

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

**SÍNTESE DE TITANATOS ALCALINOS E AVALIAÇÃO NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

Leticia Ledo Marciniuk

SÃO CARLOS

2012

**SÍNTESE DE TITANATOS ALCALINOS E AVALIAÇÃO NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

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

**SÍNTESE DE TITANATOS ALCALINOS E AVALIAÇÃO NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

Leticia Ledo Marciniuk

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS

2012

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

M319st

Marciniuk, Leticia Ledo.

Síntese de titanatos alcalinos e avaliação na transesterificação catalítica / Leticia Ledo Marciniuk. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
97 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Síntese. 2. Titanatos. 3. Transesterificação. 4. Catálise heterogênea. I. Título.

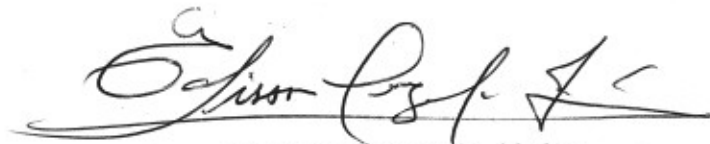
CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LETICIA LEDO MARCINIUK, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 11 DE JUNHO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador / UFSCar



Edisson Morgado Júnior
Petrobras



Karina Arruda Almeida
UFSJ



Peter Hammer
UNESP



Ulf Schuchardt
UNICAMP



José Mansur Assaf
UFSCar

À minha filha Luiza,
que para alguns seria
meu motivo de desistência
do doutorado, foi para mim
a maior inspiração que
poderia existir!

A Estrada

*Você não sabe
O quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas
Antes de dormir
Eu nem cochilei
Os mais belos montes
Escalei
Nas noites escuras
De frio, chorei.*

*A vida ensina
E o tempo traz o tom
Pra nascer uma canção
Com a fé do dia a dia
Encontro a solução
Encontro a solução...*

Cidade Negra

“Se tens fé cumpre saberes que tudo é possível àquele que a tem.”

(São Marcos, 9:23)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir realizar mais um sonho!

Aos meus pais, Melécio e Zelite, que sempre foram o meu porto seguro, meus melhores conselheiros e amigos. A eles devo não só a conclusão deste trabalho, como a eterna gratidão por todo apoio, incentivo e compreensão, ainda mais quando tive minha filha Luiza. Estiveram sempre ao meu lado e tiveram que assumir o difícil papel de pai, mãe e avós por quase um ano para que eu pudesse concluir este curso. Sem o apoio deles, eu jamais teria conseguido.

Ao professor Dilson Cardoso, por aceitar me orientar neste doutorado, por seus conselhos sempre tão sábios, sua atitude prestativa, amizade, paciência, ensinamentos e críticas construtivas.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, em especial aos professores José Maria Bueno e José Mansur pela ajuda na discussão de meus resultados e amizade.

Aos professores Ulf Schuchardt pelos conselhos, amizade e ajuda sempre que precisei. Ao professor Cauê Ribeiro, por todos os seus ensinamentos, boas ideias e amizade!

Ao Peter Hammer e a professora Heloise Pastore pela ajuda na caracterização de meus materiais, além de toda discussão a respeito de meus resultados.

Aos técnicos: Alexandra, Espanhol e Rômulo pela grande ajuda no tratamento de meus dados, amizade e gentilezas que sempre tiveram comigo!

Aos meus irmãos, Fernanda, Geovana e Melécio Junior que mesmo à distância sempre me incentivaram a não desistir do doutorado, me ajudaram a cuidar da Luizinha e sempre estiveram presentes em nossas vidas. E em especial às minhas amigas de infância, Nali e Marcinha, que mesmo de tão longe sempre estiveram presentes e me ajudaram nos

momentos mais difíceis, encorajando-me a voltar ao doutorado depois do nascimento de minha filha!

A uma de minhas melhores amigas, a mais mulherzinha, Ivana Helena Cruz pela amizade sincera, conselhos, broncas, brigas, risadas, choros e todo companheirismo de sempre! E ao seu namorado, Rodrigo Caetano, pela amizade e carinho que sempre teve comigo e com minha filha!

Ao meu amigo e quase “co-orientador” Thiago Faheina, pela ajuda na discussão de meus resultados, ensinamentos, conselhos, churrascos, risadas... E ao meu melhor amigo Eduardo Tanabe, que sinto muita saudade, por todo companheirismo, incentivo, paciência e risadas... Com certeza, amigos que jamais esquecerei!

Ao Jaílson e à Fernanda pela parceria no grupo do Biodiesel, pela ajuda, companheirismo, ótimos momentos que passamos juntos e que sentirei muita saudade!

Aos amigos mais do que queridos: Ana Flávia, José Roberto, Adriano, Tati, Kele e Alexandre! Pessoas especiais que tenho um carinho enorme!

Às amigas de república pela amizade e convivência harmoniosa, que fizeram com que minha estadia em São Carlos fosse sempre muito agradável: Dasciana, Patrícia, Geísa e Karol.

Aos ex-alunos do Departamento de Engenharia Química, em especial aos amigos que sinto muita saudade e que estiveram presentes em grande parte do tempo que fiz este curso: Alexandre Carioca, Wellington, Andrezinho, Robinho, Fabrício Ramirez, Ediane, Wagner Pedrotti, Karina, Leandro, Demian, Monique, Jonas, Alberti, Wellington (bioquímica), Adriano, Cássia, Simone, Joseane, Edson e Murilo.

A todos do LabCat, pela colaboração, companheirismo, amizade, em especial aos meus amigos queridos Diogo, Silmara, Janete, André Sato, Gabriel, Kátia, Deise, Cristiane, Alano, Hérica, Cíntia, Isabel, Ana Paula, Renata e Adriana.

Aos amigos mais do que especiais do Departamento de Engenharia Química da UFSCar: Renata, Bruna, Lucas, Néstor, Tiaguinho, Sandrinha, Lili, Luciano e João Victor.

E por fim, a todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes durante todos esses anos e me incentivaram a jamais desistir deste sonho!

SUMÁRIO

Breve curriculum da autora

Publicações e cursos referentes a esta tese

Resumo

Abstract

Lista de abreviaturas

1. Introdução	1
2. Proposta de tese	5
2.1. Motivação	5
2.2. Objetivos	5
3. Revisão bibliográfica	7
3.1. Química do titânio	7
3.1.1. Óxido de titânio	8
3.1.2. Titanatos lamelares de metais alcalinos	12
3.1.3. Trititanato de sódio	12
3.1.4. Métodos de preparação de titanatos de metais alcalinos	12
3.1.4.1. Método no estado sólido ou método xerotérmico	12
3.1.4.2. Método hidrotérmico	13
3.1.4.3. Método sol-gel	17
3.1.5. Principais aplicações dos titanatos de metais alcalinos	19
3.2. Transesterificação catalítica	20
4. Materiais e métodos	24
4.1. Reagentes utilizados	24
4.2. Síntese do titanato de sódio	24
4.2.1. Método no estado sólido ou xerotérmico	24
4.2.2. Método hidrotérmico	24
4.2.3. Método sol-gel	25
4.3. Caracterização dos sólidos	25
4.3.1. Difração de raios X	25
4.3.2. Determinação do teor de sódio	26
4.3.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS)	26
4.3.2.2. Análise de energia dispersiva de raios X (EDX)	27

4.3.3.	Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa	27
4.3.4.	Fisissorção de nitrogênio	27
4.3.5.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)	27
4.3.6.	Espectroscopia Raman	28
4.3.7.	Microscopia eletrônica de varredura	29
4.4.	Avaliação catalítica	29
4.4.1.	Teste cinético	29
4.5.	Avaliação da estabilidade dos catalisadores	30
4.5.1.	Testes de reuso	30
4.5.2.	Testes de lixiviação	30
5.	Resultados e discussão	31
5.1.	Caracterização dos titanatos de sódio	31
5.1.1.	Difração de raios X	31
5.1.2.	Análise CHN	36
5.1.3.	Determinação do teor atômico dos titanatos	37
5.1.4.	Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa	38
5.1.5.	Fisissorção de nitrogênio	40
5.1.6.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	42
5.1.7.	Espectroscopia Raman	48
5.1.8.	Microscopia eletrônica de varredura	49
5.2.	Avaliação catalítica e estabilidade dos catalisadores	54
5.3.	Caracterização dos sólidos após uso na transesterificação	61
5.3.1.	Difração de raios X	61
5.3.2.	Determinação do teor atômico de sódio	64
5.3.3.	Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa	65
5.3.4.	Fisissorção de nitrogênio	67
5.3.5.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)	67
5.3.6.	Espectroscopia Raman	71
5.3.7.	Microscopia eletrônica de varredura	73
6.	Conclusão	79
7.	Referências Bibliográficas	80
8.	Sugestões para trabalhos futuros	81
	Lista de Figuras	87
	Lista de Tabelas	92

BREVE CURRICULUM DA AUTORA

Letícia Ledo Marciniuk nasceu na cidade de Ubiratã, estado do Paraná, em 07 de dezembro de 1982.

Aos 17 anos (2000) ingressou no curso de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no estado do Paraná, concluindo-o em 4 anos. Participou de Projetos de Extensão e Iniciação Científica na área de Química Orgânica e Síntese de materiais. Os projetos foram desenvolvidos sob a orientação das professoras Vilma Nurnberg e Dra. Maria Helena Sarragiotto.

Em 2005, teve seu primeiro contato com a área da Catálise quando iniciou seu mestrado no Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), estado de São Paulo, sob a orientação do professor Dr. Ulf Schuchardt.

Logo após a defesa de sua dissertação de mestrado intitulada “Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais”, ingressou como aluna de doutorado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), estado de São Paulo, sob a orientação do professor Dr. Dilson Cardoso e colaboração do professor Dr. Ulf Schuchardt.

Durante os 4 anos de doutorado concluiu os créditos obrigatórios da Engenharia Química e participou de diversos cursos voltados à catálise e caracterização de materiais. Além disso, foi co-orientadora de um aluno de Iniciação Científica do professor Dilson Cardoso e responsável pelo Laboratório de Preparação de catalisadores por 2 anos.

Até o presente momento, publicou um total de 8 trabalhos em congressos, 2 capítulos de livro, 1 depósito de patente e 3 publicações aceitas em revistas indexadas.

PUBLICAÇÕES E CURSOS REFERENTES A ESTA TESE

I. Artigos em revista

Marciniuk, L.L., Hammer, P., Pastore, H.O., Schuchardt, U., Cardoso, D., *Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions*, artigo submetido à Applied Catalysis A, 2012.

II. Publicações em Congressos

2012 X Encontro Regional de Catálise

“Síntese do trititanato de sódio e avaliação na transesterificação catalítica”.

2011 16º Congresso Brasileiro de Catálise

“Heterogeneous Catalytic Transesterification using alkaline titanates”.

2008 XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química.

“Quantificação do biodiesel etílico por análise da sua viscosidade e de seus óleos vegetais”.

2008 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

“Quantificação do biodiesel por análise da viscosidade”

III. Cursos realizados

2011 Cromatografia gasosa aplicada à análise de biodiesel;

2011 Curso Teórico de Análise de Gases por Cromatografia Gasosa;

2011 Treinamento em determinação de glicerídeos, ésteres e metanol por cromatografia gasosa;

2009 Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microanálise;

2008 Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo;

2007 Escola de síntese de materiais: Processos Sol-gel.

RESUMO

Três métodos de síntese de titanatos de sódio foram estudados: xerotérmico (800 °C), hidrotérmico (110 °C) e sol-gel (55 °C). O óxido de titânio foi utilizado como precursor nos dois primeiros métodos e o tetrabutóxido de titânio (IV) no método sol-gel. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X, análise de energia dispersiva de raios X (EDX), espectrometria de absorção atômica com chama, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) e foram aplicados como catalisadores heterogêneos básicos na reação de transesterificação. Como modelo da transesterificação foi escolhida a reação do acetato de etila e metanol realizada sob condições brandas: 50 °C, tempo reacional de 30 min, 4 % (m/m) de catalisador e razão molar de éster: álcool 1:6. Os sólidos obtidos pelo método sol-gel foram os mais ativos frente a essa reação nas condições acima especificadas, dando conversões em torno de 30 %. Este material não calcinado mostrou alta estabilidade catalítica. A perda de sua atividade no quarto ciclo reacional foi acompanhada pelo surgimento de uma nova espécie de oxigênio, identificada por XPS. O espectro de XPS mostrou que a força básica desse oxigênio era inferior ao das espécies originais, explicando-se a perda da atividade catalítica. A desativação foi acompanhada pela intensificação de uma segunda componente de Na 1s e Ti 2p de maior energia de ligação. A migração dos íons sódio na superfície do sólido faz com que fiquem menos disponíveis para a formação do sítio ativo Ti-O-Na⁺. Desta forma, justifica-se a perda de atividade catalítica após o 4º uso do catalisador ou após a etapa de calcinação, na qual foi observado o mesmo efeito.

Palavras-chave: Titanato de sódio. Catálise heterogênea básica. Transesterificação.

ABSTRACT

Three methods for the synthesis of sodium titanates were investigated: solid state treatment (800 °C), hydrothermal treatment (110 °C) and sol-gel method (55 °C). The titanium oxide was used as starting compound for xerothermal and hydrothermal treatments. The titanium (IV) n-butoxide was used in the sol-gel method. The samples were characterized by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray, atomic absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetry coupled to mass spectroscopy, nitrogen physisorption, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The materials synthesized were used as heterogeneous-basic catalysts in the transesterification reaction between ethyl acetate and methanol, performed under mild conditions: 50 °C, 30 min of reaction time, 4 wt. % of catalyst and molar ratio of ester:alcohol 1:6. The solid prepared by sol-gel method was the most active leading to esters yields around 30 %. This non-calcined material showed high catalytic stability. The loss of activity on the fourth cycle was accompanied by the appearance of a new species of oxygen, identified using XPS analysis. The XPS spectrum showed that the basic character of this oxygen species was inferior to that of the original species, which could explain the loss of catalytic activity. The deactivation was accompanied by the intensification of a second Na 1s component at higher binding energy. The migration of these ions to the catalyst surface reduced their availability for the formation of active Ti-O-Na⁺ sites, which explain the loss of catalytic activity after the fourth test cycle or after calcination of the material, both of which resulted in the same effect.

Key-words: Sodium titanates. Heterogeneous catalysis. Transesterification.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B2	Adição de 2 % de biodiesel em óleo diesel
B5	Adição de 5 % de biodiesel em óleo diesel
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
$d_{(hkl)}$	Distância interplanar
DOU	Diário Oficial da União
DRX	Difratometria de raios X
HPA	Hidrocarbonetos poliaromáticos
IV	Espectroscopia no Infravermelho
LSX	<i>Low silica X</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Material particulado
TG	Termogravimetria
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

1. INTRODUÇÃO

As notícias que recebemos dia após dia a respeito de catástrofes naturais teriam ainda maior impacto caso não tivessem sido previstas por diversos cientistas. Ondas de calor inéditas, furacões avassaladores, secas intermináveis onde antes havia água em abundância, enchentes devastadoras, extinção de milhares de espécies de animais e plantas, incêndios florestais, derretimento dos polos, entre muitos outros desastres naturais com efeitos em escala global.

Os cientistas são unânimes em afirmar que todos estes acontecimentos estão relacionados ao aquecimento global. De um modo direto, pode-se atribuir às atividades humanas a principal causa da intensificação deste fenômeno, através do aumento das emissões de gases do efeito estufa. A queima de combustíveis fósseis, por exemplo, como o petróleo, carvão mineral e gás natural, leva a produção desses gases poluentes que podem impedir a dissipação do calor, aumentando-se, desta forma, a temperatura da atmosfera.

A combustão do óleo diesel – obtido pelo refino do petróleo – leva à emissão de vários compostos, entre eles: CO; CO₂; hidrocarbonetos (em média, mais pesados do que os das emissões a gasolina); óxidos de nitrogênio (NO_x); materiais particulados (MP); aldeídos; amônia; benzeno; cianetos; tolueno; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) e óxidos de enxofre, SO₂ e SO₃ que, em presença de umidade, formam o ácido sulfúrico, principal responsável pela formação de “chuvas ácidas”. Além disso, podem levar à formação de H₂S ou outros compostos danosos à saúde e de forte odor.

Os MP ou fuligens produzidos por uma máquina diesel consistem, basicamente, de aglomerados de partículas de carbono e de hidrocarbonetos, SO₃ ou ácido sulfúrico e água, adsorvidos ou condensados sobre essas partículas. Esses depósitos são formados pela combustão incompleta do óleo. Como a maioria da frota nacional de motores a diesel é composta por veículos antigos, grandes quantidades de MP são formadas. Além do mais, o diesel comercializado no país possui um alto teor de enxofre, aumentando a emissão desses compostos poluentes.

A solução encontrada para minimizar este problema foi a substituição, ainda que parcial, do óleo diesel obtido do petróleo por um combustível de origem natural derivado de biomassa. De acordo com a definição adotada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), *biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que*

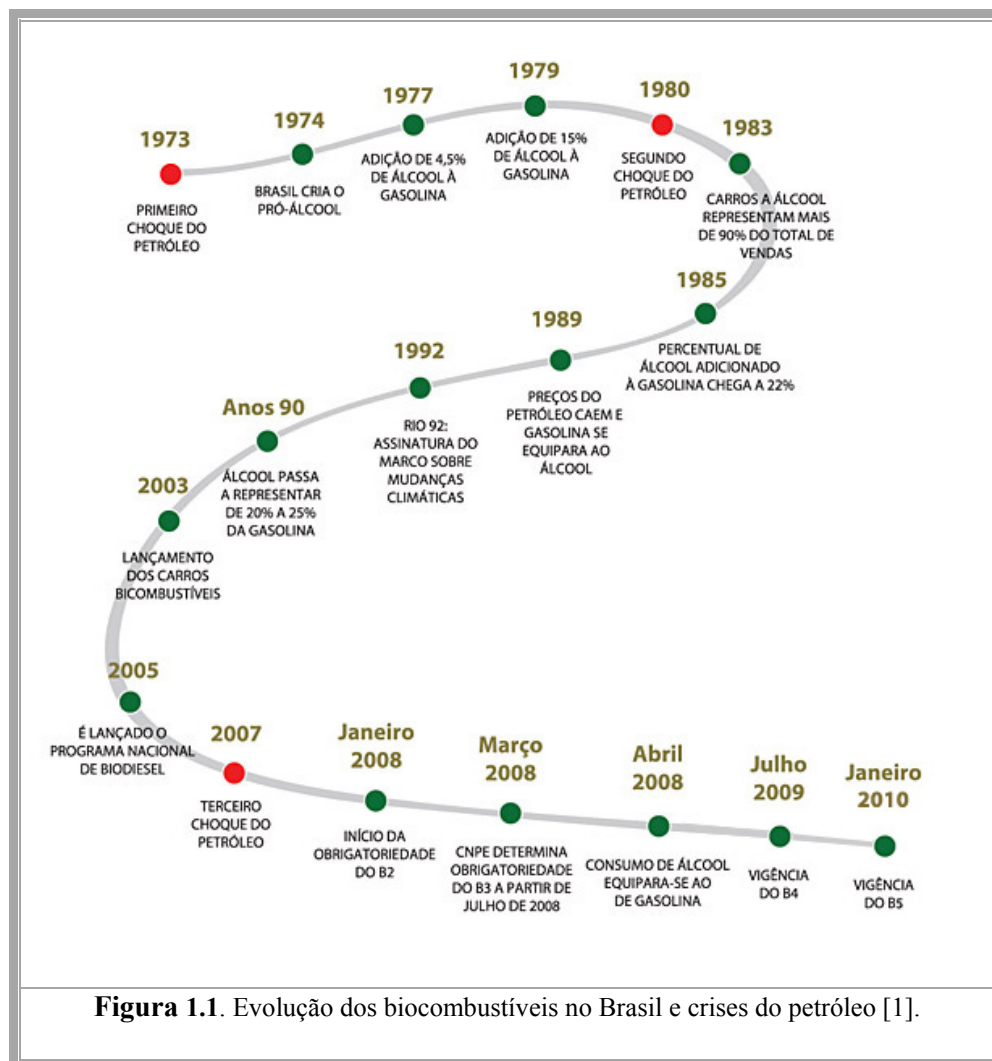
podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia [1].

Além de renovável, a biomassa reduz a poluição, pois seus principais componentes são formados a partir de gás carbônico e água, usando a luz solar como fonte de energia [2]. Este aspecto a posiciona como uma fonte estratégica para a solução de problemas relacionados ao aquecimento global. Se considerarmos que durante a queima de combustíveis derivados da biomassa, o gás carbônico emitido para a atmosfera seja absorvido por fotossíntese para o crescimento de outras fontes da mesma, o balanço de massa de CO₂ é mais favorável a ser nulo. No entanto, para isso ser real, é necessário que haja um consumo sustentável de biomassa, sem que seu estoque diminua ao decorrer do tempo, como vem acontecendo na maioria dos países em desenvolvimento.

Ela pode ser utilizada diretamente, através de sua queima ou indiretamente, através de processos químicos, termoquímicos ou biológicos. Entre eles, destacam-se a transesterificação de óleos vegetais, esterificação de ácidos graxos, pirólise, gaseificação, extrações com fluido supercrítico, digestão anaeróbica, fermentação, entre outros. Nestes processos, podem ser utilizados diversos resíduos agrícolas, causadores de graves problemas ambientais em relação à estocagem, como é o caso do bagaço da cana.

Um exemplo de biocombustível é o biodiesel, que pode ser obtido a partir dos óleos vegetais ou outras fontes de materiais graxos, como as gorduras animais ou óleos residuais. A grande compatibilidade desse combustível com o diesel convencional o tem caracterizado como a alternativa mais eficaz e capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existentes no mercado [3].

Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a lei nº 11.097 estabelecendo a obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, em qualquer parte do território nacional, objetivando a implementação de forma sustentável, tanto técnica, quanto econômica, da produção e uso de biodiesel, com um enfoque muito maior à inclusão social, como mostra a Figura 1.1 [1].



Seguindo este programa, no início de 2008 passou a ser obrigatória a adição de 2 % de biodiesel ao óleo diesel, chamado de B2 e o B5 seria obrigatório somente a partir de 2013, porém no início de 2011 foi implementada a adição de 5 % de biodiesel no óleo diesel, estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009 [1].

De acordo com a definição adotada pelo Programa Nacional de Biodiesel trata-se de um “combustível obtido de misturas, em diferentes proporções, de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais”, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel) [1]. Quimicamente falando, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos e pode ser produzido através de uma reação de transesterificação de óleos ou gorduras ou esterificação de ácidos graxos livres [4].

Na reação de transesterificação é utilizado um catalisador que pode ser um ácido ou uma base. No entanto, por se tratar de um processo simples, a catálise homogênea básica ainda prevalece como a tecnologia mais empregada pela indústria, sendo estes catalisadores mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos às instalações industriais do que os catalisadores ácidos [5].

A catálise básica homogênea proporciona uma conversão em ésteres muito elevada, mesmo à temperatura ambiente, e a reação é mais rápida quando comparada com a catálise ácida. Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos e os alcóxidos de sódio e potássio [4].

A catálise heterogênea, por outro lado, apresenta diversas vantagens como, por exemplo, a facilidade de recuperação dos catalisadores e sua reutilização (já que os mesmos não se encontram dissolvidos no meio reacional), a obtenção de uma fração glicerínica mais pura, a fácil recuperação do álcool, viabilização do processo contínuo com reatores de leito fixo e conseqüentemente, uma diminuição nos custos de produção [6].

Portanto, há um claro incentivo ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para o processo de síntese de ésteres monoalquílicos (biodiesel) através da reação de transesterificação por catálise básica.

2. PROPOSTA DA TESE

2.1. Motivação

A proposta de trabalho desenvolvida desde o início deste doutorado foi a busca por catalisadores heterogêneos básicos que fossem ativos na reação de transesterificação e quimicamente estáveis para serem reutilizados sem perda da atividade catalítica.

Inicialmente estudaram-se diversos sólidos potencialmente ativos para esta reação destacando-se as nanopartículas de óxidos de metais alcalino terrosos, óxido de zinco, zincatos de metais alcalino terrosos e zeólitas de baixo teor de sílica (LSX). Os sólidos foram sintetizados, caracterizados e avaliados na reação modelo de transesterificação. No intuito de melhor comparar os catalisadores, optou-se pelo uso de condições reacionais brandas. Porém, sob tais condições, os sólidos testados não apresentaram atividade catalítica significativa.

Posteriormente, a partir de uma parceria entre as Universidades Federais de Goiás e São Carlos, iniciou-se um estudo a respeito de titanatos de metais alcalinos como catalisadores básicos para essa reação. Tais compostos mostraram-se ativos na transesterificação e por isso foram escolhidos como objeto de estudo desta tese.

2.2. Objetivos

Frente ao exposto, os objetivos desta tese são:

- Síntese do titanato de sódio via métodos xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel, avaliando-se sua reprodutibilidade e potencialidade como catalisador heterogêneo;
- Avaliação catalítica dos mesmos na reação modelo de transesterificação, utilizando-se acetato de etila e metanol e sua quantificação por cromatografia gasosa;
- Avaliação da estabilidade dos catalisadores frente a essa reação, através de testes de reuso, verificando se a catálise ocorre por via heterogênea ou homogênea devido à lixiviação.
- Caracterização dos materiais através de técnicas de difração de raios X, análise de energia dispersiva de raios X (EDX), espectrometria de absorção atômica com

chama, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).

- Identificar os sítios responsáveis pela catálise básica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Química do titânio

Na Tabela Periódica, os elementos químicos podem ser agrupados em blocos de acordo com o preenchimento dos seus orbitais atômicos mais externos ou de valência [7]. Três séries de elementos são formadas pelo preenchimento dos níveis eletrônicos $3d$, $4d$ e $5d$. Em conjunto eles constituem os elementos do bloco d e são comumente denominados “elementos de transição” (Figura 3.1). Apresentam propriedades intermediárias entre os elementos do bloco s , que geralmente formam compostos iônicos, e do bloco p , que geralmente formam compostos covalentes [8].

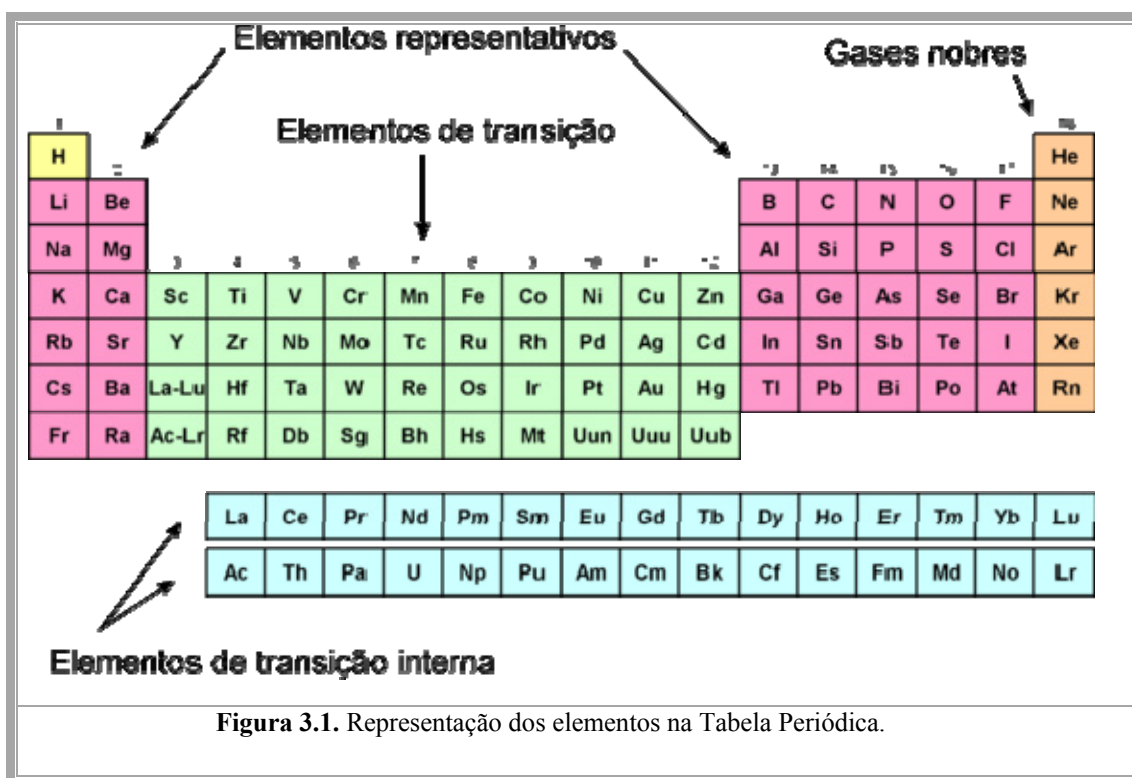


Figura 3.1. Representação dos elementos na Tabela Periódica.

Suas propriedades são tipicamente metálicas, portanto são bons condutores de eletricidade e de calor, apresentam brilho metálico, são duros, resistentes, dúcteis e formam ligas com outros metais [8].

Os metais de transição tendem a ser duros e se fundir a temperaturas elevadas. A dificuldade em distorcer ou destruir os retículos cristalinos da maioria desses elementos

sugere a presença de ligação covalente (usando os orbitais *d* parcialmente preenchidos), complementando a ligação metálica no sólido [9].

Dentre os aspectos mais importantes desses elementos está a existência de vários estados de oxidação, que podem ser relacionados com suas estruturas eletrônicas. Além disso, muitos compostos iônicos e covalentes dos elementos de metais de transição são coloridos, em contraste com a maioria dos compostos dos elementos dos blocos *s* e *p* [8].

O titânio é o nono elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre e é encontrado principalmente nos minérios ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2). É um metal branco prateado, pertencente ao quarto grupo da Tabela Periódica. Apresenta um elevado ponto de fusão, alta dureza, baixa densidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, no entanto é quebradiço em decorrência da presença de possíveis impurezas não-metálicas, como H, C, N ou O [8-9]. A Tabela 3.1 apresenta algumas dessas propriedades.

Tabela 3.1: Propriedades do titânio.

Elemento	Símbolo	Números de oxidação	Configuração eletrônica	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Titânio	Ti	$2^+, 3^+, 4^+$	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$	1667	4,4

Devido às suas propriedades singulares e úteis, o titânio tem sido chamado de o “metal maravilha” [8].

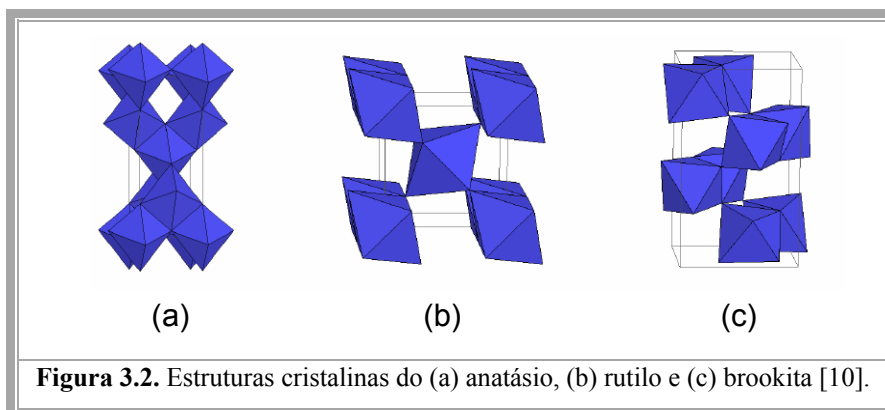
Metálico ou na forma de ligas de Ti com Al, o titânio é amplamente utilizado na indústria aeronáutica, em turbinas e motores a jato, e na estrutura das aeronaves [8].

3.1.1. Óxido de titânio

Dentre os compostos de titânio, o seu óxido, TiO_2 , comumente conhecido como titânia, é o mais importante. Isso se deve às suas singulares propriedades químicas, fotoindutoras e semicondutoras, aliadas a altas estabilidades química e térmica, bem como baixo custo e baixa toxicidade [10].

Suas principais aplicações são: pigmentos, anticorrosivos, cosméticos, superfícies antiembaçantes e auto-limpantes, sensores a gás, células solares, próteses, purificação ambiental e catálise heterogênea [11].

O TiO_2 é um óxido anfótero, embora mais ácido que básico, e polimórfico, podendo existir em quatro formas cristalográficas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e $\text{TiO}_2(\text{B})$ (monoclínica) [12]. As três primeiras estruturas são as principais e diferem-se pelos padrões de construção das cadeias octaédricas, como é apresentado na Figura 3.2.



Mesmo sendo o rutilo o polímero mais estável termodinamicamente, a anatásio é cineticamente, a forma mais provável, pois sua transformação em rutilo à temperatura ambiente é muito lenta, necessitando-se altas temperaturas (acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$) [10].

3.1.2. Titanatos lamelares de metais alcalinos

Cristalinos e com estrutura de poros bidimensionais, os compostos lamelares são formados pelo empilhamento de várias camadas (ou lamelas) ao longo de um dos eixos cristalográficos. Essas lamelas são formadas por átomos que interagem entre si através de ligações químicas, já a interação entre átomos das camadas adjacentes ocorre de forma bem menos intensa, através de forças de Van der Waals [13].

A Figura 3.3 representa um sistema constituído de camadas – também conhecidas como lamelas, folhas ou placas – e indica as denominações utilizadas para cada elemento de um sistema lamelar. A região entre duas lamelas, por exemplo, chama-se região interlamelar. O espaçamento basal ou distância interlamelar é a distância entre os baricentros de duas lamelas adjacentes e quando a espessura da lamela é subtraída dessa distância temos a altura da galeria [13].

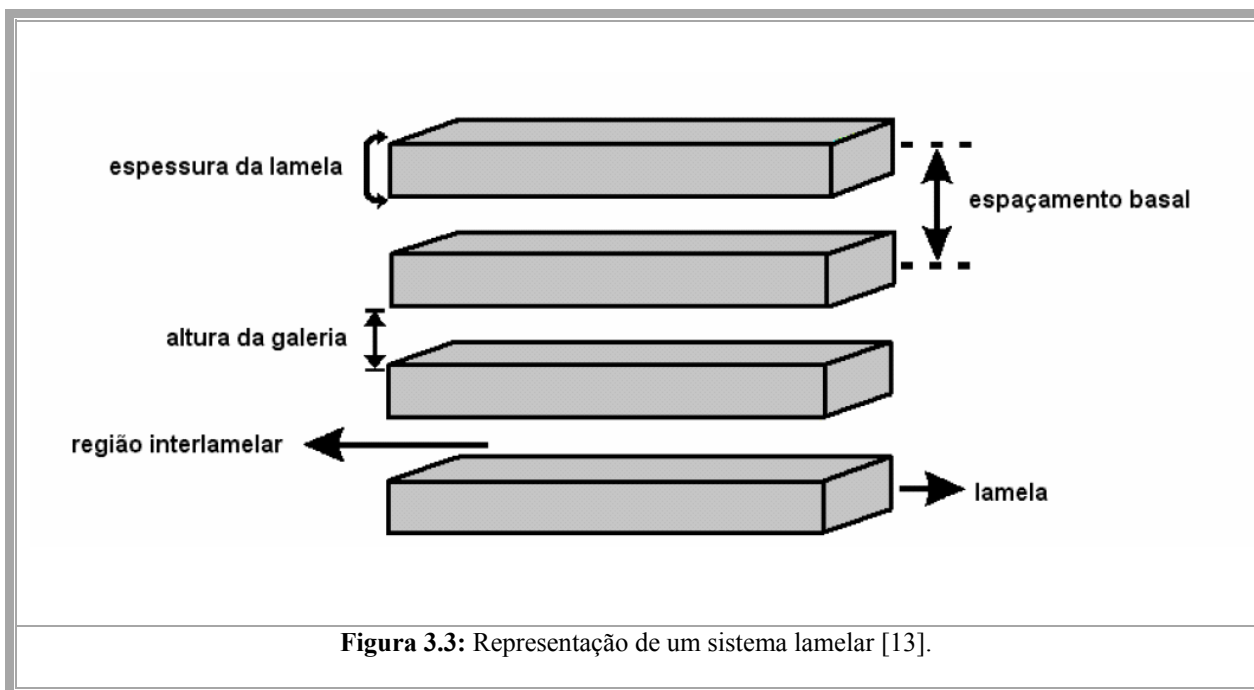


Figura 3.3: Representação de um sistema lamelar [13].

