Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Adão de Souza Gonçalves

Estudo da reação entre o metanol e o acetato de etila em catalisadores Mg/La por espectroscopia no infravermelho acoplada a espectrometria de massas

Rio de Janeiro

2015

Adão de Souza Gonçalves

Estudo da reação entre o metanol e o acetato de etila em catalisadores Mg/La por espectroscopia no infravermelho acoplada a espectrometria de massas

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.ª Dra. Deborah Vargas Cesar

Prof.ª Dra. Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G635 Gonçalves, Adão de Souza
Estudo da reação entre o metanol e o acetato de etila em catalisadores Mg/La por espectroscopia no infravermelho acoplada a espectrometria de massas. / Adão de Souza Gonçalves – 2015.
101 f.

Orientador: Deborah Vargas Cesar
Cristiane Assumpção Henriques
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Metanol – Teses 3. Latânio – Teses 4. Magnésio - Teses I. Cesar, Deborah Vargas. II. Henriques, Cristiane Assumpção III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 542.92´73

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Adão de Souza Gonçalves

Estudo da reação entre o metanol e o acetato de etila em catalisadores Mg/La por espectroscopia no infravermelho acoplada a espectrometria de massas

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2015.

Banca Examinadora:

_____

Prof^{a}. Dr^{a}. Deborah Vargas Cesar (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

_____

Prof^{a}. Dr^{a}. Cristiane Assumpção Henriques (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

_____

Prof. Dr. Fabio Souza Toniolo
Programa de Engenharia Química – UFRJ

_____

Dr. Rodrigo de Paiva Floro Bonfim
Programa de Engenharia Química – UFRJ

_____

Prof^{a}. Dr^{a}. Luz Amparo Palacio Santos
Instituto de Química - UERJ

_____

Dr^{a}. Zilacleide da Silva Barros Sousa
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado aos meus pais que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida com muito amor e carinho, as minhas irmãs, sobrinhos e minha namorada que sempre estiveram ao meu lado me dando total apoio, e aos meus professores que me ensinaram tudo que aprendi e me apoiaram nesta etapa da minha vida.

Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele eu não teria condições físicas e mentais de realizar este trabalho.

Aos meus pais, Adão e Regina, pelo apoio incondicional, sempre me dando muito amor e carinho, além de cobrar quando necessário.

As minhas irmãs, Cristiane, Luciene e Márcia, e ao meu cunhado, Leo, por estarem sempre ao meu lado me mostrando que eu era capaz.

Aos meus sobrinhos, Arthur, Gabriel, Lucas e Luciano, pelos grandes momentos de divertimento.

A minha namorada, Mariana, por todo amor e carinho nas horas mais estressantes, estando sempre ao meu lado nos momentos felizes e difíceis, fazendo com que eu conseguisse me desligar por alguns instantes das preocupações.

Ao meu primo, Marquinho, pela amizade, momentos de diversão, conselhos, apoio profissional, na discussão dos resultados e por ter sido o responsável pela minha entrada na área da catalise.

Aos meus tios, Neuza e Wilson, por terem contribuído na minha vida profissional e pelo carinho que vocês têm comigo.

A professora Cristiane Henriques pela experiência cedida, amizade, paciência, orientação e por sempre acreditar na minha capacidade.

A professora Deborah Vargas pela amizade, compreensão, paciência, aprendizado e por ter me ensinado grande parte do que sei da vida profissional e pessoal.

Aos amigos do NuCat I-2000, Rodrigo, Leila, Marta, Evelyn, Carlos André, Sidnei e Anacleto, pela amizade, momentos de distração no café, por sempre fazerem com que os meus dias de trabalho sejam muito felizes, cheios de harmonia e aprendizado.

Ao Sidnei e Rodrigo por me ajudarem na montagem do DRIFTS-MS.

A Dora pela ajuda na utilização do equipamento de calcinação.

Aos coordenadores do Laboratório do Núcleo de Catalise da COPPE, Prof. Vera Salim e Prof. Victor Teixeira da Silva, pela oportunidade de realizar este trabalho estando trabalhando no laboratório e utilizando a infraestrutura do mesmo.

Ao Prof. Martin Schmal pela oportunidade de trabalhar em um dos melhores centros de pesquisa do Brasil e pelo incentivo.

A Julyana e Thais, alunas de doutorado, pelo acolhimento na minha chegada a UERJ com muita amizade e descontração.

Ao Ricardo Santorio, aluno de doutorado, pela grande ajuda na sintetização dos catalisadores e as duvidas solucionadas.

RESUMO

GONÇALVES, Adão. *Estudo da reação entre o metanol e o acetato de etila em catalisadores Mg/La por espectroscopia no infravermelho acoplada a espectrometria de massas*. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A transesterificação metílica em meio homogêneo é catalisada por bases, tais como hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e se processa em baixa temperatura de reação, mesmo em escala industrial. A utilização de catalisadores formados por sólidos básicos aparece como uma alternativa promissora aos processos homogêneos convencionais, tendo em vista as inúmeras vantagens como a redução da ocorrência das reações indesejáveis de saponificação e redução de custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas. Em estudos anteriores realizados pelo grupo, catalisadores a base de Mg/La com diferentes composições químicas (9:1, 1:1 e 1:9) mostraram-se promissores para a obtenção de ésteres metílicos via reação de transesterificação, porém não foi possível fazer uma correlação entre atividade catalítica e as propriedades físico-químicas quando toda a série foi considerada. Assim, a realização de um estudo de caráter fundamental, baseado em reações modelo e uso de moléculas sonda, permite avançar no entendimento das propriedades de superfície destes catalisadores. Portanto, o presente trabalho estuda a reação entre metanol e acetato de etila em catalisadores a base de Mg/La utilizando espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) acoplada a espectrometria de massas (MS) identificando os intermediários e produtos formados para determinar a rota reacional. As análises de difração de raios X mostram que os precursores são predominantemente compostos por carbonatos hidratados de magnésio (Mg/La 1:1 e 9:1) e de lantânio (Mg/La 1:9). Os perfis de decomposição térmica e difratogramas de raios X obtidos a partir de tratamento térmico *in situ* indicaram que estes carbonatos se decompõem apenas a partir de 750 ºC. As análises de Dessorção a Temperatura Programada realizadas com moléculas sonda, metanol e acetato de etila, mostraram a adsorção em maior quantidade do metanol independente da composição química do sólido. A partir dos resultados obtidos por DRIFTS-MS foi proposta uma rota reacional para a reação de transesterificação do acetato de etila e metanol, que ocorre via adsorção do metanol e do acetato de etila na superfície do catalisador, seguida da formação de um intermediário tetraédrico formado pelas moléculas adsorvidas, que sofre um rearranjo formando etanol, acetato de metila, acetona e metano. Simultaneamente, parte do metanol adsorvido como metoxi monodentado é desidrogenado formando formiatos que são dessorvidos na forma de formaldeído e decompostos formando CO_2 e H_2.

Palavras-chave: Metanol. Acetato de etila. Catalisadores Mg/La. DRIFTS acoplado a Espectroscopia de massas. Reação de Transesterificação.

ABSTRACT

GONÇALVES, Adão. *Study of the reaction between methanol and ethyl acetate on Mg/La catalysts by infrared spectroscopy coupled with mass spectrometry*. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The methylic transesterification of vegetable oils catalyzed by sodium or potassium hydroxides or alkoxides is carried out in homogeneous media at a low reaction temperature, even on an industrial scale. However, the homogeneous reaction has some disadvantages such as the sensitivity of the catalyst to the presence of free fatty acids and/or water in the oil feedstock, which causes the occurrence of undesirable saponification reactions. On the other hand, the use of basic solid catalysts appears as a promising alternative to conventional homogeneous processes, since it reduces the occurrence of undesirable reactions of saponification and decreases the process costs due to the reduction of the number of operations associated. In a previous studies of the group, Mg/La catalysts with different chemical compositions (9:1, 1:1 and 1:9) showed good results for the production of methyl esters via transesterification reaction. However, it was not possible to make a correlation between catalytic activity and the basic properties when the whole series was considered. Therefore, the realization of a fundamental study based on model reactions and the use of probe molecules may lead to the comprehension of the surface properties of these catalysts. Thus, in this work, the reaction between methanol and ethyl acetate catalyzed by a series of Mg/La-catalysts was studied using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) coupled to mass spectrometry (QMS) aiming at identify the intermediates and products formed to determine the reaction route. The analysis of X-ray diffraction showed that the precursors are mainly hydrated carbonates of magnesium (Mg/La 1:1 and 9:1) and lanthanum (Mg/La 1:9). The TG profiles and *in situ* X-ray difratograms obtained during the thermal decomposition of the precursors indicate that these carbonates decompose at 750 ºC or above. Temperature Programmed Desorption analysis carried out with probe molecules, methanol and ethyl acetate, showed a higher amount of methanol adsorbed on the catalyst surface. From the results obtained by DRIFTS-MS a reaction route for the transesterification reaction of methanol and ethyl acetate was proposed. The reaction occurs via adsorption of methanol and ethyl acetate on the catalyst surface. These adsorbed species react forming an adsorbed tetrahedral intermediate which undergoes rearrangement producing ethanol, methyl acetate, acetone and methane. Simultaneously, the methanol adsorbed as a monodentate methoxy specie is dehydrogenated forming formates species that are decomposed in CO_2 and H_2.

Keywords: Methanol. Ethyl acetate. Mg/La catalyst. DRIFTS coupled to mass spectrometry. Transesterification reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo de transesterificação..... 19

Figura 2 - Reação de desprotonação..... 27

Figura 3 - Espécies de metanol adsorvido na superfície do catalisador..... 28

Figura 4 - Mecanismo da reação de transesterificação de metanol com acetato de etila..... 32

Figura 5 - Mecanismo da reação de transesterificação de metanol com éster..... 33

Figura 6 - Mecanismo da reação de transesterificação de metanol com triglicerídeo 34

Figura 7 - Difratogramas de raios-x para os precursores sintetizados, com diferentes composições nominais de Mg/La (1:9, 1:1 e 9:1)..... 45

Figura 8 - Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La (1:9, 1:1 e 9:1) calcinadas a 450ºC..... 46

Figura 9 - Perfis de decomposição térmica do precursor Mg/La 9:1..... 47

Figura 10 - Perfis de decomposição térmica do precursor Mg/La 1:9..... 48

Figura 11 - Perfis de decomposição térmica do precursor Mg/La 1:1..... 49

Figura 12 - Difratogramas de raios X in situ da amostra Mg/La 1:1 realizados no precursor seco e aquecido a 450 ºC, 550 ºC, 650 ºC e 750 ºC..... 50

Figura 13 - Perfis de TPD de He da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: CO_2 = 44; H_2O = 17; H_2 = 2)..... 52

Figura 14 - Perfis de TPD de metanol da amostra Mg/La 1:9 calcinada. (m/z: Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2)..... 53

Figura 15 - Perfis de TPD de metanol da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2)..... 53

Figura 16 - Perfis de TPD de metanol da amostra Mg/La 9:1 calcinada. (m/z: Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2)..... 54

Figura 17 - Perfis de TPD de acetato de etila da amostra Mg/La 1:9 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)..... 55

Figura 18 - Perfis de TPD de acetato de etila da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)..... 55

Figura 19 - Perfis de TPD de acetato de etila da amostra Mg/La 9:1 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)..... 56

Figura 20 - Perfis de TPD de metanol + acetato de etila da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 27; Metano = 14; Acetato de etila = 61; Acetona = 58; Metanol = 31; Formaldeído = 30)..... 57

Figura 21 - Espectros de DRIFTS dos catalisadores Mg/La 1:9, Mg/La 1:1 e Mg/La 9:1..... 60

Figura 22 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 9:1 após adsorção de metanol por 1 minuto, 15 minutos e limpeza..... 61

Figura 23 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 9:1 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC..... 62

Figura 24 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:9 após adsorção de metanol por 1 minuto, 15 minutos e limpeza..... 63

Figura 25 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:9 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC..... 64

Figura 26 - Decomposição do metanol formando formaldeído e formiatos..... 65

Figura 27 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 9:1 após adsorção de acetato de etila por 1 minuto, 15 minutos e limpeza..... 66

Figura 28 - Espectros de DRIFTS do catalisador amostra Mg/La 9:1 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC..... 67

Figura 29 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:9 após adsorção de acetato de etila por 1 minuto, 15 minutos e limpeza..... 68

Figura 30 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:9 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC..... 69

Figura 31 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:1 após adsorção de metanol por 1 minuto e 15 minutos e limpeza..... 71

Figura 32 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após (a) limpeza, após dessorção a (b) 50 ºC, (c) 100 ºC, (d) 150 ºC, (e) 200 ºC, (f) 250 ºC, (g) 300 ºC, (h) 350 ºC, (i) 400 ºC e (j) 450 ºC..... 72

Figura 33 - Perfis de massas após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 1:1 (Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2; Metano = 14)..... 73

Figura 34 - Esquema de decomposição do metanol formando CO_2..... 73

Figura 35 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:1 após adsorção de acetato de etila por 1 minuto e 15 minutos e limpeza..... 74

Figura 36 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:1 após limpeza, após dessorção de acetato de etila a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC..... 75

Figura 37 - Perfis de massas após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 1:1 (Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Metano = 14; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)..... 76

Figura 38 - Mecanismo da reação de oxidação do etanol formando acetona..... 77

Figura 39 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:1 após adsorção da mistura, metanol + acetato de etila, por 1 minuto e 15 minutos e limpeza..... 78

Figura 40 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após limpeza, após dessorção da mistura, metanol e acetato de etila, a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC..... 79

Figura 41 - Perfis de massas após adsorção da mistura, metanol + acetato de etila, na amostra Mg/La 1:1 (Hidrogênio = 2; Etanol = 27; Acetato de etila = 61; Acetona = 58; Metanol = 31; Metano = 14; Formaldeído = 30)..... 80

Figura 42 - Rota reacional proposta..... 82

Figura 43 - Difratogramas de raios X de acompanhamento semanal da amostra MgLa 1:9. (C1) 1º semana; (C2) 2º semana; (C3) 3º semana..... 89

Figura 44 - Difratogramas de raios X de acompanhamento semanal da amostra MgLa 1:1. (C1) 1º semana; (C2) 2º semana; (C3) 3º semana..... 90

Figura 45 - Difratogramas de raios X de acompanhamento semanal da amostra MgLa 9:1. (C1) 1º semana; (C2) 2º semana; (C3) 3º semana..... 90

Figura 46 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 1:9..... 91

Figura 47 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 1:1..... 91

Figura 48 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 9:1..... 91

Figura 49 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 1:9..... 92

Figura 50 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 1:1..... 92

Figura 51 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 9:1..... 92

Figura 52 - Perfis de TPD de CO2 (m/z = 44) e H2O (m/z = 18) após adsorção da mistura, metanol e acetato de etila, no catalisador Mg/La 1:1..... 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos presursores de Mg/La..... 43

Tabela 2 - Resultados obtidos na análise textural das amostras após tratamento térmico..... 44

Tabela 3 - Espécies formadas após tratamento térmico, adsorção das moléculas sonda e valores de máximo de absorção no infravermelho..... 59

Tabela 4 - Massas utilizadas para as analises de TPD-Metanol e QMS acoplado..... 94

Tabela 5 - Massas utilizadas para as analises de TPD-Acetato de etila e QMS acoplado..... 95

SUMARIO

INTRODUÇÃO..... 16

1. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**..... 18

1.1 **Reação de Transesterificação**..... 18

1.2 **Catalisadores**..... 20

1.3 **Caracterização da superfície**..... 27

1.4 **Rota reacional**..... 31

2. **OBJETIVO**..... 35

2.1 **Objetivo geral**..... 35

2.2 **Objetivos específicos**..... 35

3. **Materiais e Métodos**..... 36

3.1 **Reagentes utilizados**..... 36

3.2 **Preparação das amostras**..... 36

3.3 **Caracterização das amostras**..... 37

3.3.1 Composição Química..... 37

3.3.2 Difração de Raios-X..... 37

3.3.3 Análise Textural..... 38

3.3.4 Análise Térmica..... 39

3.3.5 Dessorção a Temperatura Programada – TPD..... 39

3.3.6 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Acoplado a Espectrometria de Massas – DRIFTS-MS. 41

4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 43

4.1 **Composição Química** 43

4.2 **Análise Textural** 44

4.3 **Difratometria de Raios-X** 44

4.4 **Análise Termogravimétrica** 47

4.5 **Difratometria de raios X *in situ*** 49

4.6 **Dessorção a Temperatura Programada** 51

4.6.1 TPD-He 51

4.6.2 TPD de metanol 52

4.6.3 TPD de acetato de etila 55

4.6.4 TPD da mistura de metanol e acetato de etila 57

4.7 **Espectrometria na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS) Acoplada à Espectrometria de Massas (MS)** 58

4.7.1 DRIFTS de adsorção de metanol - Mg/La 9:1 60

4.7.2 DRIFTS de adsorção de metanol - Mg/La 1:9 63

4.7.3 DRIFTS de adsorção de acetato de etila - Mg/La 9:1 66

4.7.4 DRIFTS de adsorção de acetato de etila - Mg/La 1:9 68

4.7.5 DRIFTS + MS de metanol – Mg/La 1:1 70

4.7.6 DRIFTS + MS de acetato de etila – Mg/La 1:1 73

4.7.7 DRIFTS + MS da mistura, metanol + acetato de etila – Mg/La 1:1 77

CONCLUSÕES 83

SUGESTÕES 84

REFERÊNCIAS..... 85

APÊNDICE A - Acompanhamento da estrutura dos catalisadores por DRX..... 89

APÊNDICE B - Perfis de CO_2 e H_2O para os catalisdores Mg/La estudados (1:9, 1:1 e 9:1) após adsorção de metanol..... 91

APÊNDICE C – Perfis de CO_2 e H_2O para os catalisdores Mg/La estudados (1:9, 1:1 e 9:1) após adsorção acetato de etila..... 92

APÊNDICE D – Perfil de CO_2 e H_2O para o catalisdor Mg/La 1:1 após adsorção da mistura, metanol e acetato de etila..... 93

APÊNDICE E - Relações m/z utilizadas no TPD-Metanol..... 94

APÊNDICE F - Relações m/z utilizadas no TPD-Acetato de etila..... 95

ANEXO A - Ficha cristalográfica do oxido misto La_2MgO_x..... 96

ANEXO B - Ficha cristalográfica do oxi-carbonato de lantânio hidratado, $La_2O(CO_3)_2.H_2O$..... 97

ANEXO C - Ficha cristalográfica da hidromagnesita, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$... 98

ANEXO D - Ficha cristalográfica do dioxicarbonato de lantânio, La_2CO_5..... 99

ANEXO E – Ficha cristalográfica do periclasde, MgO..... 100

INTRODUÇÃO

Os catalisadores com propriedades básicas são bastante utilizados nas reações de transesterificação, também conhecida como alcoólise. Esta reação apresenta um papel importante em diversas áreas da indústria química como, por exemplo, na produção de poliésteres, na cura de resinas e, principalmente, na produção de biodiesel (MENEGHETTI *et al.,* 2013). A transesterificação pode ocorrer utilizando catalisadores ácidos ou básicos, no entanto, os catalisadores básicos são os preferidos por apresentarem elevadas taxas de reação e menores temperaturas de processo do que os catalisadores ácidos (DOSSIN *et al.,* 2006; HATTORI *et al.,* 2000).

A principal utilização da reação de transesterificação é na produção de biodiesel, que ocorre pela reação entre as moléculas de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal, com álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, na presença de um catalisador, formando éster e glicerol. O uso de um catalisador é fundamental para proporcionar maiores rendimentos e taxas de reação. O álcool é utilizado em excesso nesta reação para favorecer a formação de biodiesel, deslocando o equilíbrio na direção dos produtos. De acordo com a literatura, o metanol é utilizado preferencialmente devido à sua elevada reatividade e menor custo (MAA *et al.,* 1999; BANERJEE *et al.,* 2009).

