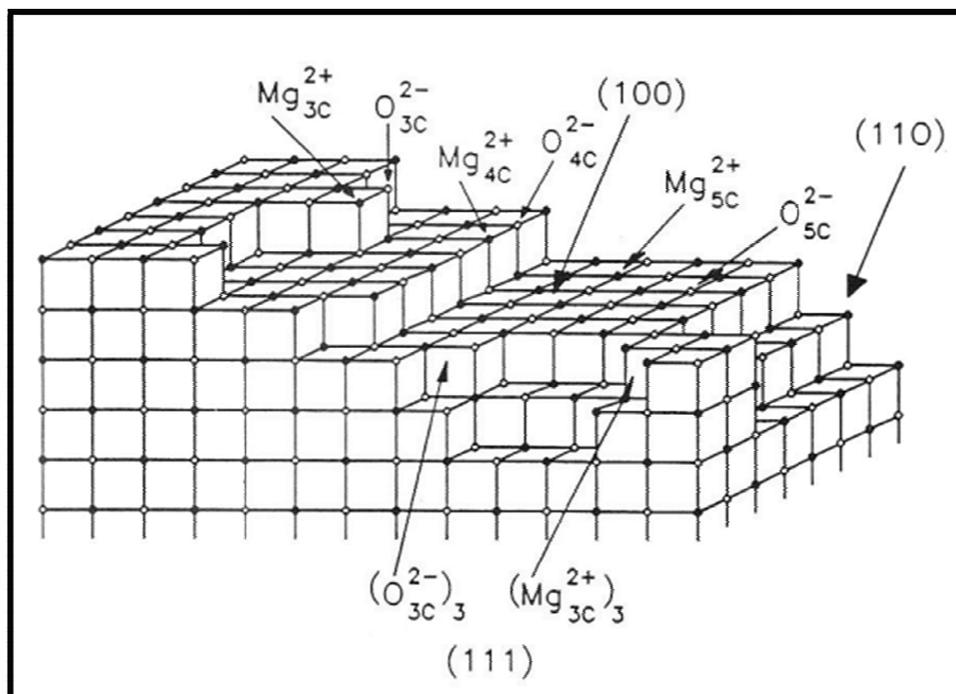
FIGURA 27 – Representação dos grupos hidroxila na superfície do MgO.



Fonte: Knozinger et al. (1993).

Os sítios básicos de Lewis são compostos por ânions O^{2-} . A superfície do MgO contém pares Mg–O formados por íons Mg^{2+} e O^{2-} de diferentes números de coordenação. O número de coordenação depende da localização desses íons em terraços, bordas ou quinas dos cristais. Esses pares Mg–O são formados pelos planos com índices de Miller (100) (110) e (111), respectivamente (Fig. 28). São comumente designados como $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{—O}^{2-}_{\text{LC}}$ (LC = low coordination). O valor de L pode ser igual a 3, 4 ou 5 (L = 3 quinas, L = 4 bordas e L = 5 terraços). Portanto, os pares $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}\text{—O}^{2-}_{\text{LC}}$ possuem íons de coordenação insaturada que são considerados como “defeitos superficiais”.

FIGURA 28 – Representação da superfície do MgO [(100), (110), (111): índices de Miller; 3C, 4C e 5C: número de coordenação do íon].



Fonte: Knozinger et al. (1993).

Além dos íons de coordenação insaturada, outros sítio “tipo defeito” são comumente encontrados na superfície do MgO como vacâncias aniônicas/catiônicas e centros com excesso de elétrons (D'SOUZA; RICHARDS, 2007).

Tem sido demonstrado que as propriedades ácido/base são mais fortes nos sítios “tipo defeito” de óxidos nanocristalinos como o MgO (JEEVANANDAM; KLABUNDE, 2007). Dessa forma, o aumento da quantidade de sítios “tipo defeito” tende a aumentar a atividade catalítica desse tipo de material.

Uma forma de aumentar a reatividade do MgO pode ser alcançada pela incorporação de íons Li^+ na rede do MgO (ARITANI et al., 2000; BERGER et al., 2007; LEVELES et al., 2003; LUNSFORD et al., 1989). A adição de Li^+ ao MgO induz a formação de sítios do “tipo defeito”. Os cátions Li^+ são capazes de substituir os cátions Mg^{2+} na rede do MgO devido a similaridade entre seus raios iônicos ($r_{\text{Li}^+} = 0,76\text{Å}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,72\text{Å}$). A substituição de cátions divalentes de Mg^{2+} por cátions monovalentes de Li^+ faz com que os ânions O^{2-} adjacentes se tornem de coordenação insaturada. Dessa maneira, a dopagem do MgO com Li^+ promove a formação de íons O^{2-} de baixa coordenação, aumentando a quantidade de sítios “tipo defeito” no MgO e, conseqüentemente, a atividade catalítica do material.

III. 2 OBJETIVOS

O objetivo dessa parte do trabalho consiste em elucidar como suportes de diferentes propriedades ácido/base podem influenciar na formação dos sítios ativos para a reação de transesterificação em catalisadores contendo lítio. Portanto, os suportes escolhidos foram: MgO altamente básico, γ -Al₂O₃ ligeiramente ácido (óxido anfótero) e um óxido misto contendo Mg e Al obtido a partir de hidrotalcita. Como referência, utilizou-se uma sílica comercial (Aerosil® 380) devido à sua alta área específica e características neutras de superfície.

III. 3 MATERIAIS E MÉTODOS

III. 3.1 Síntese dos catalisadores

A hidrotalcita de MgAl foi sintetizada por coprecipitação, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo II da tese. O precursor da γ -Al₂O₃ (boemita, Al(O)OH) foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito para a hidrotalcita porém, a solução de sais foi preparada utilizando-se somente Al(NO₃)₃•9H₂O. Para a síntese da brucita, Mg(OH)₂, utilizou-se somente Mg(NO₃)₂•6H₂O. Após a precipitação com NH₄OH, os precipitados foram envelhecidos a 65°C por 18h e então lavados com 3 L de água destilada morna. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 110°C por 24 h. Esses precursores foram calcinados para a obtenção dos óxidos correspondentes em atmosfera oxidante usando-se as condições otimizadas no Capítulo II (taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, temperatura final de 600°C por 0,5 h). A SiO₂ utilizada no trabalho foi um óxido comercial Aerosil[®]380 (sílica amorfa de área específica de 380 m² g⁻¹), adquirido da empresa Degussa. Para efeito de comparação com as outras amostras calcinadas, o Aerosil[®]380 foi também “impregnado” somente com água destilada e submetido a tratamento térmico sob as mesmas condições utilizadas para os outros materiais.

Os catalisadores contendo lítio foram preparados pelo método de impregnação. Para isso, o LiNO₃ foi previamente dissolvido em 20 mL de água destilada e essa solução foi colocada em contato com uma quantidade adequada de suporte: boemita - Al(O)OH; brucita - Mg(OH)₂; hidrotalcita de MgAl ou Aerosil[®]380 - SiO₂. As misturas foram aquecidas a 80°C sob agitação magnética até a completa evaporação da água. Os sólidos resultantes foram colocados em estufa a 110°C por 24 h.

No Capítulo II da tese, cujos resultados estão divulgados em Castro et al. (2011), avaliou-se o efeito do teor de Li⁺ impregnado na hidrotalcita de MgAl. Os ensaios catalíticos revelaram que o teor de 10% de Li⁺ em massa foi o que produziu o catalisador com maior atividade para a reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Portanto, valores nominais de 10% de Li⁺ em massa foram usados para impregnação nos diferentes suportes estudados nessa etapa do trabalho.

Após a impregnação de lítio, as amostras foram calcinadas a 600°C por 0,5 h e armazenadas em dessecador. Os catalisadores obtidos foram denominados de Li/SiO₂, Li/MgO, Li/Al₂O₃ e Li/MgAl (sendo o suporte MgAl obtido a partir da hidrotalcita de MgAl).

III. 3.2 Caracterização dos suportes e catalisadores

A análise de Difração de raios X (DRX) foi realizada em um equipamento Rigaku Geigerflex usando a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em uma variação angular de $2\theta = 5-90^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As fases cristalinas foram identificadas usando a base de dados JCPDS (International Centre for Diffraction Data - ICDD). A morfologia dos materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) em um microscópio Philips XL-30. A técnica de Fisissorção de N₂ a 77 K foi empregada na determinação da área específica dos materiais em um equipamento Quantachrome, modelo NOVA – 1200. As amostras foram previamente degaseificadas a 200°C e a área específica obtida usando o método BET (Brunauer–Emmett–Teller). O conteúdo total de lítio nas amostras foi determinado por análise química usando um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES Varian-Vista). A digestão das amostras foi feita em duplicata utilizando fusão alcalina. Li/MgO, Li/SiO₂ e Li/Mg(Al)O foram digeridas usando uma mistura de carbonato de sódio e tetraborato de sódio (1/1 m/m). A amostra de Li/Al₂O₃ foi digerida com carbonato de sódio. Após a digestão, as amostras fundidas foram dissolvidas em HNO₃ 1/1 (v/v), sendo o elemento de interesse determinado por ICP-OES. As medidas foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) - UFSCar.

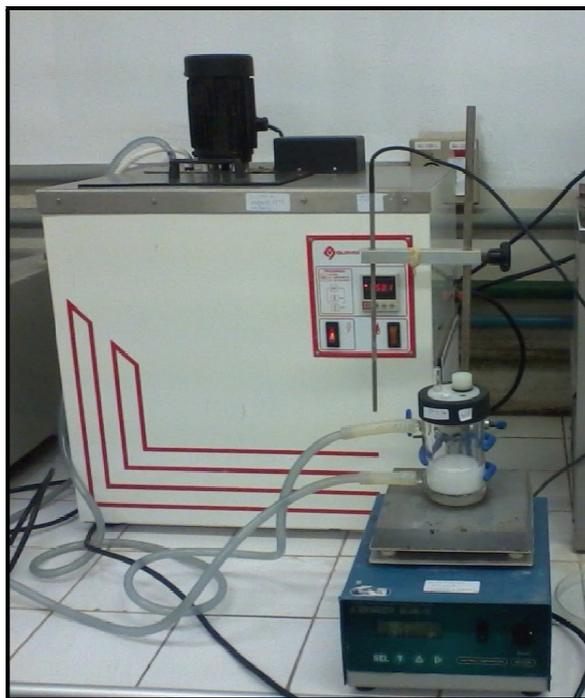
A investigação das propriedades básicas dos catalisadores foi feita pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (DTP-CO₂). As análises foram realizadas na Universidad Nacional del Litoral, no Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), em Santa Fé-Argentina. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em atmosfera de N₂ (fluxo de 55 mL min^{-1}), usando taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ até 600°C. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e então expostas por 5 min a uma mistura gasosa contendo 3% de CO₂ em N₂ (fluxo de 38 mL min^{-1}). Na etapa seguinte, o CO₂ fisicamente adsorvido foi removido sob fluxo de N₂ de 55 mL min^{-1} por aproximadamente 1 h. Finalmente, a temperatura das amostras foi elevada

a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 600°C e o CO_2 quimicamente adsorvido nos sítios básicos foi liberado. O CO_2 dessorvido foi convertido em CH_4 pela reação com H_2 em um reator contendo um catalisador de Ni/Kieselghur a 400°C e quantificado indiretamente pela queima do CH_4 em um detector de ionização de chama (FID).

III. 3.3 Testes catalíticos

A atividade dos catalisadores foi avaliada através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila (Vetec) e etanol anidro (JT Baker). As condições reacionais utilizadas nessa segunda parte do trabalho foram diferentes das usadas no primeiro capítulo da tese. Essa modificação teve como objetivo diminuir os valores de conversão, que foram bastante elevados nas condições descritas no capítulo 1, tornando mais nítidas as diferenças na atividade catalítica dos materiais. Foram utilizadas as seguintes condições: relação molar etanol/acetato de metila = 6/1, temperatura de 40°C e 0,2% de catalisador (massa de catalisador/massa da mistura reacional). Os ensaios foram realizados em reatores encamisados do tipo batelada de capacidade volumétrica de 30 mL com agitação magnética. A temperatura da reação foi mantida em 40°C utilizando-se um banho de circulação de água na camisa do reator (Fig. 29). Em intervalos regulares de tempo foram coletadas alíquotas da mistura reacional em tubos eppendorfs e a reação foi interrompida pela imersão das amostras em gelo. O sólido presente nessas alíquotas foi separado por centrifugação e a solução sobrenadante analisada por cromatografia gasosa (GC 2010 Shimadzu). As análises cromatográficas foram feitas usando coluna capilar Rtx[®]-1 (30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm com 3 μm de filme de revestimento de 100% de dimetil polisiloxano) e detector de ionização de chama (FID).

FIGURA 29 – Sistema de reação utilizado na avaliação catalítica para transesterificação.



Fonte: Acervo pessoal.

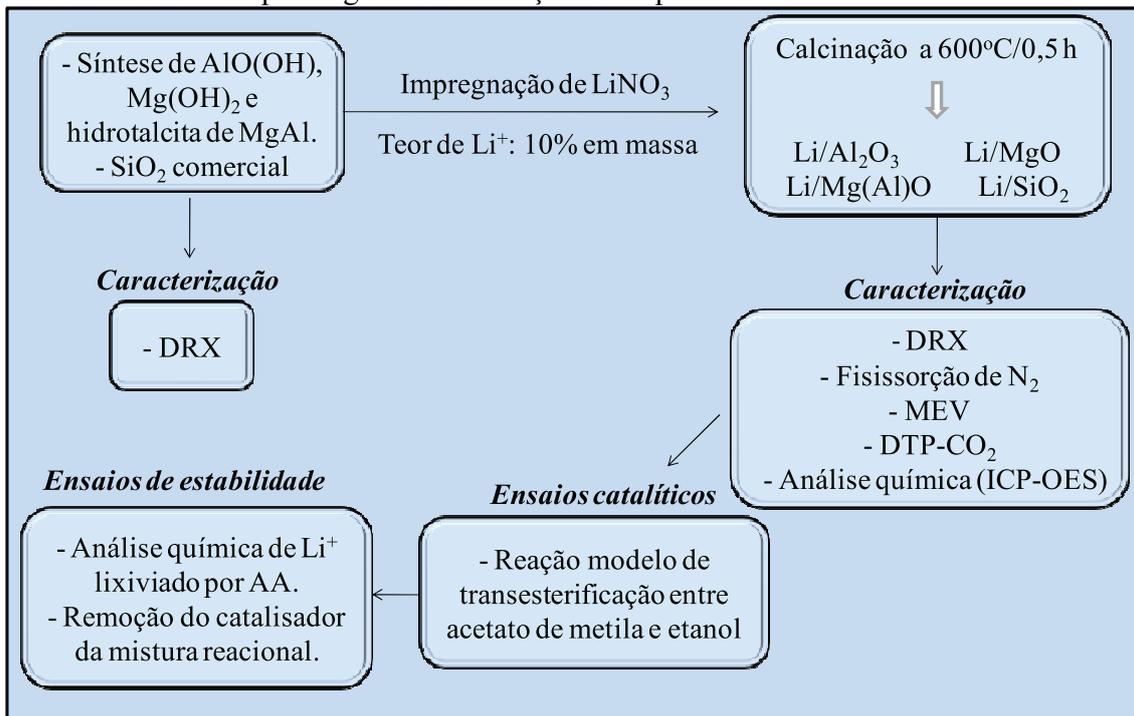
III. 3.4 Testes de estabilidade

Com o objetivo de verificar a possível lixiviação de Li^+ dos catalisadores sólidos para a solução, foi feita análise química de Li^+ na mistura reacional após a reação. As análises foram realizadas por Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (FAES) em um equipamento Varian SPECAA100. Para isso, ao final da reação, a solução foi filtrada usando filtros de seringa Millipore, com diâmetro de poros de $0,45 \mu\text{m}$. Uma alíquota de 1 mL da solução filtrada foi coletada em um frasco de vidro e evaporada em chapa aquecedora. O sólido remanescente foi ressuscitado com 3 mL de uma solução aquosa de HNO_3 1% (v/v) para análise química.

A estabilidade dos catalisadores foi também investigada pela remoção do catalisador no meio da reação e avaliação da composição do filtrado, segundo metodologia proposta por Sheldon e colaboradores (1998). Os catalisadores foram filtrados após 5 min de reação e a solução remanescente foi mantida sob as mesmas condições reacionais tendo sua composição monitorada em intervalos regulares de tempo.