Os octaedros de TiO_6 também podem formar sistemas lamelares quando essas unidades encontram-se ligadas pelos vértices, combinadas acima e abaixo formando uma camada corrugada (em zigue-zague). Essas lamelas são carregadas negativamente, precisando de cátions para neutralizá-las [14].

Segundo Jiang *et. al.*, os titanatos são compostos lamelares, sendo suas lamelas aniônicas constituídas por octaedros de titânio e oxigênio (TiO_6). No espaço interlamelar encontram-se cátions de metais alcalinos responsáveis pela compensação de carga do ânion titanato [15].

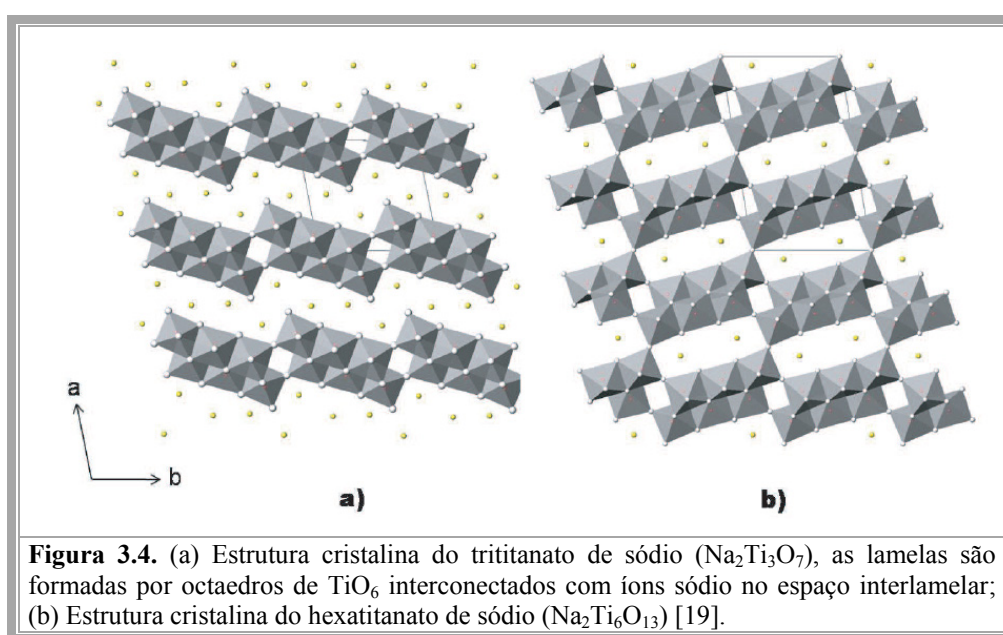
Esses cátions podem ser trocados por prótons após etapas de lavagem com solução aquosa ácida [16]. Isso faz com que sua estrutura lamelar se mantenha, porém haja mudanças de suas propriedades básicas para ácidas [17]. Além disso, as propriedades físicas e químicas dos titanatos de metais alcalinos são dependentes do método de síntese e dos precursores utilizados [18].

Os titanatos de metais alcalinos tem fórmula geral $A_2Ti_nO_{2n+1}$ onde A é um metal alcalino e n pode variar de 2 a 8; se cristalizam em uma estrutura monoclinica com parâmetros b da cela unitária muito semelhantes entre si (Tabela 3.2) [10].

Quando n for 3 – 5 existirão camadas (lamelas) de $[Ti_3O_7]^{2-}$, por exemplo, que se manterão juntas pelos íons alcalino-metálicos. Porém, quando a quantidade desses íons diminui, n aumenta ($n = 6 – 8$) e os titanatos cristalizam-se em uma estrutura do tipo túnel (Figura 3.4), que apresentam alta capacidade isolante e estabilidade química [19].

Tabela 3.2: Propriedades cristalográficas dos titanatos [10].

Fase	Simetria	Parâmetros de rede (nm)				Distância interlamelar (nm)
		A	B	C	β	
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica	0,857	0,3804	0,9135	101,6	0,838
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica	1,603	0,3750	0,9190	101,5	0,787
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Monoclínica	1,827	0,3792	1,204	106,5	0,876
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Monoclínica	1,513	0,3745	0,9159	99,3	0,747



Conforme mostra a Figura 3.4, o hexatitanato de sódio pode ser interpretado como uma forma condensada da estrutura em degraus de 3 octaedros. A transformação do trititanato em hexatitanato envolve uma condensação representada por um pequeno deslocamento atômico interno sem alterar a coerência da rede cristalina [10]. Esta estrutura do tipo túnel não acomoda água interlamelar e apresenta um baixo potencial de troca iônica.

Os titanatos lamelares, por sua vez, exibem uma notável capacidade de troca iônica [20], já que os espaços interlamelares são ocupados por cátions de metais alcalinos que podem ser trocados por prótons ou outros cátions sem perder sua estrutura lamelar, havendo, porém, alguma modificação em sua distância interplanar.

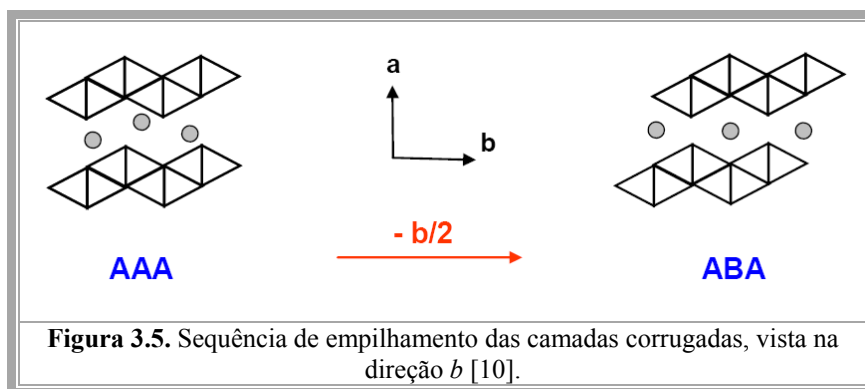
Alguns titanatos podem apresentar uma estrutura do tipo perovskita, de fórmula geral ABO_3 , onde A representa íons maiores que ocupam as posições do vértice do

cubo; B íons menores ocupando as posições octaédricas centrais e O, oxigênios que estão localizados nas faces dos cubos.

Os titanatos de cálcio (CaTiO_3), de bário (BaTiO_3), de chumbo (PbTiO_3) e de estrôncio (SrTiO_3) são exemplos de estruturas perovskitas e não lamelares.

3.1.3. Trititanato de sódio

A estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ difere dos demais titanatos lamelares, inclusive de seu derivado protônico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), por um deslocamento relativo das camadas, que representa uma modificação na sequência de empilhamento das lamelas, conforme mostra a Figura 3.5.



O trititanato de sódio apresenta uma sequência de empilhamento do tipo AAA e seu derivado protônico, assim como o tetratitanato de potássio ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$), apresentam uma sequência do tipo ABA [10]. Em outras palavras, o próton ocupa uma posição diferente do sódio no espaço interlamelar do trititanato, ocorrendo ainda uma diminuição da distância entre as lamelas (ver Tabela 3.2).

3.1.4. Métodos de preparação dos titanatos de metais alcalinos

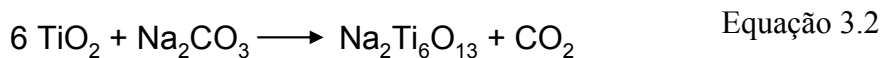
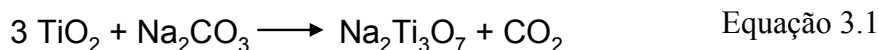
As propriedades físicas e químicas dos titanatos de metais alcalinos são dependentes do método de síntese e dos precursores utilizados [18, 21].

3.1.4.1. Método no estado sólido ou método xerotérmico

A maioria dos titanatos lamelares do tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (onde $n = 2 - 8$) podem ser obtidos pelo método convencional que consiste em uma reação em estado sólido entre o

óxido de titânio e um sal (comumente carbonato ou nitrato) de um metal alcalino [21, 22]. A temperatura utilizada é geralmente acima de 800 °C e o tempo reacional varia entre 2 a 100 h .

Nessas condições, o titanato de metal alcalino pode ser formado pela decomposição do sal em um óxido de metal alcalino que reage com o óxido de titânio. O tipo de composto formado dependerá principalmente da temperatura e da proporção molar utilizada entre os reagentes, de acordo com as equações 3.1 e 3.2 [10].



O metal alcalino utilizado também é um parâmetro importante para direcionar a estrutura que será formada. O sódio, potássio e césio são comumente utilizados nas sínteses de trititanato, tetratitanato e pentatitanato de metal alcalino, respectivamente [10].

A reação ocorre de forma muito lenta, já que em escala atômica os reagentes encontram-se em um ambiente químico muito heterogêneo, mesmo que tenham sido bem misturados ao nível de partículas [19]. Este é certamente o maior desafio das reações de estado sólido, já que o tamanho e pureza das partículas formadas são difíceis de serem controlados.

Primeiramente, ocorre a nucleação de pequenos cristais, onde os íons devem se juntar, com a estrutura adequada, para formar um núcleo estável. A epitaxia é a etapa seguinte que consiste no crescimento orientado de um cristal sobre outro [23].

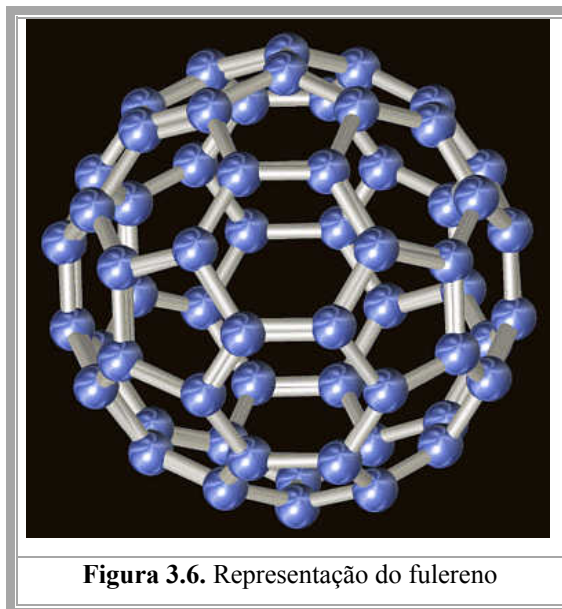
Este mecanismo, porém, ainda não está definido. A partir da termogravimetria, Miranda [23] verificou que até 300 °C há apenas perda de água; a 500 °C há formação de titanato amorfo e a partir de 640 °C a razão de $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ define o produto a ser formado. A reação ocorre em várias etapas e essas se sobrepõem, dependendo da razão molar entre TiO_2 e K_2CO_3 , o que dificulta ainda mais a proposta de um mecanismo.

3.1.4.2. Método hidrotérmico

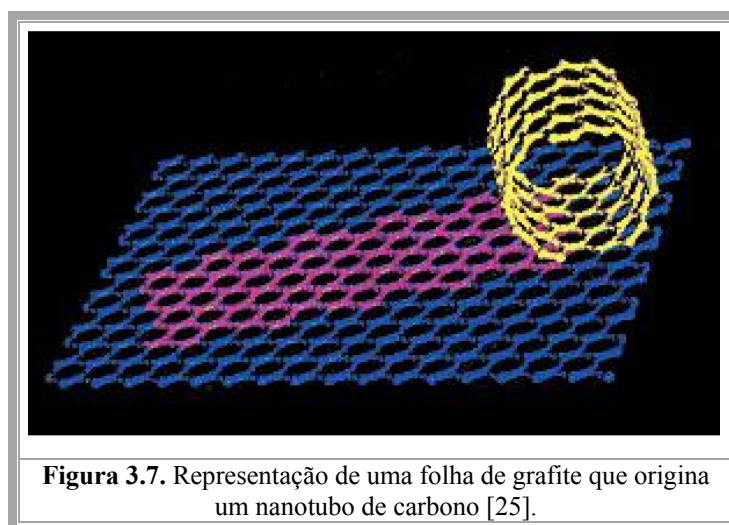
Devido a sua simplicidade, o método hidrotérmico para produção de titanatos lamelares é amplamente utilizado. Trata-se de uma reação química realizada em temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente (água), mas relativamente baixas, na faixa de 100 a

300 °C, e sob pressão autógena ou aplicada [10]. Essas estruturas lamelares podem originar outras estruturas conhecidas como os nanotubos, nanofitas, entre outros.

A primeira menção sobre a síntese de nanotubos de carbono foi em 1991, por Sumiu Iijima [24], seis anos após a descoberta dos fulerenos – uma nova forma alotrópica de carbono (C₆₀) (Figura 3.6).



Iijima relatou a pirólise de grafite por plasma obtendo estruturas cilíndricas de carbono com diâmetro em escala nanométrica. Neste caso, a grafite (com estrutura bidimensional) era precursor para os nanotubos (de estrutura unidimensional). A força dirigente para a formação desses tubos seria a instabilidade de uma camada de grafite (grafeno) decorrente da alta energia superficial [25, 26], como representa a Figura 3.7.



Este fenômeno de enrolamento dos planos na forma de esferas e tubos para minimização de energia superficial pode ser observado na natureza, macroscopicamente, em algumas espécies de vegetais [26], como mostra a Figuras 3.8.



Figura 3.8. Folhas secas enroladas na forma de tubos.

Acreditava-se que os nanotubos pudessem ser obtidos apenas do elemento carbono, porém em 1992, Tenne *et. al.* demonstraram que compostos inorgânicos como WS_2 também poderiam originar esta estrutura [27].

A primeira síntese hidrotérmica de titanato nanotubular realizada sem direcionadores foi relatada por Kasuga *et. al.* em 1998 [28]. O método consistia na reação entre o óxido de titânio e uma solução aquosa de hidróxido de sódio, seguida da lavagem com água e ácido diluído, conforme mostra a Figura 3.9.

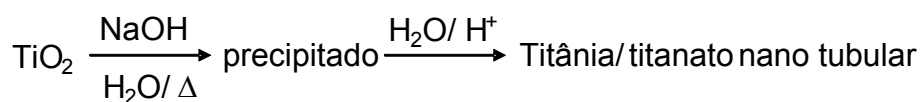
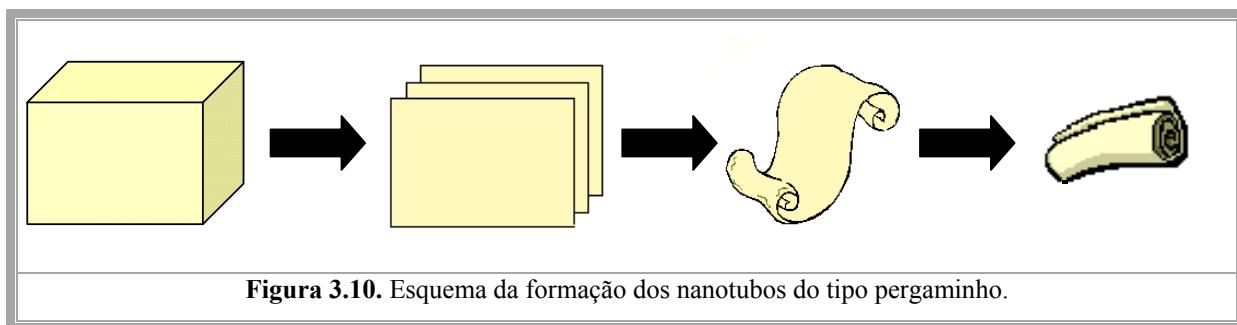


Figura 3.9. Esquema da síntese de Kasuga *et. al.*, 1998 [10].

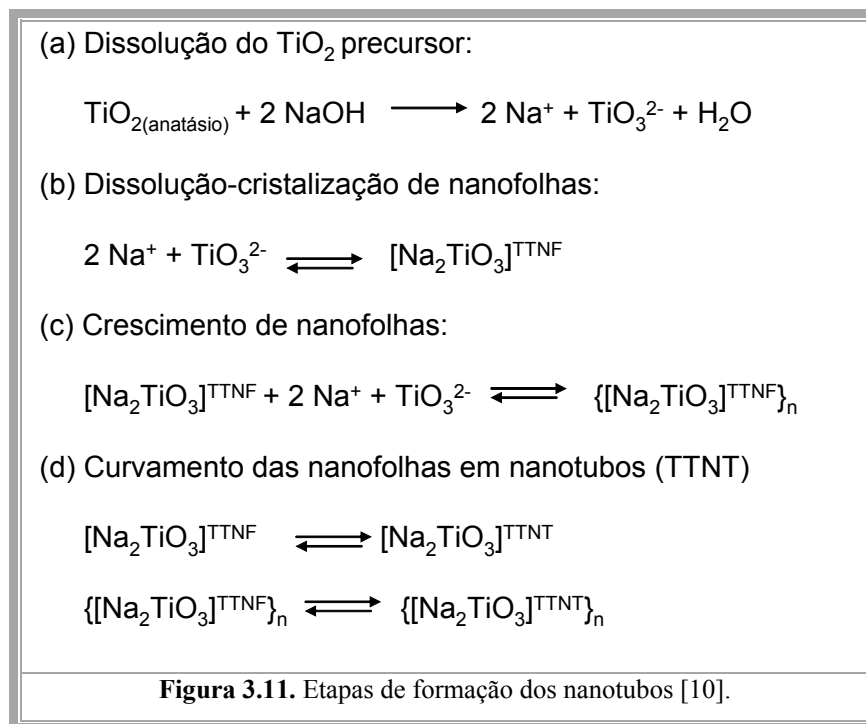
Para Kasuga *et. al.*, tratava-se da quebra das ligações Ti-O-Ti, sendo formadas ligações Ti-O-Na e Ti-OH, que posteriormente regeneravam a ligação Ti-O-Ti numa conformação lamelar precursora [29]. Os nanotubos, por sua vez, só seriam formados após um tratamento com uma solução aquosa de ácido clorídrico.

Existem diversas teorias a respeito da formação desses nanotubos, não havendo ainda um consenso na literatura sobre o assunto. Entretanto, em resumo, podemos dizer que o mecanismo mais aceitável atualmente é o da dissolução do TiO_2 e posterior recristalização, formando-se um intermediário (titanato de sódio). Este poderia sofrer um processo de esfoliação, levando à formação de diversas placas ou lamelas que se enrolariam, sozinhas ou em grupos, em tubos do tipo pergaminho (*scroll*), como mostra a Figura 3.10.



Em 2007, Morgado Jr. [10] propôs um mecanismo em função da reatividade do óxido de titânio precursor. O modelo propunha a gradativa dissolução desse óxido levando à formação do titanato solúvel que se recristalizava preferencialmente em nanofolhas de titanatos intermediárias. O crescimento e empilhamento das lamelas em nanopartículas multilamelares e seu curvamento e/ou enrolamento à nanotubos de multiparedes seriam os possíveis fenômenos que poderiam ocorrer.

Ao comparar o uso de duas titânias com diferentes tamanhos de cristal, o autor pode constatar a presença de nanotubos de maiores diâmetros ao utilizar uma titânia nanocristalina. Isto foi explicado pelo fato de estar o precursor mais disponível na reação (devido a seu menor tamanho de cristal e maior área superficial), ou seja, favorecendo a etapa de dissolução do reagente e a consequente formação de espécies do intermediário, como mostram as equações (a) e (b) da Figura 3.11.



Quanto maior a taxa de formação das lamelas maior é a tendência de se empilharem e formarem as multicamadas (c), que na etapa de curvamento, favorecem a obtenção de nanotubos do tipo pergaminho de maiores dimensões, ou seja, um maior número de lamelas enroladas juntamente.

Por outro lado, tendo-se multicamadas muito espessas, dificultaria o enrolamento das mesmas, explicando o fato de que ao utilizar um precursor de dimensão nanométrica obteve-se um menor rendimento em nanotubos do que com um precursor de maior tamanho de cristal [10].

3.1.4.3. Método sol-gel

Reconhecido como uma técnica de grande importância na síntese de materiais de dimensões nanométricas, o método sol-gel permite obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade e área superficial, podendo ser usado em diversas áreas, tais como: materiais piezelétricos, sensores e biosensores, cerâmicas magnéticas, condutores, eletroquímica (eletrodos modificados, sólidos eletrolíticos), adsorventes cromatográficos e catalisadores [30].

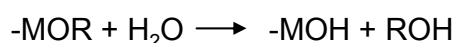
O método consiste na formação de um sol a partir de um precursor – comumente um alcóxido metálico ou um sal inorgânico – através de uma reação de hidrólise e posterior formação de um gel. O sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas

em um líquido e através de uma reação de condensação forma-se uma rede tridimensional, chamada de gel [30].

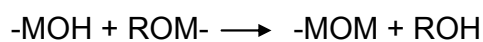
A química sol-gel dos alcóxidos metálicos $[M(OR)_n]$ (onde M é um metal e R uma cadeia alquílica) pode ser descrita em termos das duas reações citadas anteriormente (hidrólise e condensação), conforme mostram as equações 3.3 e 3.4, respectivamente.

Hidrólise

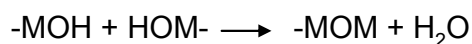
Equação 3.3



Condensação



Equação 3.4



A versatilidade do método sol-gel se deve ao grande número de variáveis que direcionam os processos de hidrólise e condensação dos precursores. Entre elas podemos citar: tipo de precursor; razão água: metal; tipo de catalisador de geleificação; tipo do solvente; temperatura; tempo de envelhecimento; concentração relativa e absoluta dos componentes na mistura dos precursores [31].

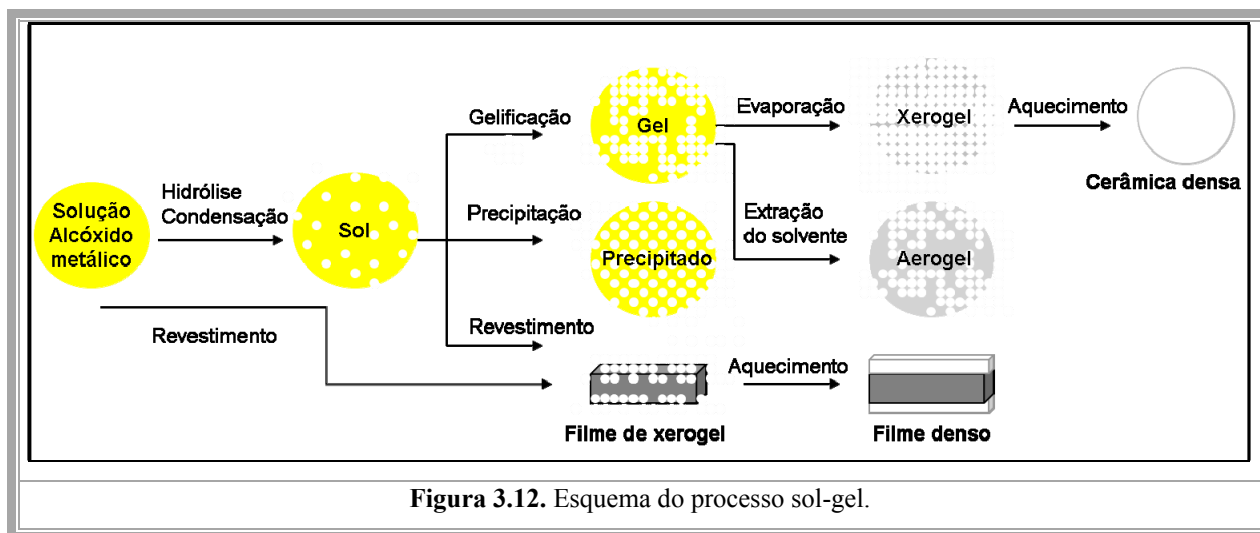
A quantidade de água presente no meio reacional e a taxa na qual é adicionada influenciam fortemente as características finais do produto. Para a reação de hidrólise a água é um reagente, portanto seu excesso desloca o equilíbrio no sentido dos produtos. Entretanto, para as reações de condensação, a água é um produto e seu excesso desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes, dificultando a reação [31].

De acordo com a taxa de hidrólise h (número de mols de água por mol de metal alcóxido) uma estrutura cristalina infinita nunca se forma, ou formam-se géis poliméricos ou polímeros entrelaçados, ou géis particulares ou precipitados, respectivamente conforme se aumenta a quantidade de água adicionada ao alcóxido [30].

Outro fator de extrema importância é o pH do meio reacional. A hidrólise e a condensação podem ser catalisadas por ácidos ou bases. No entanto, a dependência da velocidade das duas reações com o pH não são as mesmas. Em meio ácido a velocidade de hidrólise é favorecida, sendo obtidos pós mais finos. De modo análogo, a velocidade de condensação dos precursores moleculares é favorecida em meio básico, levando a formação de aglomerados maiores [31].

O solvente é importante para homogeneizar a mistura, especialmente no início da reação e a temperatura influencia diretamente as velocidades das reações envolvidas neste processo [31].

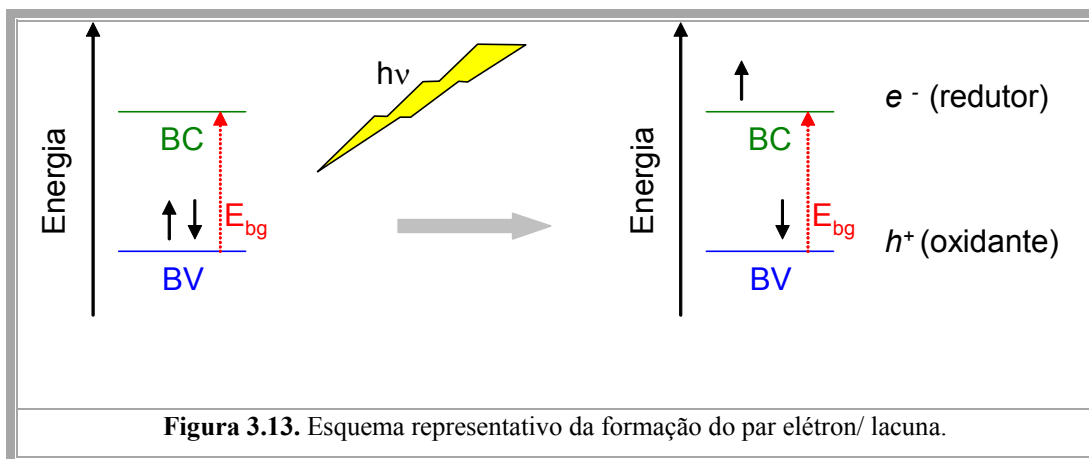
A Figura 3.12 apresenta um esquema típico do processo sol-gel e seus possíveis produtos.



3.1.5. Principais aplicações dos titanatos de metais alcalinos

Os nanotubos de titanatos ou titânia, por apresentarem maior área superficial e número elevado de grupos hidroxilas quando comparados ao óxido precursor (TiO_2), têm atraído especial atenção do mundo científico devido ao seu grande potencial de aplicações ainda pouco exploradas. As principais menções encontradas na literatura são sobre o potencial desses compostos em fotocatalise heterogênea, devido as suas propriedades semicondutoras, estabilidade química em ampla faixa de pH e baixa toxicidade [20, 32, 33].

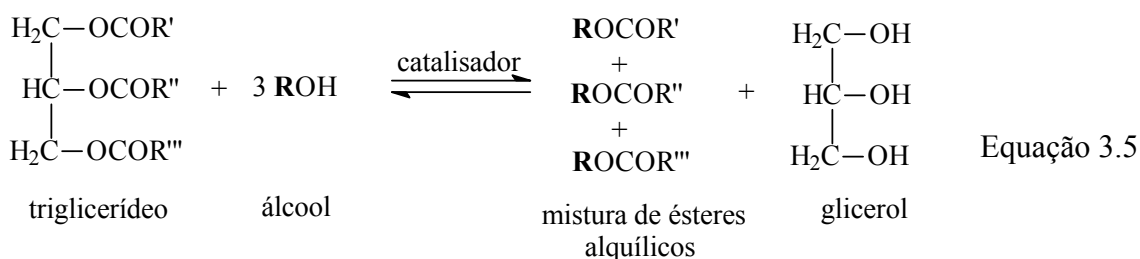
Na fotocatalise heterogênea, um óxido semiconductor é excitado pela ação da luz promovendo reações de oxi-redução na interface sólido-fluido. Isso ocorre com a absorção de radiação ultravioleta da luz solar ou de uma fonte luminosa artificial que faz com que um elétron da banda de valência (BV) “salte” para a banda de condução (BC), ficando um espaço vazio ou lacuna (h^+) na banda de valência. Para que isso aconteça, a energia dos fótons incidentes na amostra deve ser igual ou maior que a diferença de energia existente entre a BV e BC, conhecida como *bandgap*. A Figura 3.13 representa a formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+).



Os sítios oxidantes e redutores gerados pelo par elétron/lacuna são capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos e reduzindo metais dissolvidos, por exemplo [10].

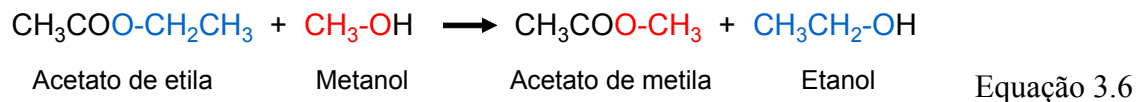
3.2. Transesterificação catalítica

O biodiesel pode ser obtido através de uma reação de transesterificação ou alcoólise em que os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais reagem com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol [4], conforme a Equação 3.5.



O processo global é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais di- e monoglicerídeos são formados como intermediários.

De um modo geral, o termo “transesterificação” descreve uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca de seus grupos alcóxidos. A reação entre ésteres simples, como acetato de etila, e metanol pode ser representada pela Equação 3.6, que mostra a troca dos grupos etóxi (em azul) por grupos metóxi (em vermelho).



Os parâmetros que influenciam essa reação serão os mesmos, utilizando-se um triglicerídeo ou um éster simples como reagente de partida. Tais reações podem ser influenciadas por vários fatores, incluindo a quantidade e o tipo de catalisador utilizado, se é um ácido ou uma base, homogêneo ou heterogêneo; o tipo de álcool e sua razão molar éster: álcool; temperatura; pureza de reagentes; agitação do meio reacional, entre outros.

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de L^ê Chatelier [34]. Assim, a conversão da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, através da otimização de todas as variáveis citadas anteriormente.

Pode-se utilizar um excesso de álcool para favorecer o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, levando-se em conta que um aumento excessivo favorecerá também a solubilidade do glicerol (no caso de utilizar um triglicerídeo como reagente de partida) dificultando sua separação.

Diversos álcoois podem ser utilizados nessas reações, entre eles, os mais comuns são o metanol e o etanol. Ambos podem ser obtidos por fontes renováveis, como a destilação seca da madeira e fermentação da cana-de-açúcar, respectivamente. O uso do metanol é mais vantajoso, pois permite a separação espontânea do glicerol e a consequente diminuição do número de etapas do processo. Além disso, podem ser obtidas altas conversões utilizando-se catalisadores homogêneos básicos ou ácidos nas reações, no entanto, este álcool apresenta alta toxicidade.

Para o Brasil, do ponto de vista econômico, o uso do etanol é mais vantajoso, já que o país é considerado o 2^o maior produtor de etanol do mundo [35], no entanto, para favorecer a produção de biodiesel, deve-se utilizar o álcool anidro.

Na presença de água e de catalisadores homogêneos básicos pode ocorrer a formação de uma emulsão, devido a reações paralelas que podem ser catalisadas neste meio reacional. Entre elas, tem-se a reação de saponificação dos ácidos graxos livres decorrentes da hidrólise dos ésteres formados ou dos triglicerídeos [4].

Essas reações são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador e dificultam a separação do glicerol. Consequentemente elevam os custos de produção dos ésteres, podendo ainda, causar danos ambientais [36].

A produção de sabão leva à formação de uma emulsão, aumentando a viscosidade dos produtos. Devido a sua polaridade, os sabões solubilizam-se na glicerina durante a etapa de separação e ainda aumentam a solubilidade dos ésteres no glicerol. Isso também colabora com a diminuição do rendimento do biodiesel. Na reação de transesterificação com catalisador alcalino é necessário o uso de óleos com baixos teores de água (< 0,05 %) e de ácidos graxos (< 0,5 %) para evitar reações secundárias e o consumo do catalisador ao neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo [4].

O uso de um catalisador básico heterogêneo ou mesmo de um catalisador ácido não leva à formação de sabão, o que poderia ser a solução para este problema. Porém, a catálise ácida é menos ativa na reação de transesterificação, necessitando de condições reacionais mais drásticas do que a catálise básica.

Desta forma, os catalisadores heterogêneos básicos ativos e estáveis nesta reação são a alternativa mais promissora para produção de biodiesel [5].

A catálise heterogênea apresenta diversas vantagens frente à homogênea:

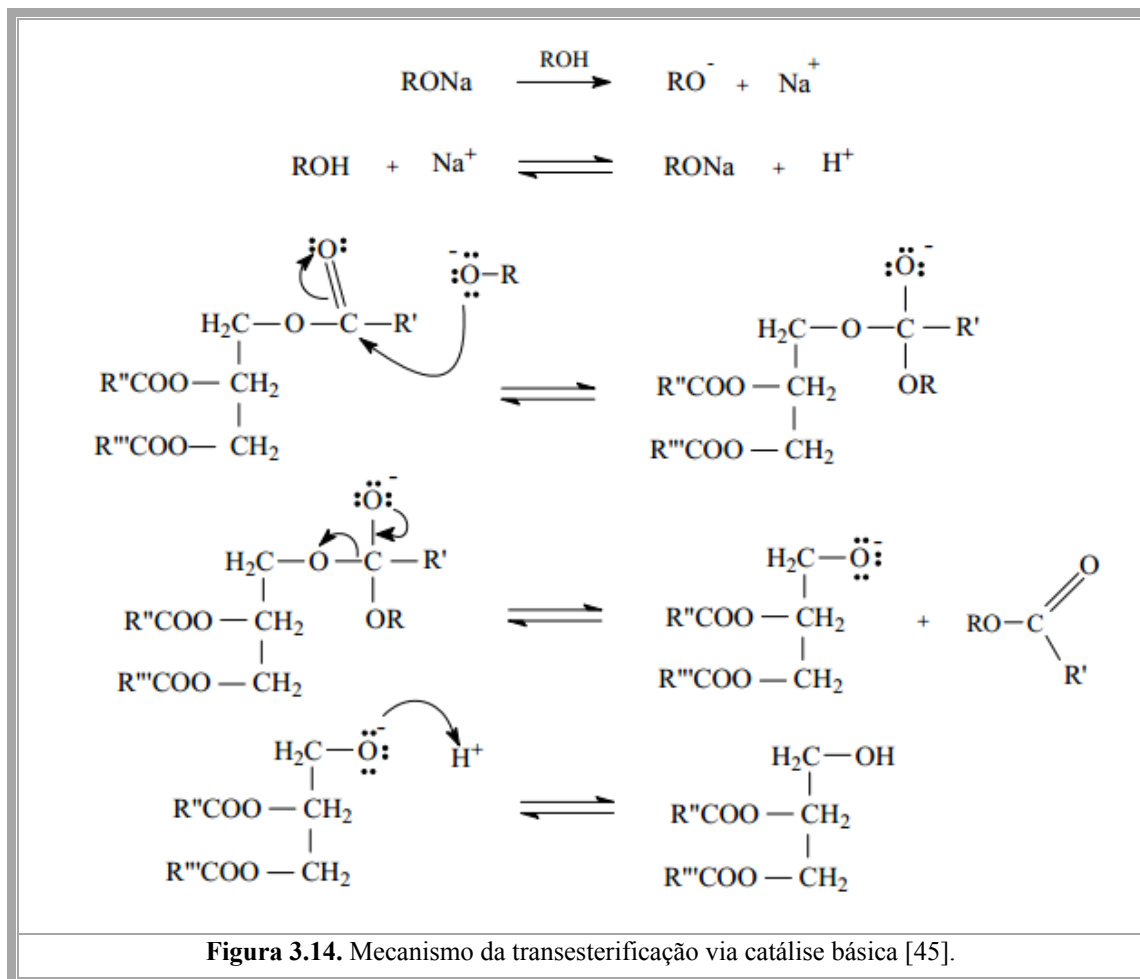
- Redução significativa do número de etapas de purificação;
- Possibilita a reutilização do catalisador;
- Evita a corrosão da planta;
- Facilita a purificação da glicerina;
- Reduz o número de operações associadas ao processo;
- Diminui os custos de produção.