O processo convencional para a produção de biodiesel é a transesterificação metílica em meio homogêneo, catalisada por bases, tais como hidróxidos, carbonatos ou alcóxidos de sódio ou potássio, que se processa em condições suaves, mesmo em escala industrial. No entanto, a utilização de catalisadores sólidos básicos aparece como uma alternativa promissora aos processos homogêneos convencionais, tendo em vista as inúmeras vantagens oferecidas pelos processos heterogêneos frente aos homogêneos, tais como pouca ou nenhuma corrosão, fácil separação, poucos problemas com rejeitos, fácil manuseio e possibilidade de reutilização. Além disso, o uso de um catalisador heterogêneo reduz a ocorrência das reações indesejáveis de saponificação e permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas (Veiga *et al.,* 2008).

Catalisadores à base de óxidos mistos derivados do MgO tem se destacado em catálise básica pela sua elevada atividade e seletividade. Sendo assim, a utilização desses materiais nas reações de transesterificação vem crescendo gradualmente com o objetivo de melhorar o

rendimento e a seletividade. Dentre eles destacam-se os materiais compostos de Mg/Al e Mg/La (LECLERCQ *et al.,* 2001; BABU *et al.,* 2008), derivados de precursores com estrutura do tipo hidrotalcita com formulações que favoreçam a presença de sítios básicos de Brönsted (ZENG *et al*., 2008; NAVAJAS *et al,* 2012).

Particularmente os catalisadores de Mg/La vêm se destacando, devido ao fato do lantânio aumentar a atividade do MgO. Além disso, este material apresenta fácil regeneração, podendo ser utilizado por mais de uma vez sem que ocorra perda de atividade. Estudos realizados anteriormente pelo grupo mostraram que catalisadores a base de Mg/La, preparados pelo método de copreciptação e calcinados a 450 ºC, foram promissores para a obtenção de ésteres metílicos via transesterificação (SANTORIO, 2013).

Os diferentes mecanismos propostos para a reação de transesterificação são baseados apenas em estudos cinéticos na presença de catalisadores de MgO (HATTORI *et al.,* 2000; DOSSIN *et al.,* 2005), SrO (LIU *et al.,* 2007) e Zn-La_2O_3 (YAN *et al.,* 2009), entretanto, estes estudos não utilizaram técnicas que permitam a caracterização das propriedades de superfície de modo a obter, de forma mais precisa, as informações necessárias para definição da rota reacional envolvida. Portanto, verifica-se a necessidade de estudos de caráter fundamental baseado em reações modelo e utilizando moléculas sonda, para o melhor entendimento das propriedades superficiais dos catalisadores utilizados e correlacionar com os mecanismos propostos.

No presente trabalho as características superficiais de catalisadores a base de Mg/La foram estudadas. Na primeira etapa foram avaliadas as propriedades texturais e estrutura cristalina destes materiais a diferentes temperaturas. Posteriormente, foram realizados testes de dessorção a temperatura programada visando avaliar a interação das moléculas modelo com os catalisadores, identificar os produtos de decomposição térmica destas moléculas adsorvidas e obter suporte para as demais análises.

A ativação do metanol nestes catalisadores foi estudada utilizando espectroscopia por reflectância difusa na Região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) acoplada à espectrometria de massas (MS), para acompanhamento dos processos de adsorção das moléculas modelo, identificando os intermediários reacionais adsorvidos e compostos formados para, então, propor uma rota reacional baseada nos testes realizados.

1. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo apresenta uma descrição sobre a reação de transesterificação e os produtos formados, os motivos da escolha do álcool na reação, os catalisadores homogêneos e heterogêneos mais usados, principais caracterizações utilizadas e as rotas reacionais propostas.

1.1 - Reação de Transesterificação

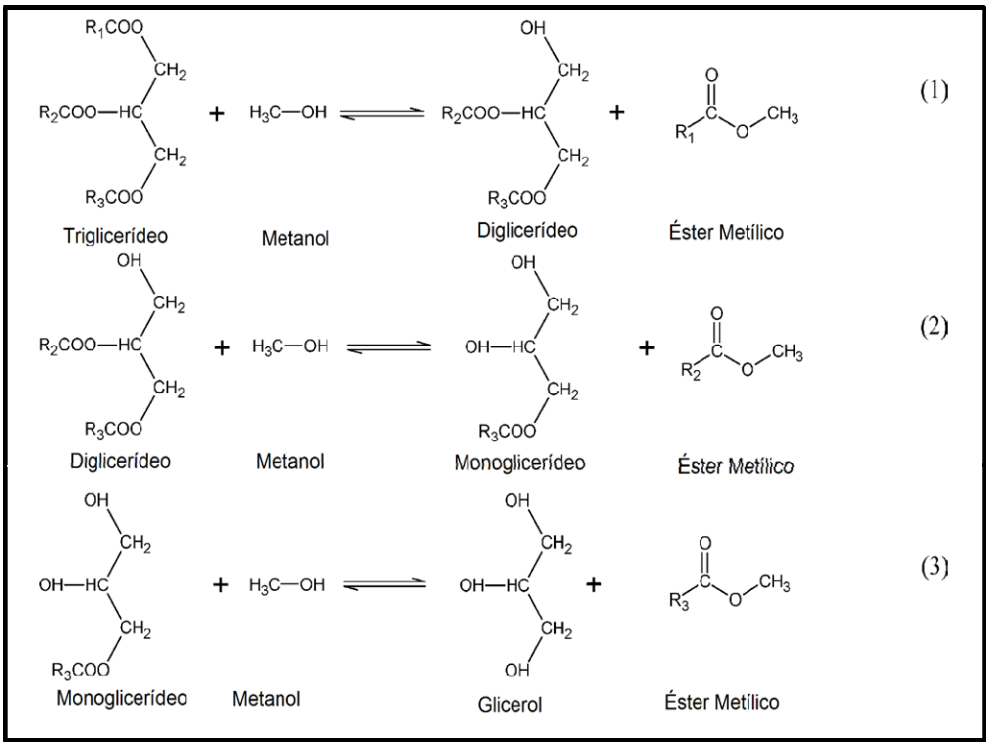
A reação de transesterificação tem um importante papel na indústria química atuando em diversas áreas, tais como na produção de biodiesel, na indústria de polímeros com a produção de poliéster e na indústria de tintas com a cura de resinas. Estas reações podem utilizar catalizadores ácidos ou básicos, entretanto, quando se compara os dois tipos de catalisadores, os básicos apresentam taxas de reação mais elevadas e temperaturas do processo mais baixas quando os comparamos aos ácidos. Por este motivo, os catalisadores básicos são os mais usados nesta reação (DOSSIN *et al.,* 2006; HATTORI *et al.,* 2000).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é a reação de moléculas de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal, com um álcool na presença de um catalisador para a formação de ésteres e glicerol. O uso de um catalisador proporciona melhorias no rendimento e na taxa da reação. O álcool é utilizado em excesso nesta reação para favorecer a formaçãode biodiesel, deslocando o equilíbrio na direção dos produtos (MAA *et al.,* 1999; BANERJEE *et al.,* 2009). Devido sua versatilidade, esta reação também é utilizada nos processos de obtenção de tereftalato de polietileno (PET) e de resinas alquílicas e de biodiesel (MENEGHETTI *et al.,* 2013).

No Brasil, o processo de transesterificação é amplamente utilizado para a obtenção de biodiesel principalmente a partir de óleo vegetal, este óleo é constituído por três moléculas de ácidos graxos ligadas a uma de glicerina tornando-o um triglicerídeo, com cerca de 20% de glicerina em sua composição, o que o torna mais viscoso e denso (BIODIESELBR, 2013). Este processo ocorre em três etapas, conforme mostrado na Figura 1.1. Inicialmente ocorre a reação entre o éster e o álcool, com a formação de outro éster e de outro álcool. É importante

ressaltar que o controle dos parâmetros de reação, como temperatura e pressão, tempo de reação, velocidade de agitação, tipo de álcool, razão molar de álcool para óleo, catalisador utilizado, humidade e qualidade das matérias primas são aspectos fundamentais que devem ser considerados (BANERJEE *et al.,* 2009).

Figura 1 - Etapas do processo de transesterificação.



Fonte: Adaptado de M.E. Borges, L. Díaz, 2012

Dentre os álcoois de cadeia simples podem ser usados o metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol. Verifica-se o uso preferencial de metanol e etanol, sendo o metanol mais usado por possuir vantagens físicas e químicas (álcool polar e de cadeia curta), além do baixo custo (MAA *et al.,* 1999).

A transesterificação metílica em meio homogêneo é catalisada por bases, tais como hidróxidos, metóxidos e alcóxidos de sódio e potássio, que se processa em condições brandas (baixa temperatura de reação, até 130 ºC), mesmo em escala industrial. Este processo tem como vantagens a utilização de catalisadores que não necessitam de elaboração e gerar uma reação rápida com a conversão quase completa dos óleos vegetais em condições brandas

(INNOCENTINI, 2007). Contudo, também apresenta algumas desvantagens como a sensibilidade aos ácidos graxos livres e à presença de água no óleo de origem, que acarreta a ocorrência de reações indesejáveis de saponificação. Isto leva a necessidade de várias operações para a purificação do produto e, consequentemente, geram grandes quantidades de efluentes residuais e encarecem o processo (BOURNAY *et al,* 2005). Além disso, existe a necessidade de neutralização e separação da mistura de reação que conduz a uma série de problemas ambientais relacionados à utilização de grandes quantidades de solventes e de energia (DOSSIN *et al,* 2005).

Por outro lado, a realização da reação de transesterificação em meio heterogêneo, catalisada por sólidos básicos, tais como hidrotalcitas, faujasita impregnada com KOH e CaO, SiO_2/H_2SO_4, SiO_2/KOH, Al_2O_3/KOH, Al_2O_3/H_2SO_4, aparece como uma alternativa promissora aos processos homogêneos convencionais, tendo em vista as inúmeras vantagens oferecidas pelos processos heterogêneos frente aos homogêneos, dentre elas estão (*i*) a redução de reações de saponificação, que simplifica o processo, reduz custos e diminui o número de operações associadas, (*ii*) causa pouca ou nenhuma corrosão aos reatores utilizados, (*iii*) são de fácil separação, (*iv*) apresentam poucos problemas quanto aos rejeitos e (*v*) são de fácil manuseio, podendo até mesmo serem reutilizáveis (VEIGA *et al.,* 2008). No entanto, o meio heterogênio apresenta como desvantagens o uso de temperaturas acima de 100 ºC e tempo de reação maior que a reação em meio homogêneo (XIE *et al*, 2005).

1.2 – Catalisadores

A literatura registra inúmeros trabalhos sobre o uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação com enfoque principal para a produção de biodiesel, são eles: Zn/Al (BOURNAY *et a.l,* 2005), KI/Al_2O_3 (XIE *et al.,* 2006), SrO (LIU *et al.,* 2007), CaO (GRANADOS *et a.,* 2007), $CaTiO_3$, $CaMnO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$, $CaZrO_3$ e CaO/CeO_2 Mg/Zr (KAWASHIMA *et al.,* 2007), KF/ZnO (HAMEED *et al.,* 2009), ZnO/La_2O_3 (YAN *et al.,* 2009), Li/CaO, La_2O_3/ZnO, La_2O_3/Al_2O_3 e $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ (ENDALEW *et al.,* 2011) e Zn/Al (LIU *et al*., 2014), entre outros. Atualmente, os catalisadores que mais se destacam nesta reação são os compostos por MgO, por este ser um material com elevada seletividade e rendimento adequados frente a transesterificação. No

intuito de obter catalisadores com melhor rendimento e seletividade, a literatura apresenta inúmeros trabalhos utilizando catalisadores a base de MgO, contendo outros metais cujos óxidos apresentam carater básico.

Os catalisadores derivados de precursores com estrutura do tipo hidrotalcita e formulações que favoreçam a presença de sítios básicos de Brönsted tem sido utilizados nas reações de transesterificação, principalmente na produção do biodiesel (NAVAJAS *et al,* 2012).

O ponto de partida foi o trabalho de Leclercq *et al* (2001), utilizando uma hidrotalcita comercial (KW 2200), com fração molar de alumínio igual a 0,3. Esta amostra foi calcinada a 450 ºC e gerou um material com área específica de 160 m^2/g. O autor também utilizou MgO, preparado a partir de hidróxido de magnésio do tipo brucita. Este óxido foi calcinado a 450 ºC e a 550 ºC com o primeiro tendo uma área superficial específica de 300 m^2/g e o segundo com uma área ligeiramente menor. As amostras (0,5 g) foram testadas na transesterificação do óleo de canola com metanol a 60 ºC com relação molar metanol/oleo igual a 75, obtendo como melhor resultado uma conversão de 35 % após 22 h de reação para o MgO com maior temperatura de calcinação, resultado considerado pouco expressivo.

Di Serio *et al* (2006) investigaram a possibilidade da utilização de MgO e hidrotalcitas calcinadas como catalisadores da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Para tal, foram utilizados MgO e hidrotalcitas calcinadas (CHT) com relação Al/(Al+Mg) = 0,20 como catalisadores para a reação de transesterificação do óleo de soja, resultando em uma conversão de 94 % a 215 - 225 ºC com razão catalisador/óleo de 0,01 em peso e relação mássica metanol/óleo de 0,45 na presença de CHT. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que todas as amostras estudadas apresentaram dois níveis diferentes de atividade: um nível a 100 ºC, para a hidrotalcita calcinada e o MgO (III) preparado pela calcinação do $(MgCO_3)_4*Mg(OH)_2$ a 400 ºC por 18 h e, outro nível que apresentou melhor desempenho a temperaturas maiores que 180 °C para todos os outros catalisadores básicos utilizados. As análises de Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (TPD-CO_2) mostraram a presença de sítios básicos com diferentes forças e, que os sítios super-básicos são responsáveis pela atividade catalítica observada a 100 ºC, de modo que a temperaturas mais elevadas os sítios básicos de força média também estão envolvidos. No entanto, em ambos os casos foram observadas diferenças na atividade catalítica, em consequência das propriedades texturais dos catalisadores, onde foi visto que os catalisadores

de maior atividade foram os mesoporosos e que a textura destes materiais é dependente do precursor e do método de preparo utilizado.

Posteriormente, Zeng *et al* (2008) estudaram a mesma reação utilizando hidrotalcitas Mg/Al com relações molares iguais a 1,0 (MAH-1), 2,0 (MAH-2), 3,0 (MAH-3) e 4,0 (MAH-4), calcinadas a 400 ºC, 500 ºC, 600 ºC e 800 ºC. A melhor conversão encontrada foi 90,5 % para o MAH-3 calcinado a 500 ºC. Além disso, os autores também realizaram um estudo utilizando algumas técnicas de caracterização, para otimizar as condições da reação como a relação molar de metanol/óleo, temperatura de reação, tempo de reação, velocidade de agitação e quantidade de catalisador. Para as amostras não calcinadas (secas a 90 ºC), os difratogramas de raios X (DRX) mostraram que estas amostras eram cristalinas com estrutura lamelar e, à medida que a razão molar Mg/Al aumentou, a cristalinidade dos materiais diminuiu. Após a calcinação a 400 ºC, 500 ºC, 600 ºC e 800 ºC, a decomposição da hidrotalcita resultou na formação de óxidos mistos Mg/Al, à temperaturas de calcinação mais elevadas (600 ºC e 800 ºC) a fase de menor cristalinidade do Al ($2\theta \approx 20º$) foi mais evidenciada, não sendo observada a formação de estrutura do tipo espinélio. Os resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) das amostras sem tratamento térmico mostraram a presença de grupos -OH (3498 – 3467 cm^{-1}) devido às moléculas de água interlamelar presentes no material. Para as amostras calcinadas a 500 ºC foram observadas bandas características de água e carbonatos, porém, com menor intensidade que nas amostras se calcinação. A partir destes resultados os autores definiram que a quantidade de carbonatos presentes era fortemente dependente do teor de Mg. A desidratação, descarbonilação e a desidroxilação levaram a formação da mistura dos óxidos de MgO e Al_2O_3. A otimização dos parâmetros de reação foi atingida com a razão molar metanol/óleo igual a 6, com 1,5 % de catalisador (p/p de óleo), reagindo sob velocidade de agitação de 300 rpm a 65 ºC durante 4 h de reação.

Silva *et al* (2010) estudaram a metanólise do óleo de soja utilizando hidrotalcitas Mg/Al como catalisador heterogêneo, para avaliar o efeito da relação Mg/Al na basicidade e na atividade catalítica na produção de biodiesel. De acordo com os autores, após a calcinação ocorreu aumento da área superficial e do volume de poros das amostras, que foi atribuído à eliminação de ânions de carbonato, na forma de CO_2, o que levou à destruição da estrutura lamelar, também observado por DRX. Os resultados de TPD-CO_2 mostraram que existem duas etapas de dessorção, uma a baixa temperatura com dessorção máxima abaixo de 100 ºC, atribuída a interação do CO_2 com os sítios de baixa força básica e, outra etapa a temperaturas

mais elevadas (cerca de 400 – 450 ºC), associado a sítios básicos fortes. Os sítios básicos fracos correspondem aos grupos OH na superfície, os sítios básicos médios estão relacionadas com o oxigênio em ambos os pares Mg^{2+} –O^{2-} e Al^{3+} –O^{2-} e os sítios básicos fortes correspondem aos ânions O^{2-}. O catalisador que obteve o melhor desempenho frente a reação possuía razão molar Al/(Mg + Al) igual a 0,33 e apresentou uma conversão de 90 %. Tal reação foi efetuada com relação molar metanol/óleo de 13:1, com de 5 % em peso de catalisador a 230 ºC durante 1 h de reação.

Em 2011, Gomes e colaboradores estudaram a utilização de hidrotalcitas Mg/Al como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Foram estudados dois catalisadores com relação molar Mg/Al igual a 2 denominados HT2A e HT2B, onde "A" corresponde a amostra preparada em pH 14,1 e "B" a amostra preparada em pH 7,1. Este estudo indicou que a hidrotalcita Mg/Al é um bom catalisador para esta reação, sendo o catalisador HT2B calcinado a 700 ºC o que apresentou os melhores resultados de conversão frente à reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, esta reação ocorreu em três etapas consecutivas apresentando na 1º etapa uma conversão de 97,1 %, na 2º etapa 92,2 % e na 3º etapa 34 %. O biodiesel gerado apresentou composição e qualidade dos parâmetros dentro dos limites especificados pela norma européia EN 14214. As melhores condições para esta reação foram com 2,5 % de catalisador/óleo e razão molar metanol/óleo de 9:1 ou 12:1 a 60 – 65 ºC durante 4 h de reação. A caracterização por termogravimetria/calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC) mostraram que ocorrem duas transições endotérmicas para ambas as amostras, a primeira ocorre a 200 ºC devido a perda água superficial e interlamelar e pela perda CO_2, sem colapsar a estrutura. A segunda ocorre a temperaturas mais elevadas com a perda de íons hidróxido da camada da brucita e íons interlamelares. Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação causou uma menor perda de massa total. A caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR) feito com a amostra HT2A sem tratamento térmico apresentou uma banda larga na região entre 3200 - 3600 cm^{-1}, atribuídas aos grupos OH. Após a amostra ser calcinada a 507 ºC esta banda desaparece por ocorrer desidratação. Foram identificadas bandas entre 1270 - 1500 cm^{-1}, atribuídas ao CO_3^{2-}, que tem intensidade diminuída após tratamento térmico devido à dessorção na forma de CO_2 em fase gasosa, na amostra HT2B esta banda (1270 - 1500 cm^{-1}) tem baixíssima intensidade após ser calcinada a 700 ºC. Depois de passar pelo segundo ciclo de reação, esta amostra apresentou um pico na região de 1740 cm^{-1} que foi atribuído à presença de grupos carboxílicos do óleo utilizado na reação. O resultado de

difração de raios X da amostra HT2A após o primeiro ciclo de reação mostrou a presença de sódio em sua estrutura, na forma de nitrato e carbonato, responsável pela atividade catalítica neste primeiro ciclo. Após o segundo ciclo, o resultado mostrou não haver mais a presença de sódio, indicando que tais compostos podem ter sido lixiviados durante a reação. Além disso, foi observada uma redução da cristalinidade após o segundo ciclo o que, segundo os autores, pode estar relacionado com a diminuição dos poros, favorecendo as reações superficiais. Já os resultados da amostra HT2B, mostraram que o sódio estava presente na forma de aluminato, como esperado pelos autores, por este catalisador ter sido calcinado a uma temperatura superior, favorecendo a formação deste composto. A presença do aluminato de sódio foi apontada como a razão deste catalisador obter o melhor rendimento. Estes resultados mostraram que os catalisadores Mg/Al utilizados para produção de biodiesel podem ser reutilizados até duas vezes sem que haja uma perda elevada de conversão.