A Figura 30 ilustra a sequência de realização do Capítulo III da tese.

FIGURA 30 – Esquema geral de realização do Capítulo III.



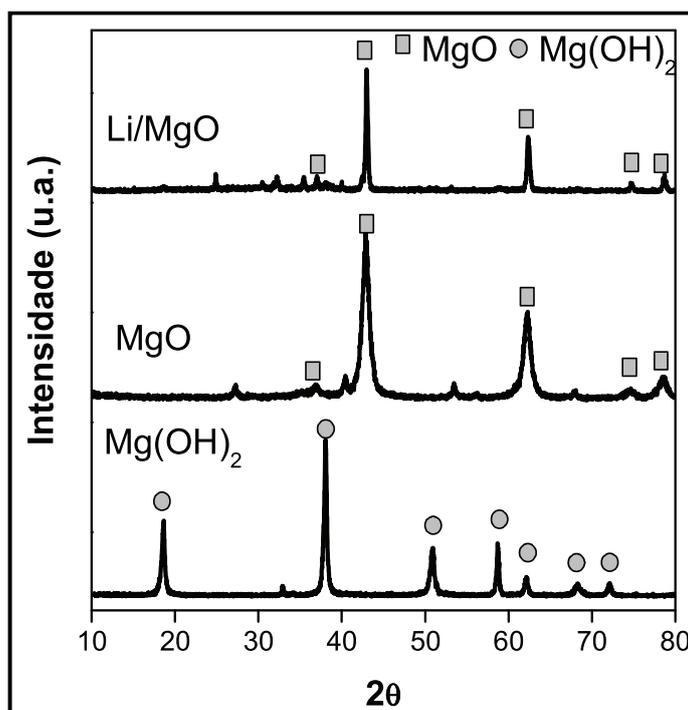
Fonte: Acervo pessoal.

III. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

III. 4.1 Caracterização dos catalisadores

O difratograma de raios X do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Fig. 31) confirmou a formação da estrutura da brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (JCPDS 76-0667). Essa fase cristalina foi convertida em MgO (JCPDS 87-0652) após a calcinação a 600°C por 0,5 h. Já o Li/MgO possui a estrutura do MgO e nenhuma difração relativa a compostos de lítio foi detectada (Fig. 31). Isso sugere que o Li_2O obtido da decomposição térmica do LiNO_3 usado na síntese dos catalisadores está presente na forma de pequenos domínios amorfos e/ou com pequeno tamanho de partícula, bastante disperso na matriz do MgO (DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006). Outra possibilidade seria a introdução dos íons de Li^+ na rede do MgO , substituindo íons Mg^{2+} , sem formação de espécies cristalinas contendo lítio (BERGER et al., 2007; TANG et al., 2011). Essa substituição é possível visto que os cátions Li^+ e Mg^{2+} possuem raios iônicos semelhantes ($r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$) (LIDE, 2004).

FIGURA 31 – Difratogramas de raios X do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO e Li/MgO .

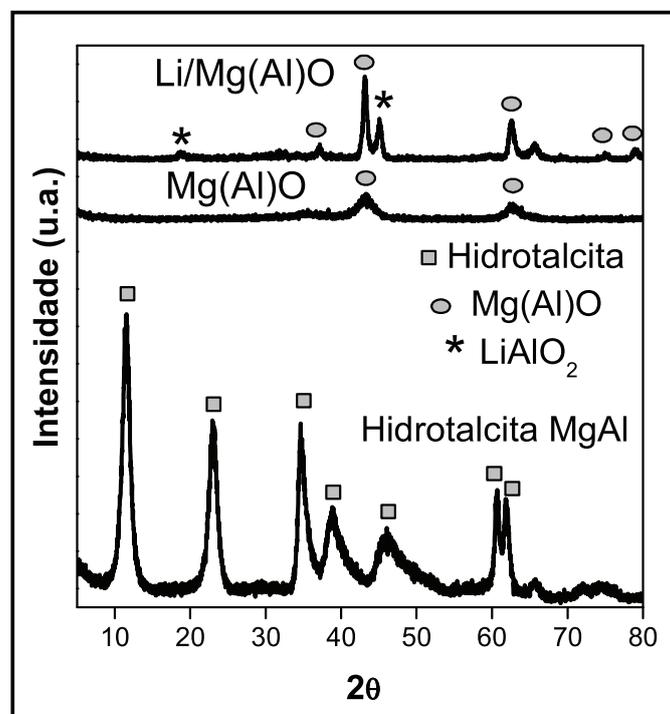


Fonte: Acervo pessoal.

O difratograma de raios X da hidrotalcita de MgAl (Fig. 32) mostrou difrações características da estrutura da hidrotalcita (JCPDS 22-0700). Após a calcinação a 600°C por 0,5 h, um óxido misto Mg(Al)O com a estrutura do MgO é formado (JCPDS 75-1525). A representação Mg(Al)O é usada para indicar que os cátions de Al³⁺ estão altamente dispersos na rede do MgO sem a segregação de fases cristalinas de AlOx.

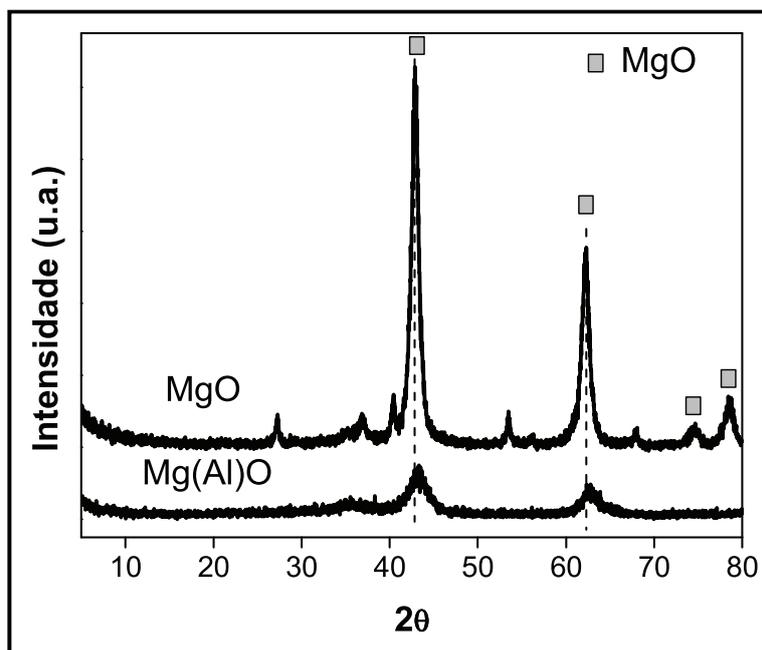
A substituição de cátions Mg²⁺ do MgO por cátions Al³⁺ deveria causar a contração da rede do MgO, visto que o raio iônico do Mg²⁺ ($r_{\text{Mg}^{2+}}$) é 0,72 Å e o raio iônico do Al³⁺ ($r_{\text{Al}^{3+}}$) é 0,54 Å (LIDE, 2004). De fato, com a adição de Al³⁺ no MgO houve um ligeiro deslocamento nos ângulos das difrações para valores maiores de 2θ (Fig. 33). O cálculo do parâmetro de célula unitária *a* para a estrutura cúbica do MgO confirmou uma ligeira contração na rede do MgO ($a = 4,219$ Å) com a adição de Al³⁺ ($a = 4,187$ Å para o Mg(Al)O). A substituição isomórfica de Mg²⁺ por Al³⁺ cria defeitos catiônicos na rede do MgO, gerando um óxido Mg(Al)O de baixa cristalinidade conforme mostrado na Fig. 33 (BOLOGNINI et al., 2002; CORMA; FORNES; REY, 1994; CROCELLÀ et al., 2010). Para a amostra Li/Mg(Al)O (Fig. 32), identificou-se uma mistura de MgO e LiAlO₂ (JCPDS 44-0224).

FIGURA 32 – Difratogramas de raios X da hidrotalcita de MgAl, óxido Mg(Al)O e Li/Mg(Al)O.



Fonte: Acervo pessoal.

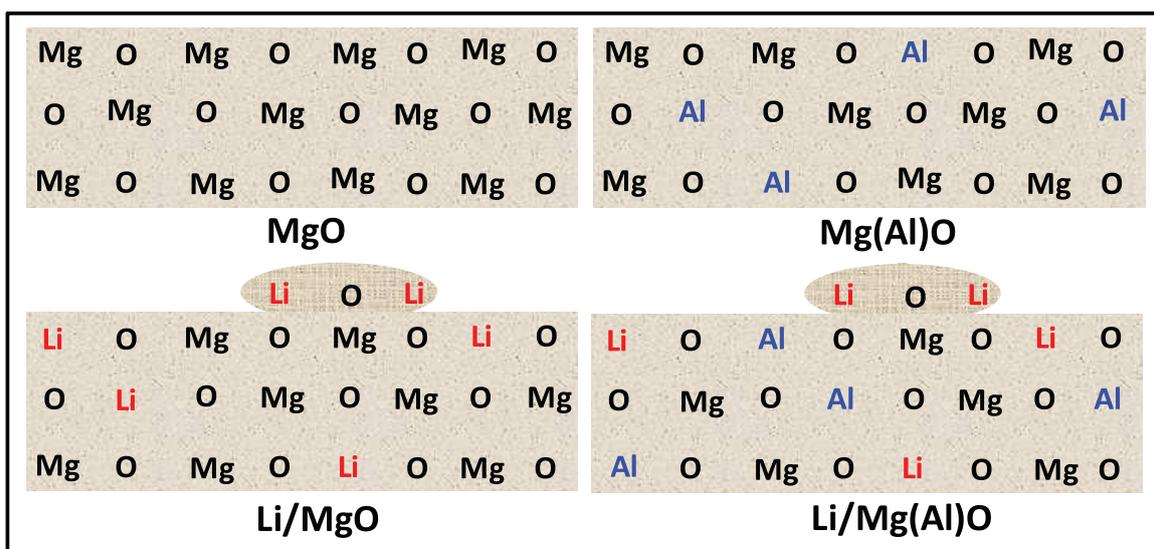
FIGURA 33 – Difratomogramas de raios X do MgO e Mg(Al)O.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 34 apresenta um esquema ilustrativo da estrutura dos suportes MgO e Mg(Al)O e catalisadores Li/MgO e Li/Mg(Al)O.

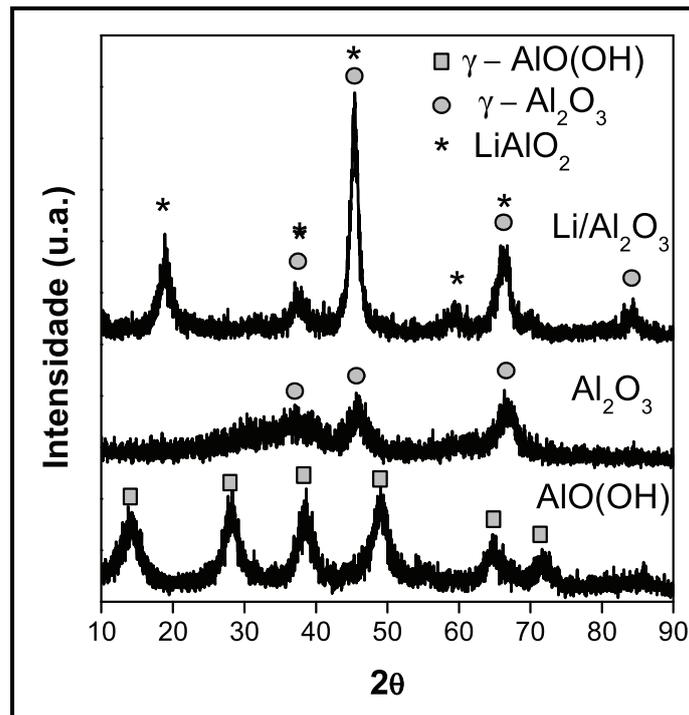
FIGURA 34 – Representação esquemática da estrutura dos óxidos MgO e Mg(Al)O e catalisadores contendo lítio: Li/MgO e Li/Mg(Al)O.



Fonte: Adaptado de Díez, Apesteguía e Di Cosimo (2006).

O precursor sintetizado da alumina foi identificado como boemita, γ -AlO(OH) (JCPDS 05-0190). Essa boemita foi convertida em γ -Al₂O₃ de baixa cristalinidade após calcinação (JCPDS 01-1303). O Li/Al₂O₃ mostrou difrações relacionadas a uma mistura de γ -Al₂O₃ (JCPDS 01-1303) e LiAlO₂ (JCPDS 44-0224) (Fig. 35).

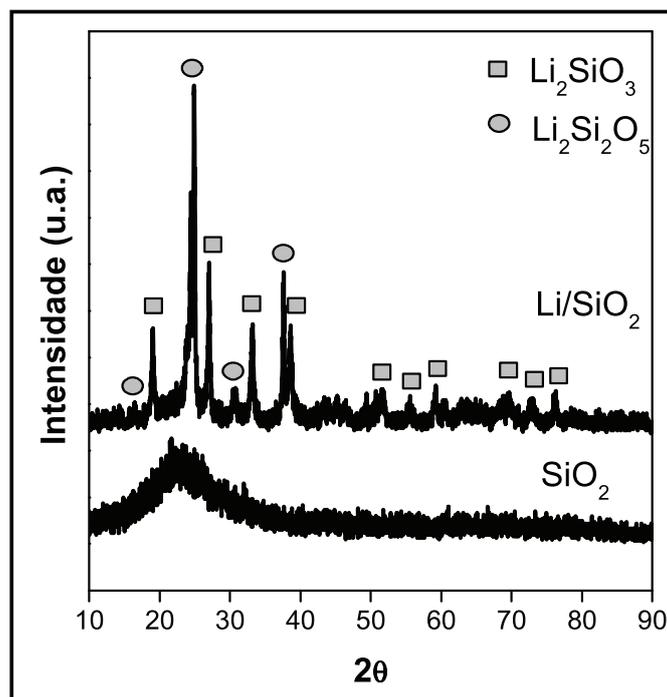
FIGURA 35 – Difratoogramas de raios X da boemita, Al₂O₃ e Li/Al₂O₃.



Fonte: Acervo pessoal.

A sílica (Aerosil[®] 380) calcinada apresentou estrutura tipicamente amorfa (Fig. 36). A impregnação de LiNO₃ em SiO₂ (Aerosil[®] 380) seguida de calcinação levou à formação de uma mistura de silicatos de lítio: metasilicato de lítio (Li₂SiO₃) (JCPDS 15-0519) e disilicato de lítio (Li₂Si₂O₅) (ou Li₂O • 2SiO₂) (JCPDS 14-0322). A formação de silicatos de lítio indicam a reação entre Li₂O e SiO₂ formando compostos estáveis (Fig. 36).

FIGURA 36 – Difratomogramas de raios X para SiO_2 e Li/SiO_2 .



Fonte: Acervo pessoal.

Analisando-se os DRX apresentados, pode-se perceber que a adição de lítio aumentou a cristalinidade de todos os óxidos matrizes, exibindo difrações mais intensas e estreitas quando comparadas aos óxidos sem lítio. Isso reflete o crescimento das partículas dos óxidos cujos tamanhos foram calculados pela Equação de Scherrer. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. Por exemplo, o tamanho de cristalito para o MgO calculado pela difração principal (plano 200 do MgO em $2\theta = 43,0^\circ$) foi de 9,2 nm enquanto para o Li/MgO foi de 37,1 nm. O aumento do tamanho de cristalito é uma consequência da redução da estabilidade térmica dos óxidos contendo lítio. É relatado na literatura que alguns cátions, principalmente cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, são capazes de distorcer a estrutura de óxidos sob aquecimento, causando sinterização (BERGER et al., 2007; LUNSFORD et al., 1989; OKAMOTO, 2008). O efeito de sinterização causa crescimento de partículas e redução da área específica. Consequentemente, a adição de lítio causou a redução da área específica de todos os catalisadores (Tabela 2). Essa redução da área foi mais pronunciada para o Li/MgO e Li/Mg(Al)O que para o Li/Al₂O₃ e Li/SiO₂.

TABELA 2 – Área específica BET e tamanho de cristalito para os catalisadores.