Por outro lado, a velocidade da reação ao utilizar-se a catálise heterogênea é menor quando comparada à catálise homogênea.

Dentre os catalisadores heterogêneos básicos reportados na literatura, destacam-se os óxidos de metais alcalinos terrosos [37-39], zeólitas [40], hidrotalcitas [41, 42], carbonatos [43, 44], entre outros.

O mecanismo da transesterificação via catálise básica pode ser representado conforme mostra a Figura 3.14. De acordo com este mecanismo, primeiramente tem-se uma reação entre a base e o álcool, ocorrendo a protonação do catalisador e a formação do alcóxido. No 2º passo é demonstrado o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerídeo, gerando um complexo intermediário tetraédrico e, em seguida, o ânion do diacilglicerídeo e o éster monoalquílico (passo 3). Por último, ocorre a desprotonação do catalisador, sendo este regenerado e assim condicionado à reação com uma segunda molécula

de álcool. O ciclo catalítico reinicia-se até que os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos sejam convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol.



Neste trabalho avaliou-se o uso de um novo catalisador básico formado por titanato de sódio. Morgado *et. al.* [46] patentearam o uso de titanatos lamelares protonados na forma nanoestruturada como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.

Kitanno *et. al.* [47] também aplicaram esses compostos como catalisadores ácidos na reação de alquilação de Friedel Crafts do tolueno com cloreto de benzila. No entanto, não foram encontrados relatos na literatura a respeito das propriedades básicas destes materiais e sua aplicação como catalisadores básicos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O titanato de sódio foi sintetizado por 3 tipos de síntese: método xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel. As amostras foram caracterizadas e testadas como catalisadores na reação modelo de transesterificação: acetato de etila e metanol.

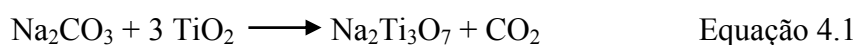
4.1 Reagentes utilizados

Dióxido de titânio (P25-Evonik); Tetrabutóxido de titânio (Aldrich); Hidróxido de sódio (Quimis); Cloreto de sódio (Synth); Butanol-1 (Reagen); Carbonato de sódio (Dinâmica); Acetato de etila (F. Maia); Metanol (Merck).

4.2 Síntese do titanato de sódio

4.2.1. Método no estado sólido ou xerotérmico [48]

Adicionou-se em um cadinho de porcelana uma mistura seca de (2,5 g) de óxido de titânio e (1,1 g) de carbonato de sódio representando uma razão molar 3:1. Calcinou-se a 800°C por 2 ciclos de 20 h, fazendo-se uma moagem após o primeiro ciclo. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20 °C min⁻¹ [48].



4.2.2. Método hidrotérmico [49]

Dispersou-se 12,0 g de óxido de titânio (P25 – Evonik) em 200 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 mol L⁻¹ [49]. A razão molar calculada foi de [Ti:Na:H₂O] = [1:13:74].

A mistura foi dividida em autoclaves (sem agitação) que foram mantidas em estufa a 110 °C por diferentes tempos: 2, 4, 9, 24, 32, 36, 48, 72, 112, 120, 150 h.

Os sólidos obtidos foram lavados e filtrados à vácuo com água desionizada até pH do filtrado 7, 9 e 11 e secos em estufa a 60 °C por 24 h.

4.2.3. Método sol-gel [50]

Primeiramente, preparou-se duas soluções que foram aquecidas a 55 °C:

A) 21 g de tetrabutóxido de titânio em 50 mL de butanol-1;

B) 1,6 g de hidróxido de sódio em 100 mL de água;

(Essa mistura representa uma relação molar Ti/Na = 1,5)

As duas soluções foram adicionadas simultaneamente em um excesso de água (230 mL), previamente aquecida a 55 °C, para obter uma rápida hidrólise-condensação.

A mistura foi agitada nessa mesma temperatura por 40 min e o excesso de álcool foi evaporado em rota-evaporador [50]. A amostra foi seca a 60 °C por 24 h. A título de verificar a influência da temperatura de calcinação, o sólido formado foi calcinado a 200, 400, 600 e 800 °C por 2 h.

Tabela 4.1. Nomenclatura utilizada para as amostras obtidas pelos diferentes métodos de síntese.

Método de síntese	Nomenclatura
Xerotérmico	TX
Hidrotérmico	TH
Sol-gel	TS

4.3. Caracterização dos sólidos

4.3.1. Difração de raios-X

A caracterização estrutural e a cristalinidade dos sólidos foram realizadas pelas medidas de difração de raios X no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Os difratogramas foram obtidos em aparelho Rigaku GE IGEL Flex Analix 40 kV, 30 mA, Cu-K α ($\lambda = 0,154056$ nm).

Pela equação de Bragg é possível avaliar os padrões de difração e determinar a distância entre os planos do cristal e a orientação característica do material. O ângulo de Bragg (θ) pode ser determinado diretamente na análise e foi realizado assim o cálculo das distâncias interplanares ou interlamelares (neste caso) no primeiro ângulo de difração:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Equação 4.2}$$

Em que:

λ = comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$);

θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração (em radianos);

d = distância interplanar.

$n = 1$.

Simplificando a Equação 4.2, temos a Equação 4.3, que foi utilizada para o cálculo das distâncias interplanares relativas ao plano (hkl), em nanômetro (nm).

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2\text{sen}(\theta)} \quad \text{Equação 4.3}$$

4.3.2. Determinação do teor de sódio

4.3.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS)

As amostras foram digeridas em frascos de teflon utilizando-se banho de areia sob aquecimento em chapa aquecedora IKA. Foram adicionados, a uma massa de aproximadamente 0,0500 g de amostra, 1 mL de ácido nítrico concentrado e 3 mL de ácido clorídrico concentrado. Mantendo a temperatura ambiente por cerca de 30 min para eliminar vapores ácidos. Adicionou-se 1 mL de H₂O₂ 30 %, e submeteu-se aquecimento a aproximadamente 160 °C até solubilização completa. Após a digestão e resfriamento, foi feita diluição com água deionizada tipo II, purificada em sistema Milli-Q. Para amostras do método xerotérmico, foi necessária a adição de ácido fluorídrico para completa dissolução. Todas as amostras foram armazenadas em frascos descontaminados de polietileno, e mantidas sob refrigeração.

Foi feita a determinação de sódio em espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) Varian, modelo Spectra AA – 200 em modo de emissão a 589 nm.

4.3.2.2. Análise de energia dispersiva de raios X (EDX)

Os dados de EDX foram obtidos no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30-FEG, operando a 30 kV. Foram analisadas 5 áreas diferentes e realizou-se uma média entre os teores de sódio, titânio e oxigênio obtidos.

4.3.3. Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa

A análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) em aparelho marca Setaram, modelo Setsys Evolution 16/18, em atmosfera de N₂, com fluxo de gás de 16 mL min⁻¹, na faixa de temperatura de 25-1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, acoplado a espectrômetro de massas marca ThermoStar, modelo GSD301. Durante o aquecimento foi acompanhada a intensidade do sinal referente à água, gás carbônico e butanol.

4.3.4. Fisissorção de N₂

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, sendo as amostras prétratadas a 120 °C em vácuo por 2 h para remoção de água fisissorvida. A área superficial específica (A_{0,3}) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo o cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa (P/P₀) entre 0 e 0,3 [51].

4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Araraquara, em espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV), numa pressão abaixo de 10⁻⁷ Pa e utilizando-se a linha MgK α (hν = 1253,6 eV).

4.3.6. Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), campus São Carlos, em aparelho Dimension P2 Raman – com número de sinais acumulados (frame) igual a 5 (785 nm) e tempo de integração do espectro de 50 s.

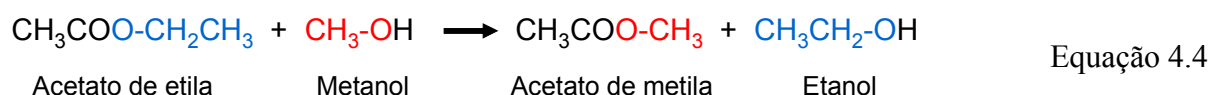
4.3.7. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30-FEG, operando a 30 kV.

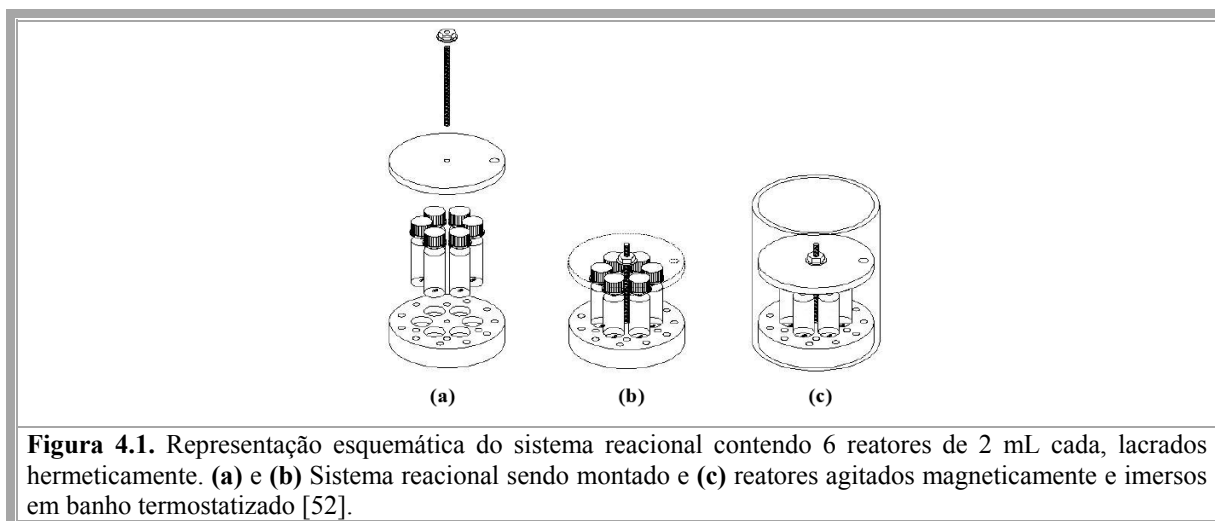
As amostras foram preparadas 24 h antes no Laboratório de Preparação de Catalisadores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar: adicionou-se uma pequena quantidade de amostra (ponta de uma espátula) em 10 mL de acetona e deixou-se no ultrassom por 1 h para dispersar a amostra no líquido. Com uma pipeta de Pasteur, algumas gotas do sobrenadante foram adicionadas sobre o porta-amostra (este foi previamente polido no Laboratório de Metalização do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar).

4.4. Avaliação catalítica

Os sólidos foram avaliados quanto à sua atividade catalítica na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol (Equação 4.4). Visando comparar adequadamente a influencia dos catalisadores sobre as conversões em ésteres nesta reação, um aspecto importante foi o uso de condições reacionais brandas, com o objetivo de se obter conversões baixas (em torno de 30 %). Desta forma utilizou-se uma razão molar de éster: álcool igual a 1:6; uma carga de 4 % de catalisador em relação à massa total da fase líquida e um tempo reacional de 30 min a 50 °C.



As reações foram realizadas em mini-reatores de 2 mL de volume útil, conforme mostra a Figura 4.1.



As reações foram realizadas em triplicata e a quantificação do acetato de metila formado foi realizada por cromatografia gasosa.

O cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar 30m x 0,25mm x 0,25µm está localizado no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

As condições de uso foram:

- Temperatura do injetor: 170 °C;
- Temperatura do detector: 110 °C;
- Temperatura da Coluna: 65 °C;
- Gás de arraste: gás hélio

Aproximadamente 1 µL de cada amostra foram injetadas no cromatógrafo, utilizando-se uma micro-seringa (Hamilton).

Os cálculos para realização da conversão seguem em anexo, juntamente com um cromatograma típico para a reação de transesterificação do acetato de etila e metanol (Anexos 1-3).

4.4.1. Teste cinético

Para realização do teste cinético, a reação de transesterificação foi realizada em um reator de 50 mL de volume útil, com uma camisa de aquecimento na qual se circula água aquecida na temperatura da reação (50 °C); na parte superior, acoplado ao reator, havia um condensador que era mantido em torno de 17 °C, um termopar e uma abertura pela qual poderia retirar-se alíquotas da mistura para análise (Figura 4.2).



Figura 4.2. Reator utilizado para teste cinético e de reuso [52].

As condições reacionais eram as mesmas citadas anteriormente, porém partia-se de uma massa de catalisador de 500 mg (4 % de catalisador, razão molar éster:álcool 1:6, 50 °C e 30 min). Foram retiradas 10 alíquotas de 2 mL em diferentes tempos de amostragem: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min.

4.5. Avaliação da estabilidade dos catalisadores

4.5.1. Testes de reuso

Para avaliar a estabilidade catalítica dos sólidos utilizou-se o reator apresentado na Figura 4.2, sob as mesmas condições reacionais usadas no teste cinético, porém, após o tempo reacional de 30 min, o sólido era filtrado, lavado com acetato de etila e colocado em dessecador a vácuo por 3 h para ser reutilizado em um novo ciclo de reação, mantendo-se a mesma proporção de 4 % de catalisador em relação a massa total de reagentes. Foram realizados 8 ciclos reacionais.

4.5.2. Teste de lixiviação [53]

O sobrenadante obtido após o tempo reacional de 30 min foi colocado novamente no reator, nas mesmas condições de tempo e temperatura utilizadas anteriormente, para verificar se a reação continuava mesmo na ausência do catalisador. Em paralelo, realizou-se uma reação de 1 h sem retirar-se o catalisador do meio reacional.

5. Resultados e Discussão

Três métodos de síntese de titanato de sódio foram estudados durante a realização deste trabalho: método xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel. Pode-se observar que as propriedades morfológicas e estruturais de cada material influenciavam de forma significativa as propriedades catalíticas e de estabilidade de tais sólidos.

Desta forma, este capítulo foi dividido em três partes principais. Na primeira, foram dispostos os resultados de caracterização dos sólidos sintetizados. Em uma segunda parte, enfocou-se a aplicação dos mesmos como catalisadores na reação de transesterificação do acetato de etila e metanol, além do estudo de estabilidade catalítica desses materiais. Por fim, apresentaram-se os resultados da caracterização dos sólidos após serem utilizados como catalisadores.

5.1. Caracterização dos titanatos de sódio

5.1.1. Difração de raios X

O método sol-gel foi realizado utilizando-se um alcóxido, tetrabutóxido de titânio e os métodos xerotérmico e hidrotérmico tiveram como precursor de síntese o óxido de titânio (P25 – Evonik). A Figura 5.1 apresenta o difratograma deste óxido, no qual pode-se observar a presença das fases rutilo e anatásio (Anexo 4).

Ao comparar-se os 3 métodos de síntese verificou-se picos de difração comuns entre tais difratogramas localizados em torno de 10° referente ao plano (200), em torno de 25° referente ao plano (110), 28° referente ao plano (211) e em aproximadamente 48° , que se refere ao plano (020) [16].

A Figura 5.2 apresenta o difratograma de raios X do produto TX, no qual se verificou que o mesmo possuía a estrutura do trititanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, estando de acordo com os dados encontrados na literatura para tal composto (JCPDS 72-148) [22]. No entanto, observou-se também a presença do hexatitanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (anexo 5).

Para os sólidos TH e TS (Figuras 5.3 e 5.4), os difratogramas, embora apresentassem poucos e largos picos de difração, exibiam padrões semelhantes ao do trititanato de sódio.

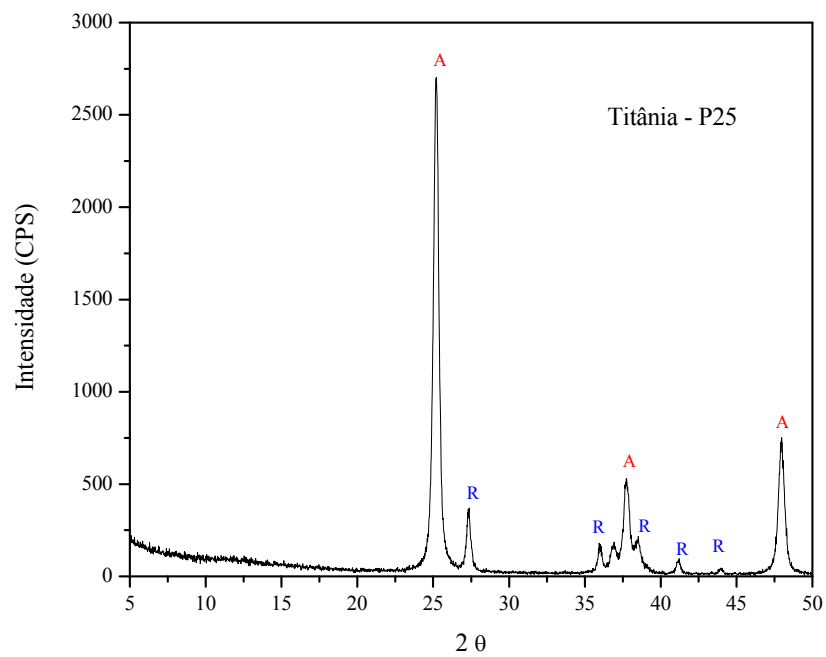


Figura 5.1. Difratograma do óxido de titânio P25: A = anatásio, R = rutilo.

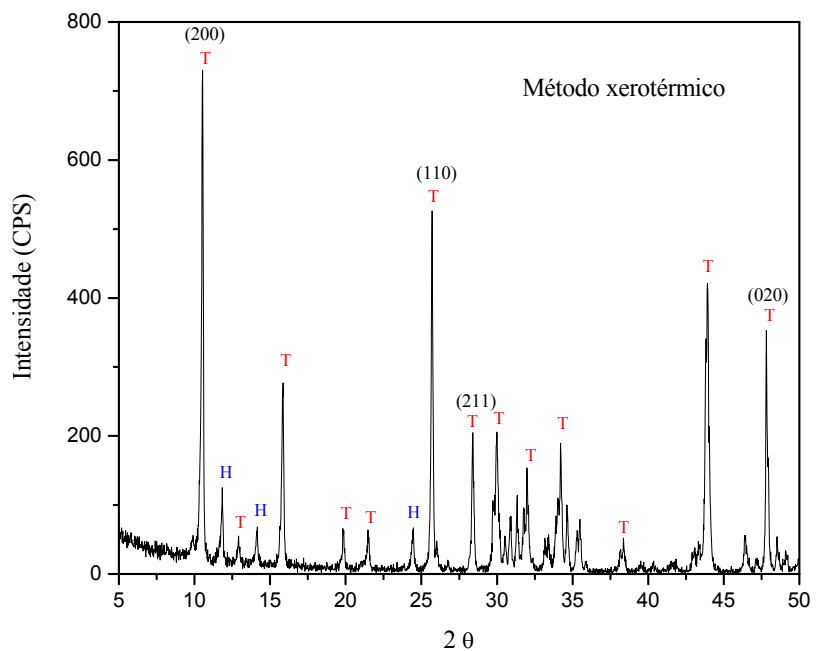
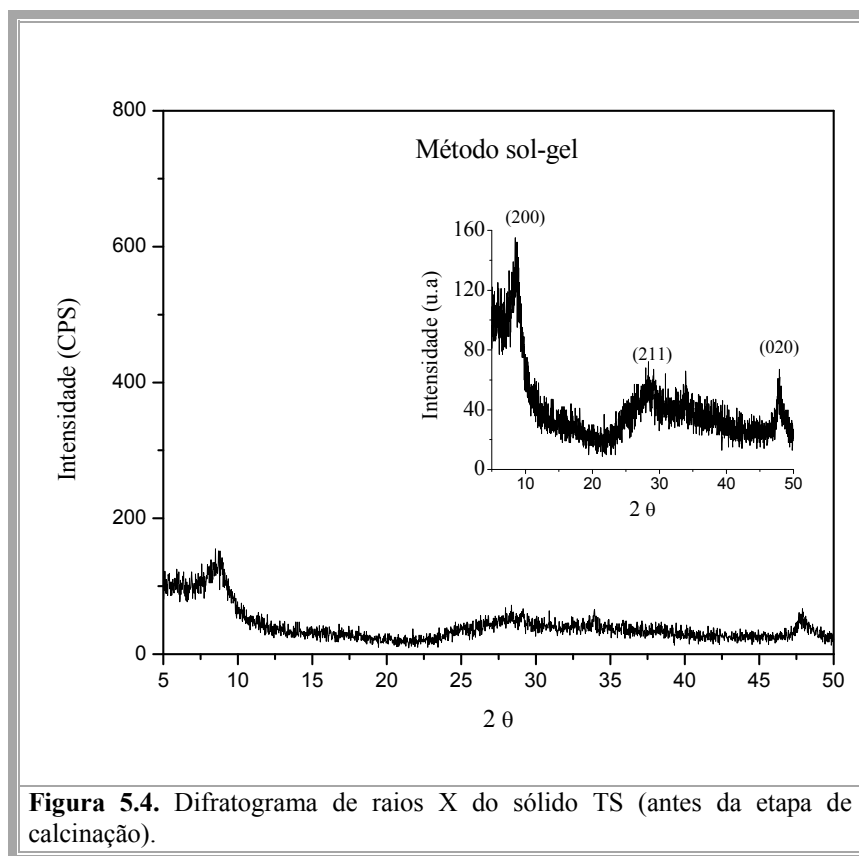
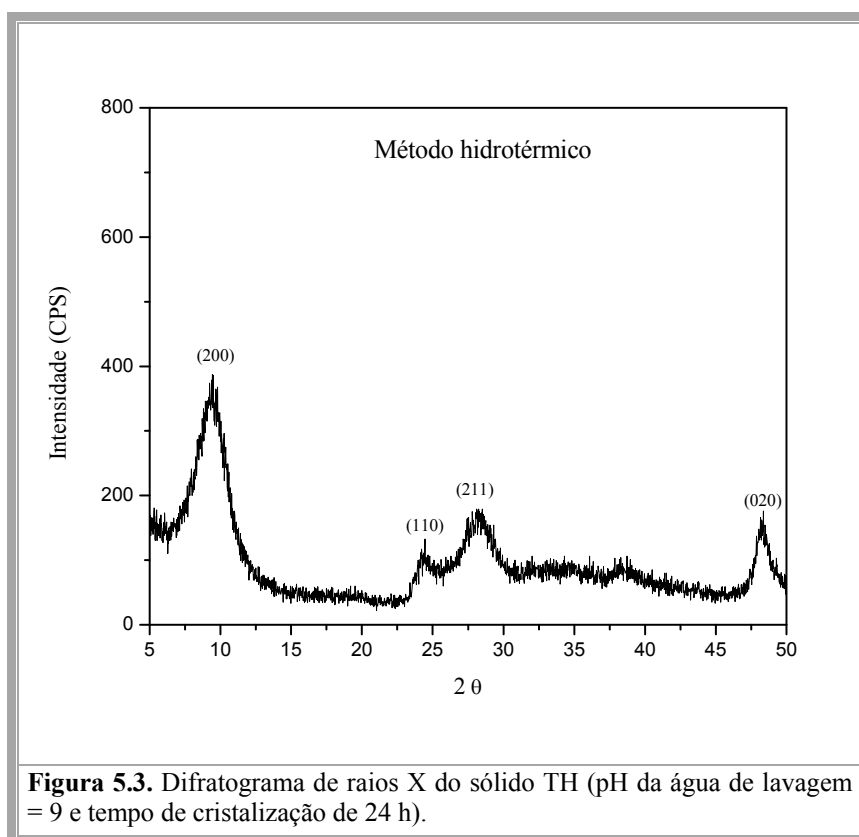


Figura 5.2. Difratograma de raios X do sólido TX.

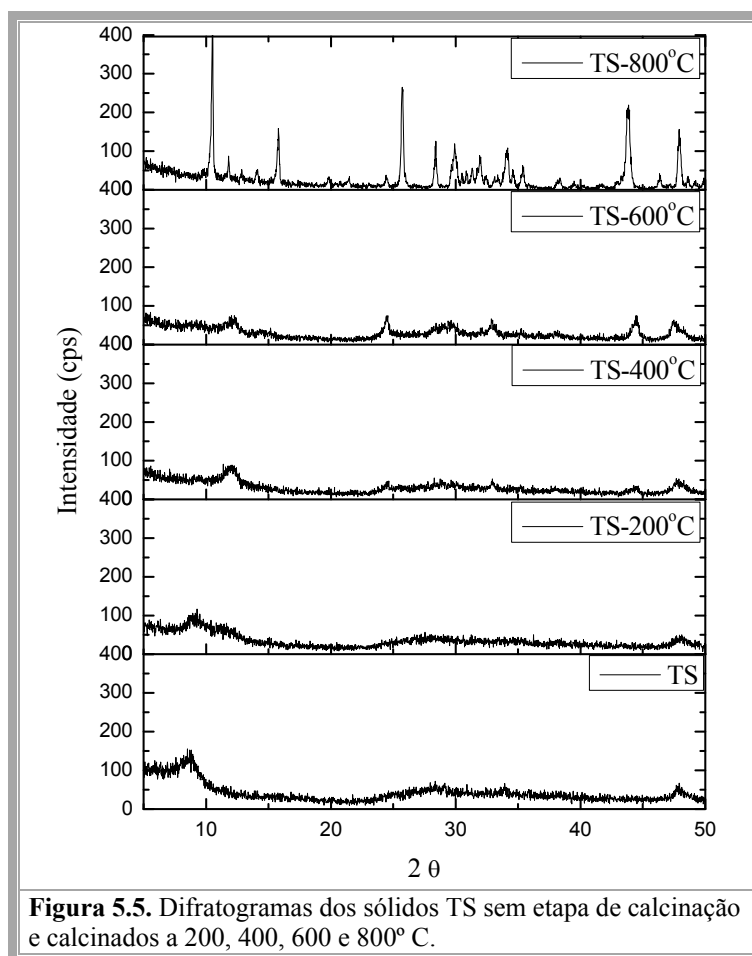


Este maior alargamento dos picos de difração e decaimento da intensidade nos difratogramas referentes aos sólidos TH e TS é um indicio da formação de estruturas lamelares pouco organizadas quando comparadas com o material TX, que apresentou um difratograma típico de estrutura cristalina com picos estreitos e de alta intensidade.

No caso do material TS, provindo do método sol-gel (antes da etapa de calcinação), seu difratograma apresentou-o como o material de menor organização frente aos demais métodos (Figura 5.4). Isso sugere a formação de nanopartículas com baixo tamanho de cristal decorrentes das condições brandas de síntese (40 min de agitação a 55 °C) quando comparadas às do método xerotérmico (2 ciclos de 20 h a 800 °C), por exemplo.

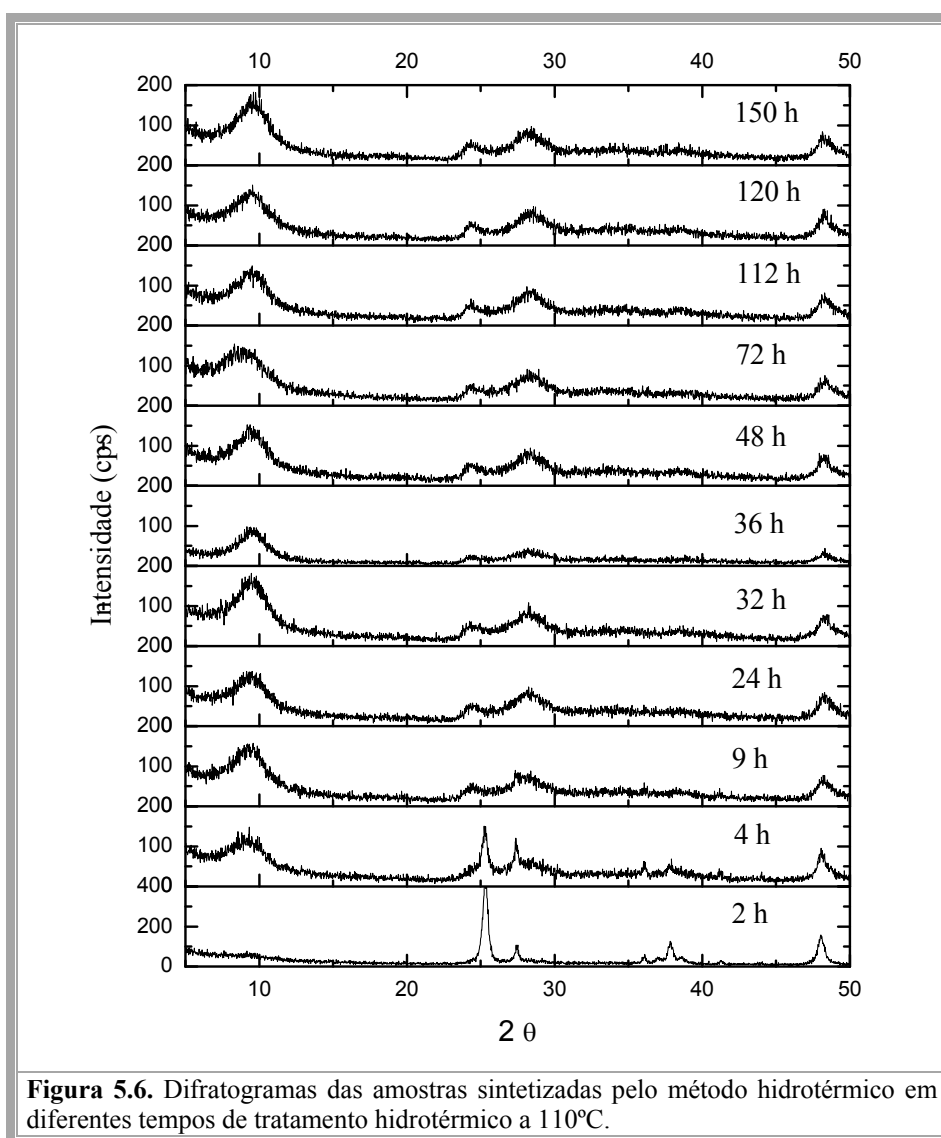
A presença de matéria orgânica no material sol-gel devido ao seu precursor tetrabutóxido de titânio poderia justificar o alargamento dos picos de difração de raios X, porém os resultados da análise química de CHN mostraram que não havia matéria orgânica no mesmo (ver seção 5.1.2).

Esse sólido foi submetido a diferentes temperaturas de calcinação: 200, 400, 600 e 800 °C e seus difratogramas encontram-se dispostos na Figura 5.5.



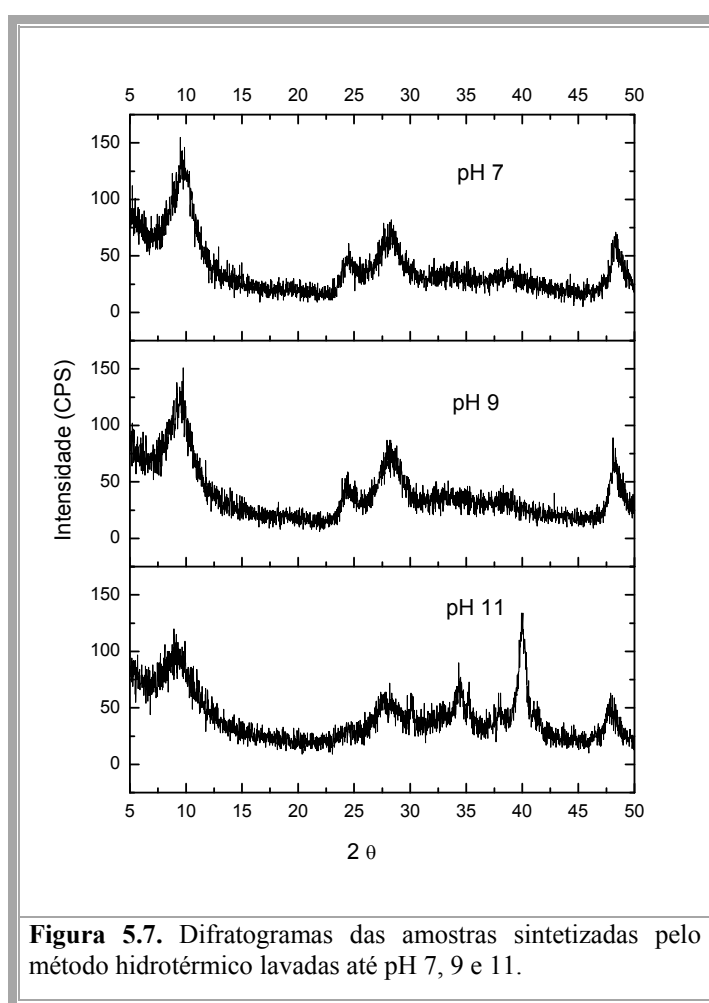
Através desses tratamentos térmicos verificou-se um aumento do grau de organização dos sólidos até se chegar a uma fase cristalina com picos bem definidos (após calcinação a 800 °C), idêntica à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ obtida pelo método xerotérmico, como visto na Figura 5.2.

A influência do tempo de cristalização utilizado no tratamento hidrotérmico foi monitorada através da difratometria de raios X. Observou-se que após 2 h o difratograma deste material era praticamente idêntico ao de seu precursor, o óxido de titânio. Após 4 h é possível verificar o surgimento da fase de trititanato de sódio, porém é evidente a presença dos picos remanescentes de anatásio e rutilo, demonstrando a conversão ainda incompleta. Somente após 9 h de tratamento hidrotérmico obteve-se a formação do titanato de sódio, sendo que este difratograma foi bastante similar ao dos demais sólidos sintetizados por até 150 h, como pode ser visto na Figura 5.6.



Após a síntese realizada pelo método hidrotérmico fez-se necessária uma etapa de lavagem dos sólidos para ajuste de pH, a qual foi monitorada através da difratometria de raios X. A Figura 5.7 apresenta os difratogramas das amostras lavadas até pH 7, 9 e 11.

Observou-se um deslocamento do primeiro pico de difração (em torno de 10°), após cada lavagem, para ângulos maiores (do pH 11 ao pH 7), levando a menores valores de distância interplanar. Isso pode ser justificado pela saída dos cátions sódio e sua consequente substituição por prótons [10, 16, 17]. A diminuição no teor de cátions sódio pode ser confirmada através da análise de EDX, discutida posteriormente na seção 5.1.3.



5.1.2. Análise CHN

Os resultados da análise de CHN para o material sintetizado pelo método sol-gel mostrou que não havia a presença de matéria orgânica no mesmo, remanescente de sua síntese: C (%) = 0,04 H (%) = 1,48; N (%) = 0,02.

5. 1. 3. Determinação do teor atômico dos titanatos

Os sólidos sintetizados pelos métodos xerotérmico, hidrotérmico e sol gel foram avaliados por análise de energia dispersiva de raios X (EDX). Os teores atômicos de sódio foram confirmados por absorção atômica em chama.