Posteriormente, Di Serio *et al* (2012) estudaram o desempenho de hidrotalcita Mg/Al comercial (PURAL® MG 76), na forma de pellts ou em pó, em reator de leito fixo contínuo na reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol. Antes dos testes os precursores foram calcinados a 400 ºC por 18 h. Para avaliar o desempenho deste catalisador foram realizados testes em reator descontínuo, utilizando uma faixa de temperatura de 180 – 220 ºC com 4 g de catalisador, 160 g de metanol e 160 g de óleo de soja. A partir deste teste, os autores verificaram que a desativação deste tipo de catalisador é lenta, tendo uma redução de 38% em sua atividade após 50 h de reação e que este material pode ser regenerado completamente por lavagem com acetona. O difratograma de raios X da hidrotalcita calcinada apresentou apenas picos relacionados à fase de MgO com tamanho de cristalito de 144 Å, a análise textural mostrou que o catalisador possui 172 m^2/g de área superficial e 0,66 cm^3/g de volume de poros. A determinação da basicidade do catalisador foi feita por TPD-CO_2, onde foram apresentados três picos de dessorção (100 ºC, 200 ºC e 500 ºC) com sua maior concentração nos sítios de força média (acima de 400 ºC).

Recentemente, catalisadores contendo óxidos de terras raras como európio (LI *et al.,* 2007), lantânio (BABU *et al.,* 2008), itérbio (YU *et al.,* 2009), ítrio (RUSSBUELDT *et al.,* 2010; SHERSTYUK *et al.,* 2012), cério (MATTOS *et al.,* 2012), samário (MATTOS *et al.,* 2012), gadolínio (MATTOS *et al.,* 2012) entre outros, tem sido utilizados frente à reação de transesterificação. Assim, o uso de catalisadores de MgO/La_2O_3 vem crescendo gradualmente, uma vez que a adição de lantânio tem com o objetivo de aumentar a atividade do MgO.

Um dos primeiros relatos do uso de um catalisador Mg/La frente a reação de transesterificação foi o estudo realizado por Babu, *et al.* (2008), no qual estudaram a atividade de sólidos básicos contendo Mg e La na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol. Neste estudo foi utilizado um catalisador Mg/La com razão molar igual a 3:1 calcinado a 650 ºC por 4 h. A partir dos resultados de TPD-CO_2 foi identificada a presença de sítios básicos fortes neste catalisador e correlacionaram isto a proximidade do La_2O_3 com o MgO. Segundo os autores, tais sítios foram os responsáveis pela elevada atividade do material na reação obtendo 100 % de conversão utilizando 0,05 g de catalisador, além disso, também foi verificado que este catalisador pode ser facilmente reutilizado e regenerado.

Posteriormente, Desmartin-Chomel, *et al.* (2010) estudaram o uso de catalisadores MgLa e MgLaAl na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Os resultados de DRX dos precursores mostrou a presença da fase brucita ($Mg(OH)_2$ hexagonal) e hidroxi-carbonato de lantânio ($La(CO_3)_2(OH)H_2O$) em todas as amostras, posteriormente foi observado que tais carbonatos foram decompostos após calcinação a 650 ºC. A força dos sítios básicos dos catalisadores foi avaliada por TPD-CO_2 e por microcalorimetria com adsorção de CO_2. Para ambas as técnicas foi observado que os catalisadores MgLa possuem sítios básicos mais fortes que os MgLaAl, sendo o catalisador com relação Mg/La igual a 3 o mais básico. Por este motivo, este foi o único catalisador escolhido pelos autores para ser testado na reação de transesterificação, a reação ocorreu a 65 ºC, com relação metanol/óleo igual a 6 e 0,3 g de catalisador apresentando uma conversão de 60 %.

No mesmo ano, Fraile e colaboradores estudaram a influencia de metais alcalinos na basicidade de óxidos mistos, MgAl, MgGa, MgZn e MgLa, preparados via coprecipitação. Os autores utilizaram a razão molar Mg/La = 0,1, a partir de resultados anteriores onde foram obtidos os maiores valores de atividade para esta mesma razão quando utilizaram Mg/Al como catalisador (FRAILE *et al.,* 2009). Este catalisador foi testado frente à reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, apresentando bons resultados. A partir das análises de DRX do material calcinado a 500 ºC foi observado que os carbonatos presentes no material não foram totalmente decompostos, além da não formação de óxidos mistos, fato também apresentado e discutido no decorrer deste trabalho. Posteriormente a análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa de 10,5 % a 250 ºC, de 35 % a 440 ºC e uma perda residual de 3,5 % a 600 ºC. Este resultado fez com que os autores utilizassem uma temperatura de calcinação mais elevada para que houvesse a decomposição total dos carbonatos (700 ºC). Segundo os autores, o sólido apresentou uma boa cristalinidade e picos

característicos de óxidos mistos do tipo La_2MgO_x. Por fim, foi observado que a presença de lantânio levou a um aumento significativo da basicidade do material.

Murugan e Bajaj (2013) verificaram a utilização de Mg/La na transesterificação de carbonatos cíclicos com metanol para sintetizar o dimetil carbonato. Utilizando os testes de TPD-CO_2 foi observado, assim como nos demais trabalhos, que a adição de lantânio aumentou significativamente a basicidade do catalisador (relação molar Mg/La = 20:1, 10:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:6), mas sem que houvesse uma tendência. Além disso, também foi observado que a presença de potássio residual contribuiu para o aumento da basicidade. A partir dos resultados de FTIR foi observado que o precursor apresentou grande quantidade de carbonatos em sua estrutura e, após calcinação (650 ºC), ocorreu à decomposição parcial destes carbonatos, fato observado pelos difratogramas de raios-X. Além disso, os autores verificaram a presença da fase do oxido misto La_2MgO_x. O catalisador Mg/La com razão molar 1:3 apresentou os melhores resultados, com alta seletividade (93 %) e possibilidade de ser facilmente regenerado sem que houvesse perda de atividade.

Simanjuntak *et al.*(2013) investigaram o efeito da razão molar Mg/La na reação de transesterificação do glicerol com o dimetil carbonato. Para tal, os catalisadores (0,1 g) foram testados em diversas razões molares (4:1, 3:1, 1:1 e 1:3) com temperatura de calcinação de 650 ºC e utilizando 2 g de glicerol, 3,9 g de dimetil carbonato e 0,1 g de catalisador. O catalisador que apresentou a maior atividade e seletividade frente à reação foi o com razão molar Mg/La = 3, característica que foi relacionada pelos autores ao caráter mais básico, identificado por TPD-CO_2, para este material em comparação aos demais utilizados, havendo uma perda de basicidade e atividade catalítica quando a razão molar Mg/La foi igual a 4.

Os autores salientaram que os resultados de DRX não mostraram a presença de óxidos mistos do tipo La_2MgO_x (MURUGAN *et al.,* 2013), como foi reportado anteriormente. Além disso, foi observado que a formação da fase La_2O_3, a área superficial e a concentração de lantânio são fatores importantes para a reação de transesterificação.

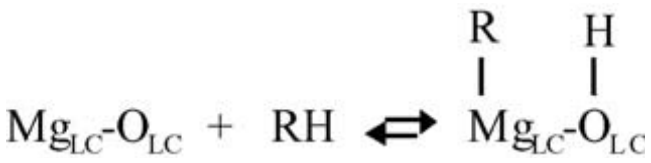
Estes trabalhos apontam para a necessidade de um estudo de caráter mais fundamental, baseado em reações modelo e uso de moléculas sonda, que sejam adequadas para avançar no entendimento das propriedades de superfície destes catalisadores e correlacionar com o mecanismo de ativação dos reagentes e determinar a rota reacional.

1.3 - Caracterização da superfície

Os trabalhos registrados na literatura utilizam principalmente as técnicas de caracterização como adsorção de N_2 na temperatura do nitrogênio líquido, fluorescência de raios X e difração de raios-X para o entendimento das propriedades de catalisadores a base de Mg e La. No presente estudo, a espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada como a principal técnica para avançar no entendimento das propriedades de catalisadores formados por Mg-La. No entanto, por haver uma escassez de trabalhos sobre a adsorção de metanol e acetato de etila em catalisadores do tipo MgO, La_2O_3 e Mg/La, este capítulo irá ilustrar os poucos trabalhos que reportam este tipo de estudo para dar suporte para a interpretação dos resultados obtidos no presente trabalho.

Chizallet *et al.* (2006) avaliaram a capacidade de desprotonação do MgO em relação a natureza dos sítios básicos, através da adsorção de metanol monitorada por infravermelho. Segundo os autores, a reação básica que acorre na presença de uma molécula protônica R-H é a reação de desprotonação, formando um intermediário aniônico. Esta reação em equilíbrio é descrita na figura 2, onde Mg_{LC} e O_{LC} correspondem aos íons Mg^{+2} e O^{2-}, respectivamente, presentes na superfície na posição de baixa coordenação na rede cristalina.

Figura 2 - Reação de desprotonação.



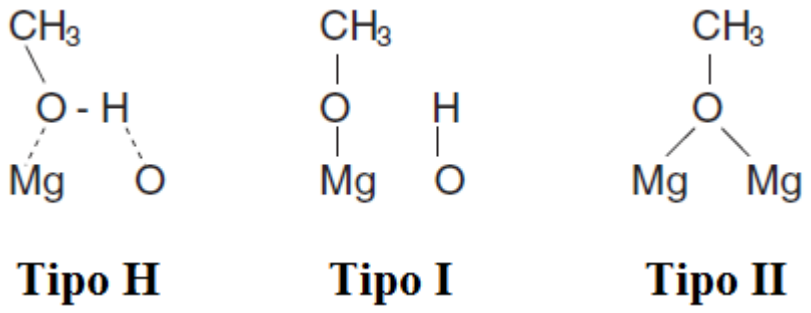
Fonte: Adaptado de Chizallet *et al.*, 2006

Neste estudo, o metanol foi adsorvido sucessivamente (0,98, 1,95, 3,88 μmol e 1 torr) a temperatura ambiente para avaliar a interação da molécula sonda com a superfície do catalisador, em seguida, foi realizado vácuo sob a amostra. A partir dos espectros de infravermelho foi observada a presença de bandas na região de 3600 – 3400 cm^{-1} características de grupos OH e bandas entre 3000 – 2700 cm^{-1} devido ao estiramento da

ligação C-H, ambas relacionadas à interação da superfície com moléculas de metanol dissociado e não dissociado. Além disso, foram observadas bandas em 1111 cm^{-1} e 1055 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento da ligação C-O, sendo a primeira relacionada ao metanol dissociado, espécies metoxi monodentado e bidentado e a segunda ao metanol fisissorvido. Posteriormente, os autores observaram que a quantidade de metanol fisissorvido aumenta continuamente, enquanto que o metanol dissociado apresenta um aumento até certa quantidade, não relatada pelos autores, de metanol adsorvido.

Entretanto, a literatura reporta que o metanol adsorve de forma fisissorvida e dissociativa no MgO, esta dissociação ocorre pela quebra da ligação O-H do álcool com a protonação do íon O^{2-} resultando na formação de espécies metoxi ligadas a um íon Mg^{2+} quando relacionada a espécie metoxi tipo I, apresentando uma banda em 1115 cm^{-1}, ou a dois íons Mg^{2+} quando relacionada a espécie metoxi tipo II, com banda em 1090 cm^{-1}. Tais bandas são atribuídas ao estiramento da ligação C-O. As moléculas fisissorvidas ou não dissociadas estão relacionadas à espécie H, apresentando banda em 1065 cm^{-1} (BENSITEL *et al.,* 1991).

Figura 3. Espécies de metanol adsorvido na superfície do catalisador.



Fonte: Adaptado de Navajas *et al.,* 2012.

Posteriormente, Moulin *et al.* (2011) estudaram a adsorção e a estabilidade térmica do metanol em catalisadores MgO por espectroscopia de infravermelho, dando destaque apenas a região entre 1150 – 1000 cm^{-1}. Os espectros apresentaram bandas em 1115, 1080 e 1065 cm^{-1} atribuídas a espécies metoxi tipo I, II e metanol fisissorvido (tipo H), respectivamente. O aumento da temperatura levou a dessorção do metanol fisissorvido a 175 ºC, seguida da dessorção das espécies metoxi tipo I a 425 ºC, apos esta temperatura foi observada apenas a presença da banda característica de espécies metoxi tipo II (1080 cm^{-1}). Segundo os autores,

esta espécie apresentou maior estabilidade térmica por estar ligada a dois íons Mg^{2+} (Figura 3).

Conforme apresentado anteriormente, hidrotalcitas são catalisadores promissores para a reação de transesterificação. A partir disto, Navajas *et al* (2012) estudaram a adsorção de metanol sobre hidrotalcitas Mg/Al comerciais, utilizando a Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) para obter um conhecimento inicial da ação catalítica das hidrotalcitas, fazendo a identificação das espécies formadas durante esta reação. Este estudo foi proposto por existir na literatura muitas pesquisas sobre a atividade de catalisadores do tipo hidrotalcita, no entanto, em nenhum deles ocorre a identificação das espécies ativas e tão pouco, relacionando a formação destas espécies com as propriedades do catalisador.

Neste estudo foram utilizadas hidrotalcitas comerciais como precursores - PURAL® MG 61 HT (Mg:Al = 1,9), MG 70 HT (Mg:Al = 2,3) e MG 100 (consistindo em $Mg(OH)_2$ com 4,2 %(p/p) Al). Para a realização das analises de DRIFTS os precursores foram previamente calcinados e em seguida foram pré-tratados *in situ*, com a adsorção de metanol ocorrendo a 100 ºC por 15 minutos. Os resultados obtidos antes da adsorção mostraram a presença de bandas relacionadas ao alongamento dos grupos de hidroxilas superficiais e bandas de moléculas de água adsorvida superficialmente (3800 – 3000 cm^{-1}), tendo uma diferença significativa nos espectros dos três catalisadores (HT61, HT70 e HT100). A banda em 3700 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de estiramento de grupos hidroxila, que estão localizados nas bordas da estrutura do MgO; a banda em 3643 cm^{-1} foi atribuída aos grupos hidroxila presentes nas faces da estrutura do MgO; as bandas em 3516 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} foram relacionadas as moléculas de água ligadas por hidrogênio em diferentes grupos hidroxilas. A partir destes resultados, os autores concluíram que quanto menor o teor de Mg mais hidratado é o catalisador. A formação de bandas na região entre 1200 – 1800 cm^{-1} indicam a deformação angular das moléculas de água e espécies de carbonatos nos espaços inter-camadas.

Após a adsorção de metanol foram observadas bandas de espécies metóxi e/ou metanol não dissociado e em fase gasosa entre 3100 – 2800 cm^{-1} e bandas de metanol e/ou espécies metóxi tornando-se a adsorção dissociativa do álcool entre 1200 – 1000 cm^{-1}. Os resultados mostraram uma redução na intensidade da banda de hidroxilas (3740 cm^{-1}) devido à adsorção de metanol, mostrando que existe uma interação da ligação de hidrogênio com

estas hidroxilas. Além disso, foi observada a formação de novos grupos de hidroxilas em 3767 cm^{-1}, indicando que os catalisadores podem dissociar o metanol devido ao caráter básico de sua superfície. As bandas observadas em 2910, 2855 e 2795 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C-H de espécies adsorvidas de metanol.

A permanência das bandas atribuídas as espécies adsorvidas do metanol (1060, 1090 e 1115 cm^{-1}) após o tratamento térmico, indicou que as principais espécies envolvidas na reação são as metoxi monodentadas adsorvidas, não sendo possível fazer uma correlação entre a basicidade total das amostras e sua atividade catalítica, que pode ser explicado pela diferença de estabilidade das espécies de metóxi. No entanto, os autores correlacionaram a conversão de óleo durante a produção de biodiesel com a região correspondente às espécies metóxi nas três amostras estudadas. Segundo os autores, os resultados indicam que as espécies adsorvidas mais instáveis do tipo metóxi monodentado são as que influenciam efetivamente a reação de transesterificação. Estes resultados sugerem que o mecanismo desta reação seja do tipo Eley-Rideal, assim como foi determinado por Hatori *et al.* (2000) (Figura 4).

Posteriormente, Hincapié *et al.* (2014) estudou a adsorção de metanol em catalisadores Mg/Al derivados de hidrotalcitas com razão molar igual a 2 (HM21), 3 (HM31) e 5 (HM51), com o intuito de identificar as formas de adsorção do metanol. Para tal, foi utilizada a técnica de DRIFTS, sendo notado que o metanol adsorve de forma dissociada e não dissociada, como é descrito na literatura. Para as análises de DRIFTS as amostras foram previamente calcinadas e diluídas em KBr (50 % p/p), em seguida foram pré-tratadas ocorrendo, posteriormente, a adsorção de metanol a 30 ºC. Os autores destacaram duas regiões nos espectros obtidos após adsorção de metanol, entre 2600 – 3100 cm^{-1} e 950 – 1250 cm^{-1}. As bandas entre 2600 – 3100 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação C-H (νCH_3), a formação da banda em 1041 cm^{-1} foi atribuída ao metanol adsorvido de forma não dissociada na superfície pelos íons de coordenação Mg^{2+} ,Al^{3+} e O^{2-}, esta espécie é denominada pela literatura como tipo H. A ruptura da ligação O-H da molécula do metanol formou bandas em 1102 cm^{-1} e 1069 cm^{-1}, estas bandas foram atribuídas a espécies metoxi tipo I e II, respectivamente, isto ocorreu devido a interação com os pares ácido-base na superfície do catalisador. A literatura aponta que a espécie metoxi tipo I exibe uma coordenação monodentada entre o oxigênio do metanol e os íons $Mg^{2+}(Al^{3+})$ e a espécie metoxi tipo II exibe uma coordenação bidentada (Figura 3). A dessorção com o aumento da temperatura evidenciou que a espécie metoxi tipo H é mais instável a temperatura elevada que as demais espécies identificadas.