Catalisadores	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamanho de cristalito (nm)
MgO	135	9,2
Li/MgO	13	37,1
Mg(Al)O	201	2,6
Li/Mg(Al)O	5	25,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	304	36,2
Li/ Al_2O_3	130	n.d. ^a
SiO_2	252	n.d. ^b
Li/ SiO_2	119	n.d. ^b

^a Não determinado devido à sobreposição dos picos correspondentes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e LiAlO_2 .

^b Não determinado devido à natureza amorfa da sílica.

Fonte: Acervo pessoal.

Para a determinação do teor de lítio nos catalisadores foi feita a digestão das amostras por fusão alcalina e o elemento de interesse foi determinado por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – Análise química de lítio nos catalisadores.

Catalisadores	Li^+ (% em massa)*
Li/MgO	$4,7 \pm 0,1$
Li/Mg(Al)O	$4,9 \pm 0,1$
Li/ Al_2O_3	$7,7 \pm 0,2$
Li/ SiO_2	$8,2 \pm 0,2$

*Os valores representam a média e desvio padrão de 4 medidas realizadas em soluções preparadas em duplicata, em dois comprimentos de onda para lítio.

Fonte: Acervo pessoal.

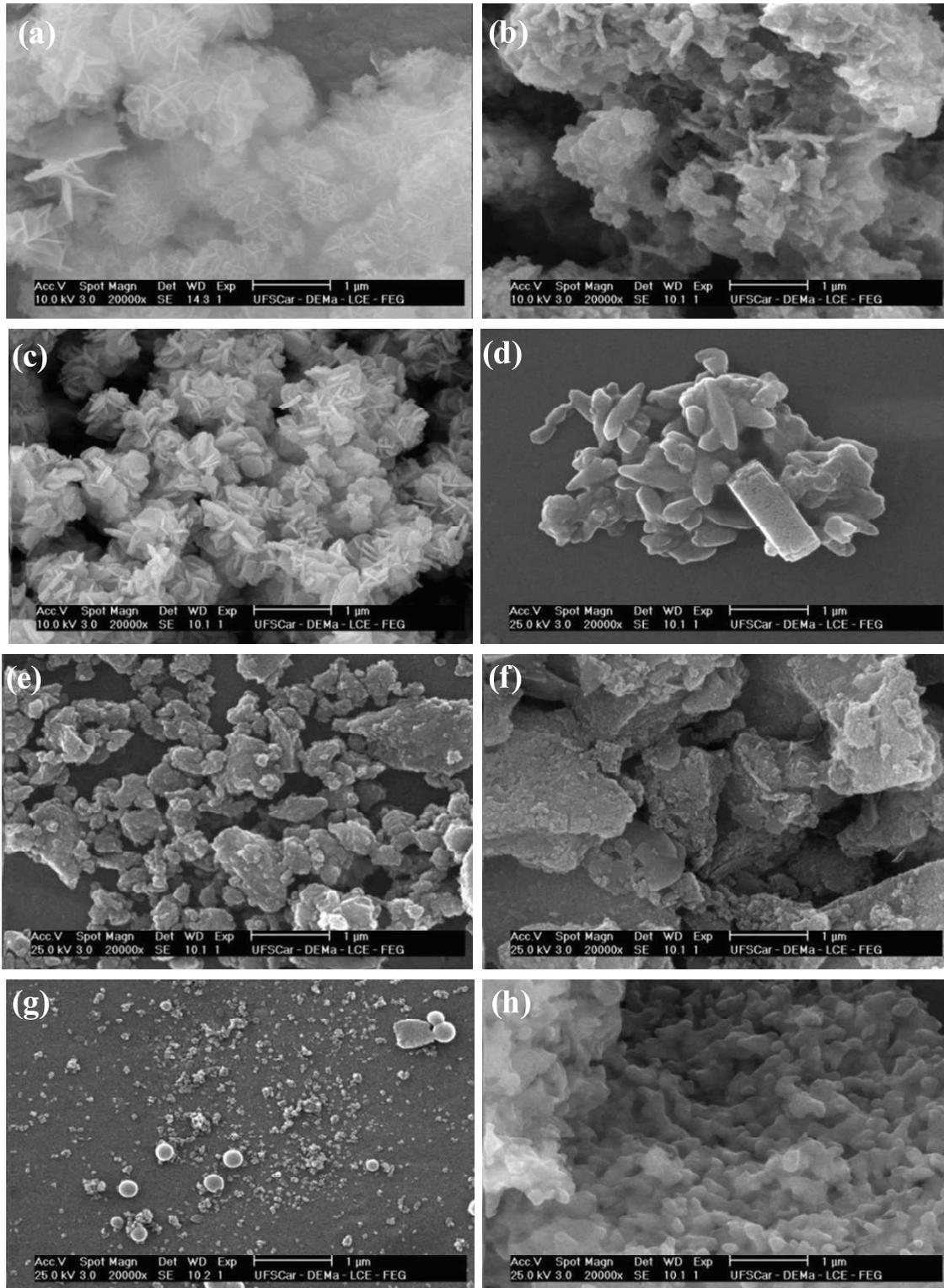
Pode-se perceber que o teor de lítio foi menor que o valor nominal (10% de Li^+ em massa) em todos os catalisadores (Tabela 3). Isso pode ocorrer devido à perda de lítio durante a etapa de impregnação e/ou volatilização de espécies de lítio durante a etapa de calcinação (BERGER et al., 2007; NORBY; ANDERSEN, 1991).

A maior interação de lítio com os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 formando compostos estáveis de aluminatos e silicatos de lítio pode ser a causa da menor perda de lítio por volatilização. Conseqüentemente, as amostras de $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Li/SiO_2 apresentaram maior teor de lítio (próximo a 8%) quando comparadas com Li/MgO e $\text{Li}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ (próximo a 5%).

Com o objetivo de investigar o efeito da adição de lítio na morfologia dos catalisadores, amostras representativas foram estudadas por MEV-FEG. A Fig. 37-a apresenta a micrografia do $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ exibindo uma morfologia semelhante a “plaquetas”, característica dos óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcita (ABELLÓ et al., 2005; GREENWELL et al., 2006; TITTABUT; TRAKARNPRUK, 2008). O MgO (Fig. 37-c) apresenta aglomerados com morfologia do tipo “lâminas” (DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006; MESHKANIAN; REZAEI, 2010) enquanto para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 37-e), são observadas formas irregulares tipo “torrões” (HOSSEINI; NIAEI; SALARI, 2011; HOSSEINI; TAGHIZADEH; YARIPOUR, 2011). Já para a sílica (Aerosil® 380 calcinado) (Fig. 37-g), são observadas partículas com formas tipicamente esféricas.

Com a adição de lítio, entretanto, ocorrem alterações significativas na morfologia de todos os materiais, gerando óxidos com superfície mais “suavizada”, aglomerados de maior tamanho e bordas mais arredondadas (Fig. 37-b, 37-d, 37-f e 37-h). Esses resultados são consistentes com o efeito de sinterização verificado por DRX e também com a redução da área específica após a impregnação de lítio nos catalisadores.

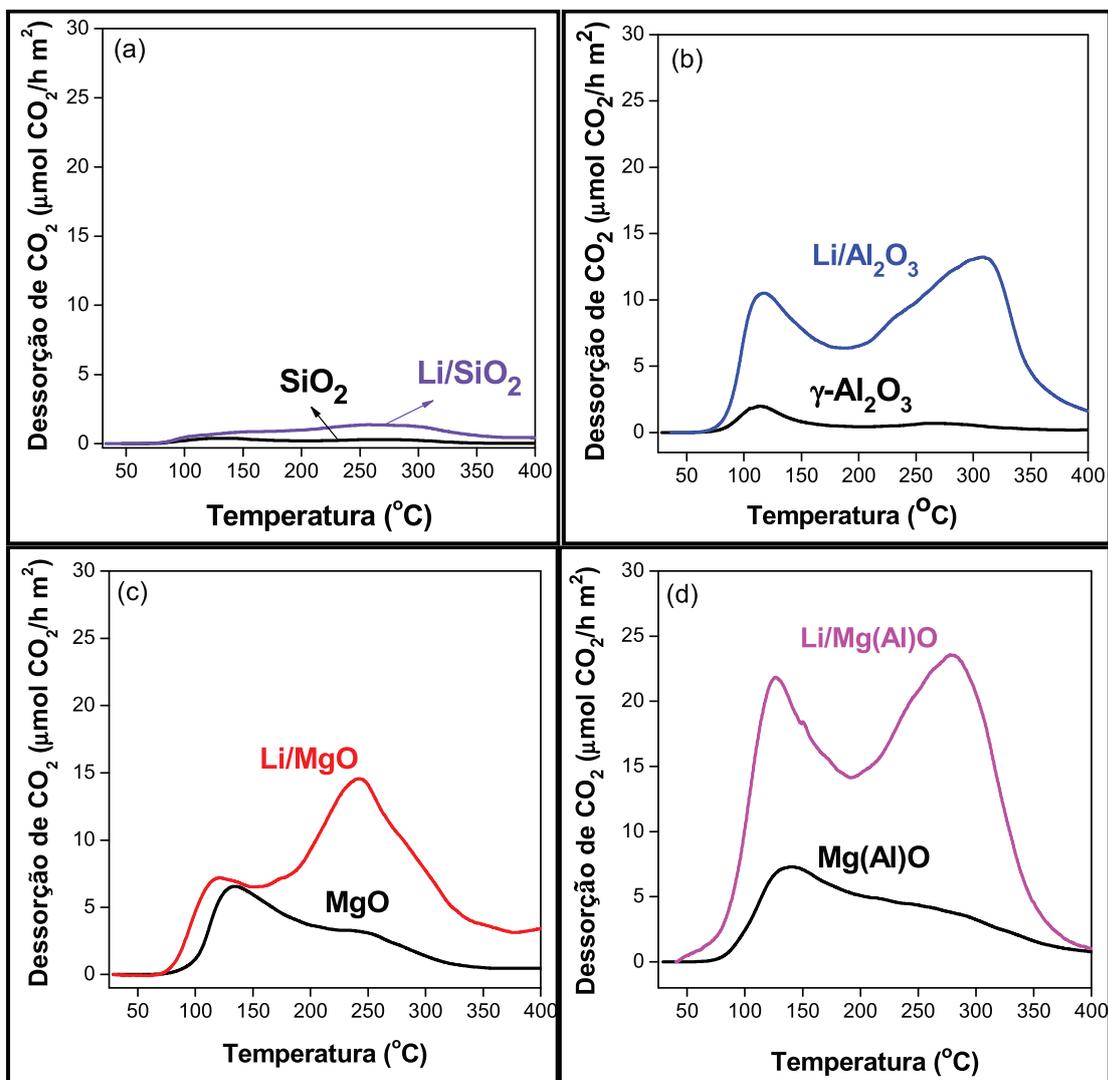
FIGURA 37 – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) para Mg(Al)O (a), Li/Mg(Al)O (b), MgO (c), Li/MgO (d), γ -Al₂O₃ (e), Li/Al₂O₃ (f), SiO₂ (g) e Li/SiO₂ (h).



Fonte: Acervo pessoal.

As propriedades básicas dos catalisadores foram estudadas por Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (DTP- CO_2). Essa técnica fornece informações sobre o número e força dos sítios básicos presentes em amostras sólidas. A molécula de CO_2 apresenta propriedades levemente ácidas e, por isso, possui afinidade para adsorção em sítios básicos. Cada molécula de CO_2 é adsorvida em um sítio básico, o que possibilita a quantificação do número total de sítios básicos da amostra. Além disso, a força desses sítios depende da energia de ligação do CO_2 -sítio básico. Quanto mais forte essa interação, maior a força do sítio e maior a temperatura de dessorção de CO_2 . Os perfis de DTP- CO_2 para os catalisadores contendo lítio estão apresentados na Figura 38.

FIGURA 38 – Perfis de dessorção a temperatura programada de CO_2 para SiO_2 e Li/SiO_2 (a), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Li/Al}_2\text{O}_3$ (b), MgO e Li/MgO (c) e Mg(Al)O e Li/Mg(Al)O (d).



Fonte: Acervo pessoal.

Nenhum sinal de dessorção de CO₂ foi detectado para SiO₂ (Fig. 38-a). Já a γ -Al₂O₃ (Fig. 38-b), contém sítios capazes de se ligar ao CO₂ com força predominantemente fraca, correspondentes a grupos –OH superficiais (DI COSIMO et al., 2000; DÍEZ; DI COSIMO; APESTEGUÍA, 2008; DI SERIO et al., 2006; FERRETTI et al., 2010).

No caso do MgO e Mg(Al)O obtido a partir de hidrotalcita (Fig. 38-c e 38-d), sabe-se que esses óxidos são compostos de 3 tipos de sítios básicos: grupos hidroxila superficiais (–OH), pares ácido–base de Lewis (Mⁿ⁺–O²⁻ em que Mⁿ⁺ são cátions Mg²⁺ ou Al³⁺) e ânions O²⁻ isolados, de baixa coordenação, localizados nas bordas e esquinas dos cristais. Esses sítios apresentam a seguinte sequência de força básica: ânions O²⁻ de baixa coordenação > pares ácido–base de Lewis (Mⁿ⁺–O²⁻) > grupos hidroxila superficiais (–OH) (DI COSIMO; DÍEZ; APESTEGUÍA, 1998; DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2000).

De maneira geral, a adição de lítio aos catalisadores causou um aumento na densidade de sítios básicos, observada pela área sob as curvas DTP e modificou a distribuição de força dos sítios básicos, verificada pelos diferentes perfis das curvas DTP (Fig. 38-a, 38-b, 38-c e 38-d). Em especial, a adição de lítio contribuiu para o aumento dos sítios fortes nos catalisadores, sítios esses que dessorvem CO₂ em temperaturas mais elevadas. É importante ressaltar ainda a forte influência dos suportes nas propriedades básicas dos catalisadores que são claramente visualizadas na Fig. 38.

A quantidade de CO₂ dessorvido dos catalisadores foi obtida pela integração das curvas de DTP-CO₂ usando funções Gaussianas. Os perfis das curvas foram relativamente semelhantes para todas as amostras contendo lítio, podendo ser deconvoluídas em 3 bandas, com máximas taxas de dessorção entre 115-120°C, 165-215°C e 250-305°C. A contribuição de cada banda de dessorção está apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 – Densidade de sítios básicos para os catalisadores cotendo lítio.

Catalisadores	Densidade de sítios básicos – nb* ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)			
	nb totais**	nb fracos	nb médios	nb fortes
Li/SiO ₂	0,4	0,0	0,1	0,3
Li/Al ₂ O ₃	4,5	0,9	1,8	1,8
Li/MgO	3,3	0,6	0,2	2,5
Li/Mg(Al)O	7,3	1,0	2,4	3,9

* nb representa o número de sítios básicos.

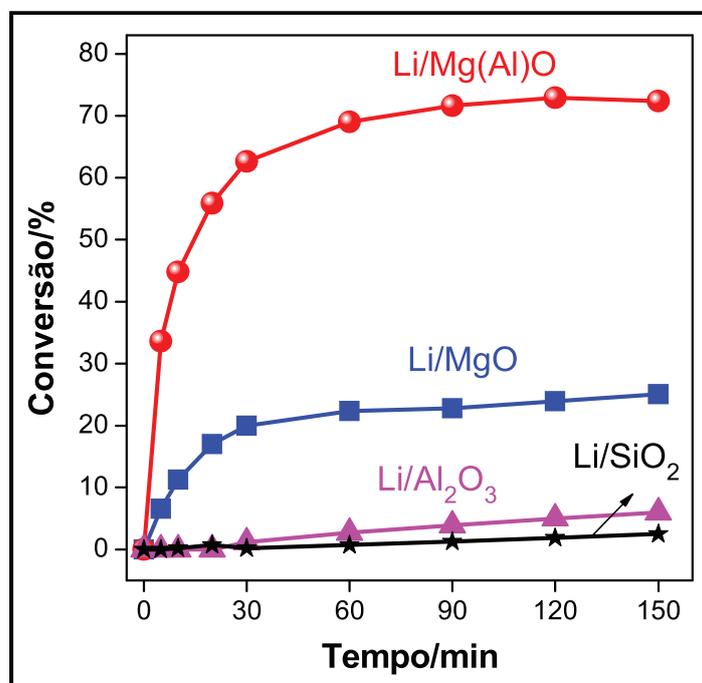
** Obtido pela soma das contribuições das bandas de nb fracos, médios e fortes.