Na Tabela 5.1 são mostrados os teores atômicos de sódio, titânio e oxigênio obtidos por medidas de EDX, juntamente com os teores atômicos de sódio obtidos por absorção atômica em chama e o desvio médio de cada medida. Em anexo encontram-se os espectros de EDX para os três sólidos (Anexo 6).

Tabela 5.1. Teor atômico do sódio, titânio e oxigênio medidos por EDX (média de cinco áreas) e comparado com teor atômico de sódio medido por absorção atômica dos sólidos TX, TH e TS.

Amostra	EDX			Absorção atômica
	Na %	Ti %	O %	Na %
TX	11,3	23,2	65,4	12,9 ± 0,2
TH	8,1	24,5	67,4	7,7 ± 0,04
TS	10,9	18,6	70,5	10,5 ± 0,3

Para o método hidrotérmico, monitorou-se sua etapa de lavagem através de medidas de EDX. A Tabela 5.2 apresenta os teores atômicos de sódio, oxigênio e titânio dos sólidos TH lavados até pH 11, 9 e 7.

Tabela 5.2. Teor atômico do sódio, titânio e oxigênio medidos por EDX (média de cinco áreas) para os sólidos TH lavados até pH 11, 9 e 7.

TH	Na %	Ti %	O %
pH 11	15,3	13,3	71,4
pH 9	8,1	24,5	67,4
pH 7	6,9	24,1	68,9

Através desses resultados, pode-se confirmar a perda de cátions sódio durante a etapa de lavagem.

5.1.4. Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa

O sólido TS, antes da etapa de calcinação, foi estudado através da termogravimetria. A Figura 5.8 apresenta os resultados de perda de massa e a derivada de sua curva.

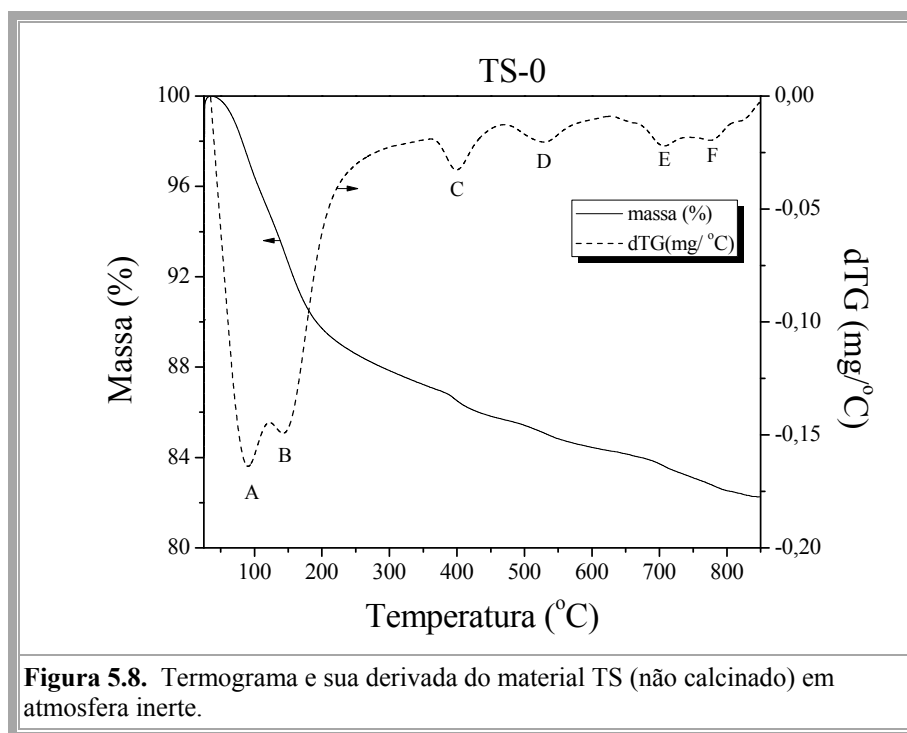


Figura 5.8. Termograma e sua derivada do material TS (não calcinado) em atmosfera inerte.

Verificou-se uma perda de massa de aproximadamente 11 % em torno de 50 – 250 °C e outra de aproximadamente 2 %, em torno de 400 °C. A partir de 400 °C há uma contínua perda de mais 5 % até 900 °C. Conforme mostra a derivada da curva, estas perdas ocorrem em seis etapas, indicadas pelas letras *A-F*. A interpretação das mesmas será disposta a seguir, através dos resultados da espectroscopia de massas.

A Figura 5.9 mostra as intensidades dos sinais referentes à água e ao CO₂, obtidos por espectroscopia de massas bem como a derivada da curva (dW/dT), obtida na Figura 5.10. Na Figura 5.9.a, como se pode observar, os picos *A*, *B* e *C* da derivada, formados em aproximadamente 100, 150 e 400 °C, respectivamente, coincidem com os picos referentes aos sinais da água a essas temperaturas. Portanto, a perda de massa nessas regiões se deve à perda de água formada por diferentes processos.

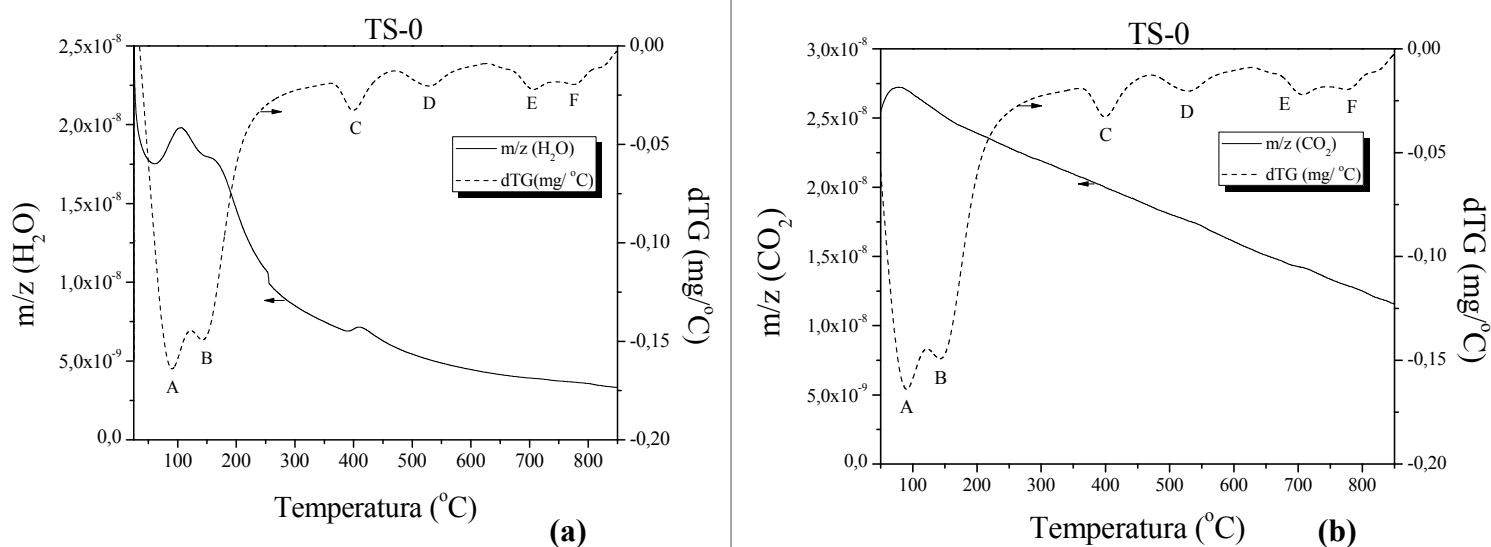
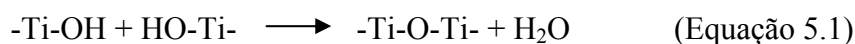


Figura 5.9. Intensidades do sinal da (a) água e do (b) CO_2 , obtidos por espectroscopia de massa e curva dTG do material TS (não calcinado).

De acordo com Sauvet *et. al.* [55], a perda de massa referente ao pico *A*, a 100 °C envolve a remoção de água fisissorvida e o pico *B*, a 150 °C possivelmente é originado da água quimissorvida em sítios ativos ou poderia ser devido à água interlamelar [10].

De acordo com Kanta *et. al.* [56], a perda de água em torno de 400 °C (pico *C*) se deve a desidroxilação de grupos titanóis (Ti-OH) formando ligações em ponte entre átomos de titânio (-Ti-O-Ti-). A desidroxilação se dá por uma reação de condensação levando a formação de uma molécula de água, como mostra a Equação 5.1 [56]. As temperaturas onde essas reações ocorrem são muito brandas, portanto, esses titanóis são possivelmente do tipo vicinais ou geminais ou ainda estão dirigidos um ao outro no espaço interlamelar.



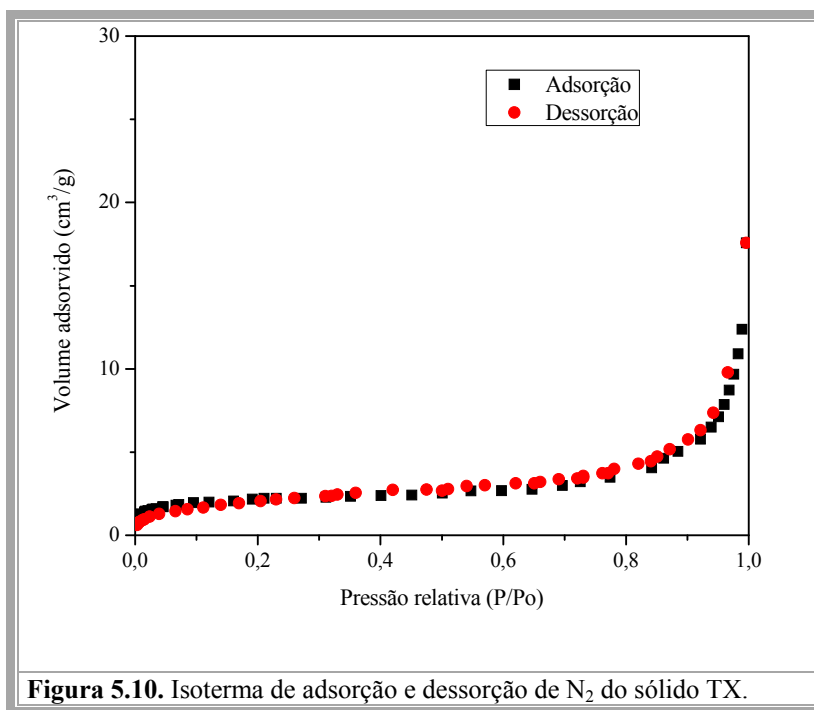
Sauvet *et. al.* relacionaram a perda de massa na faixa de 700 a 900 °C (picos *E* e *F*) à perda dos grupos hidroxila presentes na superfície do material e à formação da fase cristalina do trititanato de sódio. Essa hipótese é provável, tendo em vista a fase cristalina identificada pelo difratograma apresentado na Figura 5.5 [55]. A perda de massa nessa região é muito baixa, indicando a baixa concentração das espécies CO_2 e H_2O . A Figura 5.9.b mostra que, com o titanato de partida, praticamente não houve liberação de CO_2 .

5.1.5. Fisissorção de nitrogênio

As isotermas completas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos sólidos sintetizados pelos métodos xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel foram dispostas nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente.

As isotermas das amostras TX e TS demonstraram a ausência de área interna, possuindo apenas área externa. Os valores de área calculados pela equação de BET foram de aproximadamente 7 e 1 m²g⁻¹, como mostra a Tabela 5.3.

Ao contrário, o material TH apresentou uma isoterma típica de sólidos mesoporosos, com histerese do tipo 3 e área específica em torno de 222 m²g⁻¹ [16].



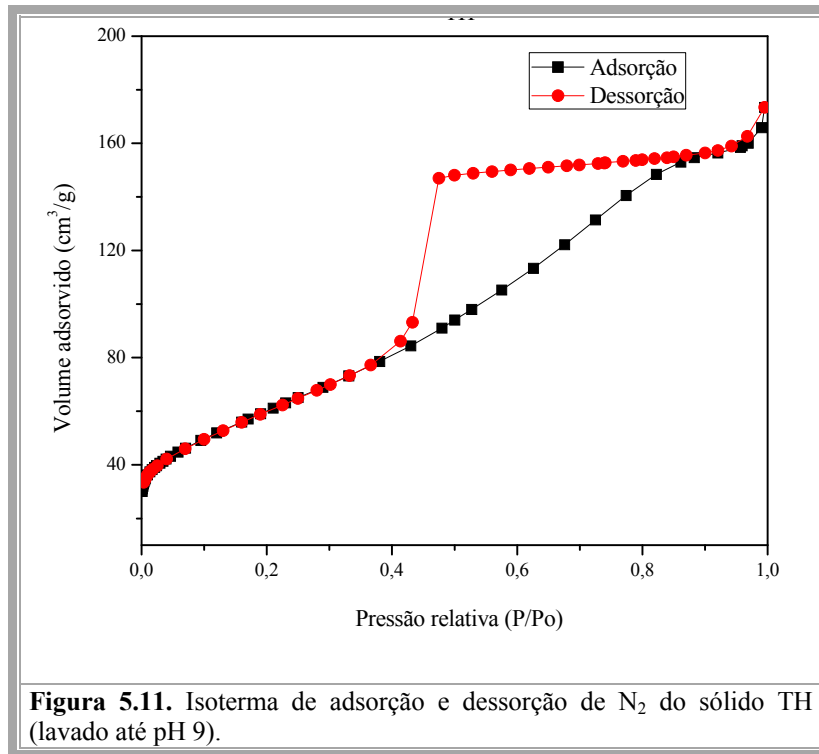


Figura 5.11. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do sólido TH (lavado até pH 9).

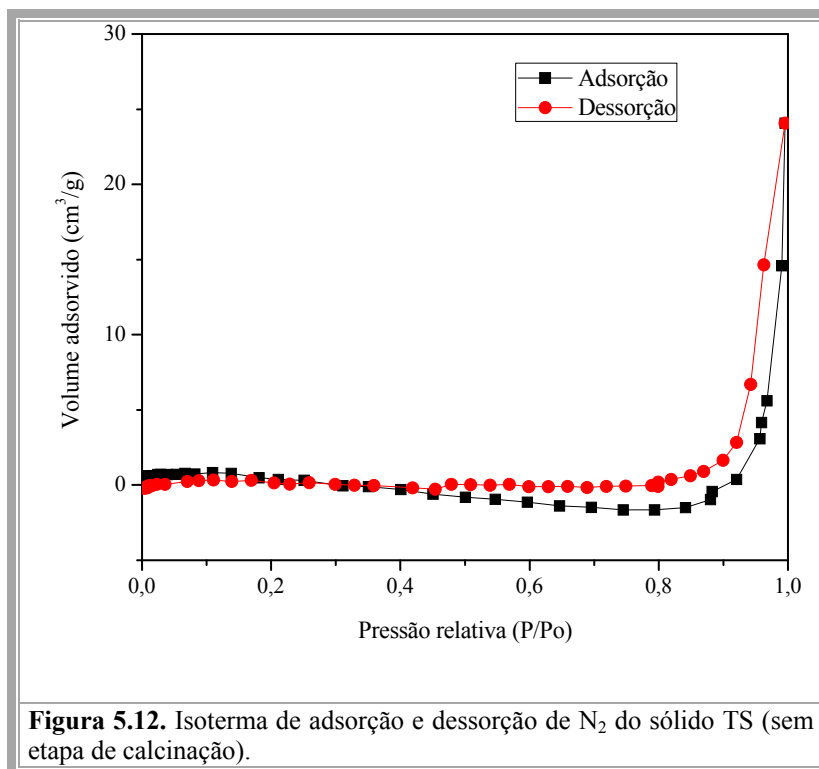


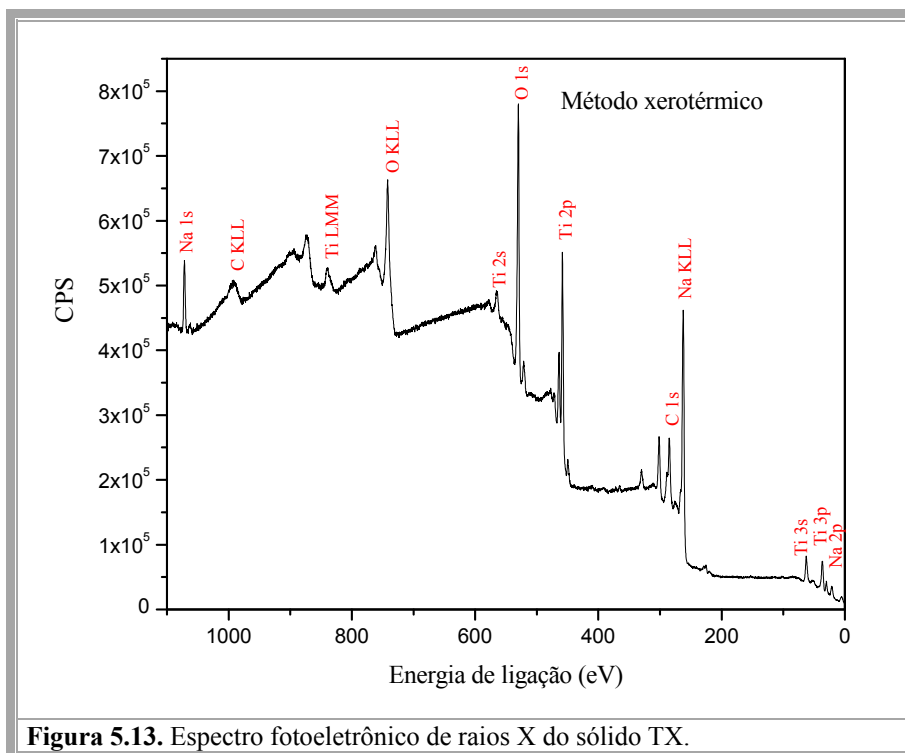
Figura 5.12. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do sólido TS (sem etapa de calcinação).

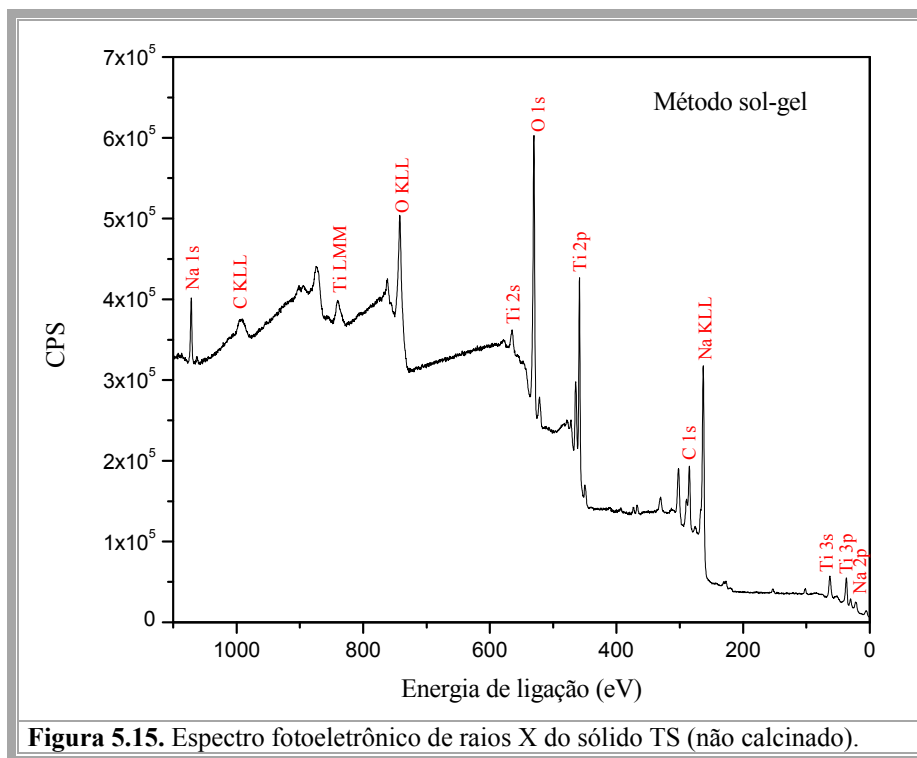
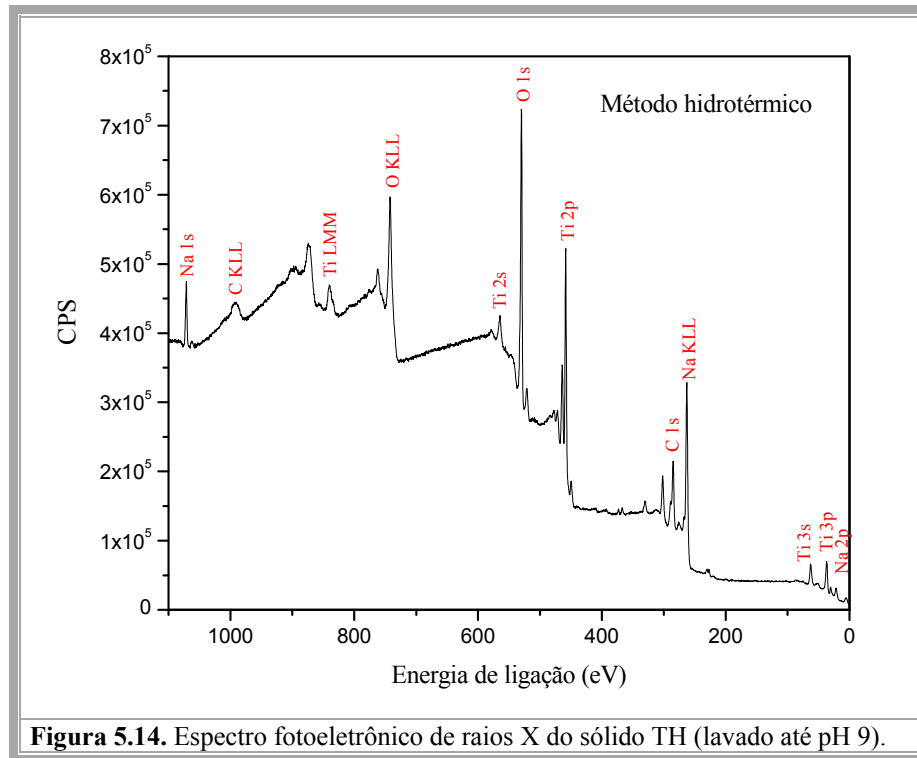
Tabela 5.3. Área específica calculada pela equação BET.

Sólido	Área específica (m ² /g)
TX	8
TH	222
TS (sem calcinação)	1

5.1.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros fotoeletrônicos de raios X dos sólidos sintetizados pelos métodos xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel são apresentados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente.





Tais espectros representam a varredura completa da energia de ligação dos compostos, também chamada de varredura exploratória, na qual foi possível a identificação de diversos orbitais eletrônicos das primeiras monocamadas da superfície referentes aos

elementos sódio, titânio e oxigênio, além do carbono que tipicamente aparece na forma de hidrocarbonetos em decorrência de contaminação da superfície da amostra.

Os picos identificados como Ti LMM, O KLL e Na KLL tratam-se de elétrons Auger.

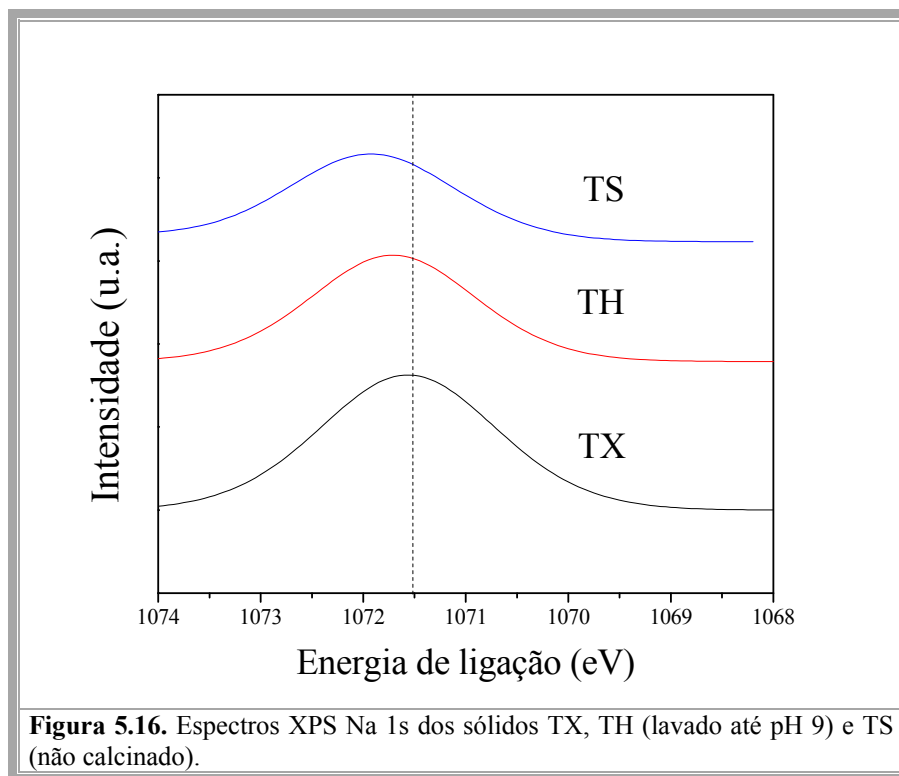
Para obterem-se informações quantitativas de maior precisão e do estado químico de cada um dos elementos constituintes das amostras realizaram-se medidas em alta resolução dos picos principais.

De acordo com Martins *et. al.*, quanto maior a energia de ligação dos elétrons 1s do átomo de oxigênio da ligação Si-O, menor a sua basicidade [57]. Os autores avaliaram a basicidade da Si-MCM-41 através do deslocamento de energia de ligação do elétron O 1s. Na presença de cátions CTA^+ , a energia de ligação do O 1s correspondente ao SiO_2 deslocou-se para valores menores (de 532,8 para 532,3 eV), indicando que a basicidade deste material aumentava na presença de tais cátions [57].

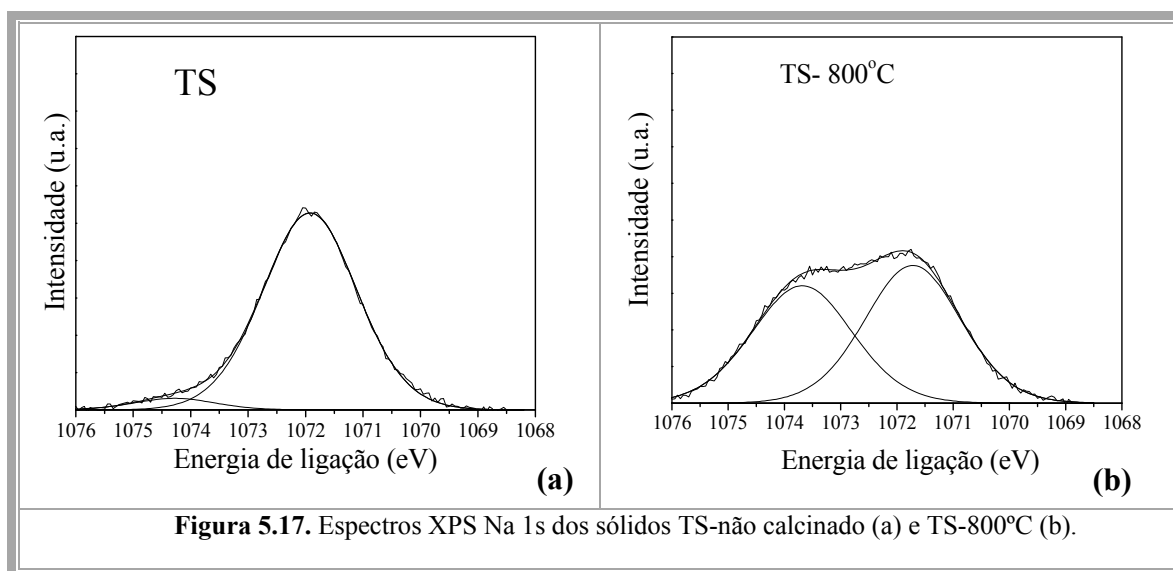
Para os titanatos, de acordo com Barr [58], os elétrons 1s do átomo de oxigênio vizinho ao átomo de sódio possuem uma energia de ligação de 529,7 eV. O deslocamento químico dos elétrons 1s do átomo de oxigênio ligado ao titânio também é muito próximo a esse valor, em torno de 529,8 eV [59-61]. Devido diferentes ambientes químicos de O, o pico O1s é uma superposição de diferentes componentes que pode resultar em uma sobreposição dos picos, dificultando sua interpretação nesses compostos.

Desta forma, uma melhor comparação entre os materiais preparados com diferentes métodos pode ser realizada através dos espectros do elétron 1s do átomo de sódio, o qual apresentou uma energia de ligação em torno de 1071,1 eV. Essa energia de ligação pode ser atribuída ao átomo de Na vizinho aos átomos de O e Ti (NaTiO_6) [62]. A Figura 5.16 apresenta tais espectros para os sólidos TX, TH e TS. Verificou-se um aumento da energia de ligação do pico Na 1s do sólido TX ao TS.

Uma suposição seria que o elétron 1s do átomo de sódio ao possuir uma maior energia de ligação poderia conferir ao seu átomo um caráter mais ácido (menor facilidade em doar um elétron), o que resultaria em uma ligação iônica $\text{O}^- \text{Na}^+$ mais fraca, deixando esse átomo de oxigênio mais básico e conseqüentemente, mais disponível à catálise. Desta forma, o material sintetizado pelo método sol-gel apresentaria uma maior basicidade frente aos demais métodos.



Quando se compara o material do método sol-gel antes e após uma etapa de calcinação a 800 °C observa-se um deslocamento da energia de ligação do primeiro pico de Na 1s para valores mais baixos, como pode ser visto na Figura 5.17. Esse resultado sugere que a etapa de calcinação afeta de forma negativa a basicidade do material sol-gel.



Além disso, nos espectros deconvoluídos Na 1s desse sólido, após a etapa de calcinação, verificou-se a intensificação de um nova componente em torno de 1073,7 eV,

como pode ser observada na Tabela 5.4, onde se apresentam os valores de energia de ligação e as frações de área correspondentes às componentes observadas nos espectros de cada sólido.

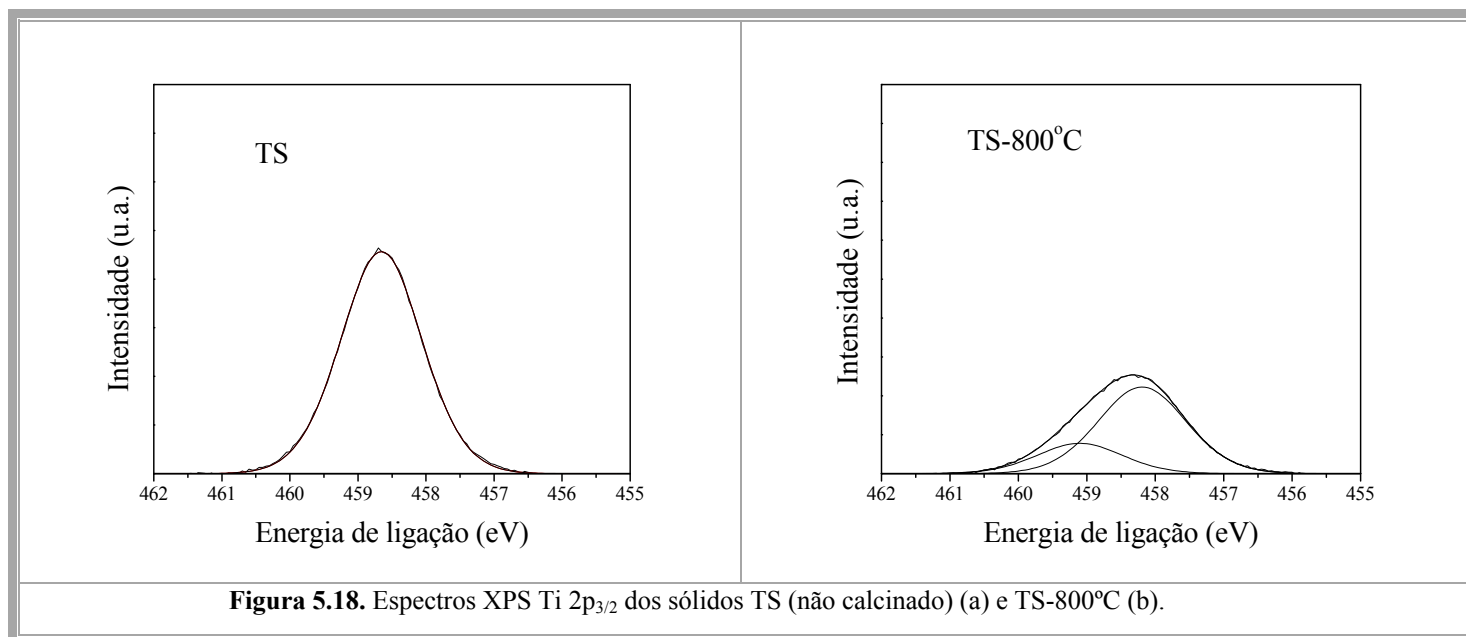
Tabela 5.4. Energia de ligação (E_B) dos elétrons Na 1s e área percentual da referente componente.

Sólido	E_B (eV)	Área 1 (%)	E_B (eV)	Área 2 (%)
TX	1071,6	100	-	-
TH	1071,7	100	-	-
TS	1071,9	95,2	1074,3	4,79
TS-800°C	1071,7	52,9	1073,7	47,10

A energia de ligação em torno de 1072,0 eV é relacionada com a ligação Ti-O⁻ Na⁺, porém uma energia de ligação de 1073,5 eV não foi encontrada na literatura.

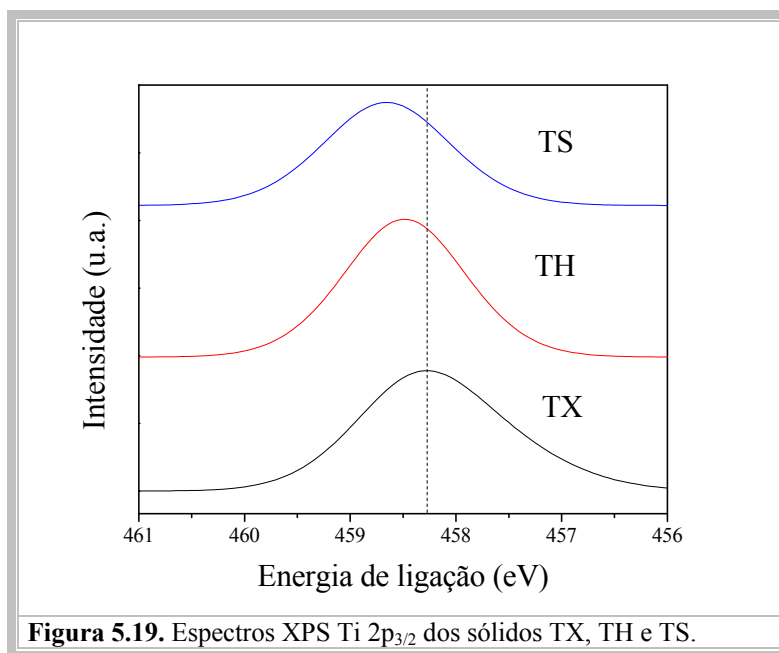
Uma possível explicação seria que uma parte dos cátions sódio ao migrarem-se formando o composto, relacionado com esta segunda componente (componente 2), resultariam em uma menor quantidade de cátions Na⁺ disponíveis para a ligação Ti-O⁻Na⁺, que provavelmente seja o sítio básico ativo neste composto.

Isso pode ser confirmado através dos espectros de Ti 2p_{3/2}. Observou-se um pico referente à ligação Ti-O, correspondendo a Ti⁴⁺ em 458,5 eV [61, 63] e de modo análogo aos espectros de Na 1s, após a etapa de calcinação houve a intensificação de uma segunda componente, acima de 459 eV, como mostra a Figura 5.18.