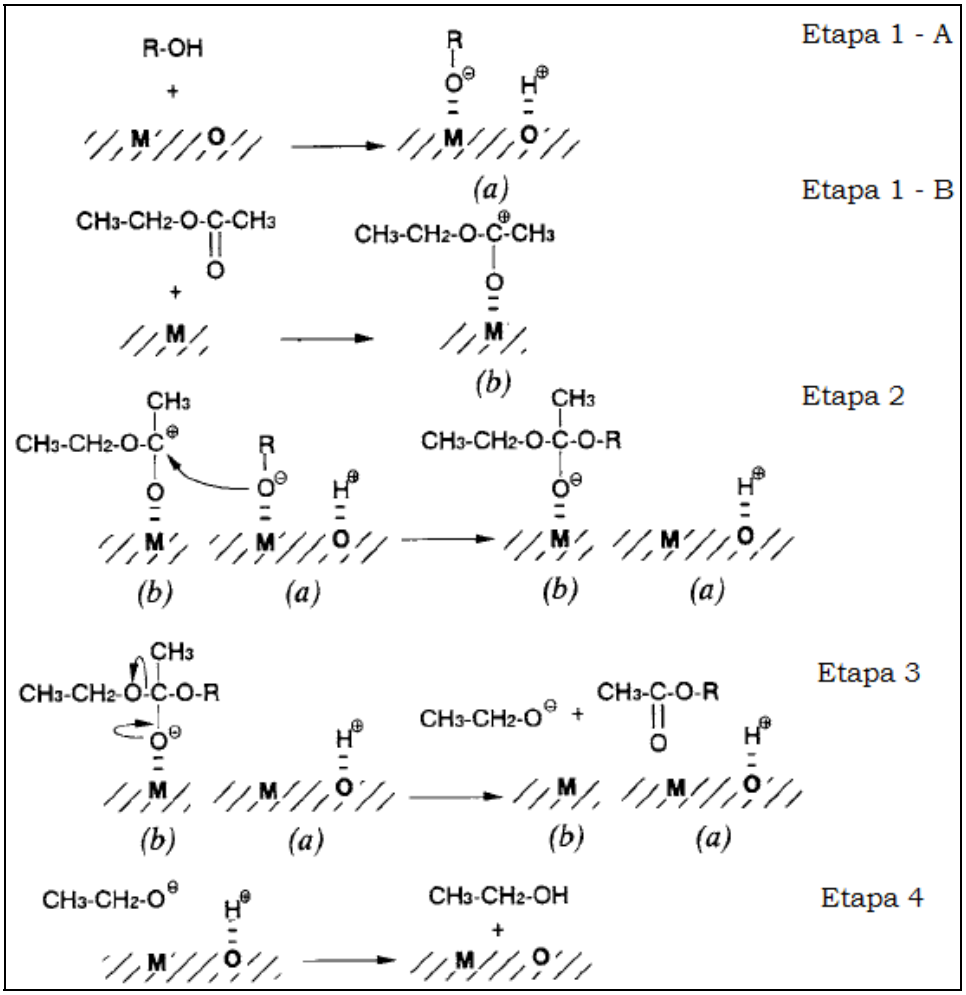
Neste mesmo estudo, foi realizado um novo teste adsorvendo metanol a 250 ºC. Com isso, foi observada uma banda em 1600 cm^{-1} relacionada à formação de grupos formiatos, como intermediários, a partir da decomposição parcial de CO e H_2, a banda relacionada ao estiramento da ligação C-O foi evidenciada em 1070 cm^{-1} (metoxi tipo II), além disso, assim como no primeiro teste, foram observadas bandas na região entre 2600 – 3100 cm^{-1} (νCH_3). Após a dessorção com o aumento da temperatura estas espécies se mostraram estáveis à temperatura elevada. Após estes experimentos, os autores realizaram um novo teste para avaliar que tipo de espécie metoxi influencia mais a reação de transesterificação. Deste modo, foi encontrada uma correlação linear entre a quantidade de espécies metoxi tipo I e a conversão do produto da reação de transesterificação, no qual o teor de Al apresentou um papel primordial na quantidade de espécies metoxi tipo (HM31 > HM21 > HM51).

Os poucos trabalhos reportados na literatura para os catalisadores a base de Mg realizam estudos utilizando a adsorção de CO_2 (TPD) para determinação da basicidade e influência do metanol adsorvido.

1.4 - Rota reacional

O conhecimento da rota reacional é de fundamantal importância para que sejam propostas modificações nos catalisadores visando otimizar suas características físico-quimicas. Neste contexto, Hattori *et al* (2000) propuseram um mecanismo para a transesterificação de acetato de etila utilizando diferentes álcoois, catalisada por diferentes sólidos básicos, tais como MgO, CaO, SrO, BaO, La2O3, KF/Alumina e KOH/Alumina. Foi proposto um mecanismo para esta reação utilizando a adsorção de acetato de etila e metanol, no qual ocorre em cinco etapas como é ilustrado na figura 4. Neste, as duas primeiras (etapas 1a e 1b), descrevem a adsorção do álcool e do acetato de etila em dois sítios catalíticos livres vizinhos, as duas espécies adsorvidas reagem em seguida formando uma espécie intermediária (etapa 2), que se decompõe formando acetato de metila e etanol adsorvido (etapa 3) e posteriormente são dessorvidos (etapa 4). A partir deste mecanismo a adsorção de metanol foi considerada a etapa determinante da taxa de reação, quando se utiliza catalisadores de MgO ou La_2O_3.

Figura 4 - Mecanismo da reação de transesterificação de metanol com acetato de etila.



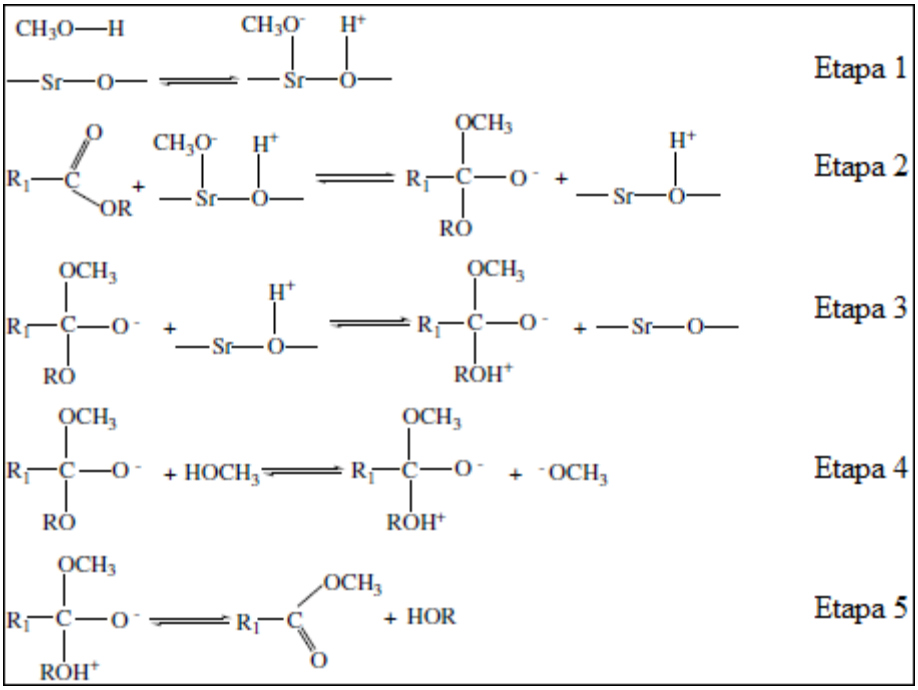
Fonte: Adaptado de Hattori *et al.*, 2000

Posteriormente, Dossin *et al* (2005) desenvolveram um modelo cinético para descrever a reação de transesterificação do metanol com o acetato de etila catalisada por óxido de magnésio, baseado no mecanismo proposto por Hattori *et al.* (2000). Neste estudo, os autores observaram que esta reação alcança conversões elevadas sem a formação de subprodutos, não sendo observada conversão na ausência do catalisador MgO. Foi investigada a ocorrência de lixiviação para avaliar o caráter heterogêneo da reação, no qual foi observada que a conversão obtida foi proporcional a massa de catalisador, indicando que a reação é catalisada apenas partículas de catalisador sólido heterogêneo não sendo observada lixiviação. Com isso, foi determinado que o mecanismo desta reação é do tipo Eley-Rideal, consistindo em três etapas elementares para dar uma descrição satisfatória dos dados experimentais sobre o intervalo de

condições experimentais investigadas. Além disso, a adsorção de metanol foi considerada determinante para esta reação, assim como foi observado por Hattorri *et al.* (2000).

Mecanismos similares ao descrito anteriormente na presença de diferentes catalisadores básicos (Figura 4) são apresentados na literatura, um deles foi proposto por Liu *et al.* (2007) ao estudarem a transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel utilizando o SrO como catalisador. Os autores propuseram a partir de testes catalíticos que esta reação ocorre em cinco etapas, como mostra a figura 5. Na primeira etapa o O^{2-} presente na superfície do catalisador retira o H^+ da molécula de metanol (CH_3OH) formando a espécie metoxi CH_3O^- na superfície, espécie altamente básica e de elevada atividade frente à reação de transesterificação, em seguida, a carbonila do átomo de carbono do éster atrai o metanol presente na superfície do SrO, formando um intermediário tetraédrico (Etapa 2), consequentemente, este intermediário retira o H^+ ligado ao oxigênio da superfície do catalisador (Etapa 3), além disso, o intermediário pode reagir com o metanol formando ânions metoxi (Etapa 4). Por fim, ocorre o rearranjo dos intermediários tetraédricos, levando a formação de biodiesel (Etapa 5).

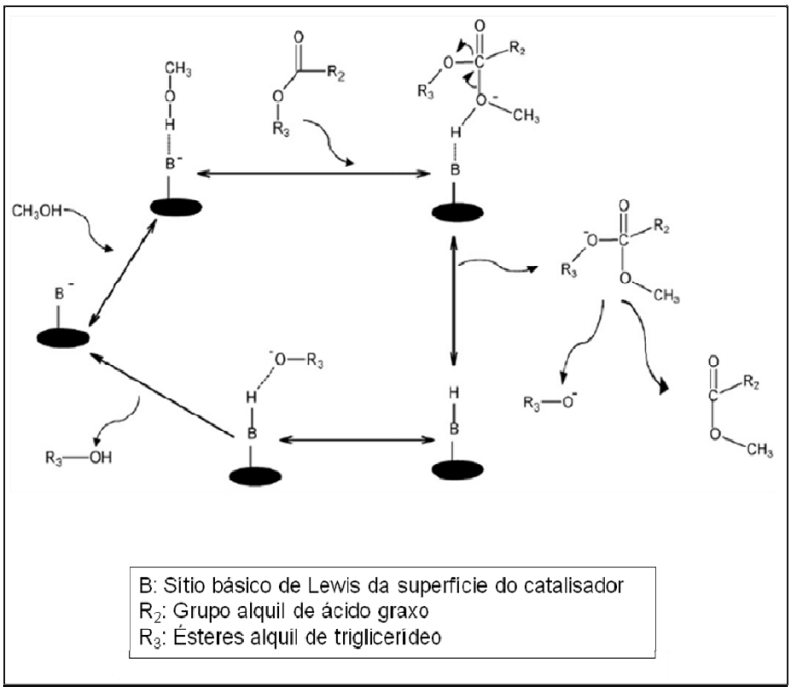
Figura 5 - Mecanismo da reação de transesterificação de metanol com éster.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2007.

Em seguida, Yan *et al.* (2009) estudaram a reação de transesterificação de óleos não refinados e residuais com metanol na presença do catalisador Zn-La_2O_3. A partir deste estudo foi observado que a forte interação entre o zinco e o lantânio favorece a reação de transesterificação, além disso, o catalisador com razão molar Zn/La igual a 3 mostrou maior atividade para estas reações. A reação de transesterificação ocorre entre o álcool adsorvido e o triglicerídeo em solução como ilustrado na Figura 6. Nesta reação o metanol adsorve no sítio básico do catalisador formando ânion oxigênio, em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do álcool ao éster promovendo à formação do intermediário tetraédrico, consequentemente, as hidroxilas se rompem e geram dois tipos de ésteres. O excesso de metanol favorece a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos, elevando o rendimento da reação.

Figura 6 - Mecanismo da reação de transesterificação de metanol com triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Yan *et al.*, 2009.

Os mecanismos da reação de transesterificação utilizando metanol e acetato de etila registrados na literatura são baseados apenas em estudos cinéticos e testes catalíticos, sem a utilização de uma técnica de analise de superfície. Além disso, a utilização da espectroscopia de infravermelho é reportada somente para a adsorção de metanol, enquanto para o acetato de

etila e para a mistura não foram encontrados registros desse tipo de análise, mostrando que existem poucas referências quanto à adsorção de acetato de etila e da mistura acetato de etila e metanol.

Estudos realizados anteriormente pelo grupo mostraram que catalisadores a base de Mg/La com diferentes composições químicas foram promissores para a obtenção de ésteres metílicos via transesterificação (SANTÓRIO, 2013). A amostra com razão molar Mg/La = 9:1 apresentou o maior rendimento em biodiesel na temperatura de reação de 130 °C, que foi consistente com os maiores valores de quantidade de sítios básicos medidos e com o maior valor de área específica observados para esta amostra. No entanto, não foi possível fazer uma correlação entre atividade catalítica e as propriedades básicas quando toda a série foi considerada.

É importante observar que este trabalho é uma continuação do trabalho realizado anteriormente pelo grupo usando materiais carbonatados que apresentaram o melhor desempenho catalítico

2. **OBJETIVO**

2.1 Objetivo geral

Estudar a reação entre o metanol e o acetato de etila em catalisadores a base de Mg/La utilizando espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) acoplada a espectrometria de massas.

2.2 – Objetivos específicos

- Preparar os catalisadores Mg/La.
- Realizar caracterizações físico-químicas.
- Acompanhar os processos de adsorção das moléculas sonda por TPD e DRIFTS, identificando os intermediários reacionais adsorvidos nos sítios ativos e os produtos de reação.

- Propor uma rota reacional baseada nos estudos experimentais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados na preparação e na caracterização físico-química dos precursores e catalisadores estudados no presente trabalho. As análises foram realizadas no laboratório de caracterização do Núleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE na Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ).

3.1 - Reagentes utilizados

Os seguintes reagentes foram utilizados na preparação dos catalisadores estudados: carbonato de amônio (30 %) P.A. ACS ($(NH_4)_2CO_3$); hidróxido de amônio (30 %) P.A. ACS (NH_4OH); nitrato de magnésio P.A. ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) e nitrato de lantânio P.A. ($La(NO_3)_3.6H_2O$), ambos com 99 % de pureza, fornecidos pela Vetec Química Fina LTDA.

3.2 - Preparação das amostras:

Inicialmente foram sintetizados três precursores de Mg/La, com diferentes relações molares, pelo método de coprecipitação utilizando $NH_4OH/(NH_4)_2CO_3$ como agente precipitante, segundo procedimento adaptado de Chuayplod et al., (2009). Este método foi escolhido a partir dos resultados de Santório (2013), o qual observou que amostras preparadas por este método apresentaram maior atividade catalítica frente à reação de transesterificação entre o óleo de soja e o metanol e melhores características básicas e texturais do que aquelas preparadas por coprecipitação utilizando uréia ou $NaOH/Na_2CO_3$ como agentes precipitantes.

Numa metodologia de síntese típica, preparou-se uma solução 1 a partir da dissolução de quantidades adequadas de $Mg(NO_3)_3.6H_2O$ e de $La(NO_3)_3.6H_2O$ em 90 mL de água destilada e deionizada, de modo a obter-se uma concentração molar de Mg + La igual a

1,4 mol.L^{-1}, e a razão molar Mg/La desejada (1:9, 1:1 e 9:1). Também foi preparada uma solução 2, pela dissolução de $(NH_4)_2CO_3$ em 120 mL de água de modo a obter-se uma concentração do sal igual a 0,94 mol.L^{-1}. A solução 1 foi adicionada lentamente, em uma taxa de 60 mL.h^{-1}, na solução 2, sob agitação, e mantendo-se o pH em 11 pela adição de NH_4OH na mistura. Essa mistura foi mantida sob agitação a 65 ºC por 3 h e, em seguida, foi filtrada. O sólido obtido após a filtração foi lavado com água deionizada até atingir pH neutro e, então, seco em estufa a 100 ºC por 12 h.

O tratamento térmico dos precursores para a obtenção dos catalisadores foi realizado por calcinação sob corrente de ar seco (50 mL.min^{-1}) a 450 ºC por 8 h, com taxa de aquecimento de 5 ºC.min^{-1} e patamares a cada 100 ºC por 1 h a partir de 150 ºC (SANTÓRIO, 2013).

3.3 - Caracterização das amostras:

3.3.1 – Composição Química

A determinação da composição química das amostras estudadas foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) utilizando um equipamento da RIGAKU, modelo RIX 3100 equipado com tubo de Ródio (Rh). As análises foram realizadas sem diluição das amostras.

3.3.2 - Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada com o propósito de identificar as fases presentes nas amostras sintetizadas (precurssores) e nas amostras calcinadas (catalisadores).

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de cobre (CuKα, λ = 1,5418 Å), operando com uma tensão de 30 kV e corrente

de 15 mA. Foram feitas varreduras angulares no intervalo entre 2º < 2θ < 80º, com passos de 0,05º e com o tempo de contagem fixo em 2 s por passo.

A difratometria de raios-X *in situ* foi utilizada com a finalidade de acompanhar as mudanças de fase ao longo da decomposição do precursor visando verificar a presença de óxidos mistos no material calcinado, uma vez que segundo alguns autores a metodologia de preparo favorece a formação desse tipo de óxido (Desmartin-Chomel *et al.*, 2010, Babu *et al.*, 2008). Esta análise foi realizada apenas para o precursor Mg/La 1:1 em função dos resultados de dessorção a temperatura programada.

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima+ 2200 PC, com radiação CuKα e monocromador de grafite no feixe secundário, operando a uma tensão de 40 kV e com a corrente do tubo em 30 mA, equipado com uma câmara de reação Anton Paar XRK 900. A análise foi realizada sob corrente de ar seco, vazão de 40 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. As varreduras angulares foram feitas no intervalo entre 2º < 2θ < 80º, com passos de 0,05º e com o tempo de contagem fixo em 2 s por passo, nas temperaturas de 30 ºC, 150 ºC, 250 ºC, 350 ºC e 450 ºC.

Para a identificação das fases presentes foi utilizado o software MDI Jade 5, da Materials Data Inc, utilizando os arquivos de dados do International Center for Diffraction Data ICDD PDF-2 Database.

3.3.3 - Análise Textural

A análise textural dos catalisadores sintetizados foi realizada em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da Micromeritics, por meio da adsorção e dessorção do N_2 a -196 °C, obtendo-se a área específica BET e a área, o volume e a distribuição de tamanho dos mesoporos pelo método BJH.

Os três precursores foram previamente calcinados a 450 ºC por 8 h e pré-tratadas *in situ*, sob vácuo de $5x10^{-3}$ torr a 300 ºC, por 12 h. Em seguida, as amostra foram pesadas sem exposição ao ar para determinação da massa real e submetidas à análise.

3.3.4 - Análise Térmica

A análise térmica dos precursores sintetizados foi realizada em um equipamento TA Instruments modelo SDT Q600, localizado no laboratório LCPMA/PPGEQ/UERJ, sob corrente de ar seco a 100 $mL.min^{-1}$, com uma taxa de aquecimento de 5 $ºC.min^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até 1200 ºC.

3.3.5 - Dessorção a Temperatura Programada - TPD

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito na qual a vazão dos gases é controlada por controladores de vazão mássica (MKS). As amostras foram colocadas em micro reator de quartzo em forma de U. Os efluentes do reator foram analisados em linha por espectrômetro de massas Balzers (Quadstar 422), dotado de detector quadrupolo PRISMA QMS 422.

Os fragmentos (m/z) acompanhados ao longo dos ensaios de TPD foram 44 (CO_2); 17 (H_2O); 2 (H_2); 31 (Metanol); 30 (Formaldeído); 14 (Metano); 31 e 27 (Etanol); 26 (Etileno); 61 (Acetato de etila); 58 (Acetona). A relação m/z completa de cada substância e seus percentuais relativos encontram-se nos Apêndices E e F.

1- TPD-He

Esta análise corresponde ao tratamento térmico da amostra numa taxa de aquecimento constante sob corrente de He (ensaio em branco) e foi realizada para avaliar a temperatura necessária para eliminar completamente o carbonato presente nos precursores. Esses ensaios foram fundamentais para a interpretação dos perfis de dessorção obtidos nas análises por TPD de outras moléculas sonda, como o CO_2, o metanol e o acetato de etila.

O procedimento de análise consistiu nas seguintes etapas:

- Calcinanação do precursor de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.
- Secagem da amostra (~100 mg) sob corrente de hélio a uma vazão de60 $mL.min^{-1}$, a 200 ºC e taxa de aquecimento 10 ºC min^{-1}, permanecendo nesta temperatura por 1 h.
- Resfriamento da amostra até temperatura ambiente (30 ^{o}C), sob He a uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$.
- Passagem da corrente de He a uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ através da amostra, com aumento linear da temperatura desde ambiente até 500 ºC, a uma taxa de 10 $ºC.min^{-1}$, permanecendo na mesma por 2 h.

2- TPD–Metanol – Acetato de etila – Mistura (Metanol e Acetato de etila)

Esta análise teve como objetivo avaliar a interação das moléculas sonda (metanol, acetato de etila ou mistura metanol e acetato de etila) com os catalisadores bem como identificar os produtos de decomposição térmica destas moléculas adsorvidas no catalisador.