Fonte: Acervo pessoal.

III. 4.2 Ensaio catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando-se acetato de metila e etanol como moléculas modelo da reação de transesterificação. A Fig. 39 apresenta os testes catalíticos para as amostras de lítio impregnado em diferentes suportes.

FIGURA 39 – Testes catalíticos para as amostras de lítio suportado na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.*



* Condições reacionais: 40°C, 0,2% de catalisador, relação molar entre etanol/acetato de metila = 6. Fonte: Acervo pessoal.

Todos os óxidos (MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl e SiO_2) e precursores dos óxidos (Mg(OH)_2 , Al(O)OH , hidrotalcita de MgAl e Aerosil[®]380) foram inativos para transesterificação nas condições estudadas. Entretanto, com a adição de lítio nos óxidos, houve um aumento na atividade catalítica. Porém, como pode ser visto na Fig. 39, a natureza do suporte influenciou fortemente na criação dos sítios ativos para a reação e, conseqüentemente, na atividade para a reação. Baixas conversões foram obtidas para Li/SiO_2 e $\text{Li/Al}_2\text{O}_3$.

Possivelmente, o Li_2O formado pela decomposição do LiNO_3 reagiu irreversivelmente com os suportes SiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando os compostos estáveis de silicatos e aluminatos de lítio que foram detectados por DRX. Dessa forma, a forte interação do Li_2O com SiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser responsável pela baixa atividade catalítica observada para as amostras Li/SiO_2 e $\text{Li/Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, as amostras de lítio impregnado em MgO e Mg(Al)O mostraram-se bastante ativas para a transesterificação, considerando as condições amenas de reação empregadas.

A fase ativa do Li/MgO pode ser o Li_2O altamente básico, presente na forma de pequenos domínios cristalográficos ou amorfos, bastante dispersos na matriz do suporte (DÍEZ; APESTEGUÍA; DI COSIMO, 2006). Além do Li_2O , outros sítios ativos podem estar presentes no Li/MgO . Esses sítios são formados pela dopagem do MgO com Li . Após tratamento térmico, os íons Li^+ tendem a se localizar próximo à superfície dos cristalitos de MgO e induzem a formação de defeitos que são importantes para a catálise heterogênea (BERGER et al., 2007). A substituição de cátions divalentes de Mg^{2+} por monovalentes de Li^+ resulta na promoção estrutural do MgO , formando ânions O^{2-} de baixa coordenação e alta força básica (LUNSFORD et al., 1989; WANG; LUNSFORD, 1986).

Importante notar, entretanto, que o catalisador Li/Mg(Al)O mostrou-se ainda mais ativo que Li/MgO para transesterificação. Isso mostra que a adição de pequenas quantidades de Al^{3+} no MgO tem um efeito positivo na criação dos sítios ativos após a impregnação de lítio. Segundo Di Cosimo, Díez e Apesteguía (1998), a adição de Al^{3+} no MgO cria defeitos na rede do MgO , fazendo com que os ânions O^{2-} adjacentes aos átomos de Al se tornem de coordenação insaturada. Dessa maneira, a impregnação de lítio em um óxido com maior quantidade de defeitos estruturais como o Mg(Al)O pode ter favorecido ainda mais a formação dos sítios ativos para transesterificação, resultando na maior conversão obtida para o Li/Mg(Al)O em relação ao Li/MgO .

III. 4.3 Ensaios de estabilidade

A investigação da lixiviação de cátions de catalisadores heterogêneos para a solução é bastante importante visto que pode levar à contaminação do produto final, nesse caso o biodiesel. Além disso, pode causar a desativação do catalisador, limitando a sua reutilização em um processo batelada subsequente.

Dessa forma, foram realizados estudos de lixiviação de lítio através da análise química da solução de reação por espectrometria de emissão atômica por chama. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Pequena quantidade de Li^+ lixiviado foi detectada para as amostras Li/SiO_2 e $\text{Li/Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, uma maior concentração de Li^+ foi encontrada nas soluções de Li/MgO e Li/Mg(Al)O , mostrando uma baixa estabilidade dessas amostras no meio reacional. É importante comentar que a amostra Li/Mg(Al)O apresentou maior conversão que Li/MgO e menor lixiviação de Li^+ para a solução. Isso indica que a adição de Al^{3+} no suporte MgO aumenta tanto a atividade catalítica quanto a estabilidade dos catalisadores contendo lítio, embora a lixiviação ainda permaneça alta para Li/Mg(Al)O .

TABELA 5 – Análise química de Li^+ na solução após a reação e porcentagem de lixiviação de Li^+ dos catalisadores.

Catalisadores	Concentração de Li^+ na solução após a reação (mg L^{-1}) [*]	Lixiviação de Li^+ (% em massa) ^{**}
Li/SiO_2	0,2	0,2
$\text{Li/Al}_2\text{O}_3$	1,9	1,5
Li/MgO	67,5	88,7
Li/Mg(Al)O	55,4	69,9

* Obtida por Espectrometria de Emissão Atômica em Chama (FAES).

** Calculada pela relação entre a massa de Li^+ na solução e a massa de Li^+ nos catalisadores determinado por ICP-OES.

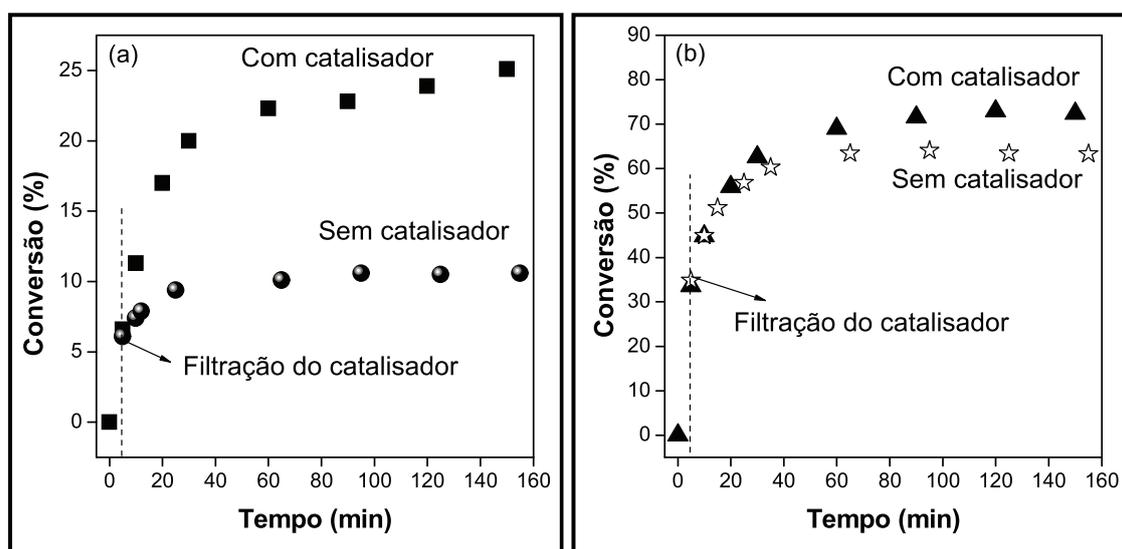
Fonte: Acervo pessoal.

Adicionalmente, a lixiviação de cátions pode levar à formação de espécies ativas na solução, capazes de catalisar a reação em meio homogêneo. Dessa forma, é importante investigar se essas espécies de Li^+ lixiviadas dos catalisadores são capazes de formar espécies ativas em fase homogênea.

De acordo com Sheldon et al. (1998), prova rigorosa de heterogeneidade somente pode ser obtida filtrando-se o catalisador antes do término da reação, na temperatura de reação, e monitorando a atividade do filtrado. Se a reação for interrompida após a separação do catalisador, isso significa que a reação ocorre em fase heterogênea. Caso a reação continue ocorrendo após a separação do sólido, existe também contribuição homogênea.

Portanto, os catalisadores Li/MgO e Li/Mg(Al)O foram colocados em contato com a mistura reacional por 5 min sob as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. Em seguida, os sólidos foram filtrados e a composição do líquido remanescente foi monitorada em intervalos regulares de tempo. Os resultados estão apresentados na Figura 40.

FIGURA 40 – Reação de transesterificação na presença do catalisador e após a separação do catalisador do meio reacional para as amostras de Li/MgO (a) e Li/Mg(Al)O (b).



Fonte: Acervo pessoal.

Para ambos os materiais verifica-se um aumento nos valores de conversão após a separação dos catalisadores do meio reacional. Ou seja, a reação continua avançando, sem catalisador sólido, até atingir o equilíbrio. Isso indica que existe contribuição homogênea das espécies de Li^+ lixiviadas para a solução.

III. 5 CONCLUSÕES

Óxidos contendo lítio foram preparados por impregnação de LiNO_3 em suportes de diferentes propriedades ácido/base. A adição de lítio ao MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mg(Al)O e SiO_2 causa modificações na morfologia, redução da área específica e aumento do tamanho de partícula dos óxidos. Lítio ainda modifica a reatividade dos materiais pelo aumento do número e força dos sítios básicos. A natureza do suporte afetou fortemente o desempenho catalítico dos óxidos contendo lítio para a reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. A reação de lítio com os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 resulta na formação de aluminatos e silicatos de lítio que foram inativos para a reação. Por outro lado, Li/MgO e Li/Mg(Al)O foram ativos para a transesterificação, provavelmente devido à presença de grande quantidade de sítios básicos fortes (ânions O^{2-} de baixa coordenação). Li/Mg(Al)O apresentou conversão ainda maior que Li/MgO . Dessa forma, os catalisadores Li/MgO e Li/Mg(Al)O são bastante ativos para transesterificação, em baixa temperatura de reação, o que os torna possíveis candidatos para produção de biodiesel via catálise heterogênea. Entretanto, foi detectada lixiviação de Li^+ para a solução, o que resultou em uma forte contribuição homogênea. Isso mostra que a reação ocorre em fase homogênea/heterogênea na presença dos catalisadores óxidos contendo lítio. De fato, a estabilidade desses materiais deve ser melhorada, de forma a torná-los adequados para produção de biodiesel.

III. 6 REFERÊNCIAS

ABELLÓ, S. et al. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 191–198, 2005.

ARITANI, H. et al. Characterization of Li-Doped MgO Catalysts for Oxidative Coupling of Methane by Means of Mg K-Edge XANES. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 10133-10143, 2000.

ATKINS, P. W. et al. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

BERGER, T. et al. Lithium ion induced surface reactivity changes on MgO nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 61–67, 2007.

BOLOGNINI, M. et al. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 103–111, 2002.

CASTRO, C. S. et al. MgAlLi mixed oxides derived from hydrotalcite for catalytic transesterification. **Catalysis Letters**, v. 141, p. 1316–1323, 2011.

CHIZALLET, C. et al. Role of hydroxyl groups in the basic reactivity of MgO: a theoretical and experimental study. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 61, p. 479-488, 2006.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981. 377 p.

CLAUS, P. et al. Pd/MgO: catalyst characterization and phenol hydrogenation activity. **Journal of Catalysis**, v. 192, p. 88–97, 2000.

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

CROCELLÀ, V. et al. The balance of acid, basic and redox sites in Mg/Me-mixed oxides: The effect on catalytic performance in the gas-phase alkylation of m-cresol with methanol. **Journal of Catalysis**, v. 270, p. 125–135, 2010.

DI COSIMO, J. I. et al. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on MgyAlOx catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 190, p. 261–275, 2000.

DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Synthesis of α,β -unsaturated ketones over thermally activated Mg–Al hydrotalcites. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 433–449, 1998.

DI SERIO, M. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009–3014, 2006.

DÍEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Acid–base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. **Catalysis Today**, v. 63, p. 53–62, 2000.

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

DÍEZ, V. K.; DI COSIMO, J. I.; APESTEGUÍA, C. R. Study of the citral/acetone reaction on MgAlOx oxides: effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, p. 143–151, 2008.

D'SOUZA, L.; RICHARDS, R. Synthesis of metal-oxide nanoparticles: liquid–solid transformations. In: RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, M. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. Hoboken: JohnWiley & Sons, 2007. Cap. 3, p. 81-117.

FERRETTI, C. A. **Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos**. Tese (Doutorado em Química) – Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL – CONICET, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé, Argentina, 2010.

FERRETTI, C. A. et al. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid–base catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 346–354, 2010.

GITZEN, W. H. **Alumina as a ceramic material**. Westerville: The American Ceramic Society, 1970.

GREENWELL, H. C. et al. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 114, p. 397–402, 2006.

HAO, Y. et al. CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation. **Journal of Catalysis**, v. 261, p. 137–149, 2009.

HOSSEINI, S. A.; NIAEI, A.; SALARI, D. Production of γ -Al₂O₃ from kaolin. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 1, p. 23-27, 2011.

HOSSEINI, Z.; TAGHIZADEH, M.; YARIPOUR, F. Synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, p. 128–134, 2011.

JEEVANANDAM, P.; KLABUNDE, K. J. Absorbents. In: RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, M. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. Hoboken: John Wiley e Sons, 2007. Cap. 14, p. 381-410.

JOHN, J. W. G.; JOS VAN DILLEN, A. Preparation of solid catalysts. Supported Catalysts. Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation. In: ERTL, G., et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, v. 1, 2008. Cap. 2.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). International Centre for Diffraction Data. Pensilvânia, USA, 1994 (CD Rom).

KNOZINGER, E. et al. Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites. **Surface Science**, v. 290, p. 388-402, 1993.

LAWRIE, L. **Handbook of industrial catalysts**. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011.

LEE, D.; PARK, Y.; LEE, K. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, p. 63–77, 2009.

LEVELES, L. et al. Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst. II. Active site characterization and hydrocarbon activation. **Journal of Catalysis**, v. 218, p. 307–314, 2003.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84. ed. [S.l.]: CRC Press, 2004.

LUNSFORD, J. H. et al. Oxidative dimerization of methane over well defined lithium-promoted magnesium oxide catalysts. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 87, p. 13-21, 1989.

MARCEAU, E. et al. Preparation of solid catalysts. Supported catalysts. Ion exchange and impregnation. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, v. 1, 2008. Cap. 2.

MARTÍNEZ, N. C.; DUMESIC, J. A. Characterization of solid catalysts. Thermochemical characterization. Basicity of binary metal oxides and supported metal oxides. In: ERTL, G., et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, v. 1, 2008. Cap. 3.

MESHKANIA, F.; REZAEI, M. Nanocrystalline MgO supported nickel-based bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10295-10301, 2010.

NORBY, T.; ANDERSEN, A. G. Electrical conductivity and defect structure of lithium doped magnesium oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 71, p. 89-102, 1991.

OKAMOTO, M. Effect of alkali metal oxide addition on the sinterability of MgO–B₂O₃–Al₂O₃ glass–Al₂O₃ filler composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1110–1114, 2008.

PATIL, N. S. et al. Epoxidation of styrene by anhydrous t-butyl hydroperoxide over reusable gold supported on MgO and other alkaline earth oxides. **Journal of Catalysis**, v. 223, p. 236–239, 2004.

POLYCHRONOPOULOU, K.; FIERRO, J. L. G.; EFSTATHIOU, A. M. The phenol steam reforming reaction over MgO-based supported Rh catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 228, p. 417–432, 2004.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. **International journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, p. 203-221, 2011.

SHELDON, R. A. et al. Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? **Accounts of Chemical Research**, v. 31, p. 485-493, 1998.

TANG, L. et al. The promoting effect of ceria on Li/MgO catalysts for oxidative coupling of methane. **Catalysis Today**, v. 178, p. 172–180, 2011.

TITTABUT, T.; TRAKARNPRUK, W. Metal-Loaded MgAl Oxides for Transesterification of Glycerol Tributyrates and Palm Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 2176-2181, 2008.

TOMPOS, A. et al. Role of modifiers in multi-component MgO-supported Au catalysts designed for preferential CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 266, p. 207–217, 2009.

UNGER, K. K. Surface structure of amorphous and crystalline porous silicas. In: BERGNA, H. E. **The colloid chemistry of silica**. [S.l.]: ACS, 1994. Cap. 8, p. 165-181.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. Silica: preparation and properties. In:—. **Studies in Surface Science and Catalysis: Characterization and chemical modification of the silica surface**. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo: Elsevier, 1995a. Cap. 1, p. 3-30.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. The surface chemistry of silica. In:—. **Studies in Surface Science and Catalysis: Characterization and chemical modification of the silica surface.** Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo: Elsevier, 1995b. Cap. 3, p. 59-78.