Lowenberg *et. al.* [64] atribuíram este pico ao átomo de Ti vizinho ao átomo de O. Esta estrutura do Ti pode estar relacionada com a segunda componente dos espectros Na 1s, observada para estes mesmos materiais. Sugere-se assim que a migração dos cátions sódio esteja formando na superfície do sólido outro composto a base de titânio, oxigênio e sódio.

Foi realizada também uma comparação entre os 3 métodos de síntese através dos espectros fotoeletrônicos do átomo de titânio, apresentados na Figura 5.19.



Pode ser observado o deslocamento da energia de ligação dos elétrons 2p do átomo de titânio verificando-se um aumento dessa energia de ligação do método xerotérmico ao método sol-gel.

Como foi explicado para o átomo de sódio, neste caso, o elétron 2p do titânio ao possuir uma maior energia de ligação poderia conferir ao átomo um caráter mais ácido (menor facilidade em doar um elétron), o que resultaria em uma ligação Ti-O mais fraca, deixando esse átomo de oxigênio mais básico, ou seja, mais disponível à catálise.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de energia de ligação dos elétrons 2p_{3/2} do Ti e as frações de área correspondentes às duas componentes observadas no método sol-gel após etapa de calcinação.

Tabela 5.5. Energia de ligação (E_B) dos elétrons Ti $2p_{3/2}$ e área percentual do referente pico.

Método de síntese	E_B (eV)	Área 1 (%)	E_B (eV)	Área 2 (%)
TX	458,4	100	-	-
TH	458,5	100	-	-
TS	458,7	100	-	-
TS-800°C	458,2	74,6	459,1	25,4

5.1.7. Espectroscopia Raman

Os materiais sintetizados pelos métodos xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel foram caracterizados pela espectroscopia Raman e seus espectros foram dispostos na Figura 5.20.

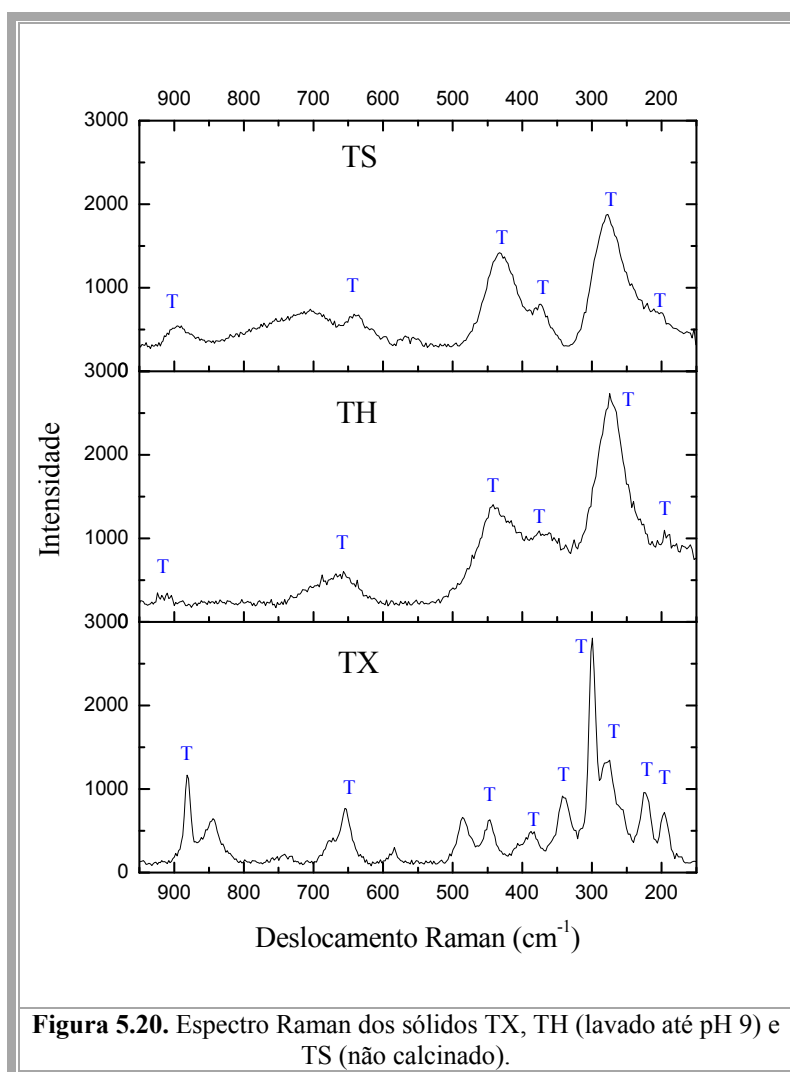


Figura 5.20. Espectro Raman dos sólidos TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado).

As bandas em ambos os espectros confirmam a presença de titanato de sódio, além disso, os espectros de baixa resolução dos materiais TH e TS confirmam a natureza pouco cristalina dos mesmos. De acordo com Ma *et. al.* [65], a faixa de 100 a 400 cm^{-1} pode ser identificada como bandas características de titanatos de sódio. Zhang *et. al.* [66] identificaram tais bandas como sendo referentes à vibração de estiramento da ligação Na-Ti-O deste composto. Viana *et. al.* [67] atribuíram as bandas em torno de 650 - 700 cm^{-1} aos modos vibracionais de estiramento da ligação Ti-O-Ti [29]. Em torno de 800-900 cm^{-1} , a banda corresponde à vibração de estiramento da ligação Ti-O [65, 66, 68-70].

5.1.8. Microscopia eletrônica de varredura

As propriedades morfológicas do titanato de sódio mostraram-se altamente dependentes do método de síntese utilizado.

Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se a formação de bastões de aproximadamente 1 μm de comprimento e 250 nm de largura para os sólidos sintetizados pelo método xerotérmico, como mostram as micrografias apresentadas na Figura 5.21.

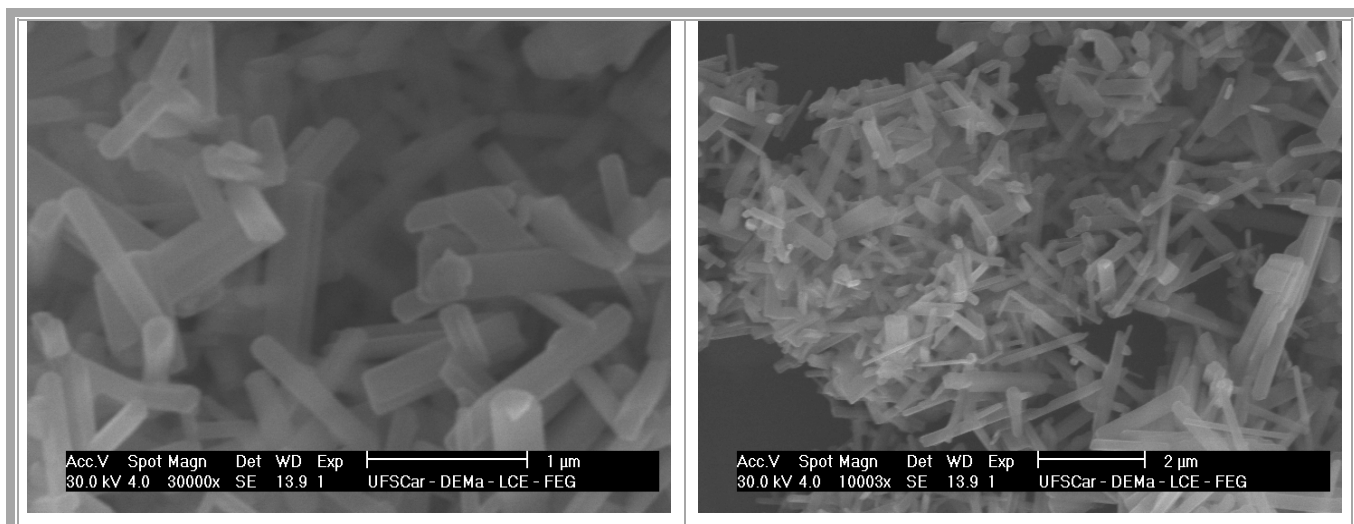


Figura 5.21. Micrografias de MEV do sólido TX.

Para os métodos hidrotérmico e sol-gel, observaram-se materiais sem morfologia específica evidenciada nesta escala, apresentando-se na forma de aglomerados, como mostram as Figuras 5.22 e 5.23.

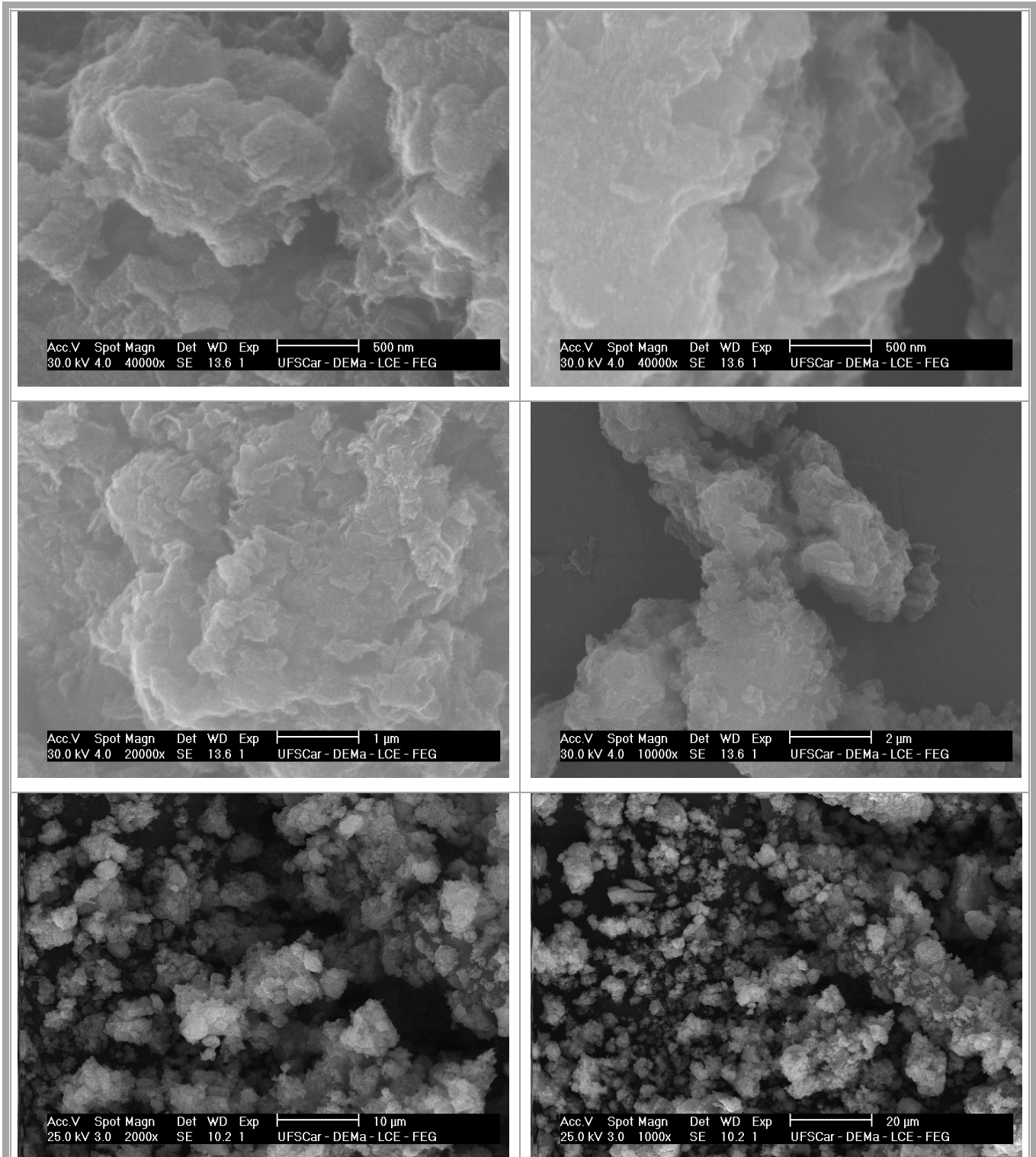


Figura 5.22. Micrografias de MEV do sólido TH (lavado até pH 9).

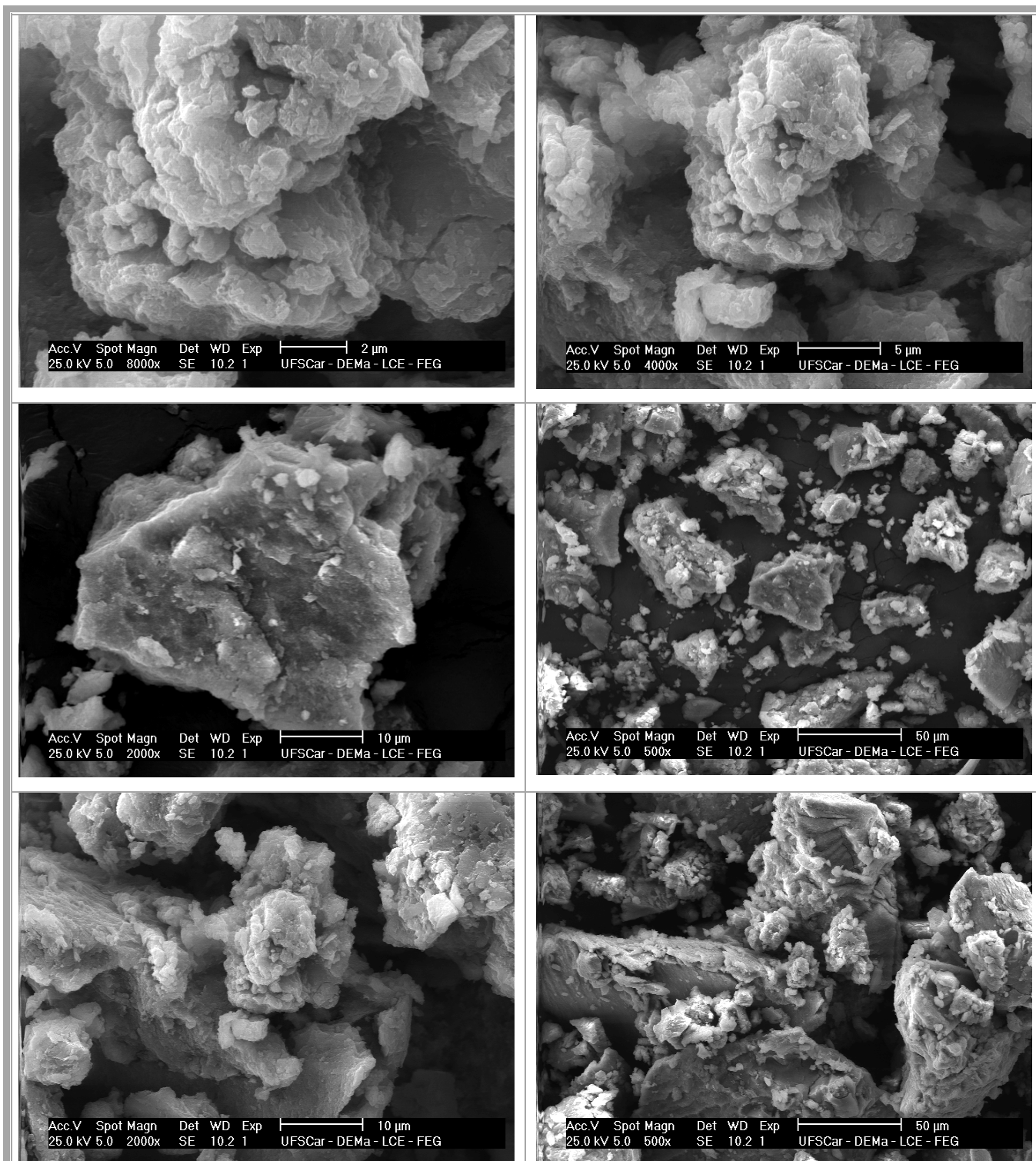


Figura 5.23. Micrografias de MEV do sólido TS (não calcinado).

Após a etapa de calcinação a 800 °C, o material TS apresentou-se na forma de fitas, como mostram as micrografias dispostas na Figura 5.24.

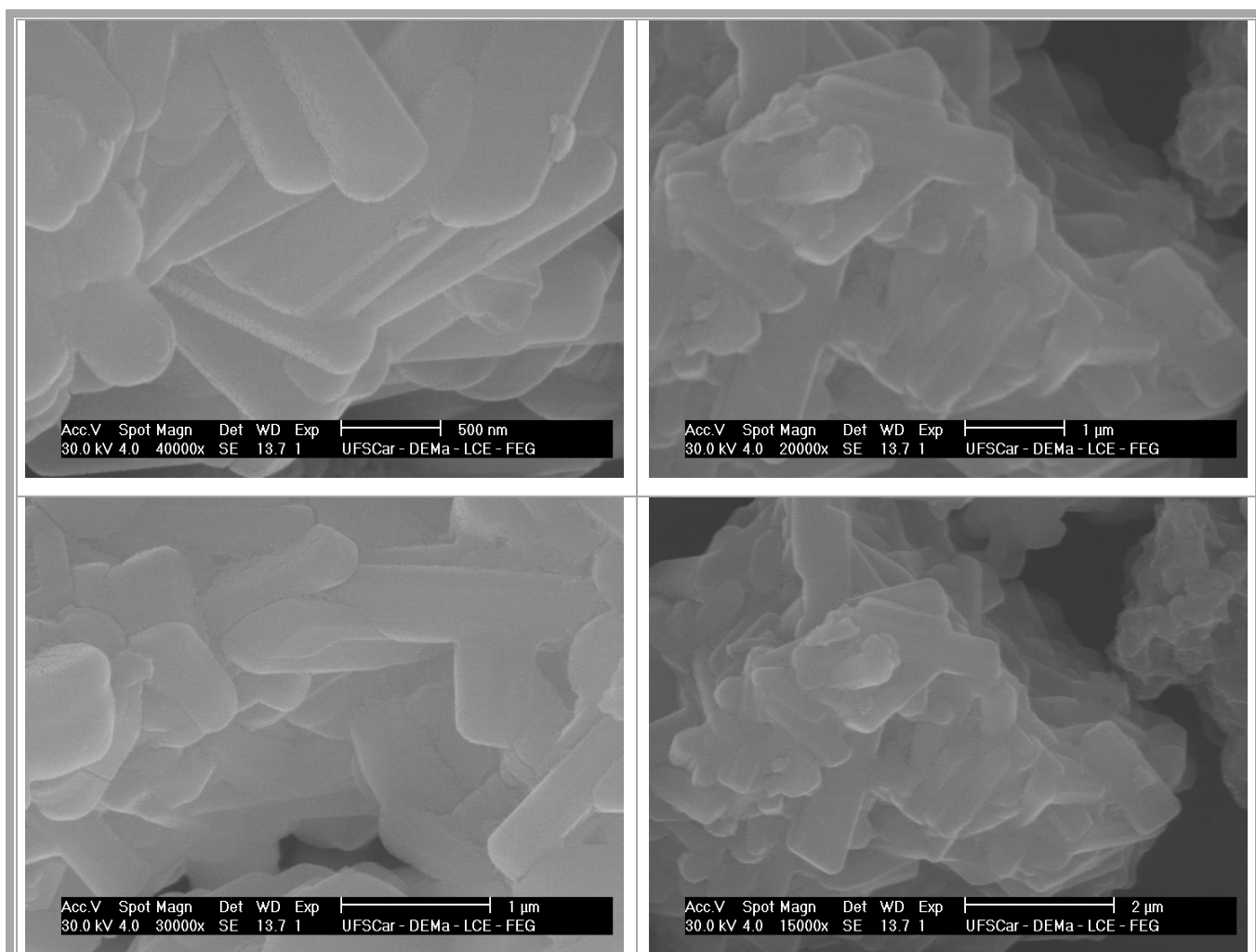


Figura 5.24. Micrografias de MEV do sólido TS-800°C.

As amostras da síntese hidrotérmica lavadas a diferentes valores de pH foram analisadas pela microscopia eletrônica de varredura, como mostram as micrografias dispostas na Figura 5.25. Não foram observadas mudanças significativas quanto à morfologia das mesmas, estando de acordo com os resultados apresentados por Morgado [10].

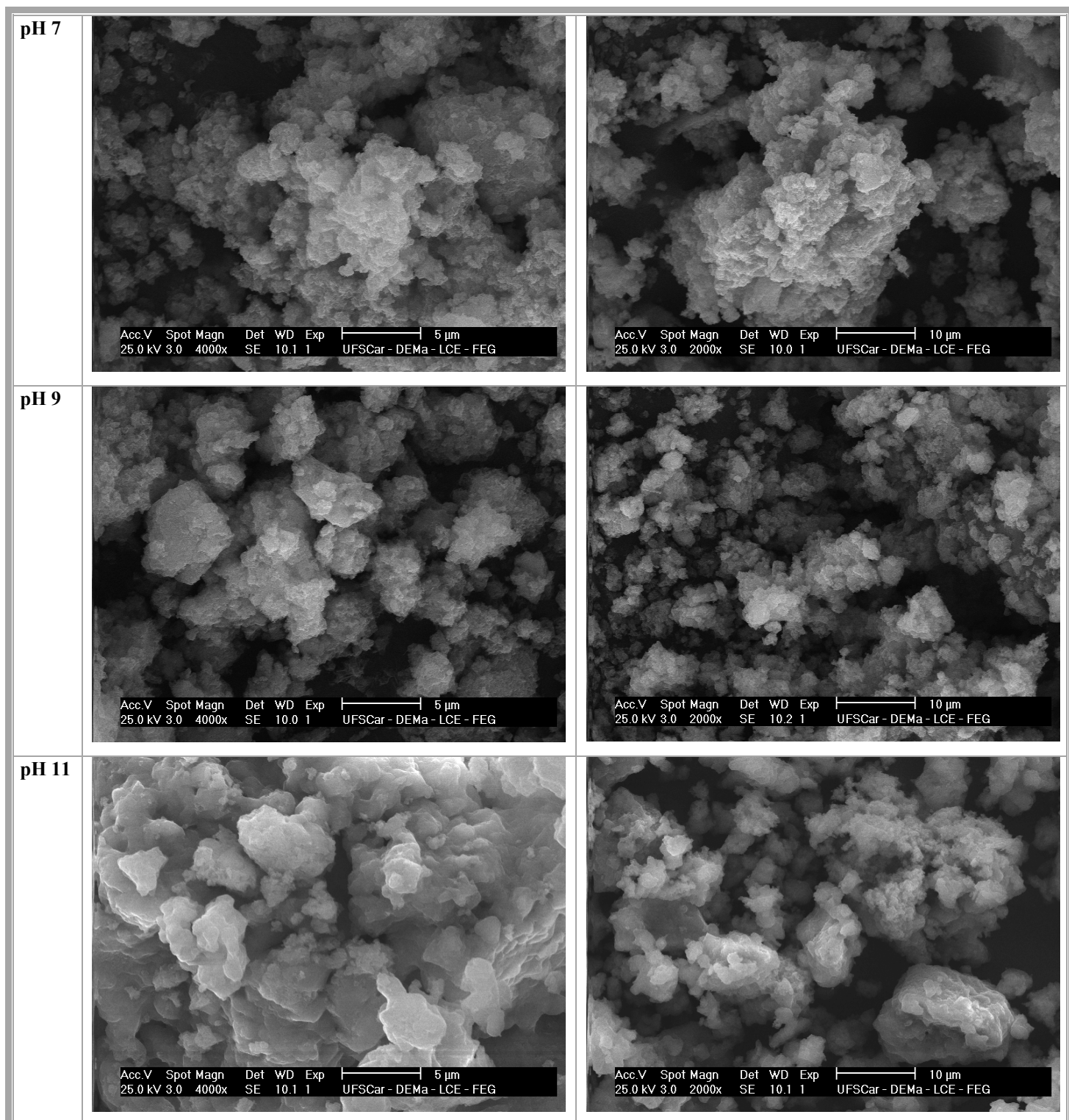
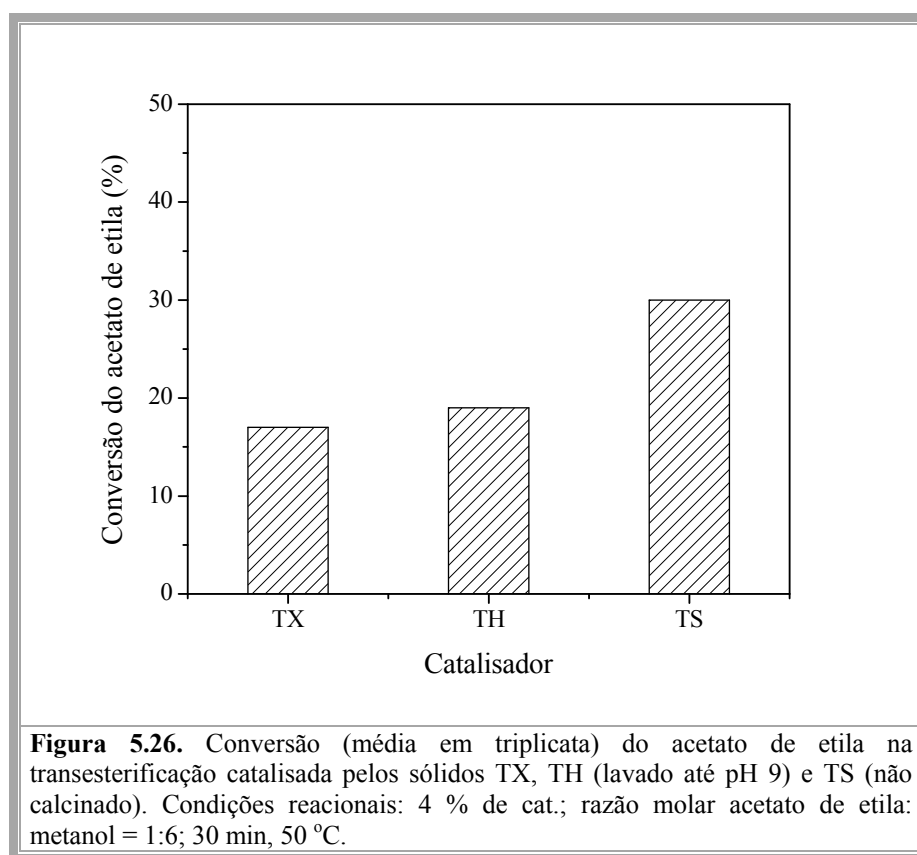


Figura 5.25. Micrografias de MEV dos sólidos TH lavados até pH 7, 9 e 11.

5.2. Avaliação catalítica e estabilidade dos catalisadores

Os titanatos de sódio sintetizados neste trabalho foram avaliados quanto às suas propriedades catalíticas na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol. Ao compararem-se os três tipos de materiais sintetizados verificou-se uma maior atividade catalítica do sólido provindo do método sol-gel sem etapa de calcinação, TS.

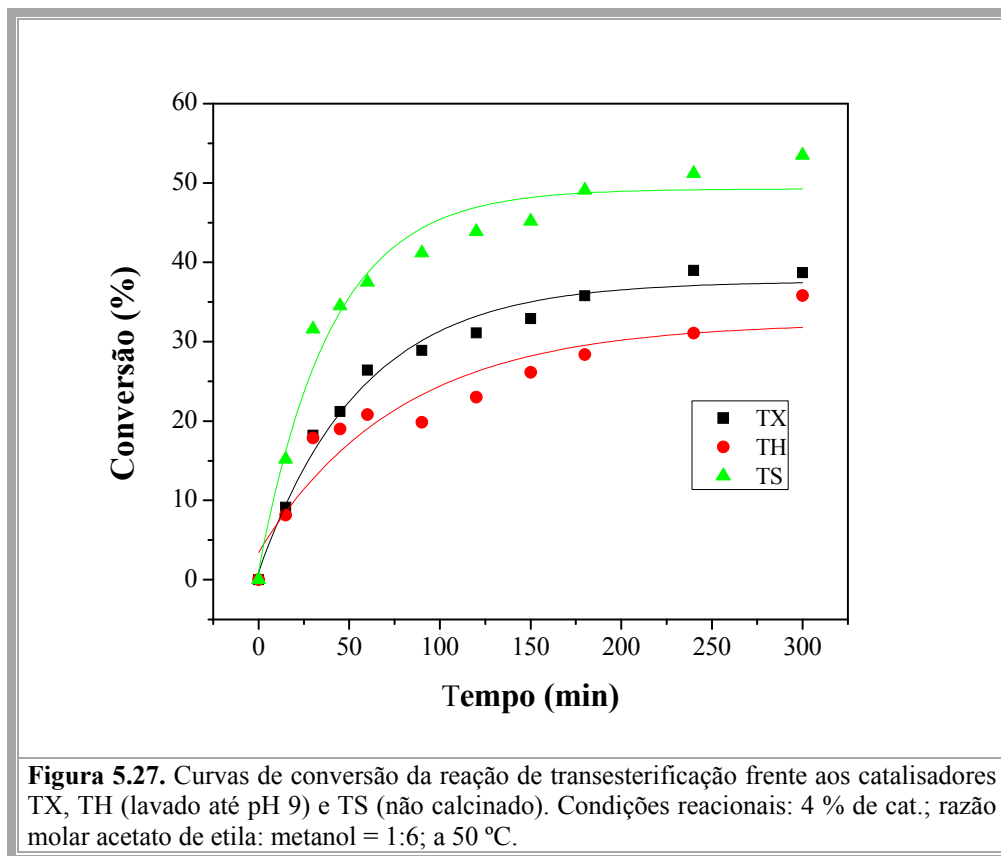
A Figura 5.26 mostra a conversão do acetato de etila na presença dos sólidos TX, TH e TS. Suas conversões foram de aproximadamente, 17, 19 e 30 %, respectivamente.



É importante ressaltar que as baixas conversões observadas são decorrentes das condições brandas utilizadas na reação de transesterificação para favorecer uma melhor comparação entre os catalisadores (Temperatura = 50 °C; Tempo reacional = 30 min; Massa de catalisador = 4% da massa total da mistura reacional; Razão molar acetato de etila: metanol = 1:6).

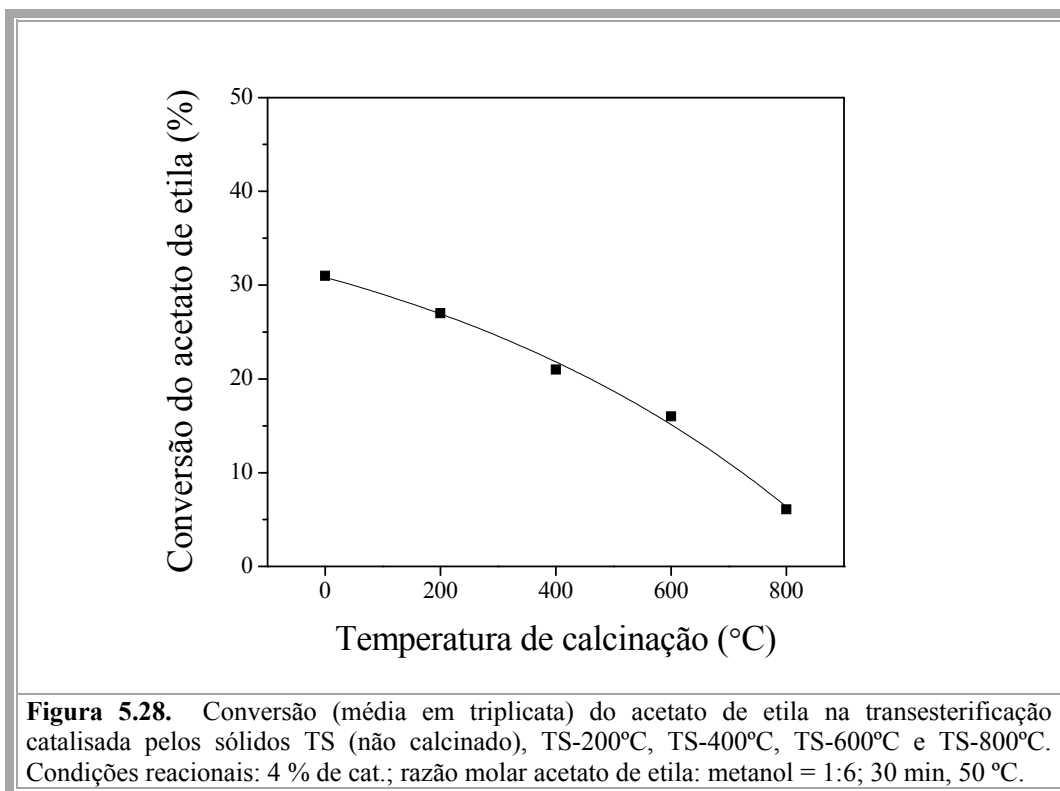
Essas mesmas condições reacionais foram utilizadas durante a realização de uma curva cinética para cada catalisador. Os tempos reacionais utilizados foram de 15 a 300

min e as conversões máximas observadas foram de aproximadamente 52, 39 e 36 % na presença dos catalisadores TS, TX e TH, respectivamente, como mostra a Figura 5.27.



Como foi visto o material provindo do método sol-gel, TS, apresentou-se como o mais ativo frente à reação de transesterificação. No entanto, após as etapas de calcinação realizadas a 200, 400, 600 e 800 °C verificou-se um decaimento dessa atividade catalítica, sugerindo que tal material não precisasse passar por esta etapa para ser aplicado como catalisador desta reação.

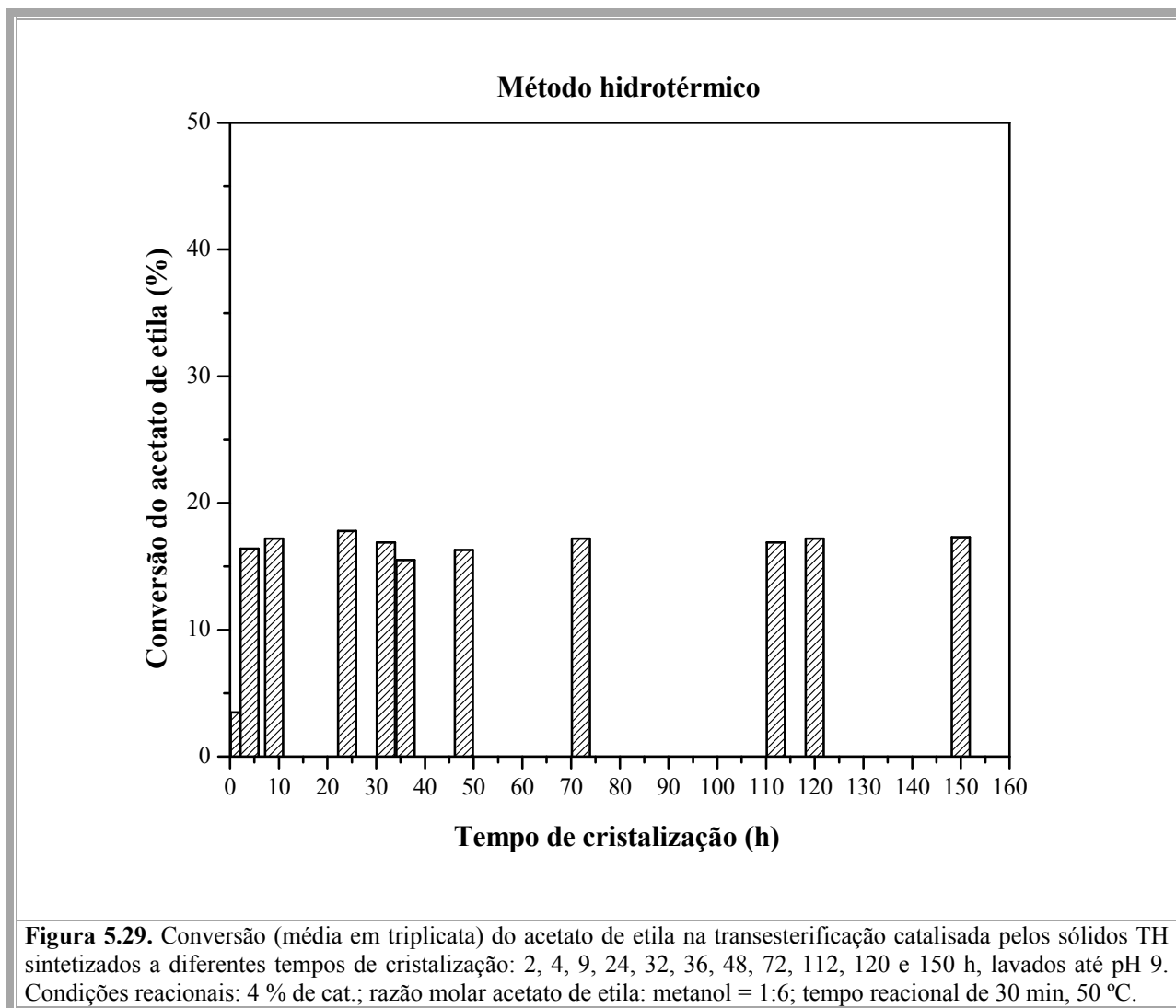
A Figura 5.28 mostra as conversões de acetato de etila na presença do sólido TS assim como sintetizado e dos sólidos calcinados a 200, 400, 600 e 800 °C. Pode-se observar que as conversões foram de aproximadamente 31, 27, 21, 16 e 6,1 %, respectivamente.