O procedimento de análise consistiu nas seguintes etapas:

- Calcinanação do precursor de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.
- Secagem da amostra (~100 mg) sob corrente de hélio (60 mL min^{-1}) a 200 ºC a uma taxa de 10 ºC/min, permanecendo a esta temperatura por 1 h.
- Resfriamento da amostra até temperatura ambiente, sob He a uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$.
- Adsorção da molécula sonda no catalisador a partir do borbulhamento de uma corrente de He de 60 $mL.min^{-1}$ pelo saturador contendo a molécula sonda e mantido a 0 ºC; para que as quantidades de metanol (Pv = 0,03858 atm) e acetato de etila (Pv = 0,03133 atm) na fase vapor fossem as desejadas. A corrente de He saturada com a molécula sonda foi previamente saturada por 30 min, sem contato com o catalisador, para atingir o equilíbrio entre as fases líquida e vapor, que em seguida era admitida no reator contendo a amostra, mantida à temperatura ambiente, por 30 min.

- Limpeza da amostra sob corrente de He (60 mL.min^{-1}), por 1 h a temperatura ambiente, para a remoção da molécula sonda fisissorvida.
- Dessorção com o aumento linear da temperatura, partindo de ambiente até 500 ºC, a uma taxa de 10 ºC min^{-1}, permanecendo por 3 h a 500 ºC, sob corrente de hélio (60 mL min^{-1}). Foram registradas as massas das moléculas dessorvidas e a temperatura na qual a dessorção ocorria.

No caso do TPD da mistura contendo metanol e acetato de etila, a proporção entre os reagentes na mistura líquida contida no saturador a 0 ºC foi calculada utilizando o software HYSYS.Process v.2.2 de modo a garantir uma razão molar 1/1 na corrente de saturação (fase vapor), para tal foi levado em consideração a vazão do gás de arraste (60 mL.min^{-1}), além da temperatura e pressão de vapor das moléculas sonda. Para obtermos a razão molar desejada foi necessário prepar uma solução com 41 % de metanol e 59 % de acetato de etila.

3.3.6 - Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Acoplado a Espectrometria de Massas – DRIFTS-MS

A técnica de absorção na região do infravermelho com acessório de reflectância difusa (DRIFTS) possibilita o acompanhamento das modificações que ocorrem na superfície do catalisador após interação com a molécula de um reagente e/ou o aumento de temperatura, buscando identificar as possíveis interações entre o catalisador e o reagente utilizado. O acoplamento de um espectrômetro de massas na saída da câmara do DRIFTS permite a identificação dos produtos da reação e ainda confirmar a formação de outros que não apresentam bandas de absorção na região do infravermelho como hidrogênio. Além disso, a identificação de intermediários adsorvidos na superfície do catalisador fornece indicativos da rota reacional.

Esta análise foi realizada em um equipamento Thermo Nicolet, modelo Nexus 470, com detector MCT, equipado com câmara de reflectância difusa com aquecimento a alta temperatura e janelas de ZnSe, concentrando-se na faixa de 650 – 4000 cm^{-1}. Para cada espectro foram coletadas 150 varreduras com resolução de 4 cm^{-1}. Este equipamento foi acoplado a um espectrômetro Pfeiffer, modelo QMS Prisma com detector CH-TRON.

Anteriormente à análise, as amostras foram tratadas termicamente segundo o procedimento descrito no item 2.2. O espectro das amostras após secagem foi utilizado como referência (background).

O procedimento de análise consistiu nas seguintes etapas:

- Calcinação do presursor de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.
- Secagem *in* situ da amostra (~40 mg) sob corrente de He (40 $mL.min^{-1}$) a 200 ºC a uma taxa de 10 $ºC.min^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após esta etapa, a corrente de gás, que sai da câmara de reação do DRIFTS, foi direcionada para acompanhamento pelo espectrômetro de massas até o fim do experimento.
- Adsorção da molécula sonda no catalisador a partir do borbulhamento com uma corrente de He de 40 $mL.min^{-1}$ pelo saturador contendo a molécula sonda (30 min de saturação, sem contato com o catalisador, para que haja equilíbrio entre as fases liquida e vapor) e mantido a 0 ºC. A corrente de He saturada com a molécula sonda é então admitida na câmara de reação contendo a amostra, mantida à 30 ºC, por 15 min.
- Limpeza da superfície da amostra pela passagem de He (40 $mL.min^{-1}$) por 1 h, tempo necessário para que todas as moléculas fisissorvidas fossem dessorvidas, sendo confirmado pelos perfis do espectro de massas.
- Dessorção das espécies adsorvidas pela passagem de corrente de He (40 $mL.min^{-1}$) nas temperaturas de: 50 ºC, a 100 ºC, a 150 ºC, a 200 ºC, a 250 ºC, a 300 ºC, a 350 ºC, a 400 ºC, a 450 ºC, a 500 ºC, a uma taxa de 10 $ºC.min^{-1}$ e com a aquisição dos espectros de infravermelho sendo realizada imediatamente após a chegada a estas temperaturas. A dessorção das espécies intermediárias foi acompanhada por espectrometria de massas, observando as mesmas massas descritas para o TPD (tópico 2.3.4).

No caso dos experimentos com a mistura contendo metanol e acetato de etila, a proporção entre os reagentes na mistura líquida contida no saturador a 0 ºC foi a mesma empregada nas análises por TPD da mistura metanol-acetato de etila., de modo a garantir uma razão molar 1/1 na corrente de saturação (fase vapor).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos catalisadores bem como dos estudos *in situ* realizados visando compreender as formas de adsorção do metanol e do acetato de etila, isoladamente ou em mistura, na superfície dos catalisadores, de modo a fornecer informações para discussão das rotas reacionais propostas na literatura para reações de transesterificação.

4.1. Composição Química

A composição química das amostras estudadas foi obtida através de análises por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e são apresentados na Tabela 1 juntamente com o valor nominal da razão Mg/La. Observa-se que, para todas as amostras sintetizadas, os valores de razão molar Mg/La real foram inferiores aos valores nominais correspondentes, indicando uma incorporação do Mg menor que a prevista que pode ser devido a não precipitação de todo magnésio utilizado. Essa tendência foi similar à encontrada por Santório (2013) e por Desmartin-Chomel *et al.*, (2010) para amostras preparadas por procedimento similar.

Tabela 1 - Composição química dos precursores de Mg/La.

	% m/m MgO (FRX)	**% m/m La_2O_3 (FRX)**	**Razão molar Mg/La (FRX)**	**Razão molar Mg/La nominal**
Mg/La 1:9	0,07	99,93	0,003	0,11
Mg/La 1:1	13,38	86,63	0,63	1,0
Mg/La 9:1	54,52	45,48	4,85	9,0

Fonte: O autor, 2015

4.2. Análise Textural

A análise textural dos materiais estudados, cujos resultados são apresentados na Tabela 2, indicam que as características texturais dos catalisadores são influenciadas pela sua composição química. De um modo geral, quanto maior a razão molar Mg/La maiores são a área específica e o volume de poros, numa tendência idêntica à descrita na literatura (BABU, *et al.*, 2008; MURUGAN e BAJAJ, 2013; SIMANJUNTAK *et al.*, 2013; SANTÓRIO, 2013).

Tabela 2 - Resultados obtidos na análise textural das amostras após tratamento térmico descrito no tiem 3.2.

	S_{BET} (m^2/g)	$S_{externa}$ (m^2/g)	$V_{mesoporos}$ (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Mg/La 1:9	6	6	0,02	167
Mg/La 1:1	38	37	0,23	241
Mg/La 9:1	45	45	0,20	181

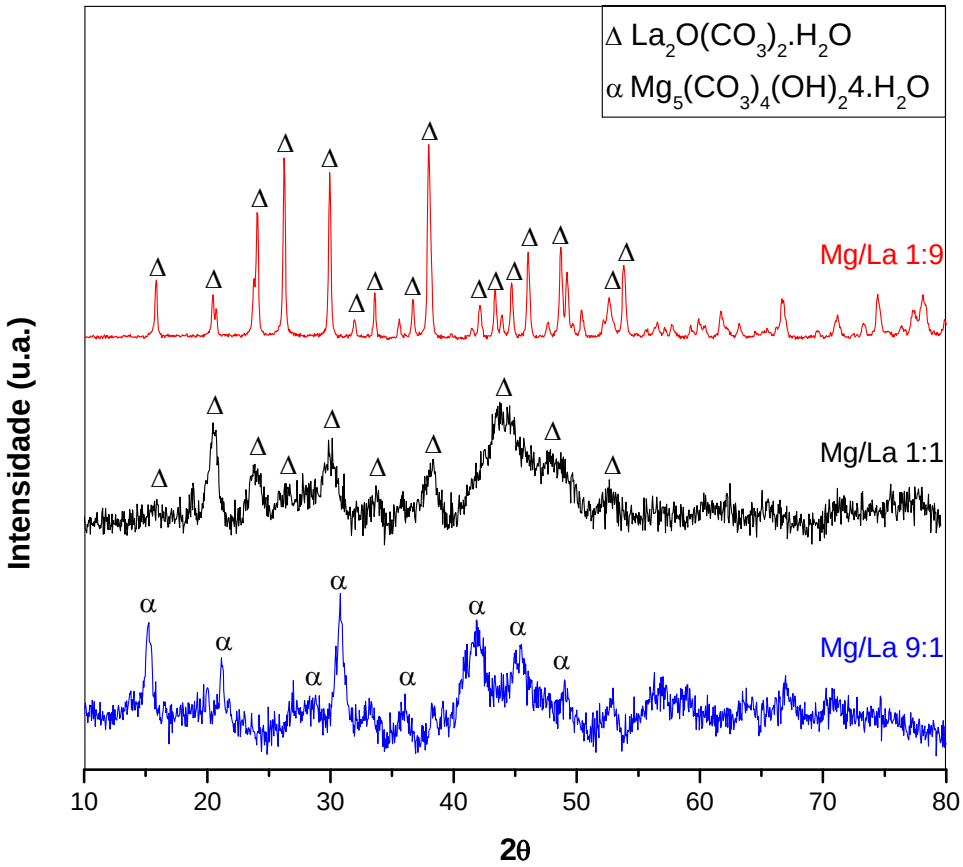
Fonte: O autor, 2015

4.3. Difratometria de Raios-X

Os difratogramas da Figura 7 mostram que o precursor Mg/La 1:9 apresenta um grau de ordenamento superior ao daqueles com maior teor de Mg (Mg/La 1:1 e o Mg/La 9:1). Nos precursores Mg/La 1:9 e Mg/La 1:1 a única fase identificada foi $La_2O(CO_3)_2.H_2O$, oxi-carbonato de lantânio hidratado (JCPDS 28-0512). Já no precursor Mg/La 9:1 apenas a fase $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$, hidromagnesita (JCPDS 25-0513), foi identificada, entretanto, a fase de lantânio não pode ser observado devido a baixa intensidade dos picos. A partir destes resultados constata-se que os precursores são formados predominantemente por compostos carbonatados hidratados, o que foi confirmado pelos resultados de análise termogravimétrica que serão discutidos no item 4.4. No entanto, o presente trabalho não tem como objetivo

estudar sólidos isentos de carbonatos, mas sim o mais ativo na reação de transesterificação segundo descrito por Santório (2013).

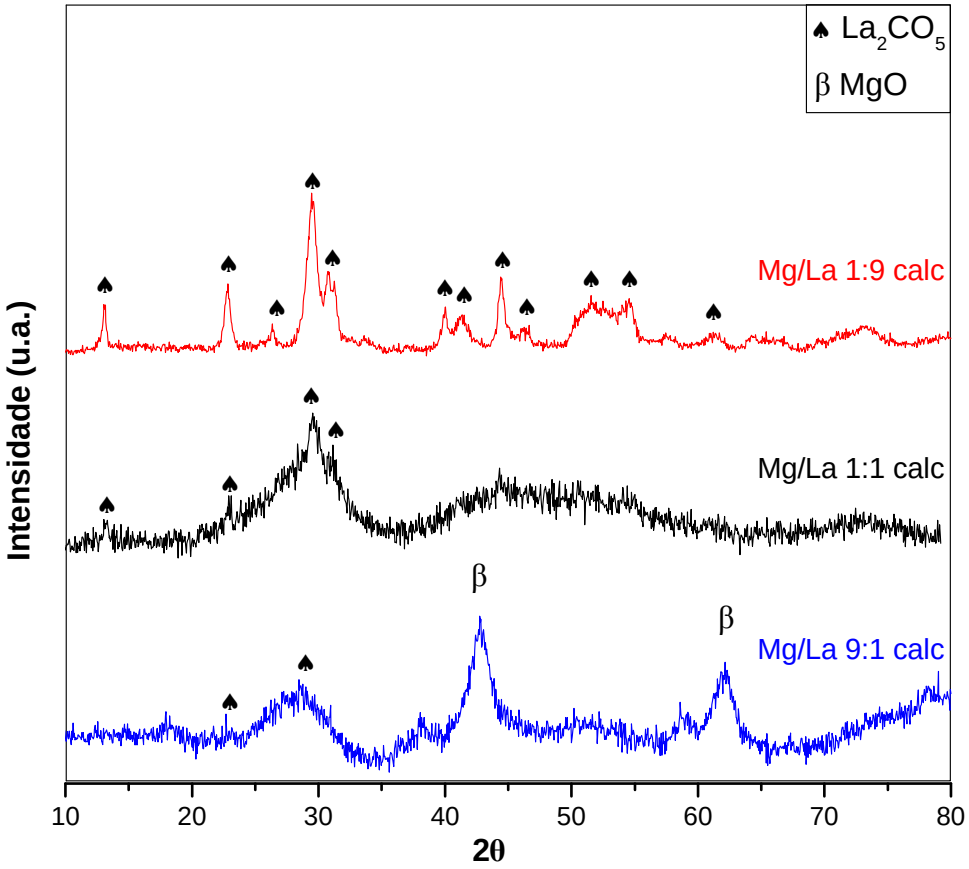
Figura 7 - Difratogramas de raios-x para os precursores sintetizados, com diferentes composições nominais de Mg/La (1:9, 1:1 e 9:1).



Fonte: O autor, 2015.

Os difratogramas dos catalisadores obtidos após a calcinação dos precursores a 450 ºC (item 3.2) são mostrados na Figura 8. Observa-se um alargamento dos picos de difração para todas as amostras, embora a amostra Mg/La 1:9 continue a apresentar a maior cristalinidade. A fase dioxicarbonato de lantânio, La_2CO_5 (JCPDS 23-0320), foi identificada em todos os catalisadores, enquanto a fase periclase, MgO (JCPDS 45-0946), foi identificada apenas no catalisador com maior teor de magnésio, Mg/La 9:1. A baixa cristalinidade das amostras nas quais a quantidade de magnésio é importante (Mg/La 1:1 e Mg/La 9:1) pode ser atribuída a uma distorção na rede cristalina do La_2CO_5, principalmente na região de 2θ entre 35º e 70º.

Figura 8 - Difratogramas de raios X das amostras de Mg/La (1:9, 1:1 e 9:1) calcinadas a 450ºC.



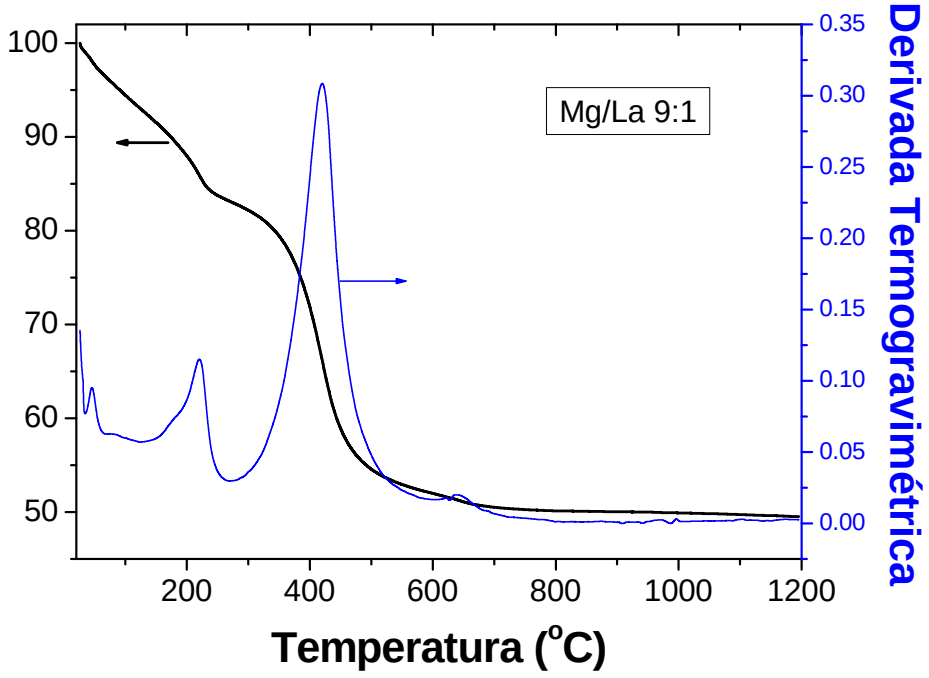
Fonte: O autor, 2015

Os resultados obtidos permitem constatar também que, nas condições empregadas para a calcinação dos precursores, não foi possível a decomposição completa das espécies carbonatadas presentes. Tal constatação pode ser confirmada pelos resultados de análise termogravimétrica (apresentados a seguir), onde foi observado que até a temperatura de 450 ºC ocorre somente a desidratação, desidroxilação e descarbonatação parcial das amostras.

4.4. Análise Termogravimétrica

A Figura 9 mostra o perfil de decomposição térmica do precursor com maior teor de magnésio (Mg/La 9:1). Observa-se que o mesmo é similar ao reportado por Bhattacharjya *et al.* (2011) ao estudarem a decomposição térmica da hidromagnesita, principal fase presente neste precursor de acordo com a análise por difratometria de raios X (Figura 7). O perfil de decomposição térmica mostra três perdas de massa bem definidas, inicialmente até 250 ºC, devido a desidratação e desidroxilação, em seguida ocorre a principal perda de massa entre 300 – 600 ºC, associada à descarbonatação de carbonatos ligados ao magnésio, e posteriormente ocorre a descarbonatação de possíveis carbonatos ligados ao lantânio, entre 600 – 800 ºC.

Figura 9 - Perfis de decomposição térmica do precursor Mg/La 9:1.

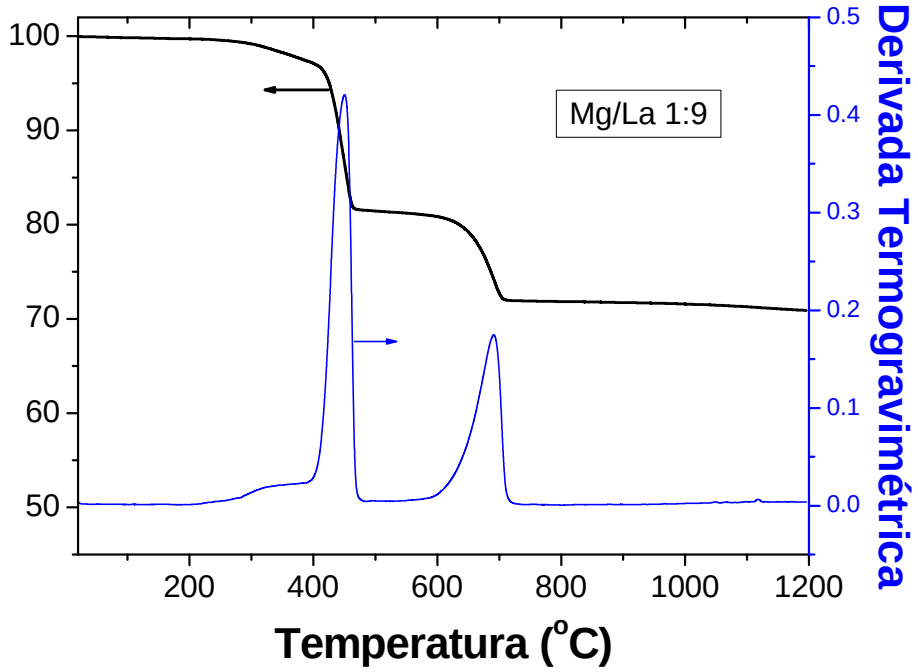


Fonte: O autor, 2015.