WANG, J.; LUNSFORD, J.H. Characterization of $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ centers in lithium-doped MgO catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, p. 5883-5887, 1986.

CAPÍTULO IV

ÓXIDOS MISTOS MgAl MODIFICADOS COM CÁLCIO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA

IV. 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma grande variedade de materiais tem sido avaliada como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Em particular, o CaO é um dos catalisadores mais investigados para essa finalidade devido ao seu baixo custo, facilidade de preparação, tolerância à pequenas quantidades de água e ácidos graxos livres, baixa solubilidade em metanol e boa atividade catalítica para transesterificação (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011).

A principal fonte de cálcio é o calcário, rocha sedimentar de grande disponibilidade, composta em grande parte por carbonato de cálcio. Além disso, o CaO pode ser produzido pela decomposição térmica de resíduos contendo carbonato de cálcio encontrado na carapaça de moluscos (ostras, caranguejos e caracóis, por exemplo) (BOEY; MANIAM; HAMID, 2009; NAKATANI et al., 2009; VIRIYA-EMPIKUL et al., 2012), além da casca de ovo (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2012; WEI; XU; LI; 2009), o que pode reduzir ainda mais o custo do catalisador.

Apesar de ser bastante ativo para transesterificação, o aumento da atividade catalítica do CaO é ainda essencial para a obtenção de um catalisador que seja competitivo com os catalisadores homogêneos (NaOH ou KOH) usados na obtenção industrial de biodiesel. Além disso, alguns estudos relatam a ocorrência de lixiviação de Ca^{2+} do CaO durante a reação. De fato, a lixiviação de Ca^{2+} a partir do CaO é apontada como o principal problema impedindo a sua utilização comercial (KOUZU; HIDAKA, 2012). Consequentemente, os desafios atuais envolvendo a utilização de CaO como catalisador para transesterificação consistem em aumentar sua atividade catalítica bem como melhorar sua estabilidade minimizando a lixiviação de Ca^{2+} para a solução.

Alguns trabalhos mostram que a dispersão do CaO em um suporte pode aumentar seu desempenho catalítico. Yan, Lu e Liang (2008) prepararam catalisadores baseados em CaO suportado em MgO, SiO_2 , Al_2O_3 e zeólita HY, pelo método de impregnação via úmida. Esses materiais foram avaliados na transesterificação de óleo de canola com metanol. Foi observado que o catalisador contendo 16,5% (m/m) de CaO suportado em MgO apresentou a maior atividade (92% de conversão), usando 2% de catalisador, relação molar metanol/óleo igual a 18, temperatura de 64,5°C e 3,5 h de reação. Para o CaO puro, usando 10% de catalisador e mantendo as demais condições, a conversão foi de apenas 58%.

Umdu, Tuncer e Seker (2009) prepararam CaO e MgO suportados em Al₂O₃. Esses materiais foram avaliados na transesterificação de lipídios de microalga *Nannochloropsis oculata*. Os resultados mostraram que CaO e MgO puros foram inativos para a reação. Entretanto, CaO e MgO suportados em Al₂O₃ foram ativos. Nas condições reacionais de 2% de catalisador, 50°C, 4 h de reação e relação molar metanol/óleo igual a 6, a amostra contendo 80% (m/m) de CaO/Al₂O₃ apresentou a maior atividade dentre os catalisadores estudados.

Albuquerque et al. (2008a) sintetizaram catalisadores baseados em CaO suportado em sílicas mesoporosas (SBA-15, MCM-41 e SiO₂ amorfa). Esses materiais foram avaliados na transesterificação modelo entre butirato de etila com metanol a 60°C e 1 h de reação, sob atmosfera inerte de N₂. Os diferentes suportes tiveram grande influência na atividade catalítica dos materiais. O uso de SBA-15 gerou catalisadores mais ativos que aqueles preparados com MCM-41 e sílica amorfa. Os autores relacionam a atividade do CaO/SBA-15 à maior estabilidade térmica da SBA-15, que permite a ativação dos catalisadores em altas temperaturas (800°C), sem causar modificações na estrutura do suporte. A amostra contendo 14% de CaO (m/m) suportado em SBA-15 foi a mais ativa e, diferentemente do CaO comercial, não foi observada lixiviação da fase ativa no meio reacional.

Na realidade, não existe consenso na literatura quanto à estabilidade do CaO para transesterificação. Albuquerque et al. (2008a) estudaram a reação dos catalisadores somente com metanol e, após a separação do catalisador, o metanol recuperado foi colocado para reagir com o éster (butirato de etila). Os autores verificaram que não houve reação em fase homogênea para CaO/SBA-15 enquanto para o CaO comercial houve (a conversão foi de 8,5% após 1 h a 60°C). Em outro estudo, Albuquerque et al. (2008b) também excluíram a contribuição da catálise homogênea usando óxidos de Mg e Ca na transesterificação entre butirato de etila com metanol.

Já Granados et al. (2007) observaram que a reação de transesterificação entre óleo de girassol com metanol na presença de CaO ocorre devido às contribuições homogênea e heterogênea. Ou seja, parte da reação ocorre nos sítios básicos na superfície do CaO e parte é devido à dissolução do CaO em metanol, criando espécies lixiviadas ativas em meio homogêneo.

Em um trabalho mais recente, Granados et al. (2009) estudaram especificamente a estabilidade do CaO na metanólise de triglicerídeos através de testes de lixiviação e contribuição homogênea. Concluiu-se que a contribuição homogênea decorrente das espécies lixiviadas é desprezível.

Dessa forma, nessa etapa do trabalho propõe-se a dispersão do CaO em um suporte óxido misto de Mg(Al)O obtido a partir de hidrotalcita, com o propósito de aumentar tanto a atividade catalítica quanto a estabilidade do CaO para a transesterificação.

IV. 2 OBJETIVOS

O principal objetivo dessa etapa do trabalho é o aumento da atividade catalítica bem como da estabilidade do CaO para transesterificação. Para isso, propõe-se a dispersão de um CaO sobre um óxido misto de MgAl obtido a partir de hidrotalcita. Especificamente, foram avaliados diferentes teores de Ca^{2+} impregnados em um suporte do tipo hidrotalcita de MgAl e a obtenção de óxidos baseados em Ca/MgAl por calcinação. Esses óxidos foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas e avaliados quanto à atividade catalítica na transesterificação modelo entre acetato de metila e etanol. A estabilidade dos catalisadores foi investigada através do reuso dos catalisadores em bateladas subsequentes, de testes de lixiviação de Ca^{2+} para o meio reacional e determinação da contribuição da catálise homogênea por possíveis espécies lixiviadas do sólido para a solução.

IV. 3 MATERIAIS E MÉTODOS

IV. 3.1 Síntese dos catalisadores

O CaO comercial foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. O fabricante informa que ocorre perda de 10% de massa na temperatura de 1000°C devido ao CO₂ e H₂O adsorvidos. Isso indica que o CaO comercial é parcialmente carbonatado e hidratado.

Com a intenção de preparar um CaO com maior área específica que o CaO comercial, foi utilizado um método de hidratação-desidratação (h-d) do CaO comercial. A metodologia empregada foi adaptada de Di Cosimo, Díez e Apesteguía (1996), que descreve a síntese de MgO de alta área. Brevemente, o CaO_(h-d) foi preparado pela hidratação do CaO comercial, adicionando-se água deionizada ao CaO comercial por gotejamento, em temperatura ambiente, sob agitação magnética. A suspensão obtida permaneceu sob agitação, aquecendo-se a amostra até 80°C por 2 h. A hidratação do CaO levou à formação de Ca(OH)₂ que foi seco em estufa a 85°C por 12 h e então calcinado em forno tubular sob fluxo de ar de 30 mL min⁻¹. O Ca(OH)₂ foi aquecido com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 350°C por 2 h e então novamente aquecido até 500°C por 8 h.

A hidrotalcita de MgAl (HT MgAl) foi sintetizada pelo método de coprecipitação, conforme descrito no Capítulo II da tese. A síntese da hidrotalcita foi repetida diversas vezes e foram obtidos difratogramas de raios X para cada lote para confirmação da formação da estrutura desejada. Ao final, todos os lotes foram misturados obtendo-se uma mistura homogênea que foi utilizada como suporte para impregnação de cálcio.

A impregnação de cálcio na HT MgAl foi feita pelo método de impregnação via úmida. Para tanto, Ca(NO₃)₂·4H₂O (Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 20 mL de água destilada e colocado em contato com a hidrotalcita sintetizada, sob agitação magnética a 80°C, até a secagem. O material resultante foi colocado em estufa a 110°C por 24 h. Foram impregnados diferentes teores de Ca²⁺ em massa: 10, 20, 30 e 40% (massa de Ca²⁺/massa de Ca²⁺ + massa de suporte calcinado). A determinação da massa de suporte calcinado foi feita pela análise termogravimétrica da hidrotalcita, mostrada na Fig. 14. Ou seja, os cálculos do teor de Ca²⁺ foram feitos com base no óxido formado.

Os óxidos mistos MgAl e Ca/MgAl foram obtidos por calcinação da hidrotalcita e hidrotalcita impregnada com Ca^{2+} , respectivamente. O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular sob fluxo de 80 mL min^{-1} de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até a temperatura de 600°C por 0,5 h. Os óxidos produzidos foram armazenados em dessecador a vácuo para evitar a hidratação das amostras e denominados x-Ca/MgAl, em que “x” é o teor de Ca^{2+} em porcentagem em massa.

IV. 3.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos materiais foi feita usando Difractometria de raios X (DRX) em um equipamento Rigaku Geigerflex e radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A base de dados “Power Diffraction File - PDF” do “International Centre for Diffraction Data - ICDD” foi empregada na identificação das fases cristalinas. O tamanho de cristalito dos óxidos foi calculado usando a Equação de Scherrer (CULLITY, 1967).

A análise química elementar e morfologia dos materiais foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS). As imagens foram obtidas em um equipamento Philips XL-30 FEG.

A técnica de Fisissorção de N_2 a -196°C foi usada na determinação da área específica dos materiais em um equipamento Quantachrome, modelo NOVA – 1200. As amostras foram previamente desgaseificadas a 200°C e a área específica obtida usando o método BET (Brunauer–Emmett–Teller).

As propriedades básicas dos catalisadores foram estudadas pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (DTP- CO_2). As amostras foram submetidas a um pré-tratamento usando taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até 600°C por 1 h, em atmosfera de He (fluxo de 50 mL min^{-1}). A amostra foi resfriada até 100°C e a adsorção de CO_2 feita por 1 h, usando um fluxo de 50 mL min^{-1} de CO_2 . Em seguida, realizou-se a purga com He por 1 h para a remoção do CO_2 fisicamente adsorvido. A amostra foi resfriada até 50°C e a dessorção de CO_2 foi então realizada, sob fluxo de He de 30 mL min^{-1} , aquecendo-se a amostra a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 600°C . O CO_2 dessorvido foi detectado usando um detector de condutividade térmica (TCD).

IV. 3.3 Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol anidro (Fig. 4). Os experimentos foram realizados em reatores do tipo batelada, de 2 mL de capacidade volumétrica, usando 0,75 g de mistura reacional (relação molar de etanol/acetato de metila = 6/1) e porcentagem em massa de catalisador igual a 4% (massa de catalisador/massa de mistura reacional). Os reatores foram inseridos em um carrossel que foi colocado dentro de um Becker (Fig. 11) contendo água na temperatura de 50°C, aquecida com o auxílio de um aquecedor com agitação magnética. A reação foi interrompida pela imersão dos reatores em banho de gelo. O catalisador foi separado por centrifugação e o sobrenadante coletado para análise dos produtos por cromatografia gasosa (GC 2010 Shimadzu), usando detector de ionização de chama FID e coluna capilar RTx[®]-1.

IV. 3.4 Testes de estabilidade

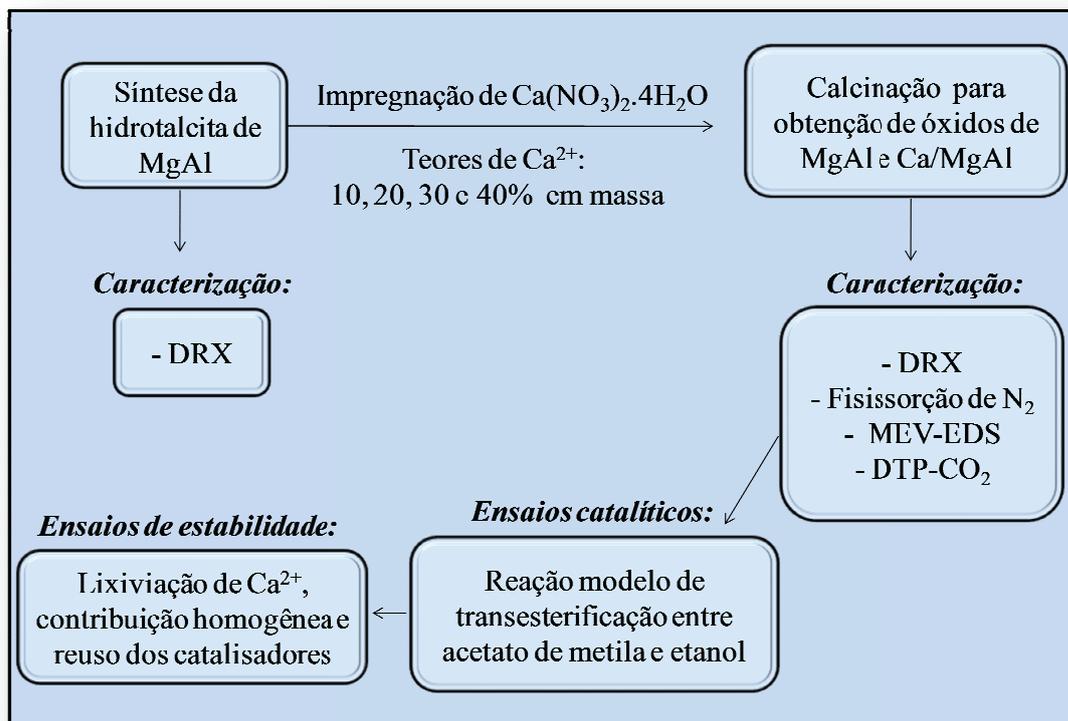
A investigação da estabilidade dos catalisadores foi feita usando diferentes metodologias. Primeiramente, estudou-se a estabilidade dos catalisadores através da metodologia proposta por Sheldon et al. (1998) que consiste na remoção do catalisador do meio reacional e avaliação da composição do filtrado. Os catalisadores foram filtrados após 1 h de reação e a solução remanescente foi mantida sob as mesmas condições reacionais, tendo sua composição monitorada em intervalos regulares de tempo.

Outra metodologia empregada foi a reação do catalisador somente com etanol por 150 min. A amostra 30-Ca/MgAl foi colocada em contato com etanol em um reator encamisado tipo batelada, de 30 mL de capacidade volumétrica e agitação magnética. As condições reacionais foram as mesmas descritas para os testes catalíticos: relação álcool/éster de 6/1 em mol, 4% de catalisador e 50°C. O reator foi aquecido usando um banho de circulação de água na camisa do reator. Após a reação, o etanol foi filtrado usando filtros de seringa de 0,45 µm de diâmetro de poros (Millipore) e usado na transesterificação do acetato de metila. Esse teste permite determinar a contribuição da catálise homogênea realizada por espécies lixiviadas do catalisador para o etanol, capazes de catalisar a reação com o acetato de metila. A reação do etanol recuperado (contendo possíveis espécies lixiviadas do catalisador) com o acetato de metila foi monitorada por cromatografia gasosa em um intervalo de tempo de 3 h.

O reuso dos catalisadores em diferentes bateladas também foi investigado. Os experimentos foram realizados nos minirreatores do tipo batelada, usando as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. Após 2 h de reação, o catalisador foi centrifugado e a solução sobrenadante foi cuidadosamente removida para evitar a remoção de catalisador sólido. Sabendo-se que o CaO é facilmente carbonatado em contato com CO₂ atmosférico, os catalisadores usados não foram secos em estufa entre os reusos como uma forma de tentar evitar a reação do catalisador usado com o CO₂ ambiente. Ou seja, o catalisador usado permaneceu “úmido” (em contato com uma quantidade mínima de reagentes e produtos) e uma nova mistura reacional foi adicionada a esses catalisadores usados para a realização do segundo ciclo de reação.