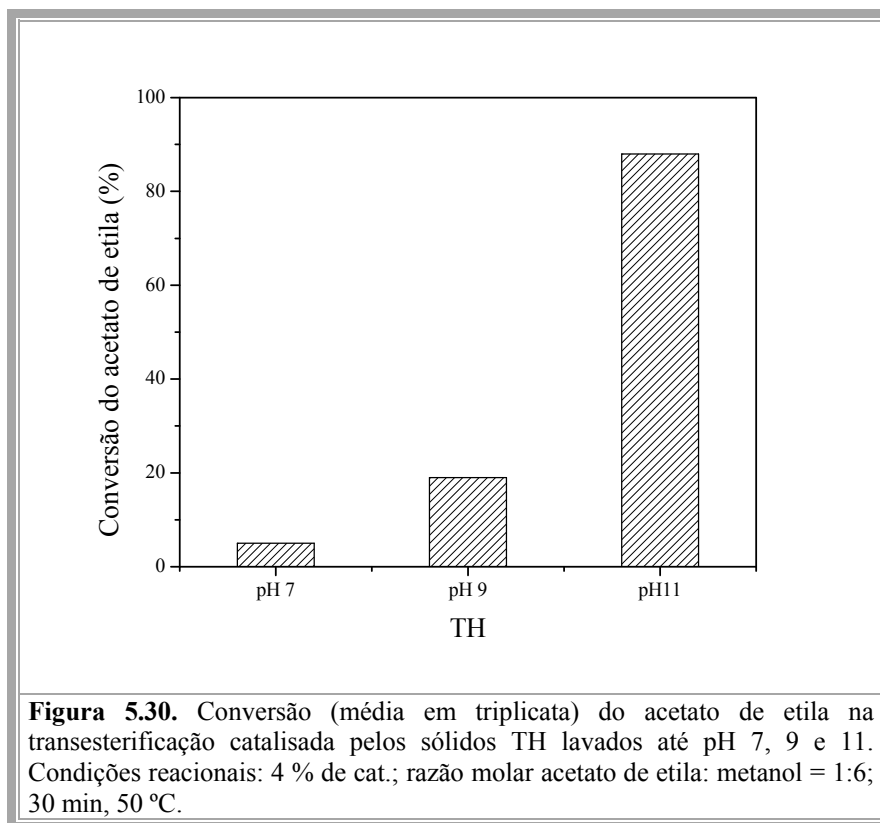
Como o método hidrotérmico foi realizado utilizando-se diferentes tempos de cristalização a 110 °C, todos os materiais obtidos durante essa síntese foram lavados até pH 9 e testados como catalisadores. Verificou-se que não houve diferença significativa nos valores de conversão obtidos pelos materiais sintetizados com tempos de cristalização de 4 a 150 h, sendo estas em torno de 15-17 %.

A presença do precursor não convertido no sólido obtido após 4 h não parece ter afetado o desempenho catalítico do titanato formado. Apenas o sólido obtido após 2 h de síntese apresentou uma conversão bastante inferior, em torno de 3 %, como mostra a Figura 5.29.

Desta forma, o aumento no tempo de cristalização durante o tratamento hidrotérmico após 4 h não favoreceu o aumento da atividade catalítica.



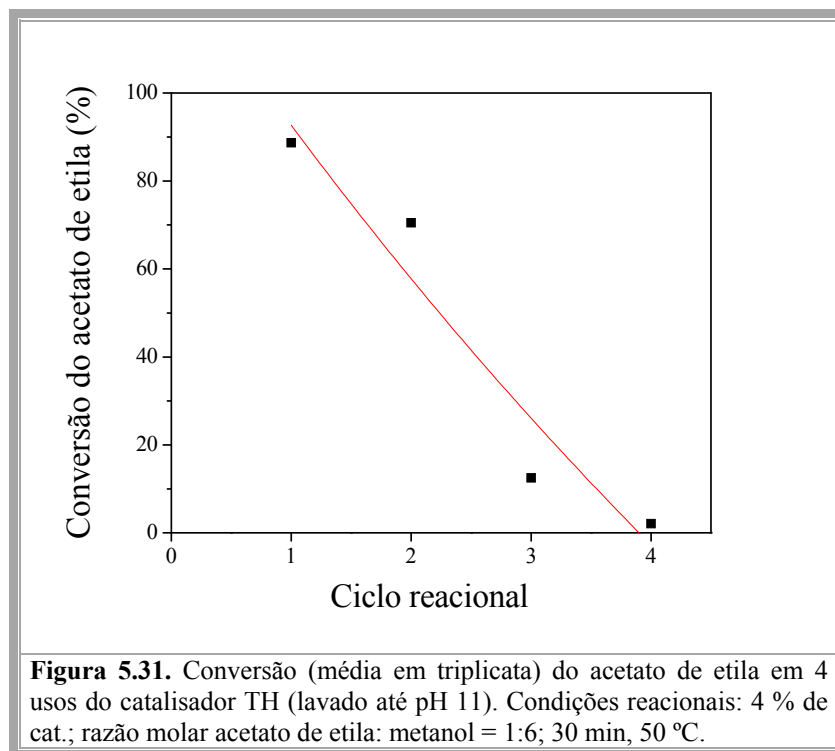
Ainda durante a realização do método hidrotérmico, estudou-se a influência da etapa de lavagem e pH final sobre a estrutura dos sólidos e frente ao uso dos mesmos como catalisadores. Os sólidos lavados até pH 11, 9 e 7 foram avaliados quanto as suas atividades catalíticas, como mostra a Figura 5.30.



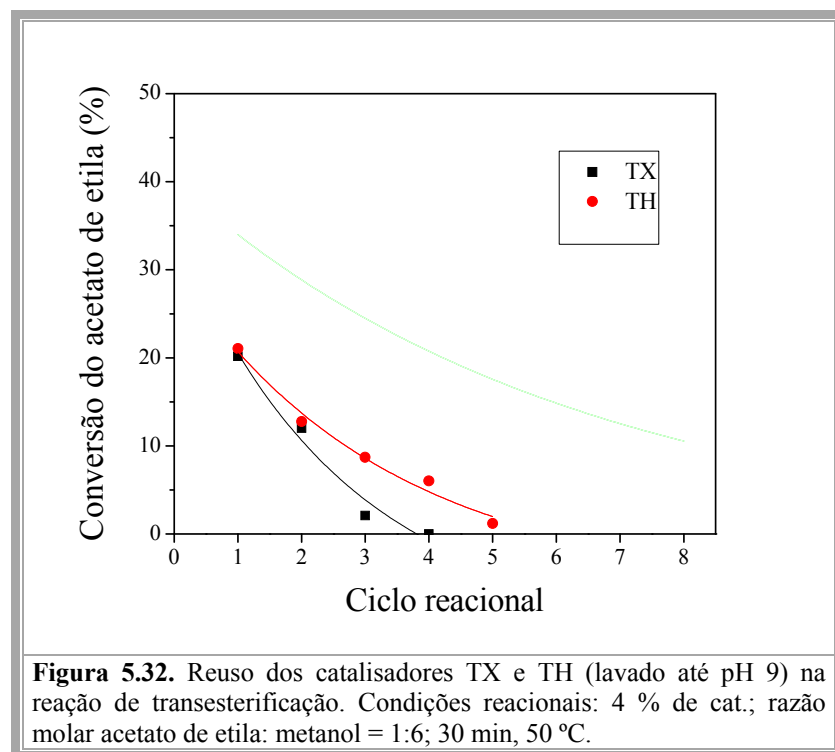
Verificou-se uma significativa perda de atividade catalítica após a lavagem do sólido até pH 7, apresentando uma conversão de acetato de etila em torno de 5 %. Isso pode ser explicado por uma possível troca iônica de alguns cátions de compensação das lamelas do titanato de sódio por prótons, o que levaria a uma consequente perda da basicidade desse material. Este resultado pode ser confirmado através da determinação do teor de sódio visto na seção 5.1.2.

A amostra lavada até pH 11, ao contrário, apresentou uma elevada conversão de éster, em torno de 88 %. Para avaliar a estabilidade desse material e verificar se o que havia ocorrido era realmente catálise heterogênea, realizou-se um reuso desse sólido na reação de transesterificação. A Figura 5.31 ilustra a perda de atividade catalítica que ocorreu a cada ciclo reacional: o ciclo 1 refere-se ao primeiro uso do sólido como catalisador, resultando em uma conversão de 88 %, o ciclo 2 refere-se ao 2º uso do catalisador, apresentando uma conversão de acetato de etila em torno de 70 % e os 3º e 4º usos apresentaram conversões em torno de 12 e 2 %, respectivamente.

Devido à acentuada perda de atividade catalítica observada após o 2º uso deste sólido (de 70 a 12 %) é muito provável que o verdadeiro catalisador da reação, nesse caso, fosse o hidróxido de sódio remanescente da síntese hidrotérmica (restante na etapa de lavagem) ao invés do titanato de sódio.



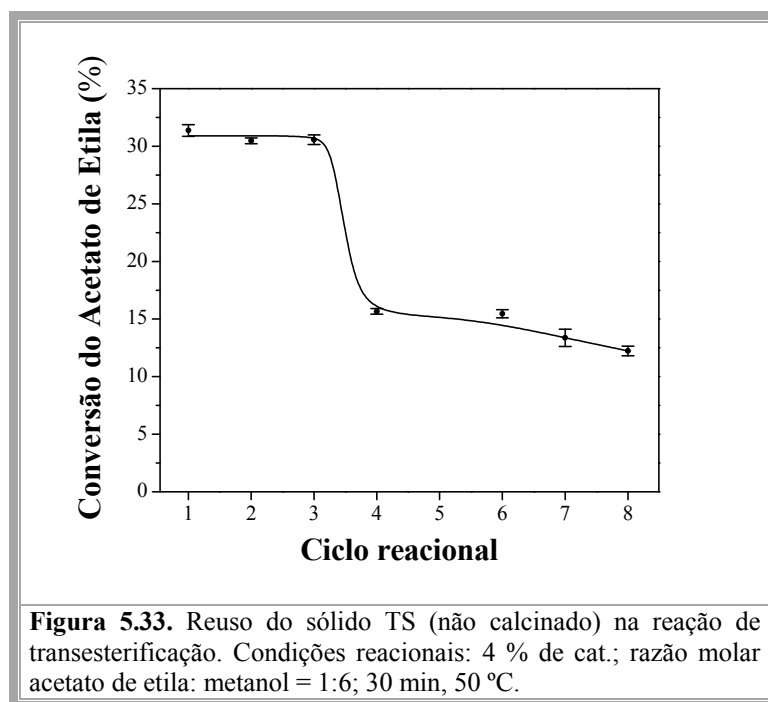
A Figura 5.32 apresenta o resultado de reuso dos sólidos TX e TH (lavado até pH 9).



Verificou-se uma perda acentuada da atividade catalítica desses sólidos. Uma explicação para esse decaimento da conversão do acetato de etila pode estar relacionada com a lixiviação dos cátions de compensação do titanato de sódio, podendo resultar na perda da

basicidade de tais materiais além de demonstrar a influencia da catálise homogênea neste sistema. Isso pode ser confirmado através dos resultados de difração de raios X e teor atômico de sódio dos sólidos após seu uso na transesterificação. Estes resultados serão apresentados posteriormente.

O sólido TS, assim como sintetizado, também foi avaliado quanto à sua estabilidade catalítica e a Figura 5.33 apresenta a conversão do acetato de etila na presença desse catalisador.



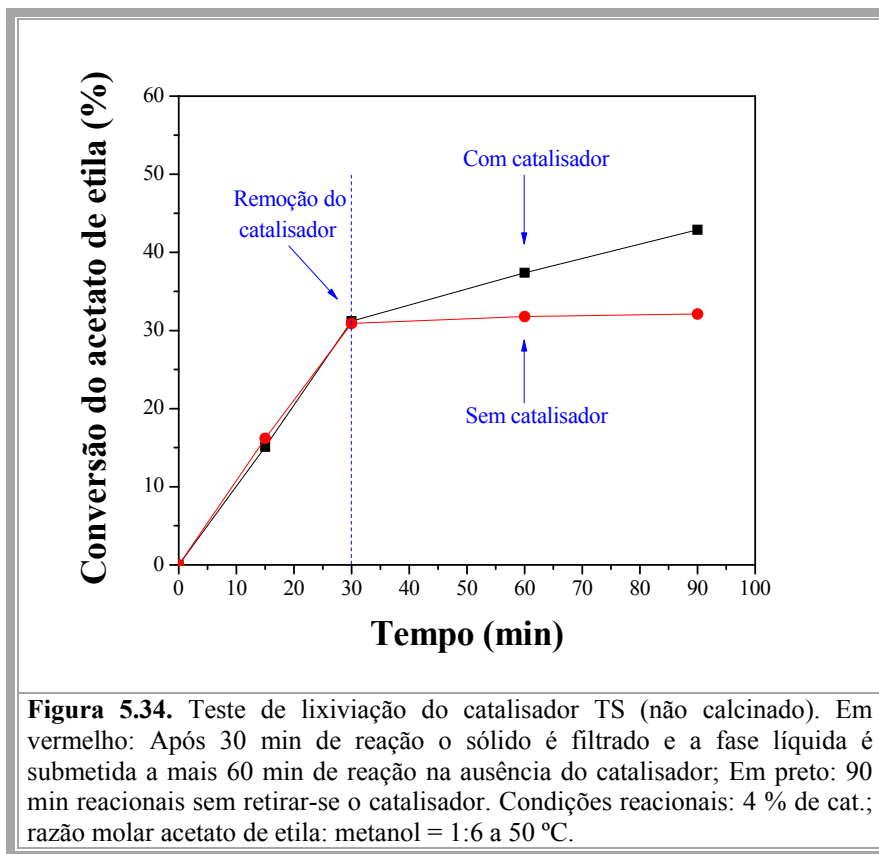
Pode-se observar que a conversão do acetato de etila se manteve praticamente constante até o 3º uso do catalisador (em torno de 30 %). Uma perda de parte da atividade catalítica foi observada após seu 4º uso, caindo sua conversão pela metade. No entanto, este valor se manteve praticamente constante até o 8º uso.

A estabilidade catalítica inerente ao material sintetizado pelo método sol-gel pode ser melhor estudada através de um teste de lixiviação apresentado na Figura 5.34.

Quando a reação foi realizada de modo contínuo, sem a retirada do catalisador, observou-se uma conversão do acetato de etila de 42,9 % após 90 min reacionais.

No entanto, ao realizar-se novamente a reação e retirar-se o catalisador após 30 min reacionais (através de filtração na temperatura da reação), observou-se que não houve um aumento significativo na conversão do acetato de etila (em torno de 2 %, que pode ser considerado como estando na faixa de erro da análise cromatográfica).

Estes resultados evidenciam a presença e influência da catálise heterogênea neste caso.



5.3. Caracterização dos sólidos após uso na transesterificação

5.3.1. Difração de raios X

Após cada ciclo reacional foram verificadas modificações nos sólidos utilizados como catalisadores. Tais mudanças estruturais e de composição química podem estar relacionadas com a perda da atividade catalítica dos mesmos após cada ciclo.

Através dos difratogramas de raios X dos materiais sintetizados pelo método xerotérmico após seu primeiro e segundo uso na transesterificação pode-se observar um decaimento da intensidade dos picos, como mostra a Figura 5.35.

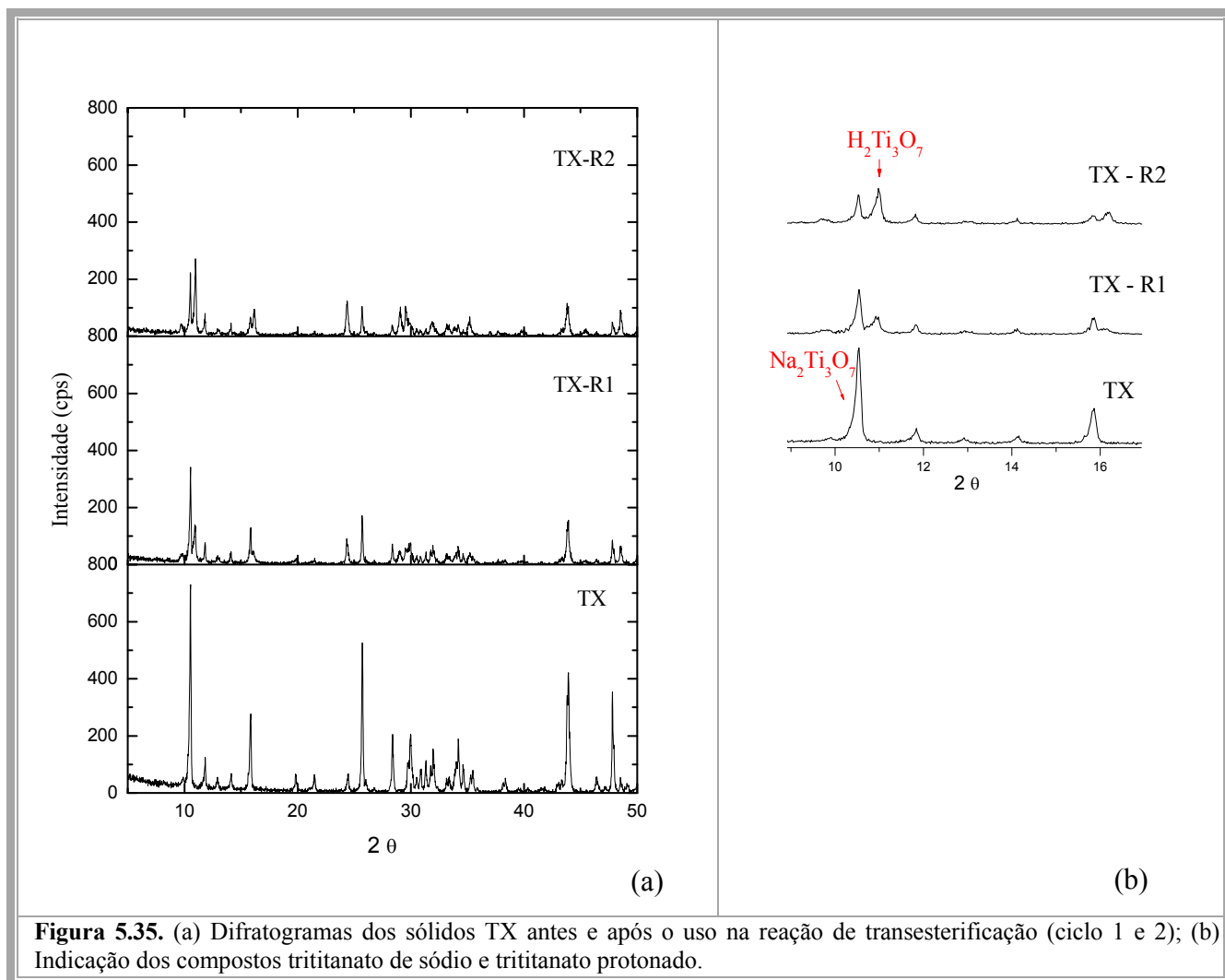
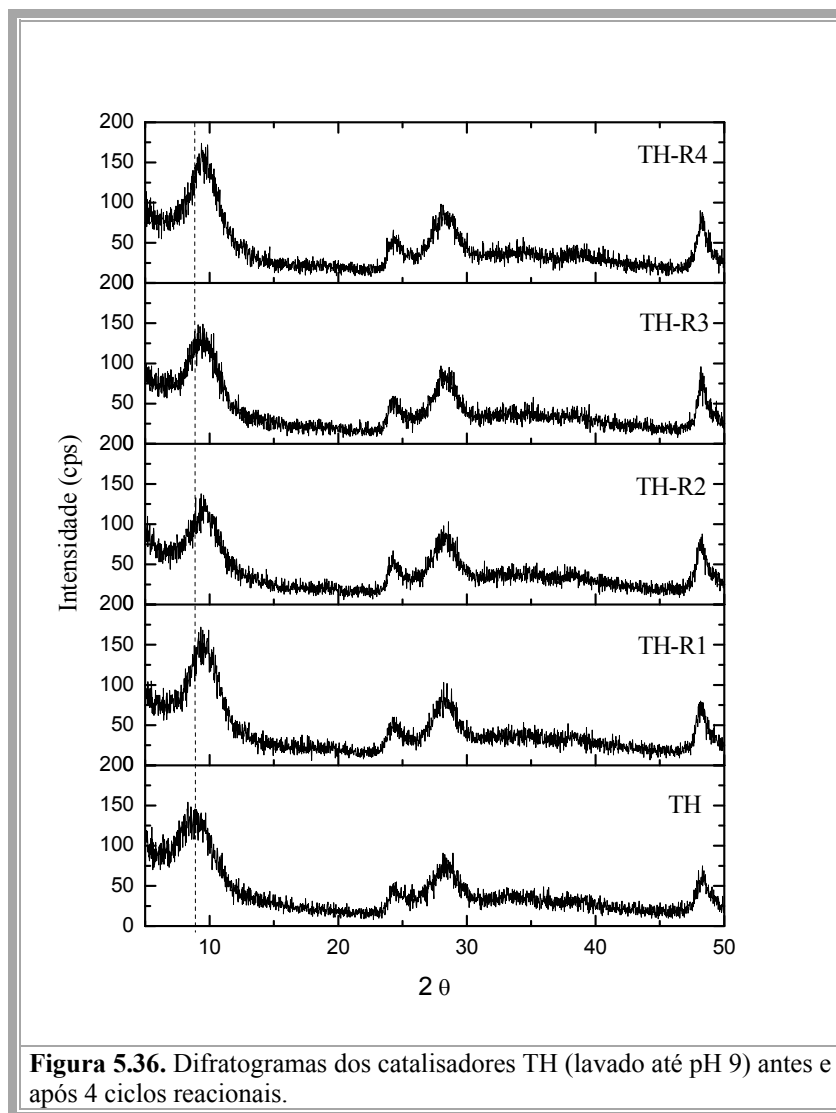


Figura 5.35. (a) Difratoogramas dos sólidos TX antes e após o uso na reação de transesterificação (ciclo 1 e 2); (b) Indicação dos compostos trititanato de sódio e trititanato protonado.

Além disso, verificou-se que após o 2º uso do catalisador, houve o surgimento de um novo pico a aproximadamente 11° e o aumento de sua intensidade relativa, sendo o indício da formação do trititanato de sódio protonado. O cálculo da distância interplanar utilizando-se os picos em 10,53° e 10,96° levaram a valores de 0,84 e 0,80 nm, respectivamente. Pode-se dizer que este segundo valor refere-se ao $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($D_{\text{teórico}} = 0,79$ nm) [22, 54].

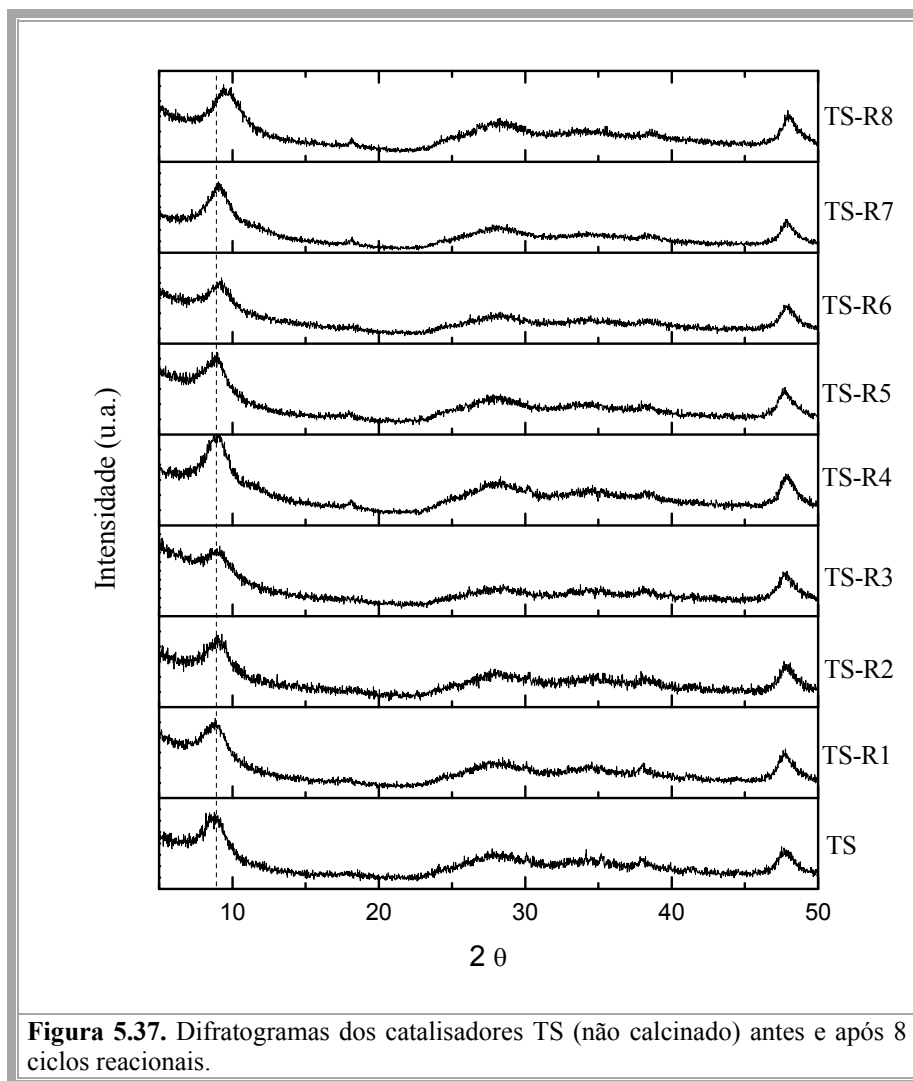
A Figura 5.36 apresenta os difratogramas dos catalisadores TH antes e após o uso na reação de transesterificação.



Pode-se observar que não houve modificação significativa em tais difratogramas, até o 4º uso do catalisador. Verificou-se, no entanto, um deslocamento do primeiro pico de difração para ângulos maiores, o que resulta em menores valores de distância interplanar, indicando a protonação do material [10, 17].

A Figura 5.37 apresenta os difratogramas do catalisador TS (não calcinado) antes e após seu uso em 8 ciclos reacionais.

Da mesma forma, não houve alteração estrutural significativa no sólido provindo do método sol-gel, apenas a partir de TS-R6 observou-se um deslocamento do primeiro pico de difração para ângulos maiores, da mesma forma como foi visto para o método TH.



5.3.2. Determinação do teor atômico de sódio

Após as reações de transesterificação, os sólidos filtrados foram avaliados por análise de energia dispersiva de raios X (EDX). Por motivo de comparação, alguns sólidos foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama. A Tabela 5.6 apresenta os resultados das duas técnicas para os três tipos de titanatos.

Tabela 5.6. Teor atômico de sódio por EDX e Absorção atômica dos catalisadores TX, TH e TS antes e após serem usados na transesterificação.

Amostra	EDX [Na] %	Absorção atômica [Na] % \pm desvio padrão
TX	12,35	12,92 \pm 0,22
TX-1	11,33	11,65 \pm 0,33
TX-2	10,74	-
TH	8,40	7,74 \pm 0,04
TH-1	7,92	7,09 \pm 0,40
TH-2	7,64	-
TH-3	7,23	-
TH-4	6,78	6,83 \pm 0,04
TS	10,91	10,52 \pm 0,28
TS-1	10,61	10,48 \pm 0,07
TS-2	10,21	-
TS-3	10,59	-
TS-4	10,64	-
TS-5	10,15	-
TS-6	10,55	-
TS-7	10,32	-
TS-8	10,21	-

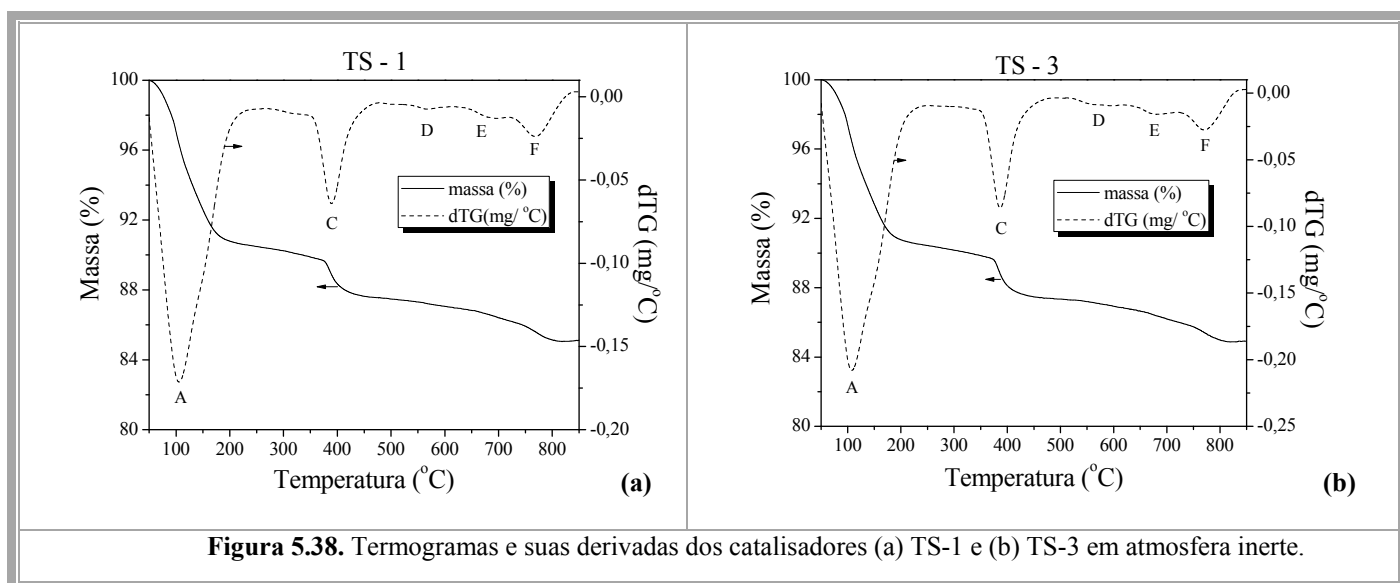
Pode-se observar o decaimento do teor de sódio para os sólidos provindos do método xerotérmico e hidrotérmico. Constatando-se a perda de cátions sódio após o uso como catalisadores. Isso justifica a perda da basicidade desses materiais a cada ciclo reacional (Figura 5.32).

Para o método sol-gel, por sua vez, não foi observado este comportamento. O teor atômico de sódio manteve-se praticamente constante até o 8º uso desse catalisador, constatando-se que não houve lixiviação dos cátions de compensação presentes no composto.

5.3.3. Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa

Os catalisadores TS-1 e TS-3 foram avaliados através da termogravimetria acoplada à espectrometria de massas. Observou-se que os sólidos usados 1 e 3 vezes apresentaram um perfil semelhante de perda de massa ao sólido original (Seção 5.1.3).

A Figura 5.38 apresenta esses dois termogramas.



Ao comparar-se com a Figura 5.8, pode-se observar que o pico **B**, referente à perda de água quimissorvida, tem uma intensidade tão baixa que passa a ser um ombro no pico **A**. Ainda, o pico **C** tem maior intensidade após 3 ciclos reacionais que no sólido TS assim como sintetizado ou após seu primeiro uso como catalisador. Isso pode indicar a presença de maior quantidade de Ti-OH, após cada ciclo reacional. Como foi mencionado, a perda de água em torno de 400 °C (pico **C**) se deve a desidroxilação de grupos titanóis (Ti-OH) formando ligações em ponte entre átomos de titânio (-Ti-O-Ti-) [56].

A Figura 5.39 apresenta as intensidades dos sinais referentes à formação de água e de CO₂ nos sólidos TS-0, TS-1 e TS-3. Com relação ao sinal da água (Figura 5.39 **a**) verificam-se que os sinais dos materiais reutilizados foram bastante similares aos do sólido TS-0 original, porém numa menor intensidade. Com relação à liberação de gás carbônico, assim como o sólido TS-0, os dois materiais usados cataliticamente não apresentaram uma significativa perda de CO₂ (Figura 5.39 **b**).

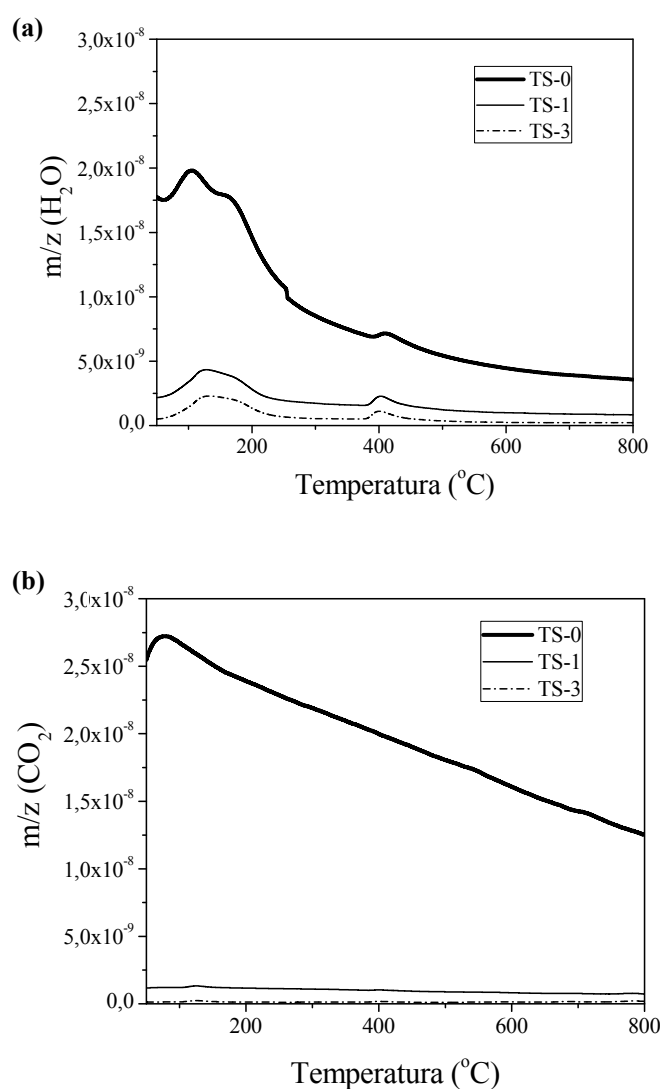


Figura 5.39. Intensidade do sinal da água e do gás carbônico obtido por espectroscopia de massa, (a) H₂O: TS-0, TS-1, TS-3; (b) CO₂: TS-0, TS-1, TS-3.