O precursor de Mg/La 1:9 mostrou um perfil (Figura 10) muito semelhante ao reportado por Jeevanandam *et al.*, (2000) ao estudar a decomposição térmica de carbonatos de

lantânio, onde foi identificado como principal fase o oxi-carbonato de lantânio, única fase observada neste precursor como foi visto no resultado de DRX (Figura 7). O perfil de decomposição térmica deste precursor apresentou duas perdas de massa bem definidas, entre 200 – 500 ºC, indicando a desidratação e a descarbonatação parcial, e entre 600 – 750 ºC, devida à descarbonatação completa da amostra, resultando na formação de oxido de lantânio.

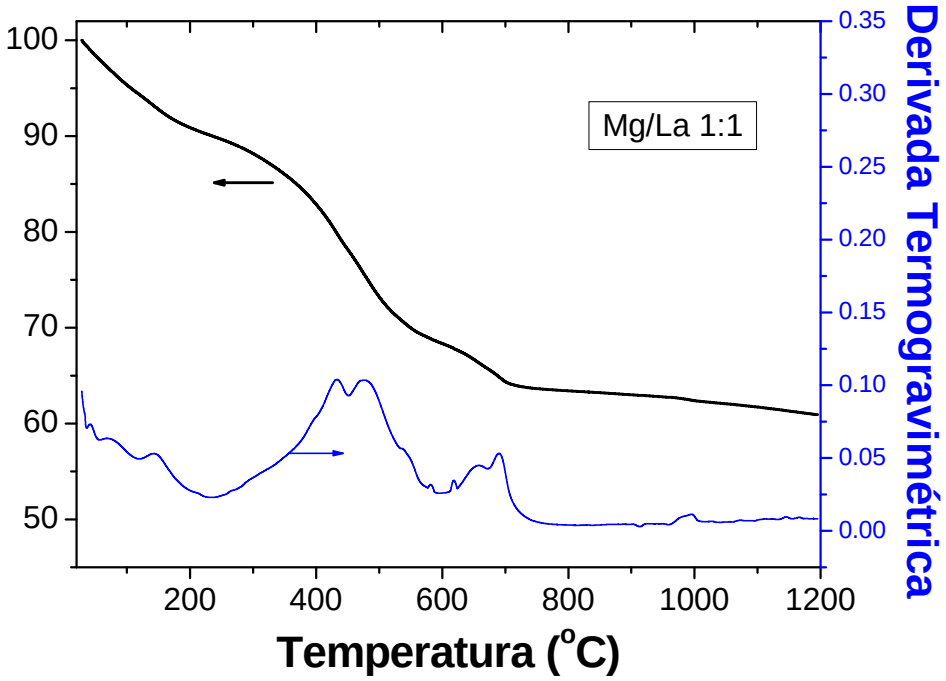
Figura 10 - Perfis de decomposição térmica do precursor Mg/La 1:9.



Fonte: O autor, 2015.

O precursor com relação molar igual a 1:1 apresentou um comportamento intermediário entre os precursores com razão Mg/La 1:9 e 9:1, com perdas de massa até 250 ºC devida à desidratação e desidroxilação, entre 300 – 600 ºC e 650 – 750 ºC indicando a descarbonatação da amostra (Figura 11). Estas perdas de massa estão associadas à coexistência das fases hidromagnesita e oxi-carbonato de lantânio hidratado nessa amostra (Figura 7).

Figura 11 - Perfis de decomposição térmica do precursor Mg/La 1:1.



Fonte: O autor, 2015.

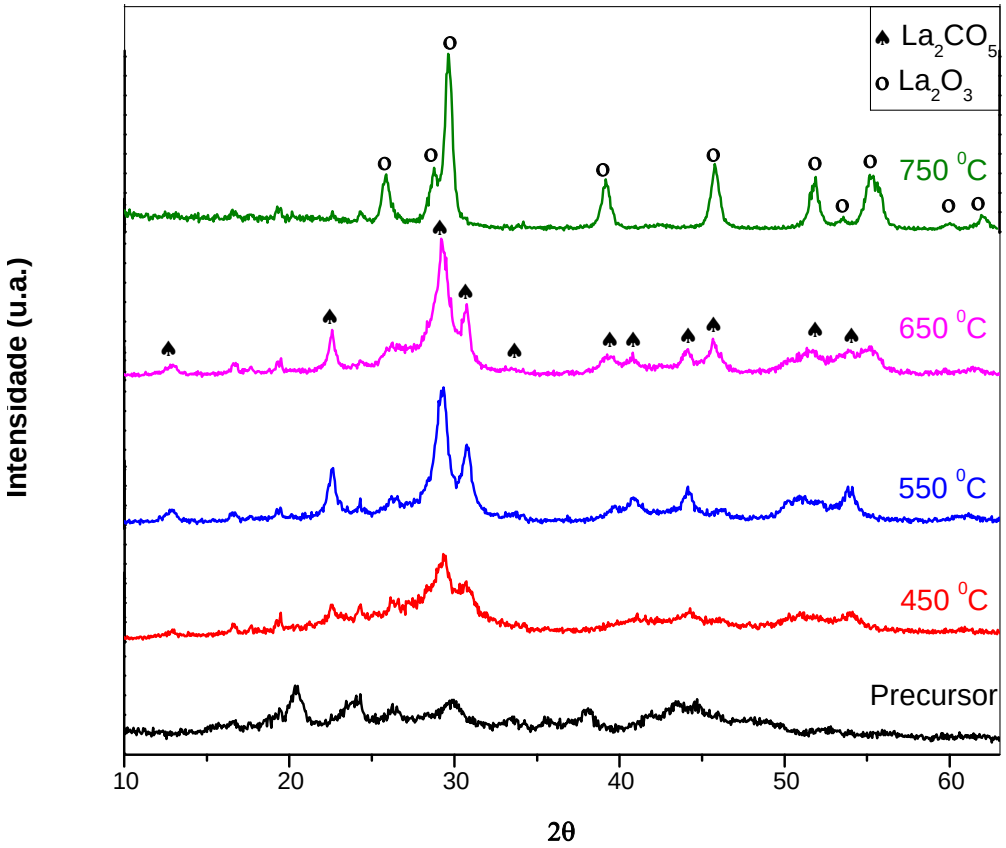
4.5. Difratometria de raios X *in situ*

Conforme descrito anteriormente, os resultados mostraram que nas condições empregadas para a calcinação dos precursores não ocorreu a decomposição total das espécies carbonatadas presentes nas amostras e que o processo somente se completa em temperaturas mais elevadas (600 - 750 ºC). Alguns trabalhos reportados na literatura discutem a decomposição térmica e fases formadas a partir de precursores contendo Mg-La. (MURUGAN, 2013; FRAILE, 2010)

De acordo com Murugan e Bajaj (2013) o tratamento térmico a 650 ºC de precursores com relação molar Mg/La igual a 1 levaria à formação de óxido misto de lantânio magnésio, La_2MgO_x, (JCPDS 42-0339). Por outro lado, segundo Fraile, *et al*. (2010), a decomposição das espécies carbonato só seria observada em temperaturas acima de 600 ºC. Portanto, para confirmar a ocorrência desses fenômenos foi realizado o tratamento térmico da amostra Mg/La 1:1, sob corrente de ar, até 750 ºC, com as alterações de fase acompanhadas regularmente por difratometria de raios X *in situ*.

Os difratogramas de raios X obtidos após tratamento térmico *in situ* a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 12. Os resultados mostram que, independentemente da temperatura de calcinação, o tratamento térmico do precursor Mg/La 1:1 não levou à formação de óxidos mistos de Mg-La neste catalisador, assim como observado por Simanjuntak *et al.,* (2013) ao estudarem catalisadores Mg/La em com relações molar Mg/La igual a 4:1; 3:1; 1:1; 1:3, preparados pelo método de coprecipitação e calcinados a 650 ºC.

Figura 12 - Difratogramas de raios X *in situ* da amostra Mg/La 1:1 realizados no precursor seco e após tratamento térmico *in situ* a 450 ºC, 550 ºC, 650 ºC e 750 ºC, sob corrente de ar seco.



Fonte: O autor, 2015

Com o tratamento térmico a 450 ºC, 550 ºC e 650 ºC, a única fase identificada pela decomposição do $La_2O(CO_3)_2.H_2O$, oxi-carbonato de lantânio hidratado (JCPDS 28-05120), presente no precursor, foi o oxi-carbonato de lantânio, La_2CO_5 (JCPDS 23-0320). Outro aspecto a ser destacado é que com o aumento da temperatura de calcinação os picos tornaram-

se mais estreitos e intensos, indicando um aumento no grau de ordenamento das fases presentes.

Além disso, o tratamento térmico a 750 ºC levou à completa decomposição das espécies carbonato, assim como foi observado nos resultados de análise térmica, e a fase óxido de lantânio, La_2O_3 (JCPDS 05-0602), com picos bem definidos e bom ordenamento, passou a ser a única a ser identificada. Um pequeno deslocamento na posição dos picos foi observado, sendo atribuído à temperatura elevada em que foi registrado o difratograma. Estes resultados mostram que os carbonatos presentes na estrutura da amostra são totalmente decompostos apenas a temperaturas iguais ou superiores a 750 ºC.

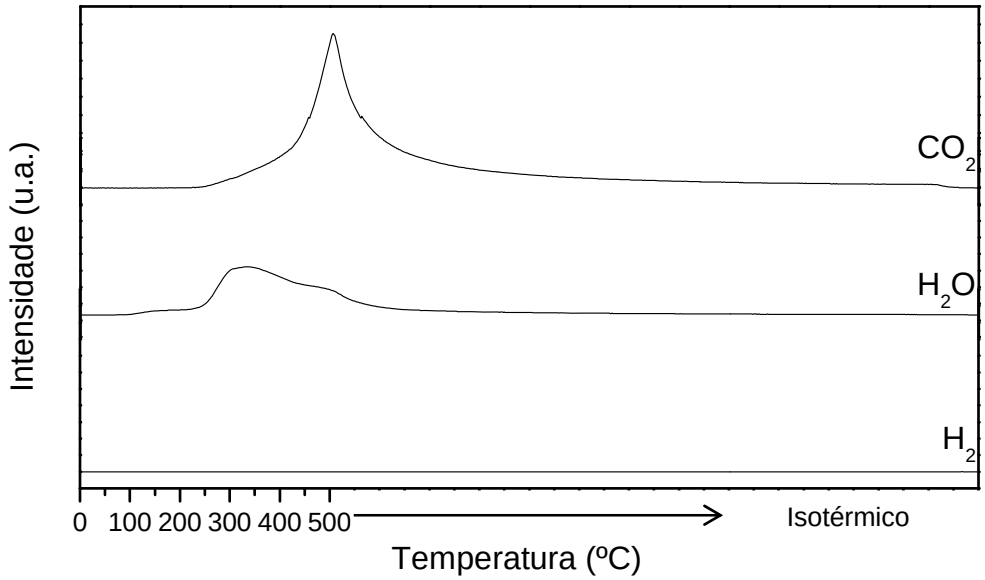
4.6. Dessorção a Temperatura Programada

4.6.1. TPD-He

Os perfis de dessorção das espécies CO_2, água e hidrogênio da amostra Mg/La 1:1 durante o tratamento entre 50 e 500 ºC, sob corrente de He, são apresentados na Figura 13. Estes resultados mostraram que a decomposição dos carbonatos se inicia a 250 ºC tendo continuidade mesmo após o sistema tornar-se isotérmico a 500 ºC. Observou-se que não ocorre o retorno do perfil de m/z = 44 para a linha de base, sugerindo que mesmo após um longo período na temperatura de 500 ºC a decomposição das espécies carbonato presentes não se completa. No caso da liberação de água (desidratação), a mesma tem inicio a 100 ºC e é finalizada durante a etapa isotérmica a 500ºC.

O perfil de dessorção de CO_2 (m/z = 44) mostra uma concordância com os resultados de difratometria de raios X e de análise termogravimétrica, os quais indicaram a presença de espécies carbonato na amostra calcinada a 450 ºC e que essas espécies só são completamente decompostas a 750 ºC, ou seja, acima da temperatura de calcinação empregada no presente trabalho para a obtenção dos catalisadores.

Figura 13 - Perfis de TPD de He da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: CO_2 = 44; H_2O = 17; H_2 = 2)



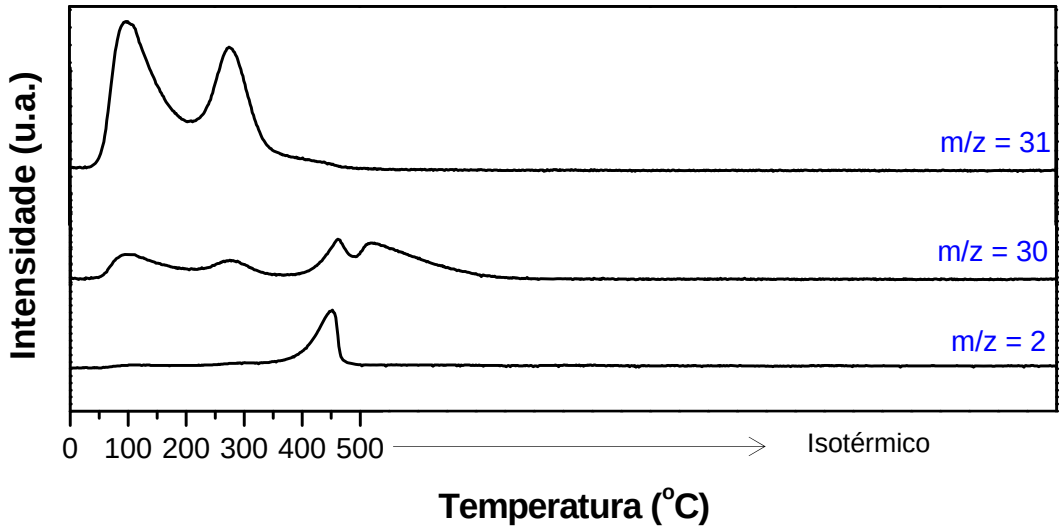
Fonte: O autor, 2015

Particularmente, os perfis referentes ao CO_2 e H_2O são apresentados nos Apêndices B, C e D, devido estas moléculas serem dessorvidas em quantidades muito elevadas quando comparados aos produtos da adsorção de metanol e acetato de etila.

4.6.2. TPD de metanol

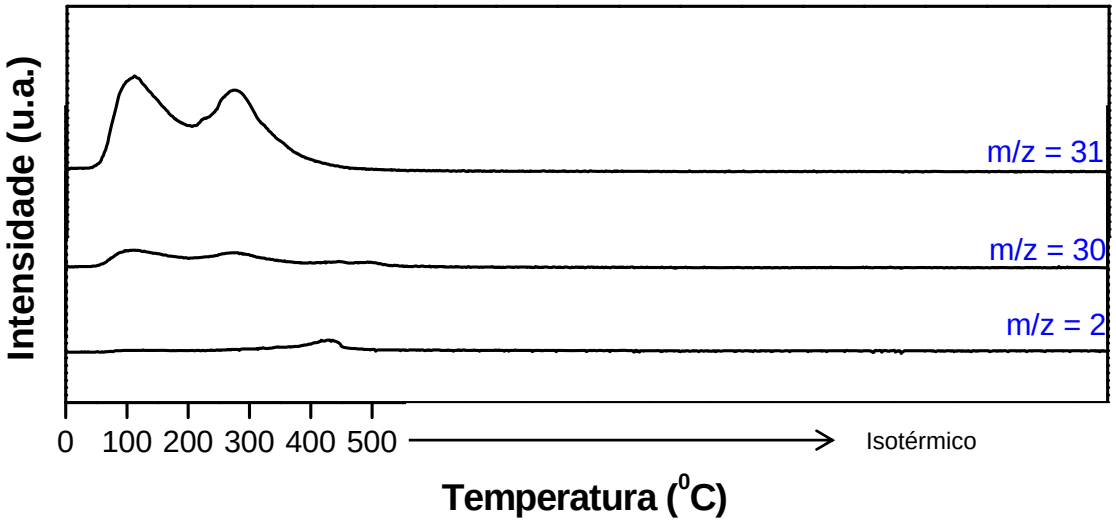
Para avaliar a interação do metanol com os catalisadores utilizados neste trabalho foi realizada a analise de dessorção a temperatura programada, buscando identificar os produtos da decomposição térmica do metanol. Os perfis de dessorção de metanol para os três catalisadores são mostrados nas Figuras 14, 15 e 16, sendo observado que os perfis são similares, independentemente da composição do catalisador. Tais perfis apresentam o mesmo comportamento, mostrando que há regiões de dessorção entre 70 ºC e 350 ºC, para o metanol, e acima de 370 ºC para H_2 e formaldeído.

Figura 14 - Perfis de TPD de metanol da amostra Mg/La 1:9 calcinada. (m/z: Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2)



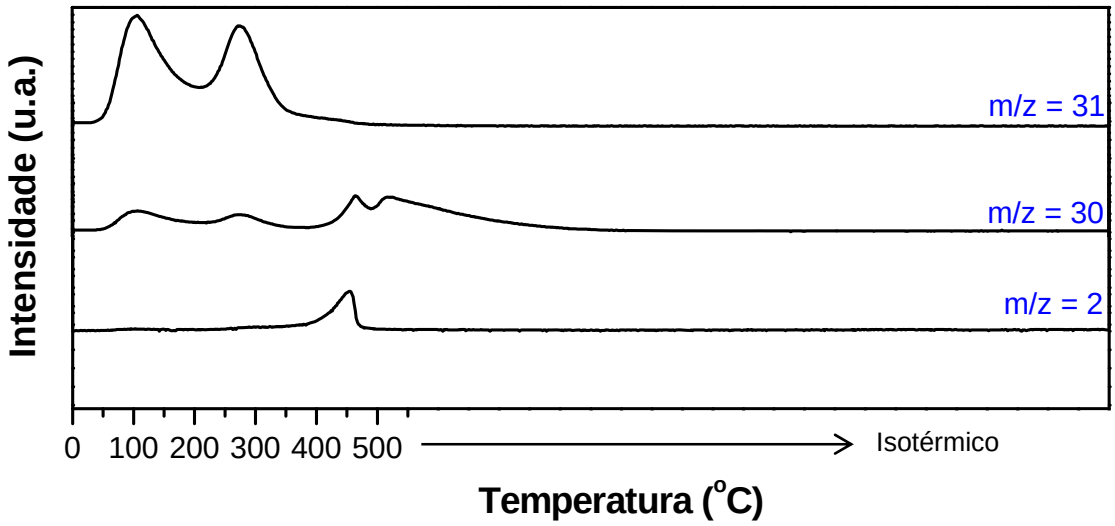
Fonte: O autor, 2015

Figura 15 - Perfis de TPD de metanol da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2)



Fonte: O autor, 2015

Figura 16 - Gráficos de TPD de metanol da amostra Mg/La 9:1 calcinada.
(m/z: Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2)



Fonte: O autor, 2015

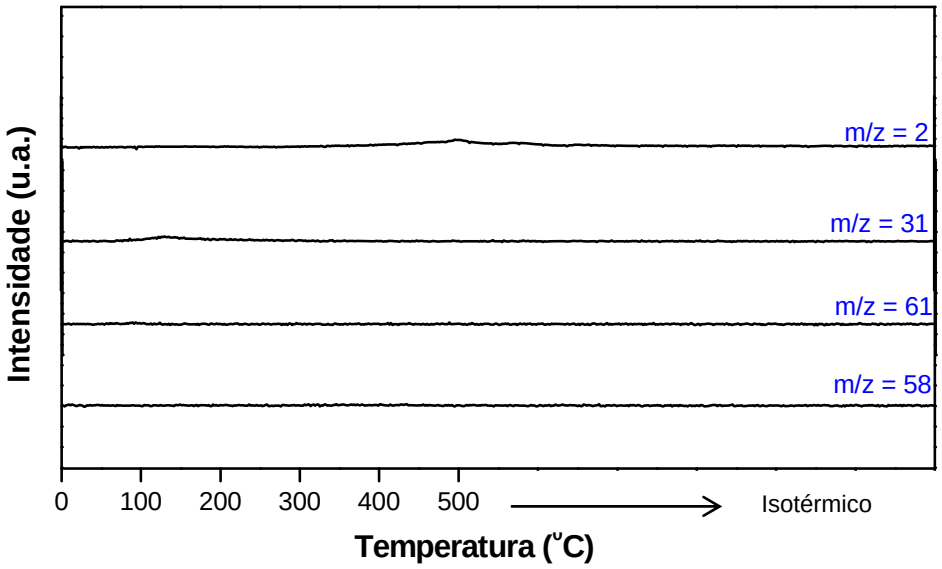
De acordo com a literatura, os álcoois primários se adsorvem na superfície de óxidos metálicos ocorrendo a quebra da ligação O-H com a formação de espécies alcóxidos adsorvidas (LUSVARDI *et al.,* 1995; FINOCCHIO *et al.,* 1999; ROBERTSON *et al.,* 2006). Estas espécies podem se dessorver da superfície do catalisador a temperaturas próximas a 120 ºC, caracterizando uma interação fraca, e/ou por decomposição a temperaturas mais elevadas com formação de aldeídos, éteres, hidrogênio, metano, CO, CO_2, dependendo das propriedades do catalisador analisado (VIEIRA, 1995).