Além disso, realizou-se análise química de Ca²⁺ na mistura reacional após a reação, para verificar a possível lixiviação de Ca²⁺ dos catalisadores para a solução. As análises foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica em um equipamento Varian SpectrAA100. O sobrenadante da solução foi coletado após a reação e filtrado usando filtros de seringa Millipore. Então, essa solução filtrada contendo compostos orgânicos voláteis (mistura de metanol, etanol, acetato de metila e acetato de etila) foi completamente evaporada e o sólido residual foi ressuspendido com uma solução aquosa de HNO₃ 1% (v/v) para análise química.

A Figura 41 ilustra a sequência de realização do Capítulo IV da tese.

FIGURA 41 – Esquema geral de realização do Capítulo IV.

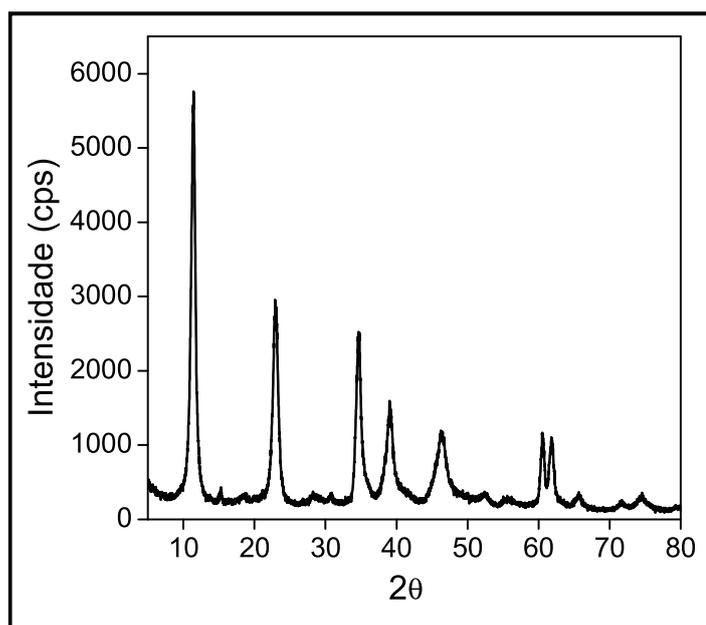
Fonte: Acervo pessoal.

IV. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 4.1 Caracterização dos catalisadores

A Figura 42 apresenta o difratograma de raios X da hidrotalcita sintetizada, mostrando um perfil de difração característico da estrutura desse composto (JCPDS 22-0700).

FIGURA 42 – Difratograma de raios X da hidrotalcita de MgAl.



Fonte: Acervo pessoal.

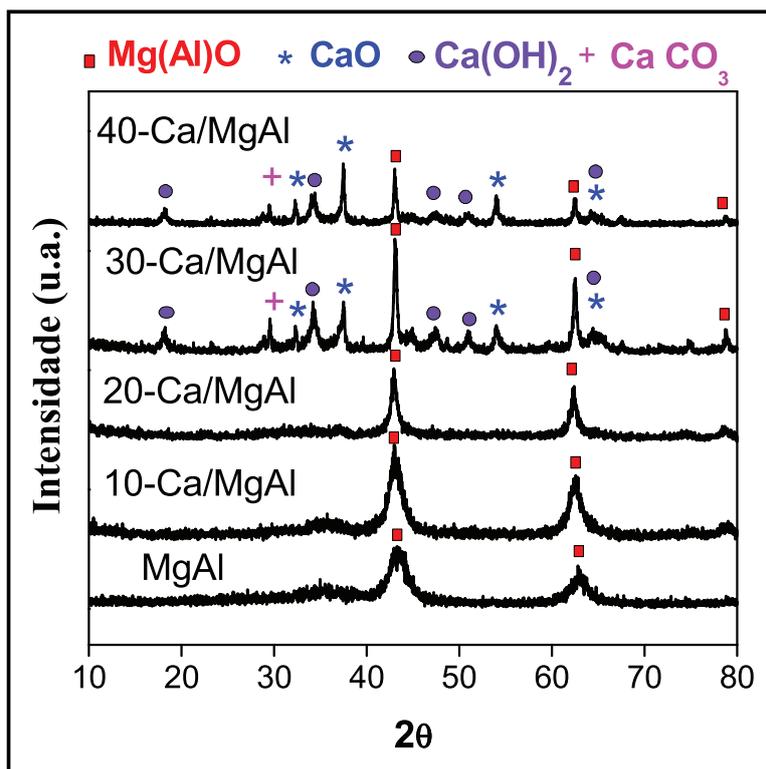
O óxido misto de MgAl foi obtido por calcinação da hidrotalcita de MgAl a 600°C por 0,5 h. O DRX para o MgAl (Fig. 43) apresentou difrações relativas a um óxido misto Mg(Al)O, de baixa cristalinidade, com a estrutura cúbica do MgO (JCPDS 75-1525).

Os difratogramas de raios X dos óxidos contendo Ca²⁺ também estão apresentados na Figura 43. As amostras 10-Ca/MgAl e 20-Ca/MgAl exibiram um perfil de difração similar ao do MgAl. Isso sugere que o CaO formado nessas amostras possui pequeno tamanho de cristalito, bastante disperso sobre o MgAl. Por outro lado, difrações que coincidem com os picos para o CaO (JCPDS 82-1691) são claramente visualizadas nas amostras 30-Ca/MgAl e 40-Ca/MgAl. Os difratogramas para essas últimas amostras revelaram a formação de uma mistura de dois óxidos: CaO e um óxido misto contendo tanto Mg quanto Al [Mg(Al)O]. Não foi observada a formação de óxidos mistos contendo Ca²⁺ na sua estrutura, ou seja, não houve

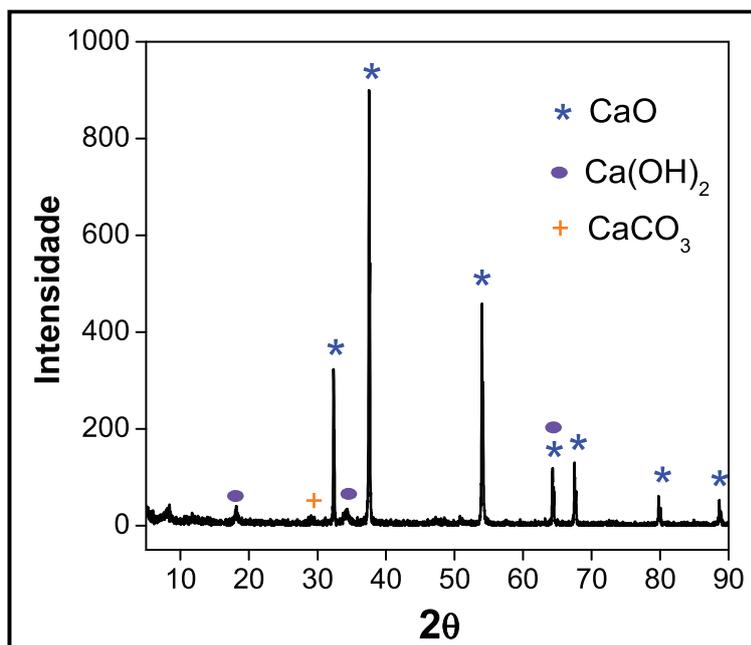
substituição de cátions de Mg^{2+} da rede do $Mg(Al)O$ por cátions de Ca^{2+} . Isso pode ser atribuído à grande diferença entre os raios iônicos do Ca^{2+} (1,00 Å) e do Mg^{2+} (0,72 Å) (ALBUQUERQUE et al., 2008b; LIDE, 2004).

Além disso, detectou-se difrações que coincidem com os picos referentes ao $Ca(OH)_2$ (JCPDS 72-0156) e $CaCO_3$ (JCPDS 85-1108), nas amostras contendo 30 e 40% de Ca (Fig. 43). A formação de $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$ é esperada devido à rápida hidratação e carbonatação do CaO em contato com o ar. É bastante conhecido que o CO_2 e vapor d'água atmosféricos possuem grande afinidade pelos sítios básicos do CaO (GRANADOS et al., 2007; KOUZU; HIDAKA, 2012). Conforme esperado, o difratograma obtido para o CaO comercial apresentou picos de difração que sugerem a formação de uma mistura de CaO, $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$ (Fig. 44).

FIGURA 43 – Difratogramas de raios X dos óxidos MgAl e Ca/MgAl.



Fonte: Acervo pessoal.

FIGURA 44 – Difratoograma de raios X do CaO comercial.

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 6 apresenta a área específica dos catalisadores determinada pelo método BET e o tamanho de cristalito dos óxidos calculado pela Equação de Scherrer (CULLITY, 1967).

TABELA 6 – Área específica BET e tamanho de cristalito para os catalisadores.

Catalisadores	Área BET (m ² g ⁻¹)	Mg(Al)O (nm)*	CaO (nm)**
MgAl	147	4,7	—
10-Ca/MgAl	82	5,6	—
20-Ca/MgAl	16	10,2	—
30-Ca/MgAl	20	32,4	15,0
40-Ca/MgAl	19	36,4	34,3
CaO comercial	6	—	96,3

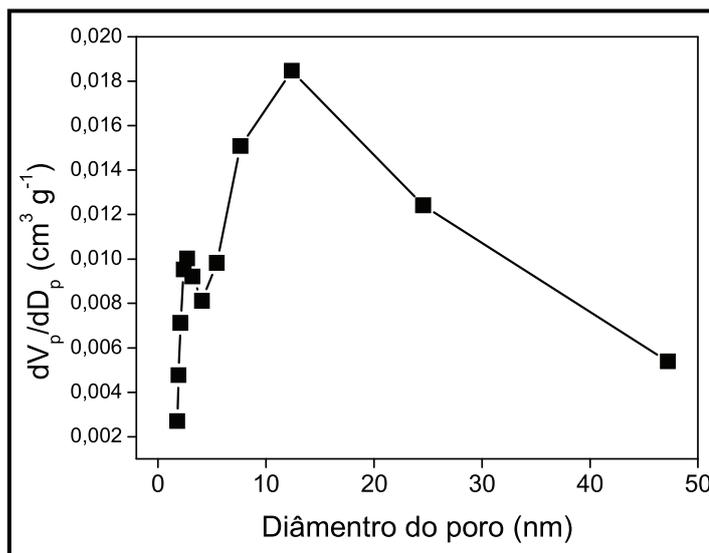
* Determinado pela difração principal do MgO (200), visto que o óxido misto MgAl possui a mesma estrutura cúbica do MgO.

** Determinado pela difração principal do CaO (200).

Fonte: Acervo pessoal.

Pode-se observar que o óxido misto de MgAl obtido da hidrotalcita possui elevada área específica. Porém, houve uma expressiva redução na área específica dos materiais com o aumento do teor cálcio, provavelmente devido ao bloqueio dos mesoporos do MgAl ($2 < D_p < 50$ nm; mostrados na Fig. 45).

FIGURA 45 – Distribuição de tamanho de poros do óxido MgAl.



V_p é o volume de poros e D_p é o diâmetro de poros.

Fonte: Acervo pessoal.

Outra possível justificativa para a redução da área específica do MgAl com a adição de Ca^{2+} é o aumento da proporção de CaO nos óxidos Ca/MgAl, que possui área específica inferior ao MgAl (Tabela 6).

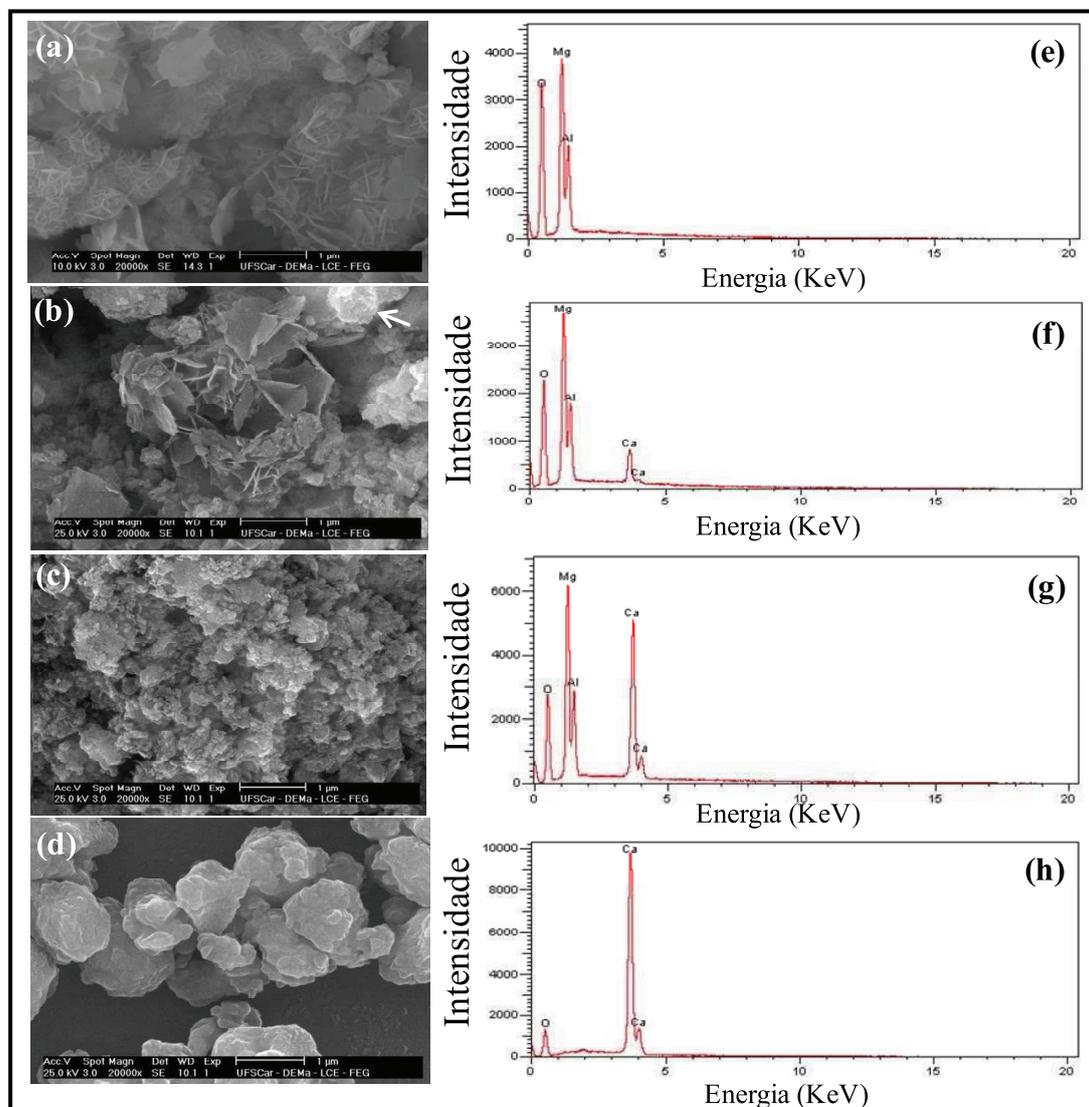
Por outro lado, de maneira geral, pode-se dizer que todas as amostras contendo CaO suportado (Ca/MgAl) possuem área específica superior ao CaO comercial e que as amostras contendo 20, 30 e 40% de Ca^{2+} apresentaram área específica similar.

A Tabela 6 também apresenta o tamanho de cristalito para os catalisadores. Observa-se que a adição de cálcio aumentou o tamanho de cristalito do Mg(Al)O. Isso significa que a adição de cálcio induziu o crescimento dos cristais de Mg(Al)O que foram formados durante a calcinação da hidrotalcita impregnada com cálcio. Esse crescimento dos cristais de Mg(Al)O é outro fator que pode estar contribuindo para a redução da área específica dos óxidos Ca/MgAl em relação ao MgAl.