5.3.4. Fisissorção de nitrogênio

Os catalisadores TS após 1 e 4 ciclos reacionais foram submetidos a análise de fisissorção de nitrogênio e verificaram-se valores de área específica inferiores a 1 m²/g.

5.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Também como forma de avaliar a estabilidade do titanato de sódio foram realizadas medidas de XPS dos sólidos usados uma e quatro vezes na transesterificação (TS-1 e TS-4).

Após o uso na transesterificação, foi evidente a modificação do espectro 1s do átomo de oxigênio e por esse motivo, os mesmos foram dispostos no texto, apesar da possível sobreposição dos picos referentes às ligações O-Ti e O-Na, mencionada na seção 5. 1.6.

A Figura 5.40 e a Tabela 5.7 apresentam os espectros dos elétrons 1s dos átomos de oxigênio dos materiais TS-1 e TS-4 comparados ao sólido original, TS e os valores de área correspondentes a cada energia de ligação, respectivamente.

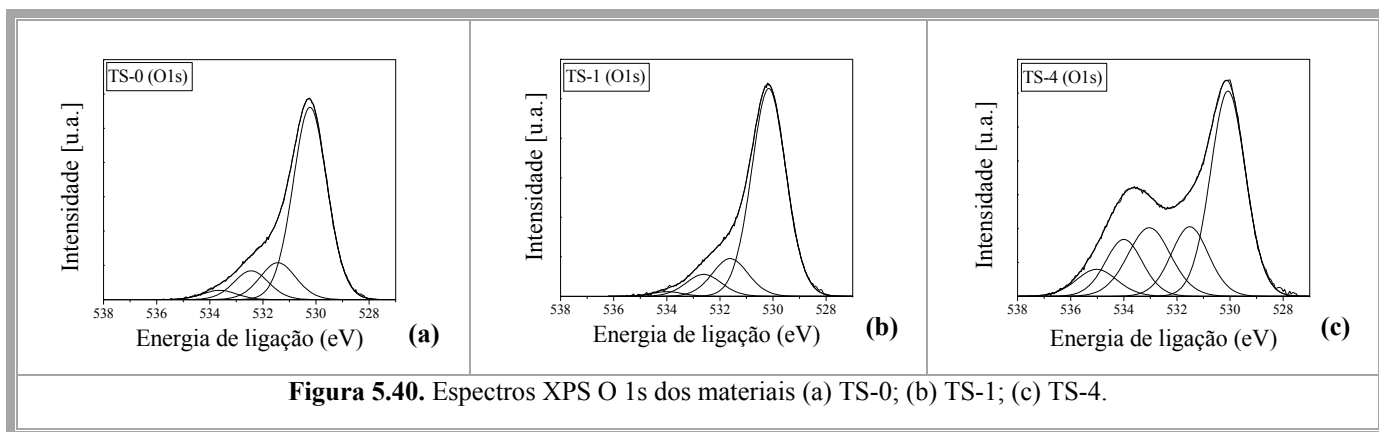


Figura 5.40. Espectros XPS O 1s dos materiais (a) TS-0; (b) TS-1; (c) TS-4.

Tabela 5.7. Energia de ligação (E_B) dos elétrons O 1s e área percentual de cada pico.

Titanato	Ti-O		O-H		C-O		O-C=O		Água fisissorvida	
	E_B (eV)	Área %	E_B (eV)	Área %	E_B (eV)	Área %	E_B (eV)	Área %	E_B (eV)	Área %
TS	530,2	75,8	531,6	14,4	532,6	8,3	533,9	1,5	-	-
TS-1	530,2	71,1	531,4	14,5	532,4	10,9	533,6	3,5	-	-
TS-4	530,1	45,1	531,5	16,3	533,0	18,4	534,0	13,2	535,0	6,9

Pode-se dizer que o pico principal apresentado no espectro O 1s em torno de 530 eV corresponde aos elétrons 1s do átomo de oxigênio vizinho ao átomo de titânio ou de sódio [62]. No entanto, ao se comparar os espectros *a-c* da Figura 5.43 pode ser observado, que após o 4º uso do catalisador os sinais em aproximadamente 531,5, 533, 534,2 e 535 eV aumentam significativamente de intensidade definindo uma segunda componente.

Desta forma, a formação destas espécies ácidas de oxigênio (OH e COOH) em uma região de maior energia de ligação poderia justificar a perda parcial da basicidade do material observada através dos testes catalíticos frente à reação de transesterificação. Observaram-se 3 efeitos após o 4º teste: um aumento de grupos hidroxila e/ou C=O (531,5

eV), um acúmulo de grupos C-O e de éster de $\text{CH}_3\text{COO-CH}_3$ (534 eV) e presença de água fisissorvida (535 eV).

A Tabela 5.7 apresentou os valores de energia de ligação de cada pico referente aos diferentes ambientes químicos dos átomos de oxigênio e os respectivos valores percentuais das áreas de cada pico. Verificou-se ainda o aumento da área do pico referente à ligação oxigênio e carbono, que poderia estar associado à carbonatação do catalisador, como foi visto através da espectroscopia de massas (Seção 5.3.3).

A Figura 5.41 mostrou os espectros dos elétrons 1s do átomo de sódio nos compostos TS-0, TS-1 e TS-4. Verificou-se a intensificação de um segundo pico em TS-R4, podendo ser referente aos íons sódio compensando carga dos sítios de oxigênio correspondentes à componente II observada nos espectros de oxigênio. Isso também poderia justificar o decaimento da atividade catalítica.

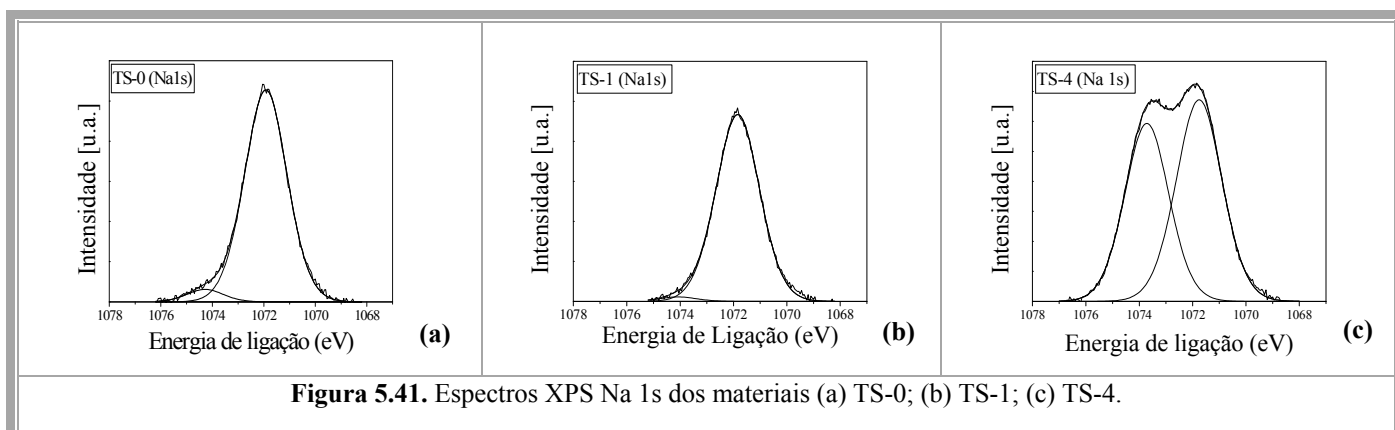


Figura 5.41. Espectros XPS Na 1s dos materiais (a) TS-0; (b) TS-1; (c) TS-4.

Através desta informação pode-se ainda confirmar os resultados de EDX (Seção 5.1.3) nos quais se mostrou que não havia lixiviação dos cátions sódio no meio reacional, ou seja, os cátions eram acumulados no sólido formando uma segunda componente. Uma explicação é que a alta difusividade dos cátions sódio levou sua segregação na superfície do material formando um nova fase relacionada com o pico Na-O(II), que não possui atividade catalítica. Desta forma, esta migração poderia resultar em uma menor quantidade de cátions sódio disponíveis para a ligação $\text{Ti-O}^+\text{Na}^+$, que provavelmente seja o sítio básico ativo deste catalisador.

A Tabela 5.8 apresenta os valores de energia de ligação dos dois picos referentes aos diferentes ambientes químicos dos átomos de sódio e seus respectivos valores percentuais de áreas.

Tabela 5.8. Energia de ligação (E_B) dos elétrons Na 1s e área percentual de cada pico.

Titanato	Na-O		Na-O(II)	
	E_B (eV)	Área %	E_B (eV)	Área %
TS	1071,8	98,0	1074,1	1,9
TS-1	1071,9	95,2	1074,3	4,8
TS-4	1071,7	54,0	1073,7	45,9

A Figura 5.42 apresenta os espectros 2p do átomo de titânio para os sólidos TS, TS-1 e TS-4.

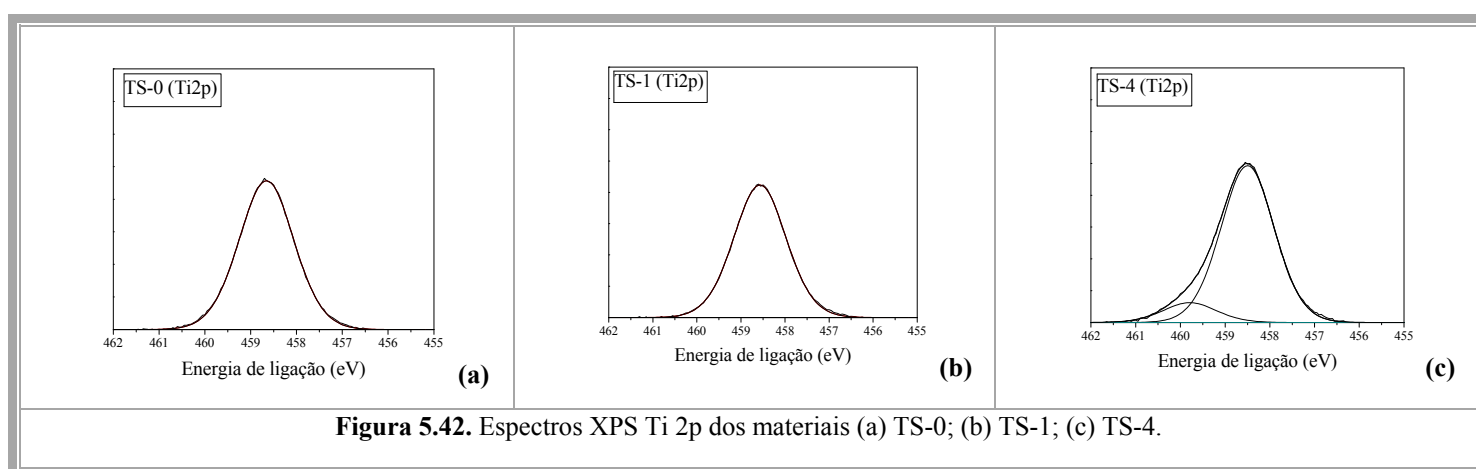


Figura 5.42. Espectros XPS Ti 2p dos materiais (a) TS-0; (b) TS-1; (c) TS-4.

Pode-se observar, de modo análogo aos espectros Na 1s, o deslocamento da energia de ligação dos elétrons 2p do átomo de titânio para menor valor de energia de ligação. Além disso, verificou-se a formação de um segundo pico em torno de 459,5 eV, acreditando-se que o mesmo poderia estar também relacionado à componente II.

Desta forma, pode-se concluir que a basicidade do titanato de sódio sintetizado pelo método sol-gel seja atribuída ao grupo $Ti-O^-Na^+$ e que exista a migração dos cátions sódio dentro do próprio material ligando-se na forma de outro composto (componente 2), porém sem força básica, já que o aumento da área dessa componente não favorece a atividade catalítica do material.

É importante ressaltar que este comportamento também foi observado no sólido tratado termicamente a 800°C (seção 5.1.5), podendo-se justificar a perda da atividade catalítica desse material após a etapa de calcinação (Figura 5.34).

5.3.6. Espectroscopia Raman

Após as reações, os materiais sintetizados pelos métodos xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel foram caracterizados pela espectroscopia Raman, como mostram as Figuras 5.43, 5.44 e 5.45.

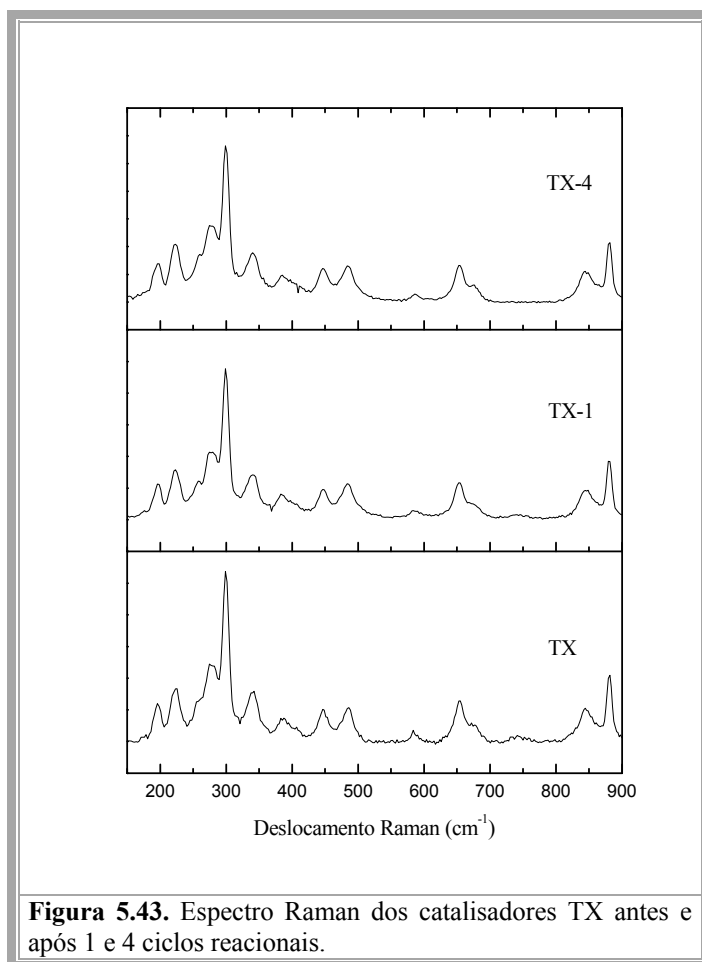


Figura 5.43. Espectro Raman dos catalisadores TX antes e após 1 e 4 ciclos reacionais.

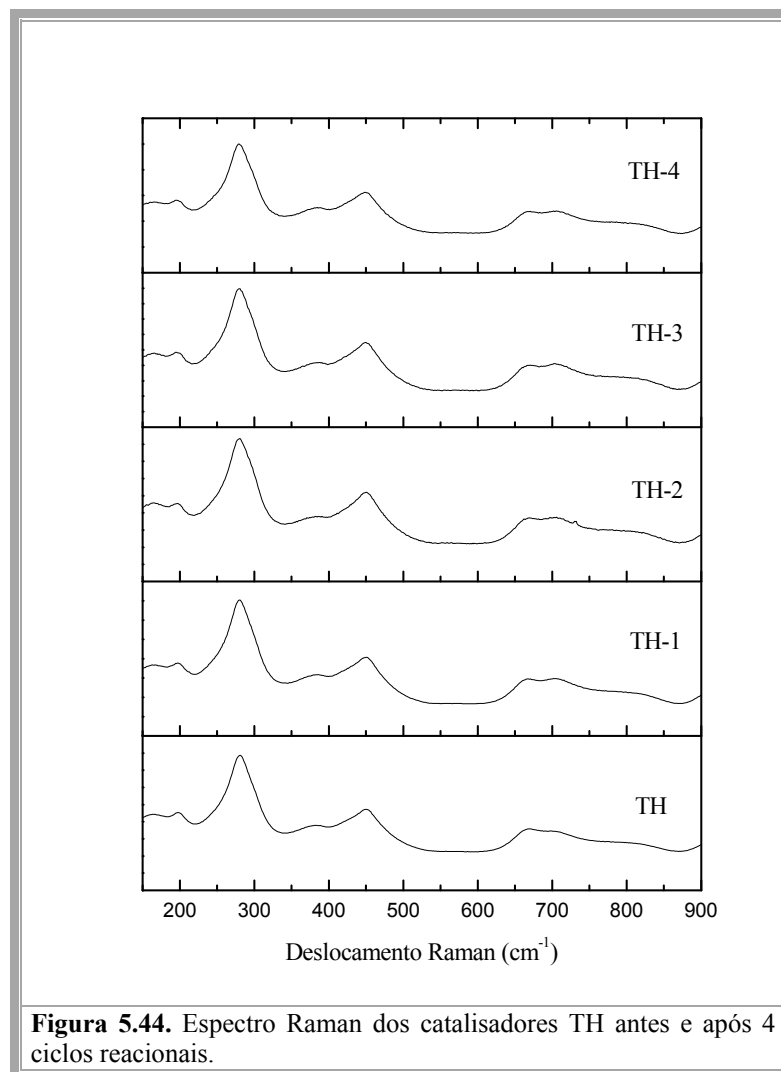


Figura 5.44. Espectro Raman dos catalisadores TH antes e após 4 ciclos reacionais.

Verificou-se que não houve modificações significativas nos espectros de Raman após cada uso dos catalisadores TX, TH e TS.

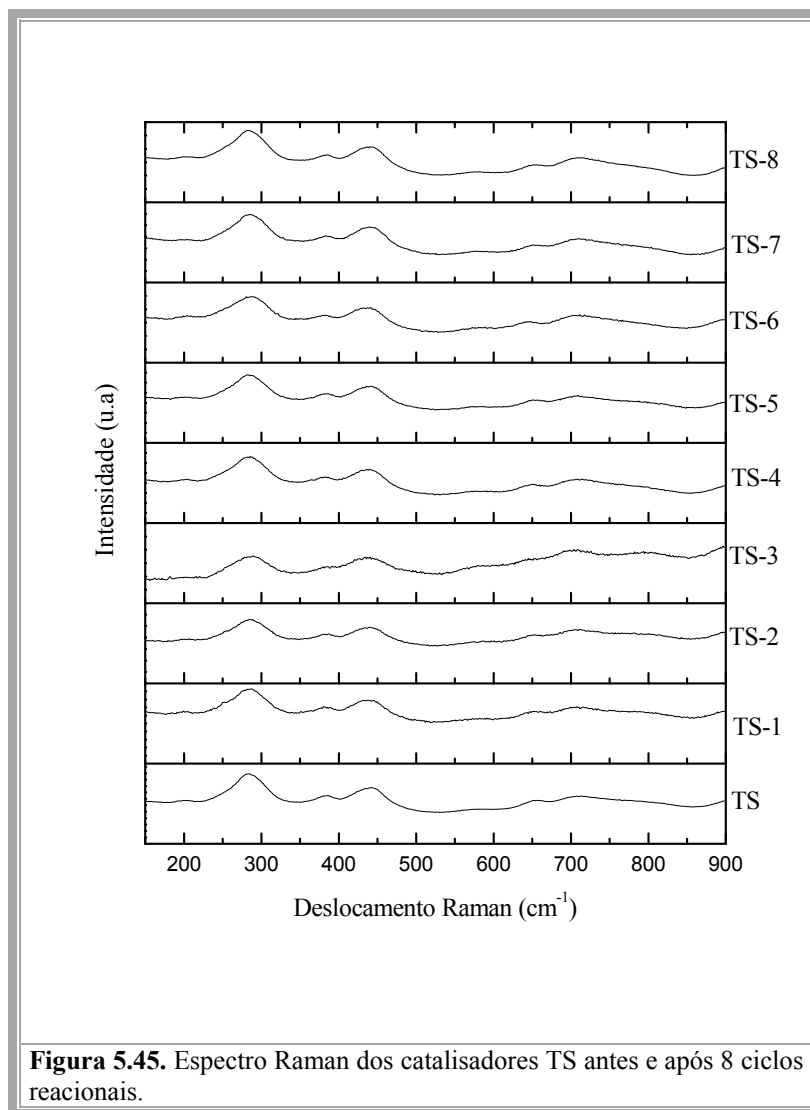


Figura 5.45. Espectro Raman dos catalisadores TS antes e após 8 ciclos reacionais.

5.3.7. Microscopia eletrônica de varredura

Os catalisadores sintetizados pelos métodos hidrotérmico e sol-gel foram avaliados após a reação de transesterificação através da microscopia eletrônica de varredura. Mudanças na morfologia dos sólidos foram verificadas apenas para o método hidrotérmico, observando-se a formação de cristais em meio aos aglomerados, que poderia ser referente a alguma contaminação não detectada pelo DRX (Figura 5.46 e 5.47).

Para o método sol-gel mantiveram-se os aglomerados mesmo após 1, 4 e 5 usos desse catalisador, como mostram as Figura 5.48, 5.49 e 5.50, respectivamente.

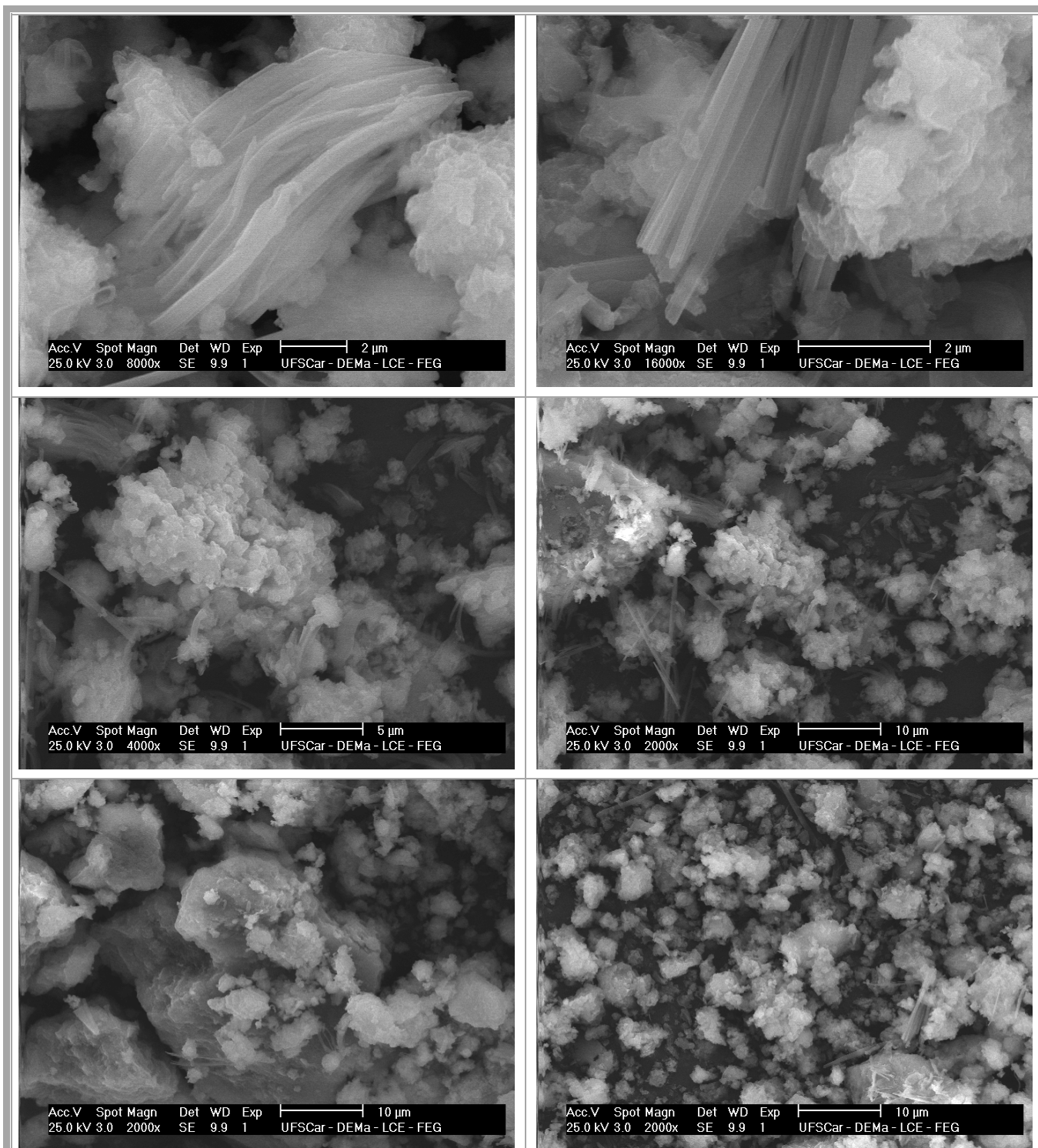


Figura 5.46. Micrografias de MEV do sólido TH-1 (após 1º uso na transesterificação).

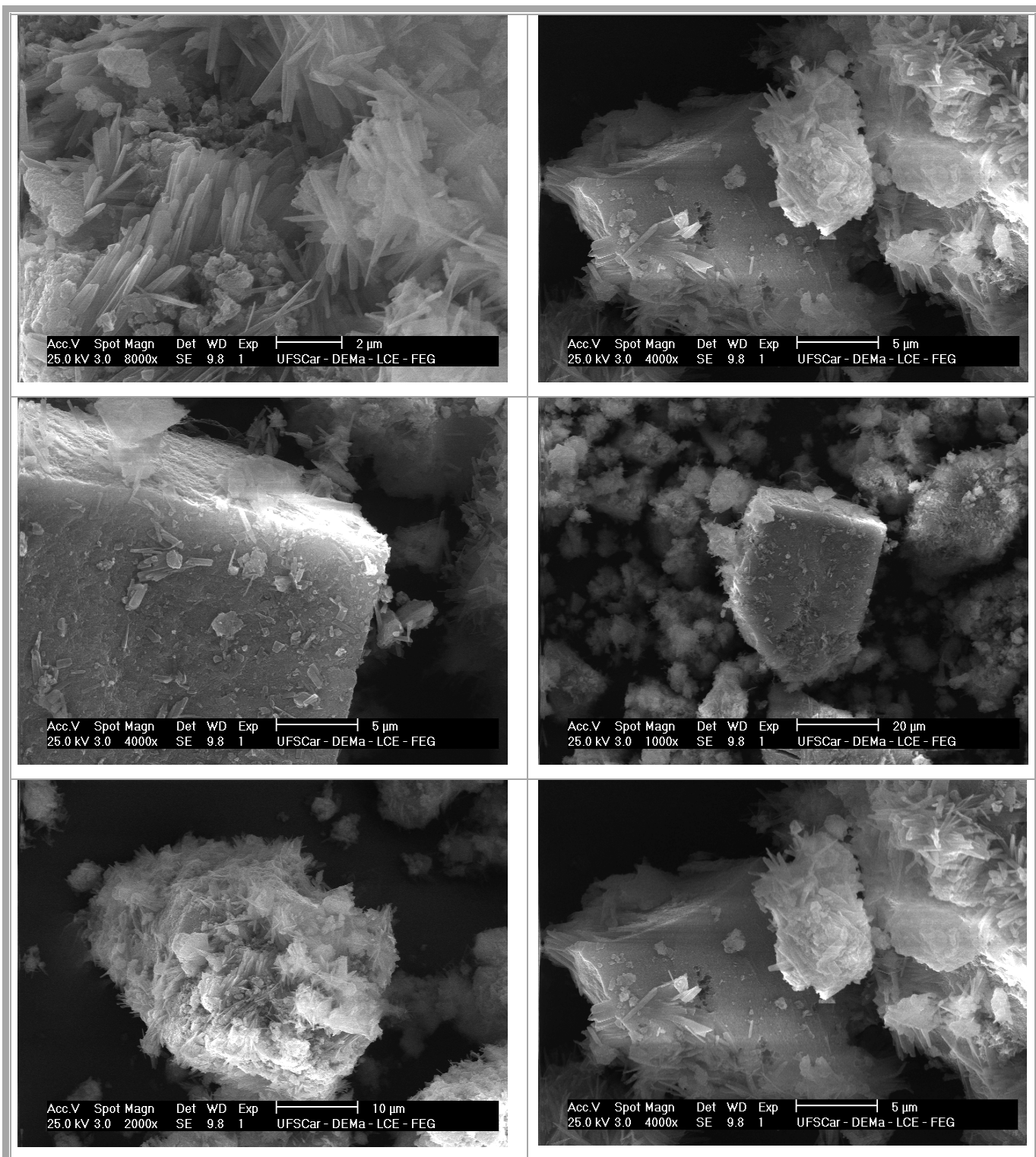


Figura 5.47. Micrografias de MEV do sólido TH-3 (após 3º uso na transesterificação).

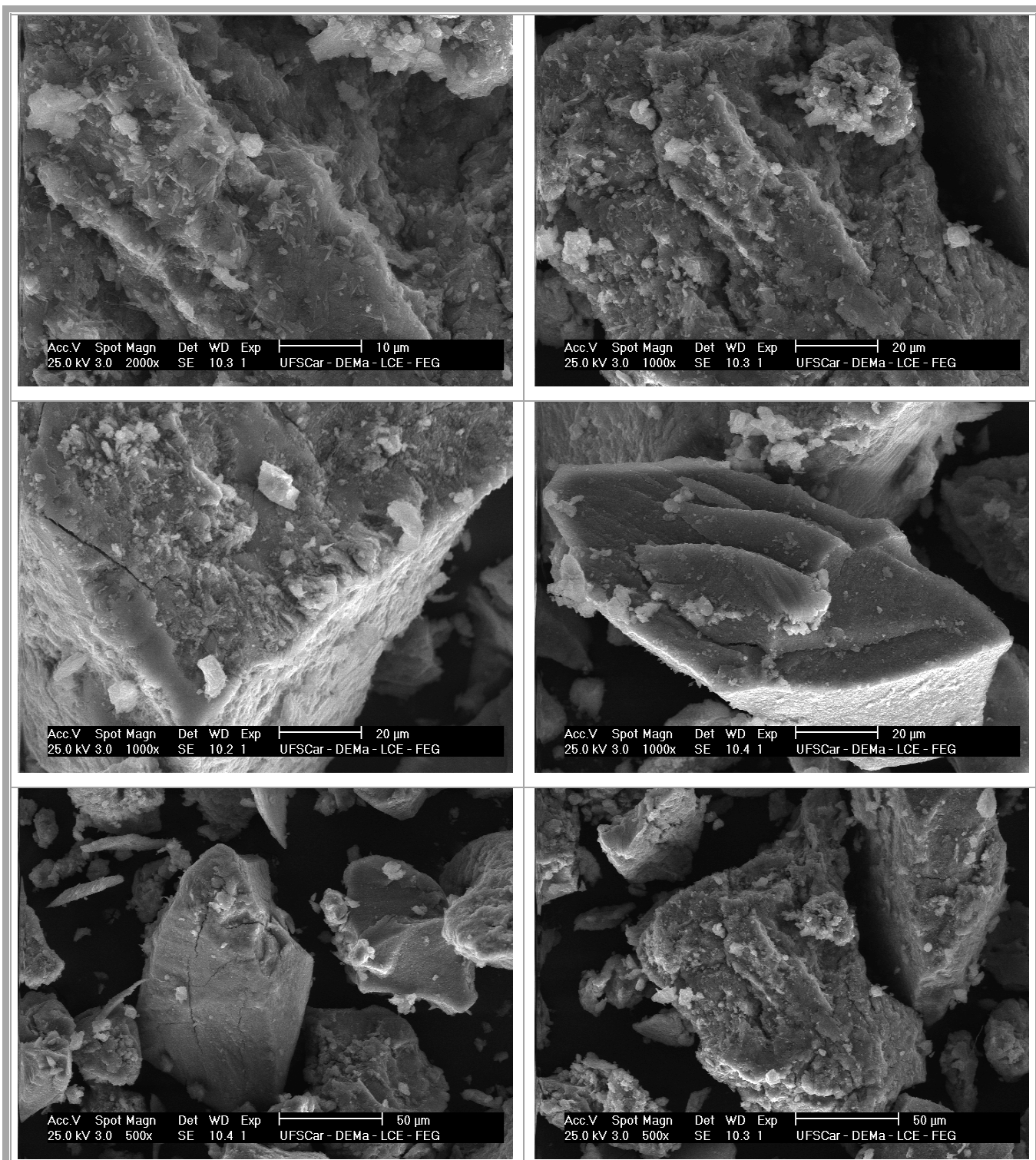


Figura 5.48. Micrografias de MEV do sólido TS-1 (após 1º uso na transesterificação).

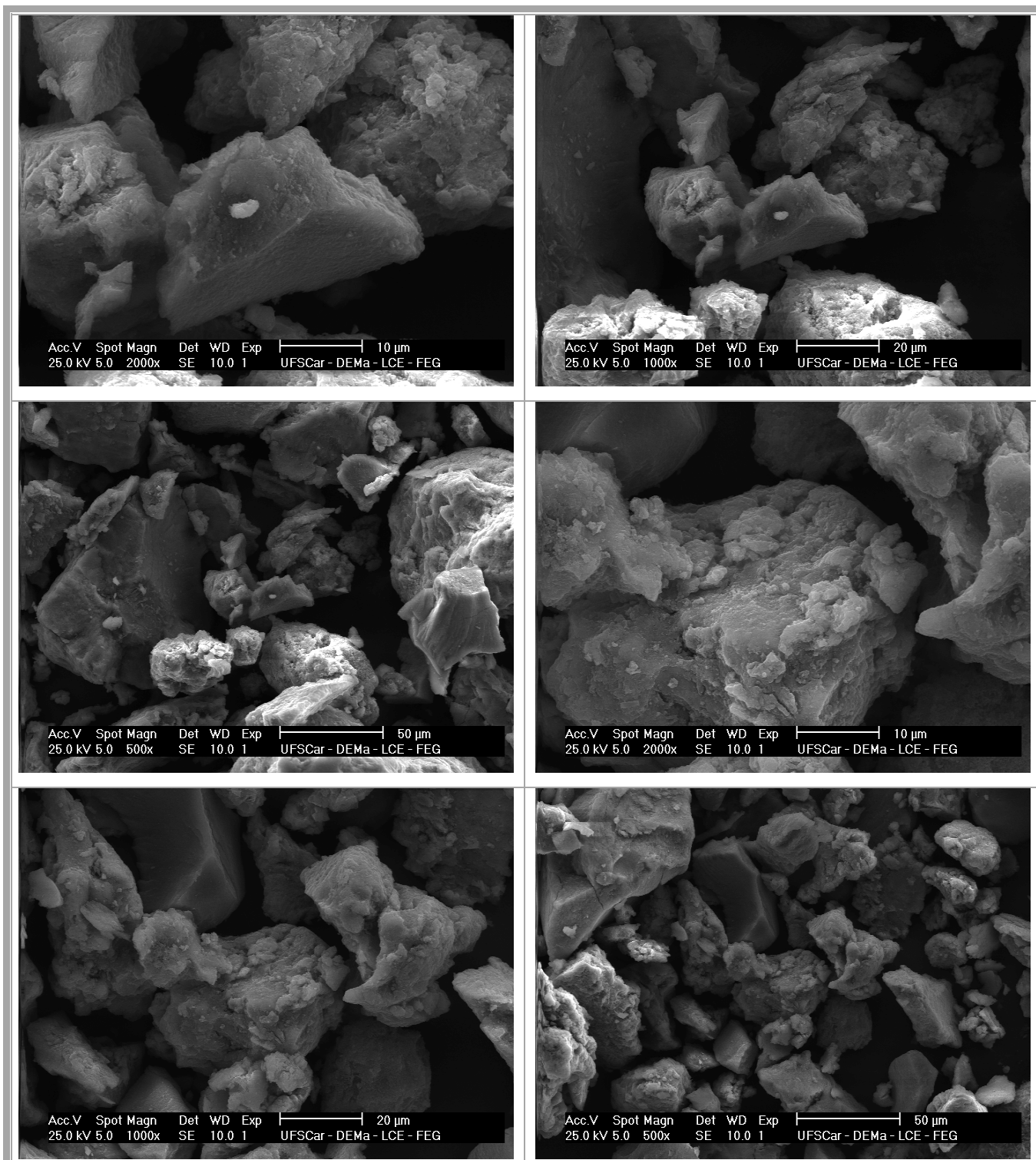


Figura 5.49. Micrografias de MEV do sólido TS-4 (após 4º uso na transesterificação).