No presente trabalho, os perfis de TPD sugerem que parte do metanol está fisissorvido e apresenta dessorção entre 100 - 300 ºC. O metanol mais fortemente adsorvido se decompõe formando formaldeído e hidrogênio a 420 ºC via reação de desidrogenação. Após a temperatura ficar isotérmica (500 ºC) observa-se ainda a dessorção de espécies cujo fragmento principal é o m/z = 30. Dentre os catalisadores analisados, o Mg/La 1:1 apresentou a menor intensidade de sinal para todas as moléculas dessorvidas.

4.6.3. TPD de acetato de etila

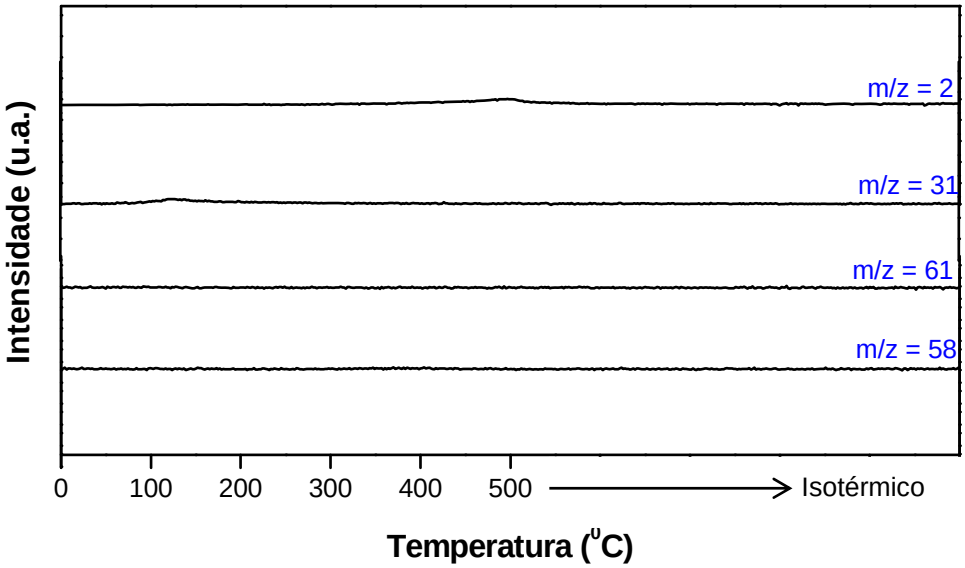
Os perfis de dessorção do acetato de etila sugerem que as espécies de acetato não adsorvem nos catalisadores com relação molar Mg/La = 1:9 e 9:1 (Figura 17, 18), uma vez que não foi observada a dessorção de nenhum intermediário a partir do aumento da temperatura.

Figura 17 - Perfis de TPD de acetato de etila da amostra Mg/La 1:9 calcinada.
(m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)



Fonte: O autor, 2015

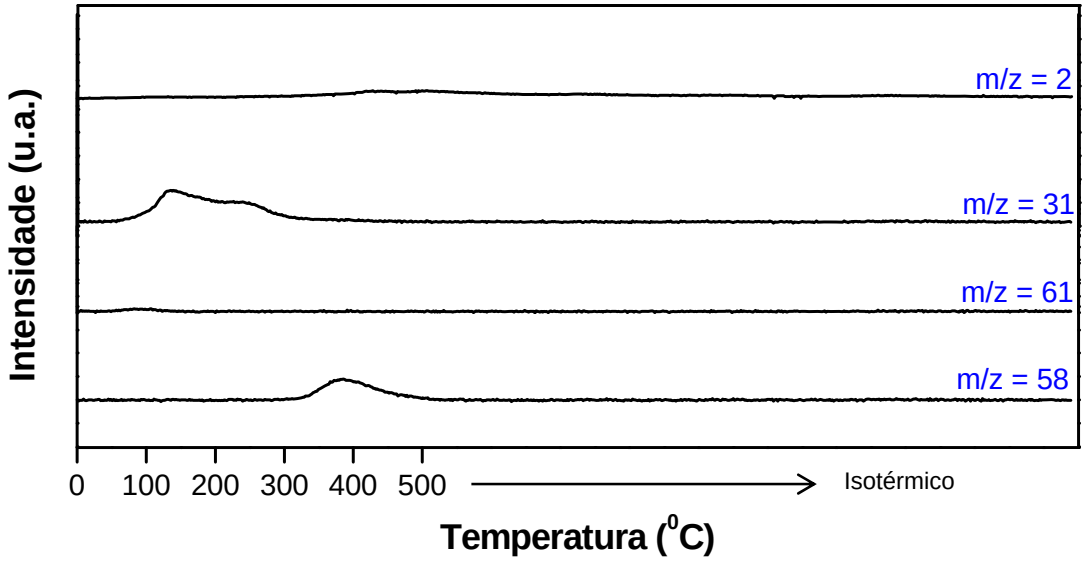
Figura 18 - Perfis de TPD de acetato de etila da amostra Mg/La 9:1 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2;Etanol = 31; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)



Fonte: O autor, 2015

No entanto, os perfis de dessorção a temperatura programada do catalisador Mg/La 1:1, apresentados na Figura 19, indicam interação com a molécula sonda, verificando-se que ocorreu a dessorção de etanol com picos de máximos em 130 ºC e 240 ºC. O primeiro pico é devido ao etanol mais fracamente adsorvido e o segundo as moléculas em interação mais forte com a superfície. O acetato de etila adsorve de forma dissociada na superfície do catalisador e pode formar etanol, metanol, metano, hidrogênio, acetona, etileno e éter etílico (ZHOU *et al.,* 1987; YEE *et al.,* 1999). Na temperatura de 320 ºC ocorre à formação de acetona, com um pico máximo em 380 ºC.

Figura 19 - Perfis de TPD de acetato de etila da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Acetato de etila = 61; Acetona = 58)



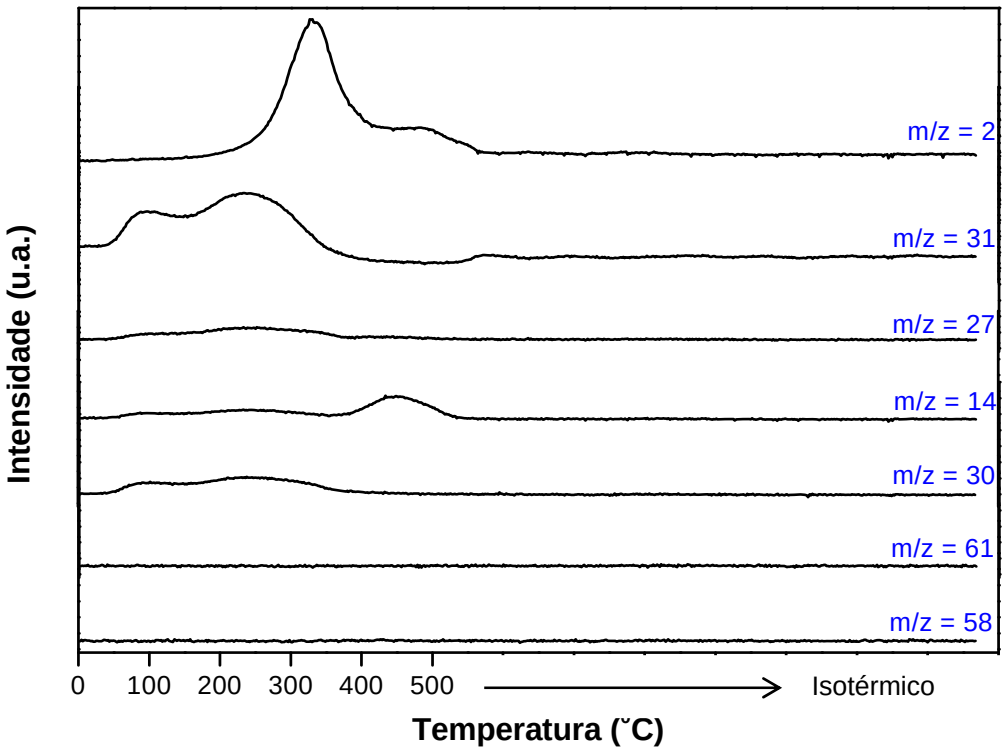
Fonte: O autor, 2015

Como o catalisador com relação molar Mg/La igual a 1:1 foi o único que apresentou interação com ambas as moléculas sonda separadamente, este foi selecionado para realizarmos as análises de TPD da mistura e por DRIFTS acoplado a espectrometria de massas.

4.6.4. TPD da mistura de metanol e acetato de etila

Os resultados de dessorção da mistura, metanol e acetato de etila, mostrados na Figura 20, apresentam duas regiões de dessorção, uma entre 50 ºC e 400 ºC e outra entre 200 ºC e 500 ºC. Primeiramente ocorrem a dessorção de metanol e etanol fisissorvidos ou fracamente adsorvidos (100 ºC) e fortemente adsorvidos (240 ºC). Em seguida, foi observada a dessorção de hidrogênio entre 200 ºC e 500 ºC, apresentando um pico com máximo em 320 ºC. A dessorção de metano é observada entre 380 ºC e 500 ºC, com um máximo em 430 ºC, e é devido à reação de desidroxilação do metanol, fato observado apenas no teste utilizando a mistura como molécula sonda. Não foi observada a dessorção de formaldeído que, de acordo com os resultados anteriores, dessorveria em temperaturas superiores a 400 ºC.

Figura 20 - Perfis de TPD de metanol + acetato de etila da amostra Mg/La 1:1 calcinada. (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 27; Metano = 14; Acetato de etila = 61; Acetona = 58; Metanol = 31; Formaldeído = 30)



Fonte: O autor, 2015

Este resultado indica uma diferença na adsorção das moléculas sonda no catalisador quando adsorvidas juntas e na dessorção dos intermediários da reação. Além disso, apontam para a adsorção preferencial do metanol.

Uma discussão mais aprofundada destes resultdos será feita juntamente com os resultados de DRIFTS-MS que será objetivo no próximo item.

4.7. Espectrometria na Região do Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS) Acoplada à Espectrometria de Massas (MS)

A análise por espectrometria de absorção no infravermelho dos catalisadores estudados foi dividida em três etapas, onde na primeira foram analisados os espectros das amostras após o tratamento térmico; na segunda foram analisados os espectros das amostras após adsorção e dessorção de metanol e de acetato de etila, separadamente; na terceira foram analisados os espectros da amostra Mg/La 1:1 após adsorção e dessorção da mistura, metanol e acetato de etila, juntamente com a espectrometria de massas.

Os espectros obtidos após tratamento térmico, conforme descrito no item 3.2, dos catalisadores (Figura 21) mostram uma grande semelhança entre as espécies de carbonatos presentes e os resultados de DRX (Figura 7, 8); foi observada uma banda larga na região entre 3800 – 3150 cm^{-1} característica do estiramento da ligação O-H; além de carbonatos monodentados e bidentados presentes na estrutura dos catalisadores com bandas entre 2900 – 2350 cm^{-1} e 1800 – 850 cm^{-1} (BUSCA *et al.,* 1982).

Destaca-se a região relativa aos carbonatos, onde a formação dessas espécies é mais intensa para a amostra 1:9 (maior teor de La), conforme observado a partir das análises de DRX.

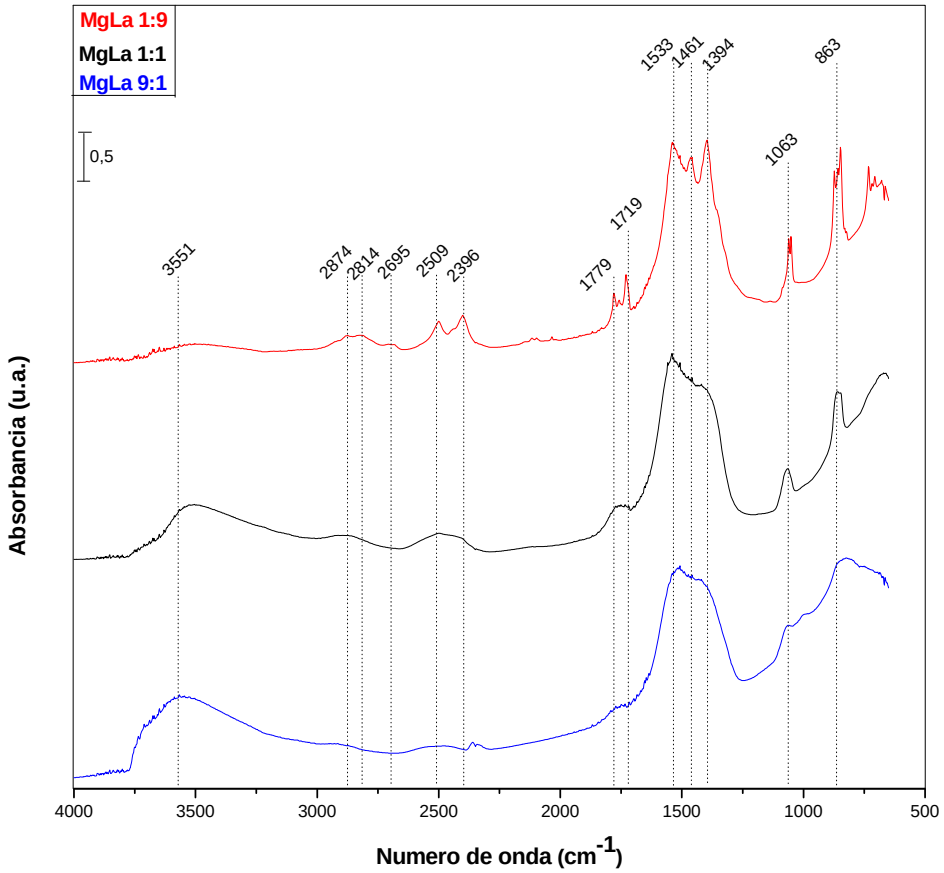
Tabela 3 – Espécies formadas após tratamento térmico, adsorção das moléculas sonda e valores de máximo de absorção no infravermelho:

Molécula sonda	Numero de onda (cm^{-1})	Espécies	Referências
Estrutural (antes da adsorção)	3800 – 3150	H-O-H	Silverstein, 2005
	2900 – 2350; 1800; 850	Carbonatos monodentados e bidentados	Busca *et al.,* 1982
Metanol	3000 - 2600	Metoxi adsorvido (νCH_3), metanol não dissociado	Davydov, 1990; Bensitel *et al.,* 1991; Moulin *et al.,* 2011; Navajas *et al.,* 2012; Hincapié *et al.,* 2014
	1660	δO-H superficial	Moulin *et al.,* 2011
	1620	Formiatos	Chauvin *et al.,* 1990; Vieira *et al.,* 2007; Montanari *et al.,* 2010; Hincapié *et al.,* 2014
	1330; 974; 840	Carbonatos monodentados e bidentados	Busca *et al.,* 1982
	1100	Metoxi Tipo I	Bensitel *et al.,* 1991; Moulin *et al.,* 2011; Navajas *et al.,* 2012; Hincapié *et al.,* 2014
	1080	Metoxi Tipo II	
	1030	Metoxi Tipo H	
Acetato de etila	3000 - 2600	νCH_3	http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
	1760; 1700	$\nu_s CO$ (C=O)	Yee *et al.,* 1999
	1600; 940	$\nu_a OCO$, carbonato bidentado	
	1370; 1377	$\nu_s CH_3$	Hayden et al., 1987; Yee *et al.,* 1999
	1240; 1100; 1040	νCO	Zhou et al., 1987; Yee *et al.,* 1999
	2190	CO adsorvido	Davydov, 1990
	2445	CO_2 adsorvido	
	2345	CO_2 gasoso	
	840	Carbonato monodentado	Busca *et al.,* 1982

ν_a – estiramento assimétrico; ν_s – estiramento simétrico; δ – deformação angular.

Fonte: O autor, 2015.

Figura 21 - Espectros de DRIFTS dos catalisadores Mg/La 1:9, Mg/La 1:1 e Mg/La 9:1 após tratamento térmico a 200 ºC sob corrente de He.



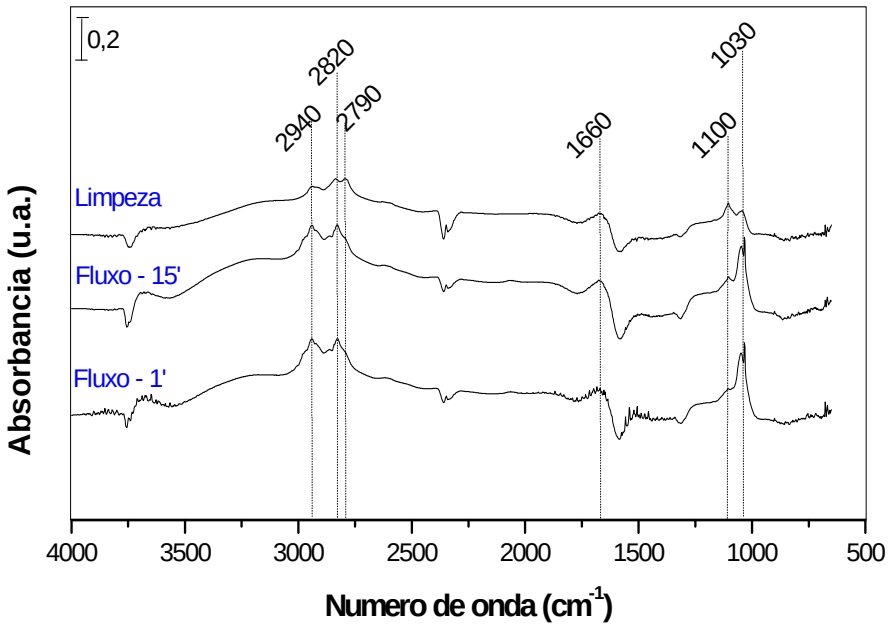
Fonte: O autor, 2015

4.7.1. DRIFTS de adsorção de metanol - Mg/La 9:1

Os espectros de infravermelho após adsorção de metanol na amostra com maior teor de magnésio, ilustrados da Figura 22, mostram a presença de bandas entre 2750 - 3000 cm^{-1} características do modo de deformação axial da ligação C-H (νCH_3) relacionado às espécies metoxi adsorvido e/ou metanol não dissociado. A banda próxima a 1660 cm^{-1} se deve ao modo de deformação angular da ligação O-H da água presente no catalisador (MOULIN *et al.*, 2011), enquanto a banda em 1100 cm^{-1} é atribuída a espécie metoxi tipo I, formada através da quebra da ligação O-H da molécula de metanol e da interação com a superfície do catalisador. A formação desta espécie se deve à coordenação monodentada do oxigênio do metanol com os íons Mg^{2+} presentes na superfície. A literatura reporta as espécies metóxi tipo I tem grande contribuição na reação de transesterificação. A banda observada

em 1030 cm^{-1} é atribuída a adsorção do metanol não dissociado (Tipo H) no catalisador por intermédio dos íons M^{2+} e O^{2-} presentes na superfície do solido (BENSITEL *et al.,* 1991; MOULIN *et al.,* 2011; NAVAJAS *et al.,* 2012; HINCAPIÉ *et al.,* 2014). Após tratamento sob corrente de hélio, as espécies fracamente adsorvidas foram removidas, permanecendo apenas as bandas de metoxi e água adsorvida.