O tamanho de cristalito do CaO mostrou-se dependente do teor de cálcio nos catalisadores. Quanto maior o teor de cálcio, maior o tamanho de cristalito do CaO (Tabela 6). Importante destacar que o tamanho de cristalito do CaO foi consideravelmente menor nas amostras impregnadas (30-Ca/MgAl e 40-Ca/MgAl) que para o CaO comercial. No caso das amostras 10-Ca/MgAl e 20-Ca/MgAl, não foram detectadas difrações referentes ao CaO altamente disperso e, portanto, não foi possível calcular seu tamanho de cristalito.

A morfologia dos materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG). A Figura 46-a apresenta a micrografia para o MgAl, confirmando a estrutura tipo “plaquetas”, representativa dos óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcita (REICHLE; KANG; EVERHARDT, 1986; XIE; PENG; CHEN, 2006). As Figuras 46-b e 46-c apresentam as micrografias para 20-Ca/MgAl e 40-Ca/MgAl, respectivamente. Pode-se observar que a morfologia do tipo “plaqueta” do MgAl (Fig. 46-a) foi gradualmente modificada com a adição de cálcio, assemelhando-se à morfologia do CaO (Fig. 46-d). Dessa forma, pode-se inferir que, com o aumento do teor de cálcio nos catalisadores, forma-se uma fase segregada de CaO que recobre a superfície do MgAl.

FIGURA 46 – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG) para o MgAl (a); 20-Ca/MgAl (b); 40-Ca/MgAl (c) e CaO (d) e Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) das micrografias apresentadas a esquerda (e-h).



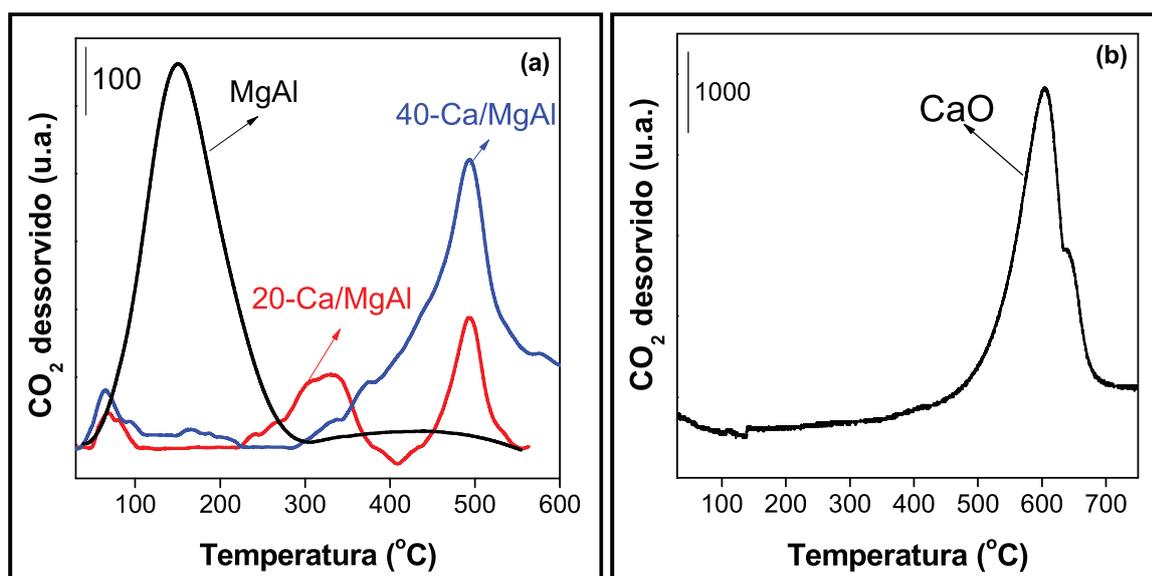
Fonte: Acervo pessoal.

A análise química da superfície dos óxidos foi feita usando um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As Figuras 46 e-h mostram os espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) referentes às micrografias apresentadas à esquerda.

O teor de cálcio na superfície dos catalisadores foi de 16% para 20-Ca/MgAl, 27% para 40-Ca/MgAl e 41% para o CaO comercial. Os valores nominais de Ca são mostrados na sigla dos catalisadores e o CaO comercial possui 71,4% de Ca nominal. Portanto, o conteúdo de cálcio na superfície dos materiais foi menor que os valores nominais para todas as amostras. Esse menor teor de cálcio pode ser atribuído à reação dos catalisadores com vapor d'água e CO₂ atmosféricos, já confirmados por DRX. Ou seja, a reação do CaO superficial com H₂O e CO₂ levou a um aumento da massa dos catalisadores pela formação de Ca(OH)₂ e CaCO₃, respectivamente. Com isso, a porcentagem em massa de cálcio nos catalisadores foi reduzida.

As propriedades básicas dos catalisadores foram estudadas pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (DTP-CO₂). Os perfis de DTP-CO₂ para os óxidos são apresentados na Figura 47.

FIGURA 47 – Perfis de DTP-CO₂ para MgAl, 20-Ca/MgAl e 40-Ca/MgAl (a) e CaO comercial (b).



Fonte: Acervo pessoal.

Para o MgAl (Fig. 47-a), uma banda larga de desorção de CO₂ é observada entre 50-280°C. Essa banda pode ser atribuída à interação do CO₂ com sítios de força básica fraca, relativos aos grupos ⁻OH superficiais e de força básica mediana, relacionados com os pares cátion-oxigênio (Mg²⁺O²⁻ e Al³⁺O²⁻) (BOLOGNINI et al., 2002; DI SERIO et al., 2006; SILVA et al., 2010). Deve-se ressaltar que essa é a única banda observada para o MgAl.

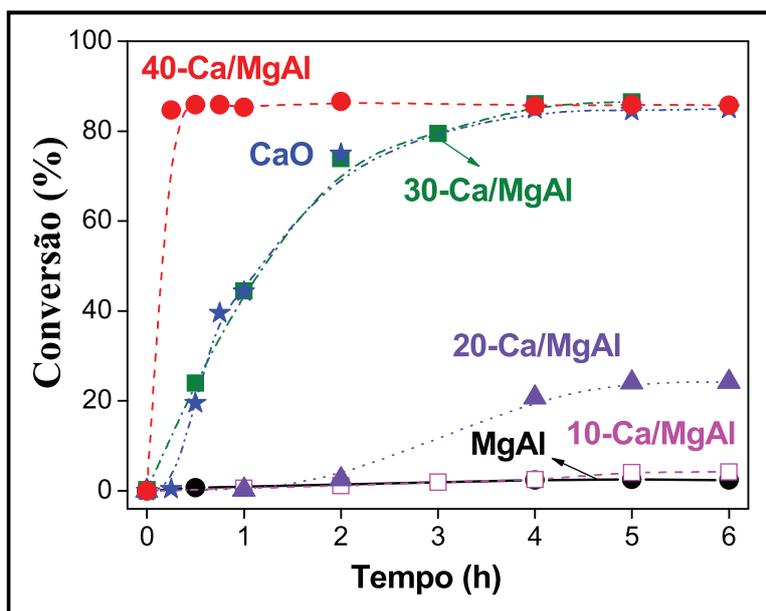
Já para as amostras contendo cálcio, essa banda larga desaparece, o que sugere que as partículas de CaO estão recobrando a superfície do MgAl. O recobrimento da superfície do MgAl por CaO também foi sugerido por MEV. A primeira e pequena banda que aparece em temperatura menor que 100°C para 20-Ca/MgAl e 40-Ca/MgAl é, provavelmente, referente aos grupos OH^- do Ca(OH)_2 . Pode-se notar ainda que a incorporação de cálcio nos catalisadores criou sítios básicos mais fortes, mostrando bandas de dessorção de CO_2 em temperaturas mais elevadas que a observada para o MgAl. A banda centrada em 500°C é possivelmente referente aos pares $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$, que possuem alta força básica (ALBUQUERQUE et al., 2009; TAUFUQ-YAP et al., 2011). É interessante ressaltar que a amostra 40-Ca/MgAl possui a maior quantidade de sítios básicos fortes (Fig. 47-a). No caso do CaO comercial (Fig. 47-b), essa amostra também possui uma grande quantidade de sítios básicos fortes, conforme mostrado pela intensa banda de dessorção de CO_2 centrada em cerca de 600°C.

De maneira resumida, pode-se dizer que as análises de DTP- CO_2 revelaram que os óxidos contendo cálcio (Ca/MgAl) possuem sítios básicos mais fortes que o MgAl e esses resultados estão de acordo com trabalhos semelhantes da literatura (ALBUQUERQUE et al., 2009; TAUFUQ-YAP et al., 2011; YAN; LU; LIANG, 2008).

IV. 4.2 Ensaio catalítico

Os óxidos MgAl, Ca/MgAl e CaO comercial foram avaliados como catalisadores na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Os resultados estão apresentados na Figura 48.

FIGURA 48 – Avaliação catalítica na transesterificação modelo entre acetato de metila e etanol*.

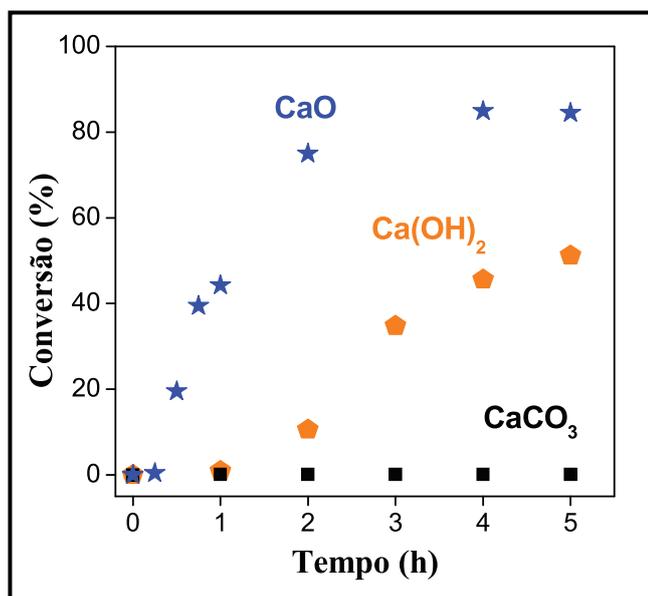


*Condições reacionais: 50°C, 4% de catalisador e relação molar entre etanol/acetato de metila igual a 6. **Fonte:** Acervo pessoal.

O MgAl não foi ativo para transesterificação. Entretanto, a impregnação de cálcio aumentou expressivamente a atividade catalítica dos óxidos. Baseado nisso, é possível inferir que a adição de cálcio ao MgAl é imprescindível para a criação dos sítios ativos para a reação. Os resultados de DRX mostraram que os óxidos Ca/MgAl são essencialmente compostos por uma mistura de óxidos: CaO e MgAl (óxido misto contendo tanto Mg como Al na rede). Portanto, os óxidos Ca/MgAl parecem se comportar como óxidos isolados (MgAl + CaO) durante a reação. Uma vez que o MgAl foi inativo, o CaO é provavelmente a fase ativa para transesterificação, ou seja, os ânions O^{2-} ligados ao Ca^{2+} . Aparentemente, o suporte MgAl tem como função apenas auxiliar na dispersão da fase ativa (CaO).

Considerando que foram detectados $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$ por DRX nos catalisadores, é importante analisar se esses compostos são ativos para a reação. A Figura 49 apresenta as cinéticas de transesterificação para amostras comerciais de $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ e CaO.

FIGURA 49 – Cinéticas de transesterificação entre acetato de metila e etanol usando CaCO_3 , Ca(OH)_2 e CaO comerciais*.



*Condições reacionais: 50°C, 4% de catalisador e relação molar entre etanol/acetato de metila igual a 6. **Fonte:** Acervo pessoal.

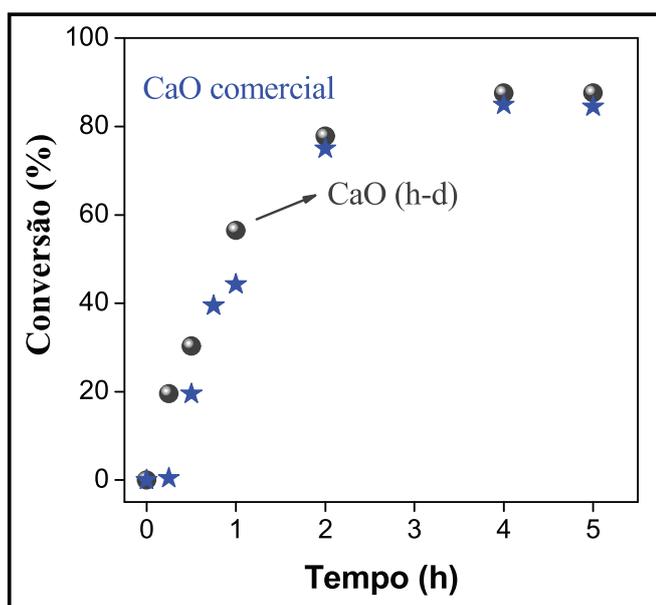
O CaCO_3 não foi ativo para a reação, porém, o Ca(OH)_2 possui atividade nas condições estudadas (Fig. 49). Isso significa que o Ca(OH)_2 pode estar contribuindo para a atividade dos catalisadores Ca/MgAl em tempos de reação superiores a 1 h, conforme visto na Fig. 49. As cinéticas obtidas refletem a sequência de força básica dos ânions nos compostos: $\text{CaCO}_3 < \text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO}$. Kouzu et al. (2008) também comprovaram a superioridade catalítica do CaO em relação ao Ca(OH)_2 e CaCO_3 na produção de biodiesel metílico de óleo de soja. Após 1 h de reação, na temperatura de refluxo do metanol, o rendimento foi de 93% para o CaO , 12% para o Ca(OH)_2 e 0% para o CaCO_3 .

Voltando na Figura 48, pode-se também observar que a velocidade da reação mostrou-se dependente do teor de cálcio nos catalisadores. Deve-se destacar que a amostra 40- Ca/MgAl apresentou a maior velocidade de reação, mesmo quando comparada com o CaO comercial. Por exemplo, em apenas 15 minutos de reação a conversão foi de 85% para o 40- Ca/MgAl enquanto para o CaO foi menor que 1%.

O desempenho dos catalisadores somente pode ser explicado considerando tanto as propriedades texturais como a basicidade dos catalisadores. A atividade catalítica depende tanto do teor de Ca^{2+} , que afeta a quantidade e força dos sítios básicos, quanto das propriedades físicas dos catalisadores, principalmente área específica e tamanho de cristalito da fase ativa CaO .

Com a intenção de minimizar as diferenças de área específica entre os catalisadores, preparou-se um CaO de maior área pelo método de hidratação-desidratação $\text{CaO}_{(\text{h-d})}$. O $\text{CaO}_{(\text{h-d})}$ produzido possui área específica de $24,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cerca de 4 vezes superior à área do CaO comercial de $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A Figura 50 apresenta a comparação das atividades do CaO comercial e $\text{CaO}_{(\text{h-d})}$ mostrando que a maior área específica do $\text{CaO}_{(\text{h-d})}$ causou um incremento nas conversões até 1 h de reação. A partir desse tempo, as conversões se tornam praticamente iguais.

FIGURA 50 – Comparação da atividade do CaO comercial e CaO (h-d) para transesterificação de acetato de metila e etanol.*



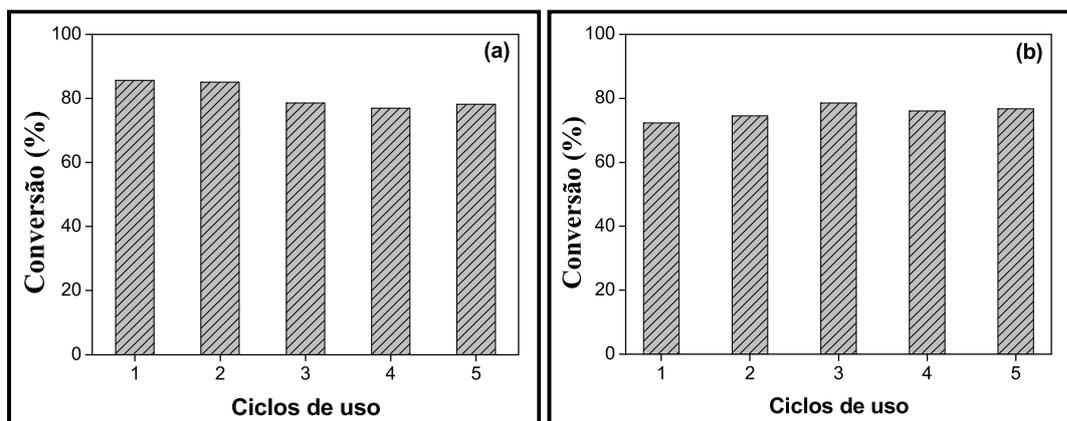
*Condições reacionais: 50°C , 4% de catalisador e relação molar entre etanol/acetato de metila igual a 6.