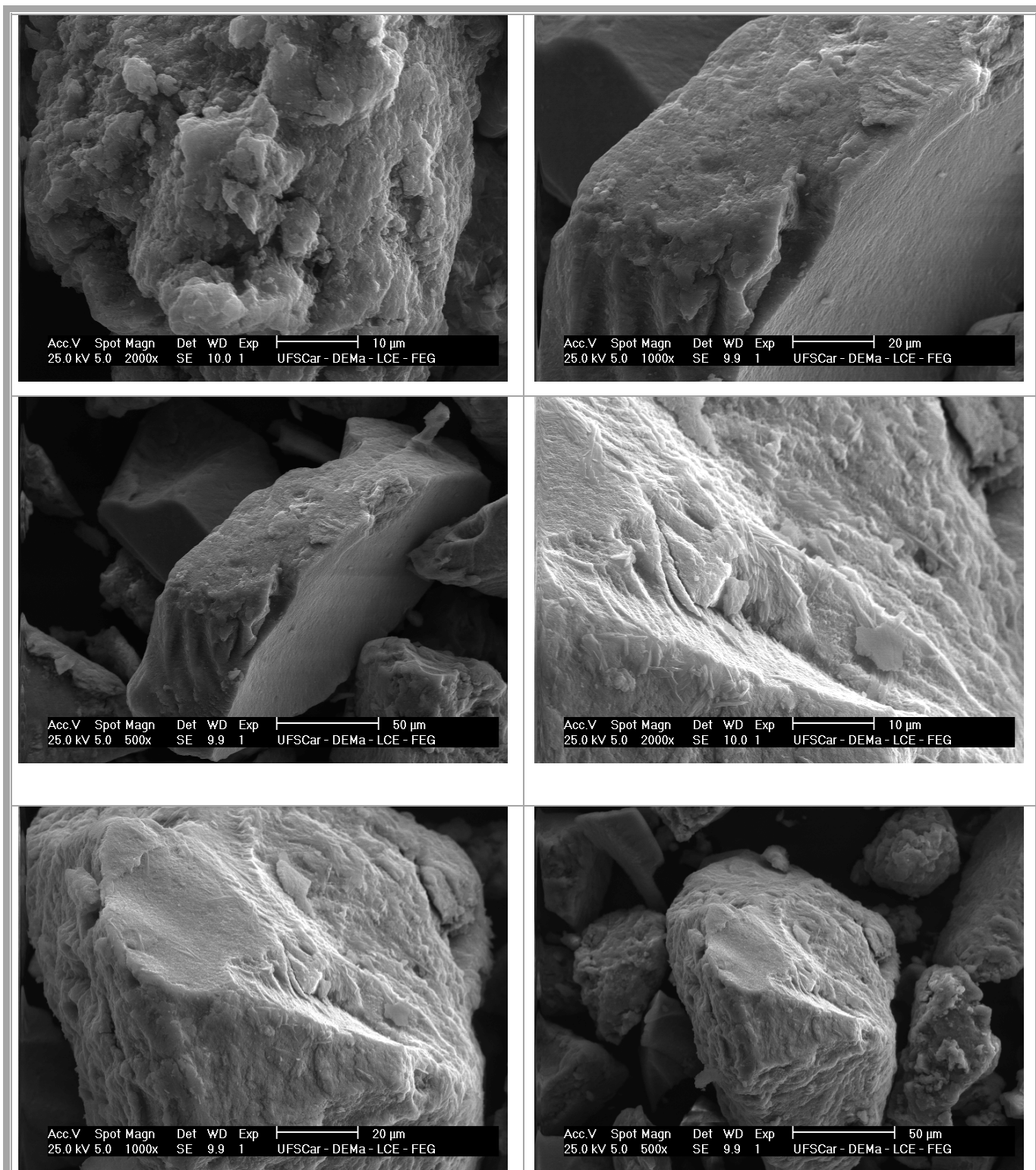


Figura 5.50. Micrografias de MEV do sólido TS-5 (após 5^o uso na transesterificação).

6. CONCLUSÃO

O titanato de sódio foi sintetizado por 3 métodos: xerotérmico, hidrotérmico e sol-gel. Através da difratometria de raios-X e espectroscopia Raman pode-se evidenciar a formação do titanato. Suas morfologias mostraram-se bastante distintas e dependentes do tipo de síntese utilizada, assim como suas propriedades catalíticas, estabilidade e força básica.

A atividade catalítica desses compostos foi avaliada através da reação modelo de transesterificação de acetato de etila com metanol, sob condições brandas para melhor comparar os catalisadores: 50 °C, 30 min reacionais, 4 % (m/m) de catalisador, razão molar de éster: álcool de 1:6.

O material sintetizado pelo método sol-gel foi o mais ativo, apresentando conversões de acetato de etila em torno de 30 %. As conversões obtidas pelos materiais provindos dos métodos hidrotérmico e xerotérmico foram de aproximadamente 17 e 19 %, respectivamente. Estes dois tipos de materiais apresentaram baixa estabilidade catalítica, relacionada com a perda de cátions sódio após o uso do catalisador, diminuindo pela metade sua atividade catalítica logo após o primeiro uso.

O método sol-gel, por sua vez, mostrou-se o mais vantajoso, apesar de usar um precursor mais caro do que as demais sínteses, o tetrabutóxido de titânio (IV). O sólido assim como sintetizado apresentou-se altamente estável durante 3 ciclos reacionais, perdendo parte de sua atividade catalítica após o 4º uso. Através dos resultados de EDX e absorção atômica com chama verificou-se que não houve variação do teor atômico de sódio nesse catalisador e, portanto não houve lixiviação durante as reações, ao contrário do que foi observado para os sólidos TX e TH. Isso mostra que o sólido TS é um catalisador heterogêneo.

No entanto, a perda de sua atividade catalítica no 4º uso foi acompanhada pelo surgimento de uma nova espécie de oxigênio identificado através da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O espectro de XPS mostrou que o caráter básico deste oxigênio era inferior ao original justificando assim a queda na atividade catalítica. Ainda, durante a desativação houve a intensificação de um segundo pico, de maior energia de ligação, nos espectros de sódio e de titânio. A migração desses íons na superfície do sólido faz com que fiquem menos disponíveis para a formação do sítio ativo Ti-O-Na⁺. Desta forma, justifica-se a perda de atividade catalítica após o 4º uso do catalisador ou após a etapa de calcinação, na qual foi observado o mesmo efeito.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Confirmar a basicidade do material TS através de outras técnicas como quimissorção de CO₂;
- Investigar melhor a existência de lamelas nesses materiais através de microscopia eletrônica de transmissão;
- Avaliar a eficiência desses catalisadores em diferentes condições reacionais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis <http://www.anp.gov.br/> (acessado em 25 de abril de 2012).
2. L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.*, 8 (2006) 861.
3. W. Xie, H. Peng,, L. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 246 (2006) 24.
4. U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199.
5. K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith, *Energy Fuels*, 20 (2006) 812.
6. M. Kouzu, J.-s Hidaka, *Fuel*, 93 (2012) 1.
7. C. J. Jones, *A química dos elementos dos blocos d e f*; tradução Maria Domingues Vargas, Porto Alegre: Bookman, 2002.
8. J. D. Lee, *Química inorgânica não tão concisa*, São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
9. J. B. Russel, *Química Geral*, São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.
10. E. Morgado Jr., Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em Química, UFRN, 2007.
11. R.M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund, *Mater. Sci. Eng.: R*, 73 (2012) 1.
12. H. A. J. L. Mourão, V. R. Mendonça, A. Malagutti, C. Ribeiro, *Quim. Nova*, 32 (2009) 8.
13. M. A. Bizeto, Tese de doutorado, Instituto de Química, USP, 2003.
14. H. Song, H. Jiang, T. Liu, X. Liu, G. Meng,, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 334.
15. D. Portehault, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2125.
16. E. Morgado Jr., B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, M. A.S. de Abreu, M. da G. C. Rocha, P. Bargiela, *Mater. Chem. Phys.*, 126 (2011) 118.
17. E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araújo, *Solid State Sci.*, 8 (2006) 888.
18. X. Meng, D. Wang, J. Liu, S. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, 39 (2004) 2163.
19. B. C. V. Neto, Tese de doutorado, Instituto de Física, UFC, 2009.

20. N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang, H. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 835.
21. I.M. El-Naggar, E.A. Mowafy, I.M. Ali, H.F. Aly, *Adsorption* 8 (2002) 225.
22. S. Papp, I. Dékány, *Colloid Polym. Sci.*, 283 (2005) 1116.
23. B. S. Miranda, Dissertação de mestrado, Departamento de Físico-química, Unicamp, 2009.
24. S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56.
25. C. R. Cocco, Dissertação de Mestrado, Ciências Naturais e Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 2008.
26. O. P. Ferreira, Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2006.
27. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature*, 360 (1992) 444.
28. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Nihara, *Langmuir*, 14 (1998) 3160.
29. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 1307.
30. A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A*, 388 (2010) 45.
31. R. Rinaldi, Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2006.
32. J.H. Choy, H.C. Lee, H. Jung, S.J. Huang, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2232.
33. D.J.D. Corcoran, D.P. Tunstall, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* 136 (2000) 297.
34. L. P. Ramos, *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 31 (2003) 28.
35. Portal Brasil <http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/matriz-energetica/etanol> (acessado dia 23 de abril de 2012).
36. X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1107.
37. E. S. Umdu, E. Seker, *Bioresour. Technol.*, 106 (2012) 178.
38. D. M. Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M. L. Granados, J. Santamaría-González, *Catal. Today*, 158 (2010) 114.
39. J. Boro, D. Deka, A. J. Thakur, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16 (2012) 904.

40. M. E. Borges, A. Brito, A. Hernández, L. Díaz, I. J. Chem Reactor Engineering, 9 (2011), article number S9.
41. C. S. Castro, D. Cardoso, P. A. P. Nascente, J. M. Assaf, Catal. Letters, 141 (2011) 1316.
42. J. F. P. Gomes, J.F.B. Puna, L. M. Gonçalves, J. C. M. Bordado, Energy, 36 (2011) 6770.
43. A. Awaluddin, A. Padil, S. Wahyuningsih, International Conference on Energy and Sustainable Development: Issues and Strategies, 2010, Article number 5598785.
44. H. Lei, X. Chen, S. Guan, Y. Liu, X. Ding, Z. Wang, Environ. Chem. Letters, 9, Number 2, 217-221.
45. P. W. P. A. do Valle, Tese de doutorado, Instituto de Química, UFMG, 2009.
46. E. Morgado Jr., M. A. S. Abreu, M. F. Portilho, BRA PI 0705895-0, Processo para a produção de Biodiesel, 2009.
47. M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, ChemInform, 41 (2010) 31.
48. H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koirunji, J. Phys. Chem., 86 (1982) 5023.
49. T. Kasuga, Thin Solid Films, 496 (2006) 141.
50. J. Ramírez-Salgado, E. Djurado, P. Fabry, J. Europ. Ceram. Soc., 24 (2004) 477.
51. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938.
52. L. Martins, Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Química, UFSCar, 2008.
53. R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, Acc. Chem. Res., 31 (1998) 485.
54. T. P. Feist, P. K. Davies, J. Sol. Sta. Chem., 101 (1992) 275.
55. A-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, J. Solid State Chem, 177 (2004) 4508.
56. A. Kanta, R. Sedev, J. Ralston, Langmuir, 21 (2005) 2400.
57. L. Martins, W. Hölderich, P. Hammer, D. Cardoso, J. Catal., 271 (2010) 220.
58. T. L. Barr, J. J. Vac. Sci. Technol A, 9 (1991) 1793.
59. C. Cardinaud, G. Lemperiere, M. C. Peignon, P. Y. Jouan, Appl. Surf. Science, 68 (1993) 595.

60. J. F. Huravlev, M. V. Kuznetsov, V. A. Gubanov, *J. Electron Spectrosc.*, 38 (1992) 169.
61. A. Fernandez, A.R. Gonzalez-Elipse, D. Leinen, J. P. Espinos, J. P. Holgado, *Appl. Surf. Science*, 68 (1993) 453.
62. Banco de dados de Xps: [Http://www.lasurface.com/database/elementxps.php](http://www.lasurface.com/database/elementxps.php), (acessado em abril de 2012).
63. D. Rats, J. Sevely, L. Vandebulcke, R. Benoit, R. Erre, R. Herbin, V. Serin, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 177.
64. B. F. Lowenberg, B. W. Callen, J. E. Davies, R. N. S. Sodhi, S. Lugowski, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29 (1995) 279.
65. R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 6210.
66. D. R. Zhang, C. W. Kim, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 8294.
67. B. C. Viana, O. P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A. A. Hidalgo, J. Mende Filho, O.L. Alves, *Vib. Spectrosc.*, 55 (2011) 183.
68. X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 2229.
69. R.A. Zarate, S. Fuentes, A.L. Cabrera, V.M. Fuenzalida, *J. Cryst. Growth.*, 310 (2008) 3630.
70. L. Körösi, S. Papp, E. Csapó, V. Meynen, P. Cool, I. Dékány, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 147 (2012) 53.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolução dos biocombustíveis no Brasil e crises do petróleo.	3
Figura 3.1 Representação dos elementos na Tabela Periódica.	7
Figura 3.2 Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita.	9
Figura 3.3 Representação de um sistema lamelar.	10
Figura 3.4 (a) Estrutura cristalina do trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), as lamelas são formadas por octaedros de TiO_6 interconectados com íons sódio no espaço interlamelar; (b) Estrutura cristalina do hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).	11
Figura 3.5 Sequência de empilhamento das camadas corrugadas, vista na direção <i>b</i> .	12
Figura 3.6 Representação do fulereno.	14
Figura 3.7 Representação de uma folha de grafite que origina um nanotubo de carbono.	14
Figura 3.8 Folhas secas enroladas na forma de tubos.	15
Figura 3.9 Esquema da síntese de Kasuga <i>et. al.</i> , 1998.	15
Figura 3.10 Esquema da formação dos nanotubos do tipo pergaminho.	16
Figura 3.11 Etapas de formação dos nanotubos.	17
Figura 3.12 Esquema do processo sol-gel.	19
Figura 3.13 Esquema representativo da formação do par elétron/ lacuna.	20
Figura 3.14 Mecanismo da transesterificação via catálise básica	23
Figura 4.1 Representação esquemática do sistema reacional contendo 6 reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente. (a) e (b) Sistema reacional sendo montado e (c) reatores agitados magneticamente e imersos em banho termostaticado.	29
Figura 4.2 Reator utilizado para testes de reuso.	30

Figura 5.1. Difratoograma do óxido de titânio P25: A = anatásio, R = rutilo.	32
Figura 5.2. Difratoograma de raios X do sólido TX.	32
Figura 5.3. Difratoograma de raios X do sólido TH (pH da água de lavagem = 9 e tempo de cristalização de 24 h).	32
Figura 5.4. Difratoograma de raios X do sólido TS (antes da etapa de calcinação).	32
Figura 5.5. Difratoogramas dos sólidos TS sem etapa de calcinação e calcinados a 200, 400, 600 e 800° C.	34
Figura 5.6. Difratoogramas das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 110 °C	35
Figura 5.7. (a) Difratoogramas das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico lavadas até pH 7, 9 e 11.	36
Figura 5.8. Termograma e sua derivada do material TS (não calcinado) em atmosfera inerte.	38
Figura 5.9. Intensidades do sinal da (a) água e do (b) CO ₂ , obtidos por espectroscopia de massa e curva dTG do material TS (não calcinado).	39
Figura 5.10. Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ do sólido TX.	40
Figura 5.11. Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ do sólido TH (lavado até pH 9).	41
Figura 5.12. Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ do sólido TS (não calcinado).	41
Figura 5.13. Espectro fotoeletrônico de raios X do sólido TX.	42
Figura 5.14. Espectro fotoeletrônico de raios X do sólido TH (lavado até pH 9).	43
Figura 5.15. Espectro fotoeletrônico de raios X do sólido TS (não calcinado).	43
Figura 5.16. Espectros XPS Na 1s dos sólidos TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado).	45
Figura 5.17. Espectros XPS Na 1s dos sólidos TS (não calcinado) (a) e TS-800°C (b).	45
Figura 5.18. Espectros XPS Ti 2p _{3/2} dos sólidos TS (não calcinado) (a) e TS-800°C (b).	46
Figura 5.19. Espectros XPS Ti 2p _{3/2} dos sólidos TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado).	47
Figura 5.20. Espectro Raman dos sólidos TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado).	48

Figura 5.21. Micrografias de MEV do sólido TX.	49
Figura 5.22. Micrografias de MEV do sólido TH (lavado até pH 9)	50
Figura 5.23. Micrografias de MEV do sólido TS (não calcinado).	51
Figura 5.24. Micrografias de MEV do sólido TS-800°C.	52
Figura 5.25. Micrografias de MEV dos sólidos TH lavados até pH 7, 9 e 11.	53
Figura 5.26. Conversão (média em triplicata) do acetato de etila na transesterificação catalisada pelos sólidos TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado). Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; 30 min, 50 °C.	54
Figura 5.27. Curvas de conversão da reação de transesterificação frente aos catalisadores TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado). Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; a 50 °C.	55
Figura 5.28. Conversão (média em triplicata) do acetato de etila na transesterificação catalisada pelos sólidos TS (não calcinado), TS-200°C, TS-400°C, TS-600°C e TS-800°C. Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; 30 min, 50 °C.	56
Figura 5.29. Conversão (média em triplicata) do acetato de etila na transesterificação catalisada pelos sólidos TH sintetizados a diferentes tempos de cristalização: 2, 4, 9, 24, 32, 36, 48, 72, 112, 120 e 150 h. Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; tempo reacional de 30 min, 50 °C.	57
Figura 5.30. Conversão (média em triplicata) do acetato de etila na transesterificação catalisada pelos sólidos TH lavados até pH 7, 9 e 11. Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; 30 min, 50 °C.	58
Figura 5.31. Conversão (média em triplicata) do acetato de etila em 4 usos do catalisador TH (lavado até pH = 11). Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; 30 min, 50 °C.	59
Figura 5.32. Reuso dos catalisadores TX, TH (lavado até pH 9) e TS (não calcinado). na reação de transesterificação. Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; 30 min, 50 °C.	59
Figura 5.33. Reuso do sólido TS na reação de transesterificação. Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6; 30 min, 50 °C.	60
Figura 5.34. Teste de lixiviação do catalisador TS (não calcinado). Em vermelho: Após 30 min de reação o sólido é filtrado e a fase líquida é submetida a mais 60 min de reação na ausência do catalisador; Em preto: 90 min reacionais sem retirar-se o catalisador. Condições reacionais: 4 % de cat.; razão molar acetato de etila: metanol = 1:6 a 50 °C.	61
Figura 5.35. (a) Difrátogramas dos sólidos TX antes e após o uso na reação de transesterificação (ciclo 1 e 2); (b) Indicação dos compostos trititanato de sódio e trititanato protonado.	62

Figura 5.36. (a) Difractogramas dos catalisadores TH TH (lavado até pH 9) antes e após 4 ciclos reacionais.	63
Figura 5.37. (a) Difractogramas dos catalisadores TS (não calcinado) antes e após 8 ciclos reacionais.	64
Figura 5.38. Termogramas e suas derivadas dos catalisadores (a) TS-1 e (b) TS-3 em atmosfera inerte.	66
Figura 5.39. Intensidade do sinal da água e do gás carbônico obtido por espectroscopia de massa, (a) H ₂ O: TS-0, TS-1, TS-3; (b) CO ₂ : TS-0, TS-1, TS-3	67
Figura 5.40. Espectros XPS O 1s dos materiais (a) TS-0; (b) TS-1; (c) TS-4.	68
Figura 5.41. Espectros XPS Na 1s dos materiais (a) TS-0; (b) TS-1; (c) TS-4.	69
Figura 5.42. Espectros XPS Ti 2p dos materiais (a) TS-0; (b) TS-1; (c) TS-4.	70
Figura 5.43. Espectro Raman dos catalisadores TX antes e após 1 e 4 ciclos reacionais.	71
Figura 5.44. Espectro Raman dos catalisadores TH antes e após 4 ciclos reacionais.	72
Figura 5.45. Espectro Raman dos catalisadores TS antes e após 8 ciclos reacionais.	73
Figura 5.46. Micrografias de MEV do sólido TH-1 (após 1º uso na transesterificação).	74
Figura 5.47. Micrografias de MEV do sólido TH-3 (após 3º uso na transesterificação).	75
Figura 5.48. Micrografias de MEV do sólido TS-1 (após 1º uso na transesterificação).	76
Figura 5.49. Micrografias de MEV do sólido TS-4 (após 4º uso na transesterificação).	77
Figura 5.50. Micrografias de MEV do sólido TS-5 (após 5º uso na transesterificação).	78

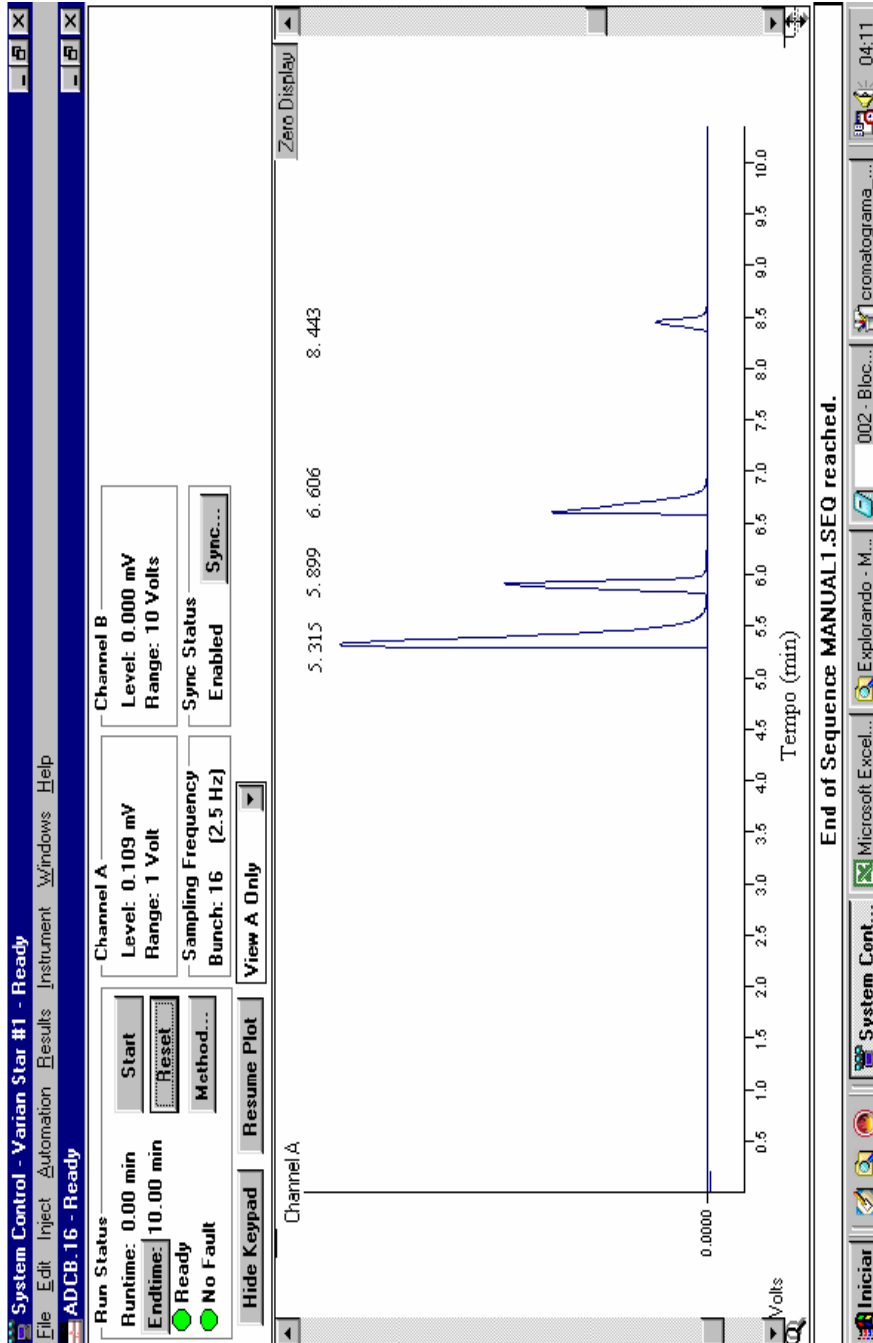
LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedades do titânio	8
Tabela 3.2: Propriedades cristalográficas dos titanatos.	11
Tabela 4.1. Nomenclatura utilizada para as amostras obtidas pelos diferentes métodos de síntese.	25
Tabela 5.1. Teor atômico do sódio, titânio e oxigênio medidos por EDX (média de cinco áreas) e comparado com teor atômico de sódio medido por absorção atômica dos sólidos TX, TH e TS.	37
Tabela 5.2. Teor atômico do sódio, titânio e oxigênio medidos por EDX (média de cinco áreas) para os sólidos TH lavados até pH 11, 9 e 7.	37
Tabela 5.3. Área específica calculada pela equação BET.	42
Tabela 5.4. Energia de ligação (E_B) dos elétrons Na 1s e área percentual da referente componente.	46
Tabela 5.5. Energia de ligação (E_B) dos elétrons Ti $2p_{3/2}$ e área percentual do referente pico.	48
Tabela 5.6. Teor atômico de sódio por EDX e Absorção atômica dos catalisadores TX, TH e TS antes e após serem usados na transesterificação.	65
Tabela 5.7. Energia de ligação (E_B) dos elétrons O 1s e área percentual de cada pico.	68
Tabela 5.8. Energia de ligação (E_B) dos elétrons Na 1s e área percentual de cada pico.	70

ANEXO 1

Cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila e metanol.

(Tempos de retenção: $tr_{\text{Metanol}} = 5,315 \text{ min}$; $tr_{\text{Etanol}} = 5,899 \text{ min}$; $tr_{\text{Ac. Metila}} = 6,606 \text{ min}$; $tr_{\text{Ac. Etila}} = 8,443 \text{ min}$).



ANEXO 2

Quantificação dos picos de um cromatograma e seus respectivos tempos de retenção.

Channel A = B - Results

File Search Font Options Help

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

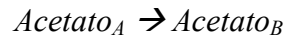
Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1								M
2	Metanol	54.29	5.315	-0.085	6326879	BV	6.8	
3	Etanol	20.63	5.899	0.000	2404594	VB	5.0	
4								
5	Acetato de Metila	19.60	6.606	0.000	2272499	BB	6.1	
6			6.900					M
7		0.01	7.233	0.000	936	TS	0.0	
8	Acetato de Etila	5.42	8.443	0.000	631883	BB	4.9	
9		0.01	10.077	0.000	1149	BB	0.8	
Totals:		100.00		-0.088	11652884			

ANEXO 3

Cálculo da conversão do acetato de etila em acetato de metila.

Consideremos a reação:



A conversão do reagente *Acetato A* (X_A) pode ser dada pela equação abaixo:

$$X_A = \frac{-\Delta N_{A(\text{total})}}{N_{A_0}}$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}}$$

Onde, N_A = número de mols de acetato *A* no final da reação (ou seja, que não foi convertido a Acetato B);

N_{A_0} = número de mols do Acetato *A* que havia no início da reação.

Se considerarmos que o Acetato *A* seja convertido apenas a Acetato *B* (ou seja, não haja reações paralelas), podemos dizer que:

$$N_{A_0} = N_A + N_B$$

Assim, a equação da conversão pode ser reescrita:

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}}$$

$$X_A = \frac{-[N_A - (N_A + N_B)]}{N_A + N_B}$$

$$X_A = \frac{-[-(N_B)]}{N_A + N_B}$$

$$X_A = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

O rendimento em Acetato B (R_B) pode ser dado pela equação a seguir:

$$R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A_0}}$$

Onde, $\Delta N_{A,B}$ = número de mols do Acetato B formado subtraído pelo número de mols do Acetato B que haviam inicialmente.

Considerando-se que no início da reação tínhamos apenas o acetato A, podemos dizer que:

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B_0} = N_B$$

Assim,

$$R_B = \frac{N_B}{N_{A_0}}$$

$$R_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

Podemos notar que neste caso, a conversão e rendimento são iguais. Isso se deve pelo fato da seletividade em Acetato B ser de 100 %.

Para obtermos o número de mols do Acetato A e B através das medidas feitas no cromatógrafo, usaremos a área dos picos obtidas no cromatograma, como foi mostrado no Anexo 1.

Sabe-se que a área de cada composto é proporcional a massa do mesmo, teremos:

$$S_A = k_1 \times m_A$$

Onde, S_A = área do pico referente ao Acetato A

k_1 = constante de proporcionalidade da área e da massa

m_A = massa de Acetato A

Sabendo-se que:

$$N_A = \frac{m_A}{MM_A}$$

Onde:

MM_A = massa molar do Acetato A

Teremos:

$$N_A = \frac{\left(\frac{S_A}{k_1} \right)}{MM_A}$$

De modo análogo para o Acetato B, temos:

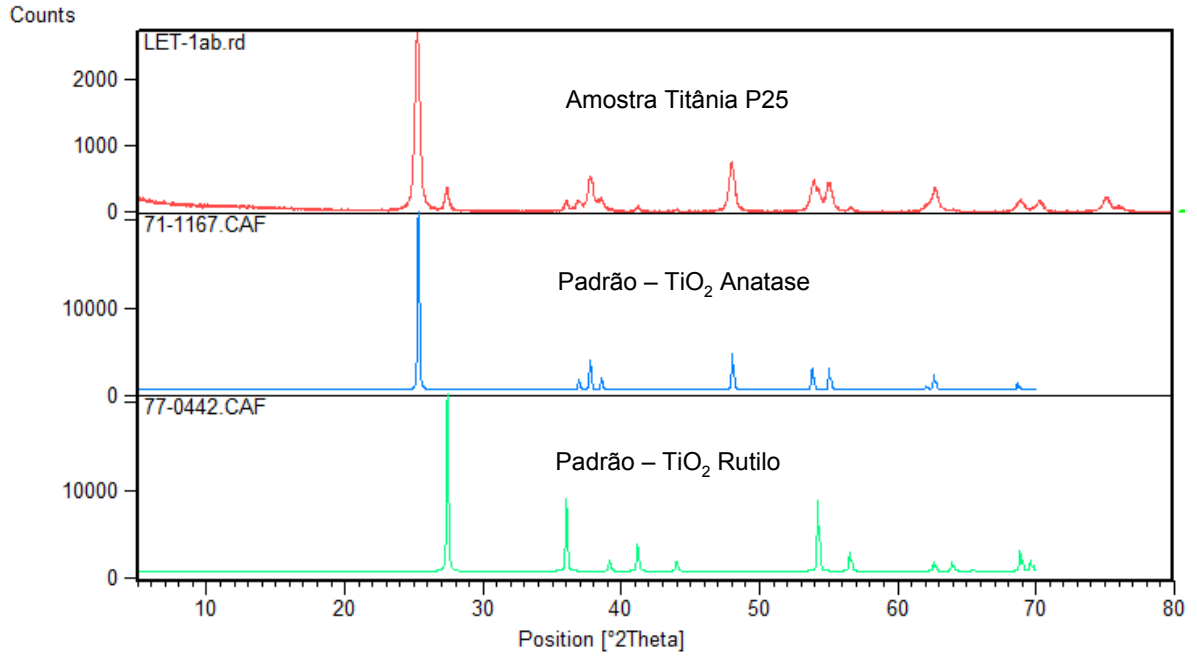
$$N_B = \frac{\left(\frac{S_B}{k_2} \right)}{MM_B}$$

E considerando que $k_1 = k_2$, teremos:

$$X_A = \frac{\left(\frac{S_B}{MM_B} \right)}{\left[\left(\frac{S_A}{MM_A} \right) + \left(\frac{S_B}{MM_B} \right) \right]}$$

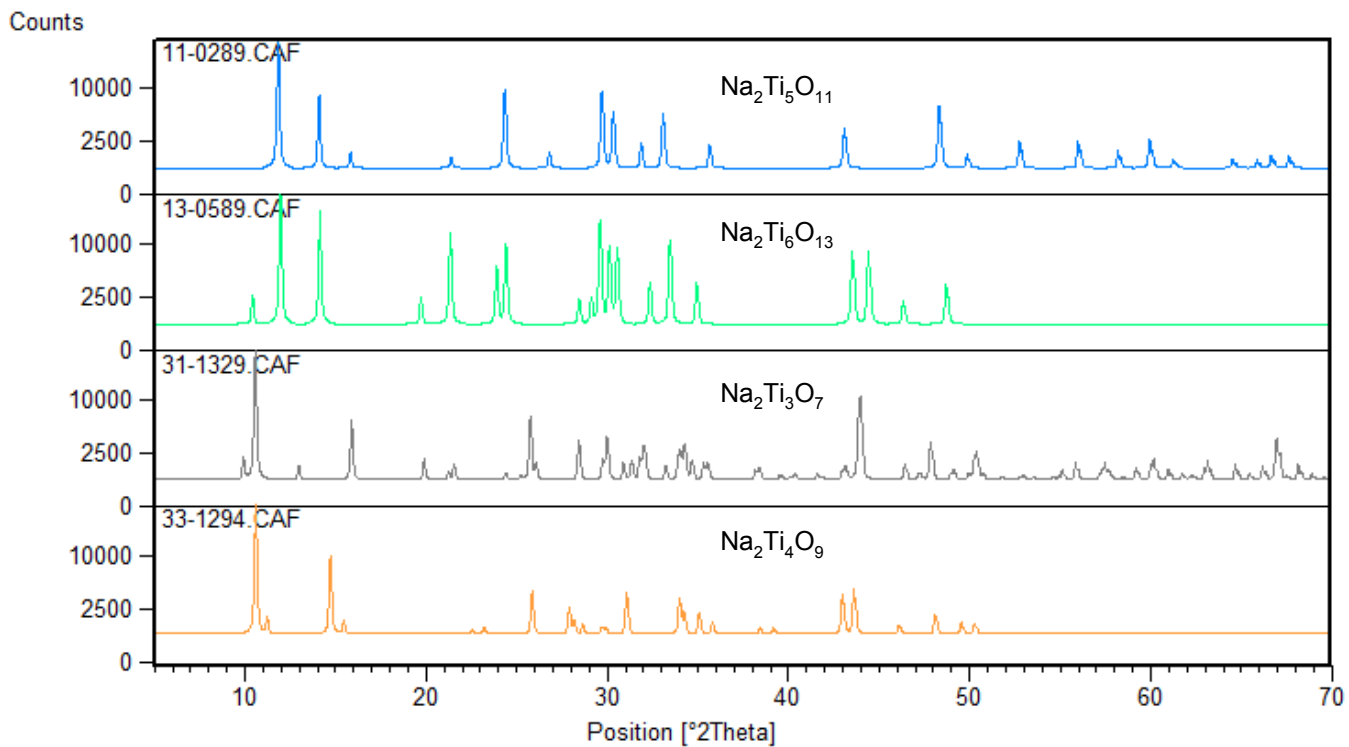
ANEXO 4

Padrões dos difratogramas dos polimorfos anatásio e rutilo do óxido de titânio comparados à amostra do óxido comercial P25.



ANEXO 5

Difratogramas padrões dos titanatos de sódio (n= 3-6)



ANEXO 6