Fonte: Acervo pessoal.

De qualquer maneira, a velocidade da reação catalisada pelo 40-Ca/MgAl (mostrada na Fig. 48) é ainda bastante superior quando comparada com as velocidades da reação usando o CaO comercial e CaO (h-d), este último com área específica comparável à do 40-Ca/MgAl. Isso indica que o excelente desempenho do 40-Ca/MgAl em relação ao CaO puro não é somente devido às diferenças de área específica. A maior velocidade obtida para o 40-Ca/MgAl pode estar relacionada ao pequeno tamanho de cristalito do CaO (34,3 nm) formado nessa amostra em relação ao CaO comercial (96,3 nm), o que aumenta a dispersão do CaO no suporte MgAl. Esses resultados estão de acordo com trabalhos prévios da literatura. Yan, Lu e Liang (2008) encontraram maior atividade para o CaO suportado em MgO que para o CaO puro na transesterificação de óleo de canola com metanol. Igualmente, Umdu, Tuncer e Seker (2009) obtiveram atividade desprezível para o CaO puro na transesterificação de óleo de microalgas com metanol enquanto a amostra contendo 80% de CaO suportado em Al₂O₃ produziu alto rendimento em biodiesel.

IV. 4.3 Ensaio de estabilidade

Uma característica importante de um catalisador heterogêneo para aplicação industrial é a possibilidade de sua reutilização. A reutilização do 40-Ca/MgAl foi estudada em 5 bateladas consecutivas. Após a reação, o sólido foi centrifugado, o sobrenadante da solução foi removido e uma nova mistura reacional foi colocada em contato com o catalisador usado. Os resultados estão apresentados na Figura 51-a e mostram que o catalisador pode ser reutilizado por pelo menos 5 ciclos de uso sem perdas expressivas na atividade catalítica. O CaO comercial também pôde ser utilizado por 5 ciclos de uso, sem perda de atividade (Fig. 51-b). De maneira similar, Granados et al. (2007) observaram que o CaO pode ser reutilizado por vários ciclos de reação sem desativação. Esses resultados enfatizam a possibilidade de utilização dos catalisadores baseados em CaO em substituição aos catalisadores homogêneos usados atualmente na produção de biodiesel.

FIGURA 51 – Ciclos de uso para os catalisadores 40-Ca/MgAl (a) e CaO (b).

Fonte: Acervo pessoal.

Com o objetivo de avaliar a lixiviação de cálcio dos catalisadores para o meio reacional, realizou-se a análise química de Ca^{2+} presente na solução, após cada ciclo de reação, por Espectrometria de Absorção Atômica. A Tabela 7 apresenta a concentração de Ca^{2+} na solução nos diferentes ciclos de uso.

TABELA 7 – Determinação de Ca^{2+} lixiviado para a solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

Ciclos de uso	Concentração de Ca^{2+} na solução (mg L^{-1})*		Lixiviação de Ca^{2+} (% em massa)**	
	CaO	40-Ca/MgAl	CaO	40-Ca/MgAl
1	41	69	0,2	0,5
2	41	55	0,2	0,4
3	43	46	0,2	0,4
4	47	44	0,2	0,3
5	50	49	0,2	0,4

*Obtida por Espectrometria de Absorção Atômica (AA).

**Calculada pela relação entre a massa de Ca na solução e a massa teórica de Ca nos catalisadores. A massa teórica de Ca na amostra 40-Ca/MgAl é igual a 12% e para o CaO comercial é igual a 21,4%.

Fonte: Acervo pessoal.

Pode-se observar que ocorre uma pequena lixiviação de Ca^{2+} de ambos os catalisadores para a solução. Para cada catalisador, a concentração de Ca^{2+} na solução foi aproximadamente similar em todos os ciclos de uso. Contudo, a lixiviação de Ca^{2+} não foi intensa o suficiente para reduzir a atividade catalítica durante os sucessivos ciclos de reação. Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores que relatam que ocorre lixiviação de Ca^{2+} do CaO porém, a atividade catalítica não é comprometida durante o reuso dos catalisadores (GRANADOS et al., 2007).

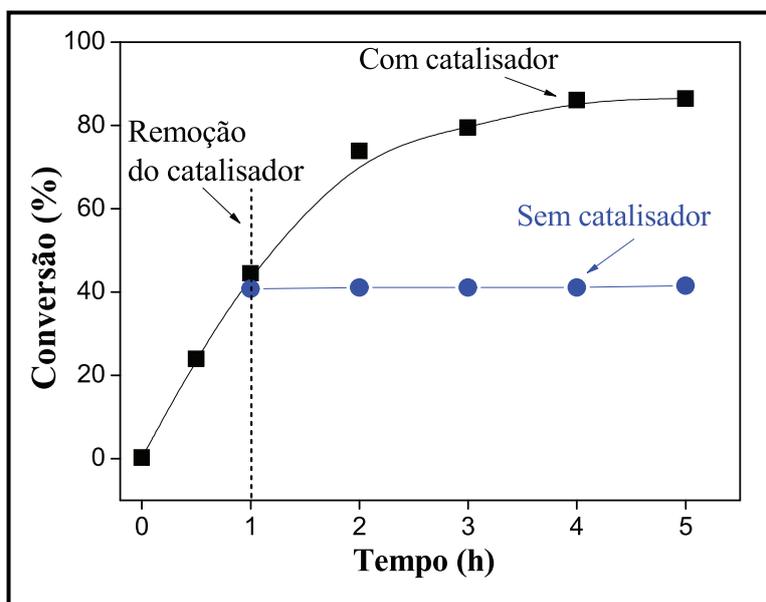
Por outro lado, a lixiviação de Ca^{2+} a partir do CaO tem sido apontada como o principal problema impedindo a sua aplicação comercial na produção de biodiesel, devido à possibilidade de formação de sabões de cálcio e dificuldade de purificação do produto (KOUZU; HIDAKA, 2012). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008) estabelece que concentração máxima permitida de Ca^{2+} e Mg^{2+} combinados no biodiesel puro (B100) é de 5 mg/kg. Portanto, a lixiviação de Ca^{2+} dos catalisadores Ca/MgAl sintetizados nesse trabalho ainda deve ser minimizada para produzir um catalisador heterogêneo adequado para a produção de biodiesel.

De acordo com Arzamendi et al. (2008) e Granados et al. (2009), a lixiviação de Ca^{2+} do CaO é proporcional ao tempo de reação. Assim, o ajuste das condições de reação, reduzindo-se o tempo de reação poderia minimizar esse problema. Na Tabela 7, os resultados da análise química da solução foram obtidos após 2 h de reação. Porém, para a amostra mais ativa (40-Ca/MgAl), a conversão de equilíbrio (cerca de 85%) é alcançada em apenas 15 min de reação (conforme mostrado na Fig. 48). Com isso, a lixiviação de Ca^{2+} da amostra 40-Ca/MgAl após 15 min de reação deve ser bem menor que os valores apresentados na Tabela 7.

Uma vez que foram detectados íons Ca^{2+} lixiviados dos catalisadores Ca/MgAl para o meio reacional, é importante investigar se esses cátions formam espécies ativas em solução, capazes de catalisar a reação em fase homogênea.

A determinação da contribuição homogênea foi feita de acordo com a metodologia proposta por Sheldon et al. (1998). O experimento consiste na remoção do catalisador da solução por filtração, antes do término da reação, seguido do monitoramento da composição do filtrado. A amostra 30-Ca/MgAl foi removida da solução por filtração após 1 h de reação (cerca de 40% de conversão) e a solução remanescente permaneceu sob as mesmas condições de reação, tendo sua composição monitorada (Fig. 52).

FIGURA 52 – Reação de transesterificação com 30-Ca/MgAl em função do tempo e após a remoção do catalisador do meio reacional.



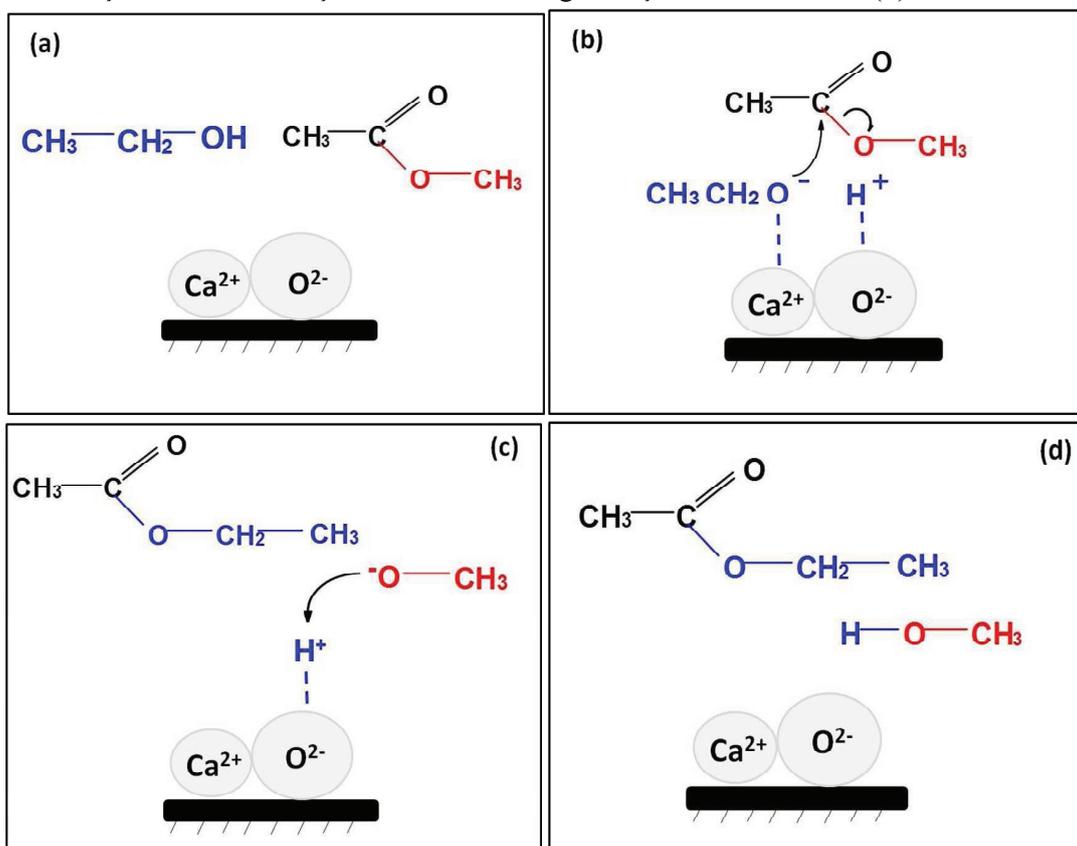
Fonte: Acervo pessoal.

Pode-se observar que a reação foi interrompida após a separação do catalisador sólido. Consequentemente, o processo catalítico mostrou-se estritamente dependente da presença do sólido, indicando que a reação ocorre em fase heterogênea no caso dos óxidos Ca/MgAl. Granados et al. (2009) estudaram a transesterificação de óleo de girassol com metanol na presença de CaO e também encontraram contribuição homogênea desprezível.

Um segundo método foi ainda empregado para verificar se existe contribuição homogênea das espécies lixiviadas de Ca^{2+} dos catalisadores. O catalisador 30-Ca/MgAl foi colocado para reagir somente com etanol por 150 min. Em seguida, o catalisador foi filtrado e o etanol recuperado (contendo Ca^{2+} lixiviado) foi usado na transesterificação do acetato de metila, sob as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. A composição da solução foi monitorada durante 3 h e não houve reação. Portanto, esses experimentos confirmam que a reação ocorre em fase heterogênea no caso dos óxidos Ca/MgAl. Isso significa que, apesar do fato de existir cátions Ca^{2+} na solução, a lixiviação de Ca^{2+} não resulta na formação de espécies ativas (ânions etóxidos) na fase líquida. A mesma conclusão foi obtida por Albuquerque et al. (2008b), usando óxidos MgCa na reação modelo entre metanol e butirato de etila.

A reação em fase heterogênea ocorre possivelmente através do mecanismo Eley-Rideal (FOGLER, 2009). Por esse mecanismo, o ânion etóxido (agora formado pela adsorção do etanol nos sítios básicos do catalisador sólido) ataca a carbonila do éster presente na fase líquida, conforme mostrado na Figura 53.

FIGURA 53 – Esquema de mecanismo de transesterificação entre acetato de metila e etanol em fase heterogênea na presença dos catalisadores Ca/MgAl. Início da reação (a), adsorção do etanol no CaO suportado e ataque do ânion etóxido à carbonila do acetato de metila (b), formação do acetato de etila e ataque do ânion metóxido ao próton adsorvido no CaO (c), final da reação com a formação do metanol e regeneração do catalisador (d).



Fonte: Acervo pessoal.

IV. 5 CONCLUSÕES

Foi demonstrado que a atividade catalítica do CaO pode ser aumentada pela sua dispersão sobre o óxido misto de MgAl. O teor de cálcio afeta consideravelmente o desempenho catalítico dos catalisadores Ca/MgAl. Quanto maior o teor de cálcio, maior a atividade. A velocidade da reação catalisada pelo 40-Ca/MgAl é bastante superior à do CaO comercial. A alta velocidade de reação na presença do 40-Ca/MgAl pode estar relacionada ao pequeno tamanho de cristalito do CaO, bastante disperso nessa amostra, associado à presença de grande quantidade de sítios básicos fortes. Aparentemente, o óxido misto MgAl usado como suporte tem como função apenas auxiliar na dispersão da fase ativa, ou seja, o CaO. Os catalisadores Ca/MgAl podem ser reutilizados por pelo menos 5 ciclos de reação, com mínima desativação. Embora ocorra uma pequena lixiviação de Ca^{2+} para a solução, esses cátions não são capazes de formar espécies ativas em meio homogêneo. Portanto, a reação ocorre em fase heterogênea no caso dos catalisadores baseados em Ca/MgAl. Os óxidos Ca/MgAl, mais especificamente o 40-Ca/MgAl, pode ser considerado com um catalisador heterogêneo promissor para substituir os catalisadores homogêneos para transesterificação e, conseqüentemente, para a produção de biodiesel.

IV. 6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução nº 7**, de 19/03/2008.

ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p. 35–43, 2008a.

ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p. 162–168, 2008b.

ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 300, p. 19–24, 2009.

ARZAMENDI, G. et al. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 305–313, 2008.

BOEY, P.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6362–6368, 2009.

BOEY, P.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 15–22, 2011.

BOLOGNINI, M. et al. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 103–111, 2002.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1967.

DI COSIMO, J. I.; DIEZ, V. K.; APESTEGUÍA, C. R. Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, p. 149–166, 1996.

DI SERIO, M. et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009–3014, 2006.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 853 p.

GRANADOS, M. L. et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 317–326, 2007.

GRANADOS, M. L. et al. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: the case of triglycerides methanolysis using CaO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 265–272, 2009.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). International Centre for Diffraction Data. Pensilvânia, USA, 1994 (CD Rom).

KOUZU, M. et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798–2806, 2008.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**, v. 93, p. 1–12, 2012.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics. Properties of solids: ionic radii in crystals**. 84th ed. [S.L]: CRC Press, 2004. 2475 p.

NAKATANI, N. et al. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1510–1513, 2009.

REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v. 101, p. 352–359, 1986.

SHELDON, R. A. et al. Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? **Accounts of Chemical Research**, v. 31, p. 485–493, 1998.

SILVA, C. C. C. M. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205–210, 2010.

TAUFIQ-YAP et al. Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca–Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition, v. 178, p. 342–347, 2011.

UMDU, E. S.; TUNCER, M.; SEKER, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2828–2831, 2009.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, **Fuel**, v. 92, p. 239–244, 2012.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2883–2885, 2009.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24–32, 2006.

YAN, S.; LU, H.; LIANG, B. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production, **Energy & Fuels**, v. 22, p. 646–651, 2008.