Figura 22 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 9:1 após adsorção de metanol por 1 minuto, 15 minutos e limpeza.

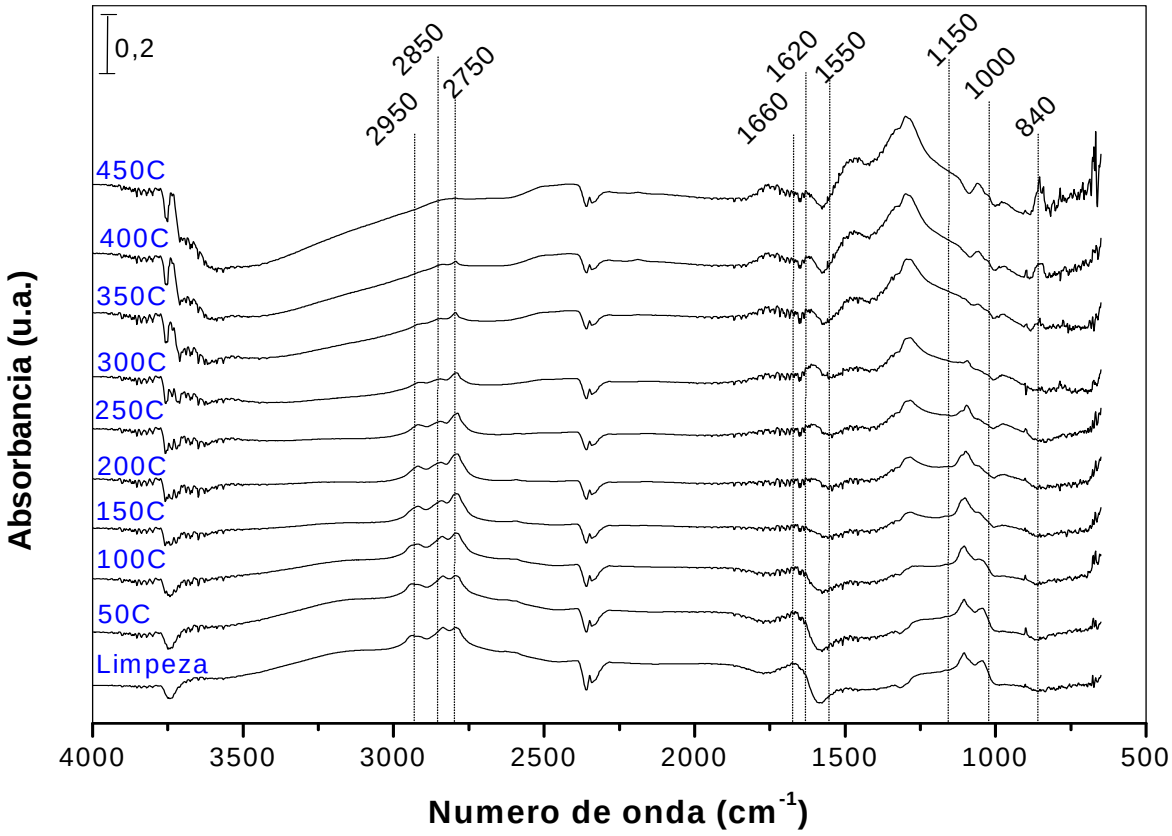


Fonte: O autor, 2015

Os espectros do catalisador Mg/La 9:1 após dessorção térmica, apresentados na Figura 23, mostram que aquecimento da amostra gerou modificações no perfil do espectro apenas a partir de 100 ºC, onde se observa uma redução na intensidade das bandas em 1660 cm^{-1} e entre 1000 – 1150 cm^{-1} indicando a dessorção da água e decomposição das espécies metoxi, respectivamente. Após 150 ºC ocorre a decomposição de espécies metoxi adsorvidas e/ou metanol dissociado (νCH_3) na região entre 3000 – 2700 cm^{-1}, assim como observado por Moulin *et al.* (2009) ao estudarem a adsorção de metanol em MgO. Observa-se também a decomposição parcial das espécies metoxi formando CO, H_2 e espécies formiatos como intermediarias cujas bandas aparecem em 1620 cm^{-1} (CHAUVIN *et al.,* 1990; VIEIRA, 1995; VARGAS *et al.,* 2007; MONTANARI *et al.*, 2010; HINCAPIÉ *et al.,* 2014).

Além disso, ocorre a formação de carbonatos monodentados e bidentados na região entre 1150 - 1500 cm^{-1} e 840 cm^{-1}, que se apresentam estáveis mesmo a 450 ºC.

Figura 23 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 9:1 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.



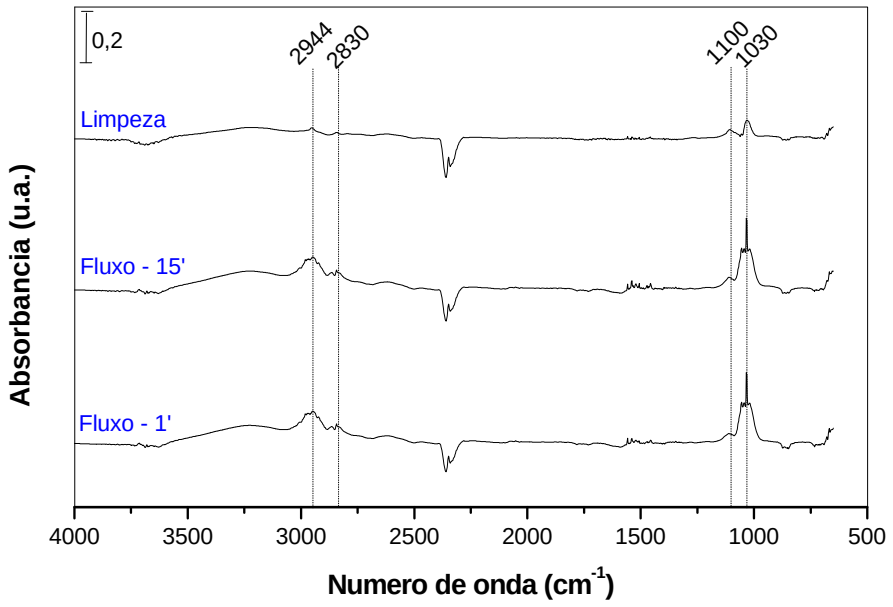
Fonte: O autor, 2015

Estes resultados são concordantes com os resultados de TPD-metanol e confirmam o comportamento observado, onde abaixo de 100 ºC não houve mudança no perfil de dessorção, ou seja, nenhuma substancia foi dessorvida até esta temperatura. Apenas acima desta temperatura ocorre a dessorção do metanol e dos intermediários formaldeído e hidrogênio, favorecendo a reação de desidrogenação do metanol adsorvido. Além disso, indicam que as espécies dessorvidas após a temperatura ficar isotérmica a 500 ºC (Figura 16) são formiatos na forma de formaldeído.

4.7.2. DRIFTS de adsorção de metanol - Mg/La 1:9

Para a amostra com maior teor de lantânio (Figura 24), o metanol adsorvido gerou bandas nas mesmas regiões observadas anteriormente para a amostra Mg/La 9:1 (2700 - 3000 cm^{-1} e 1000 - 1150 cm^{-1}), porém com menor intensidade. Após fluxo de hélio ocorreu a dessorção das espécies fisissorvidas e as bandas relativas às espécies adsorvidas na superfície do catalisador tornaram-se mais evidentes. Deste modo foram identificadas as bandas características do modo de vibração axial da ligação C-H relacionadas a espécies metoxi e/ou metanol não dissociado (2700 - 3000 cm^{-1}) e bandas atribuídas ao modo vibracional de espécies metoxi monodentado tipo I e tipo H (1000 - 1150 cm^{-1}) conforme mostrado anteriormente.

Figura 24 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:9 após adsorção de metanol por 1 minuto, 15 minutos e limpeza.

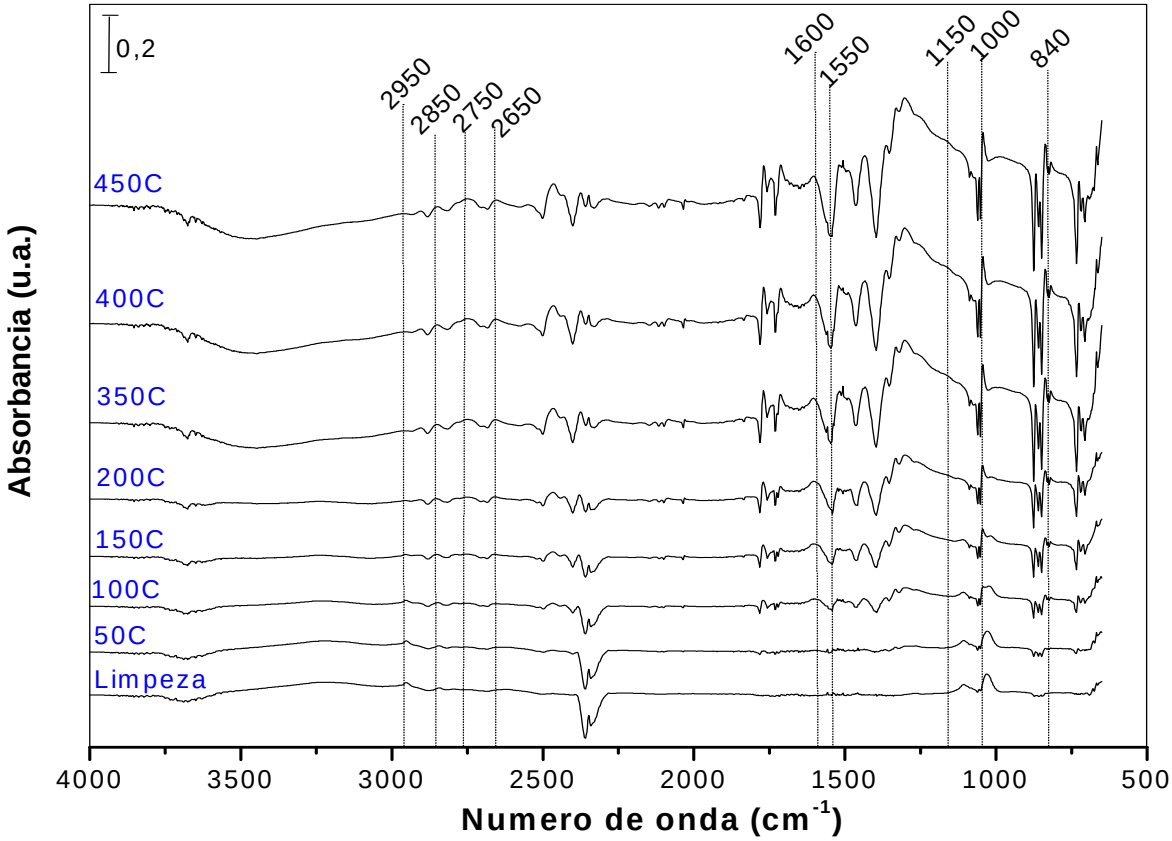


Fonte: O autor, 2015

Os resultados após dessorção térmica, apresentados na Figura 25 aumento da temperatura modificou o perfil do espectro apenas a partir de 100 ºC, onde se observa a redução de intensidade e o deslocamento de bandas na região entre 1150 - 1000 cm^{-1} indicando a formação de espécies metoxi monodentado (tipo I) adsorvidas. Nesta mesma

temperatura ocorre a formação de carbonatos monodentados e bidentados na região de 1150 - 1550 cm^{-1} e em 840 cm^{-1}, além da formação de formiatos com bandas entre 1550 - 1700 cm^{-1} relativos à decomposição parcial de espécies metoxi a CO e H_2 formando formiatos como intermediários. Estas espécies se mostraram muito estáveis mesmo a temperaturas elevadas (450 ºC), conforme observado para o catalisador 9:1. Além disso, os espectros deste catalisador mostraram que as espécies metoxi (3000 - 2600 cm^{-1} e 1000 - 1150 cm^{-1}) são estáveis a temperaturas elevadas, uma vez que permanecem adsorvidas na superfície, ao contrario do observado no catalisador 9:1. Para essa amostra verifica-se que a principal espécie adsorvida é o formiato.

Figura 25 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:9 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.



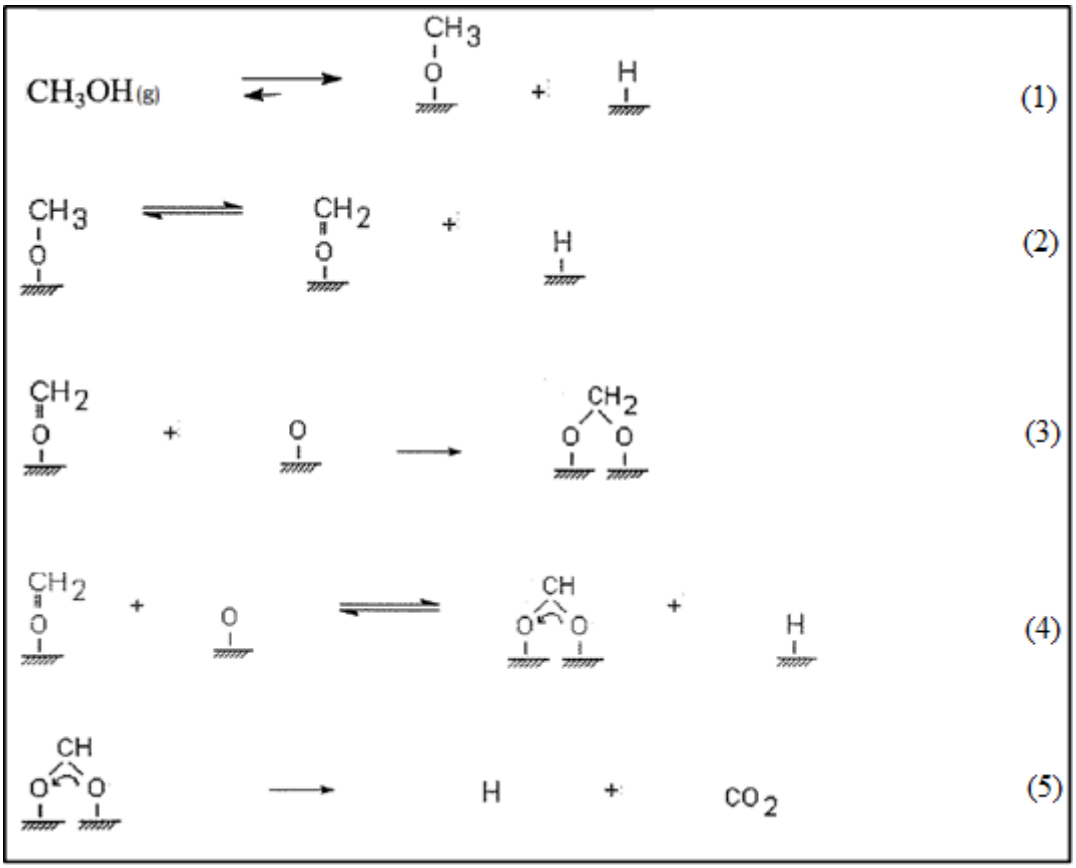
Fonte: O autor, 2015

A Figura 26, apresenta o mecanismo de decomposição do metanol para a formação de formiatos. Primeiramente o metanol é adsorvido na superfície do catalisador na forma de metoxi, que por sua vez sofre desidrogenação a formaldeído, fracamente adsorvido, com o

aumento da temperatura. A etapa de formação de formiatos é descrita como uma etapa muito complexa, apresentando como proposta mais consistente a formação do intermediário dioximetileno, obtido através da retirada de um oxigênio da rede da superfície pelo formaldeído adsorvido. Posteriormente, ocorre a formação rápida de formiatos que se decompõem na forma de hidrogênio e CO_2 (CHAUVIN *et al.,* 1990; VIEIRA, 1995).

Cabe observar que no caso dos catalisadores aqui estudados, o CO_2 formado não foi mostrado nos resultados de TPD, uma vez que não é possível distinguir entre o CO_2 formado e o estrutural.

Figura 26 - Decomposição do metanol formando formaldeído, formiatos e hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Vieira, 1995.

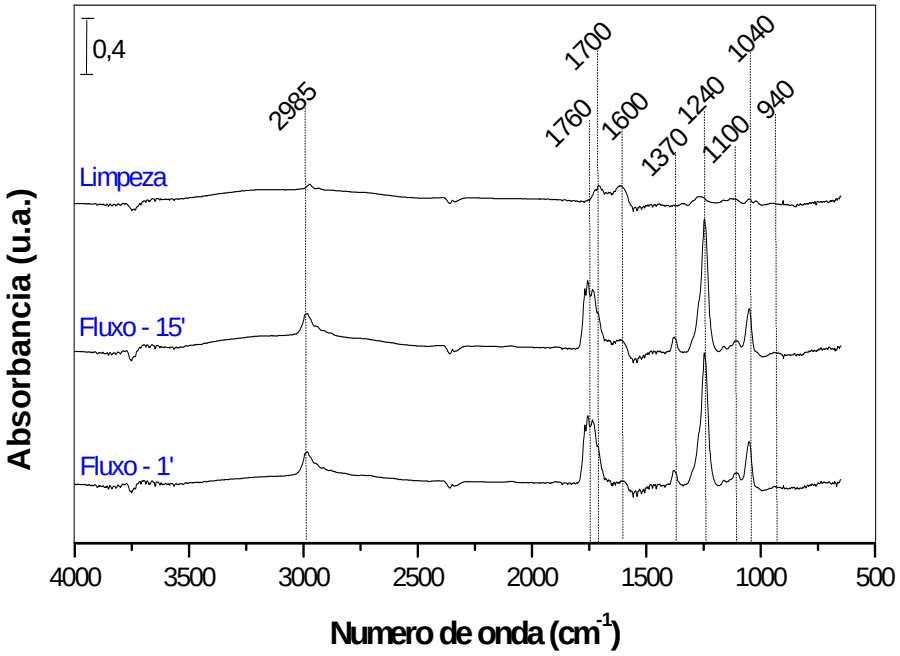
Os catalisadores Mg/La 9:1 e 1:9 mostraram espectros similares, com a presença das mesmas espécies adsorvidas. No entanto, no catalisador com maior teor de lantânio as espécies metoxi (3000 – 2600 cm^{-1}) não foram totalmente dessorvidas, comportamento

diferente do observado para o catalisador Mg/La 9:1, onde estas espécies são dessorvidas a partir 400 ºC.

4.7.3. DRIFTS de adsorção de acetato de etila - Mg/La 9:1

Nos espectros após adsorção de acetato de etila no catalisador com maior teor de magnésio (Figura 27) foram identificadas bandas características de acetato de etila fisissorvido em 2985 cm^{-1}, acompanhada por ombros em 2945 cm^{-1} e 2914 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-H; em 1760 cm^{-1} relacionada à deformação axial da ligação C=O; em 1600 cm^{-1} e 940 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação O-C-O (ν_aOCO) de carbonato bidentado (YEE *et al.,* 1999); em 1370 cm^{-1} associada ao modo de vibração simétrico característico da ligação C-H ($\delta_s CH_3$) (HAYDEN *et al.,* 1987; YEE *et al.,* 1999); e em 1240, 1100 e 1040 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação C-O. Alguns autores sugerem que as bandas em 1100 e 1040 cm^{-1} podem estar relacionadas à formação de espécies etoxi adsorvidas nas formas monodentada e bidentada, respectivamente (ZHOU *et al.,* 1987; YEE *et al.,* 1999). Após fluxo de hélio ocorre a dessorção das espécies fracamente adsorvidas, sendo apresentadas apenas as bandas relacionadas a espécies mais fortemente adsorvidas, além de uma melhor definição das bandas presentes nos espectros obtidos.

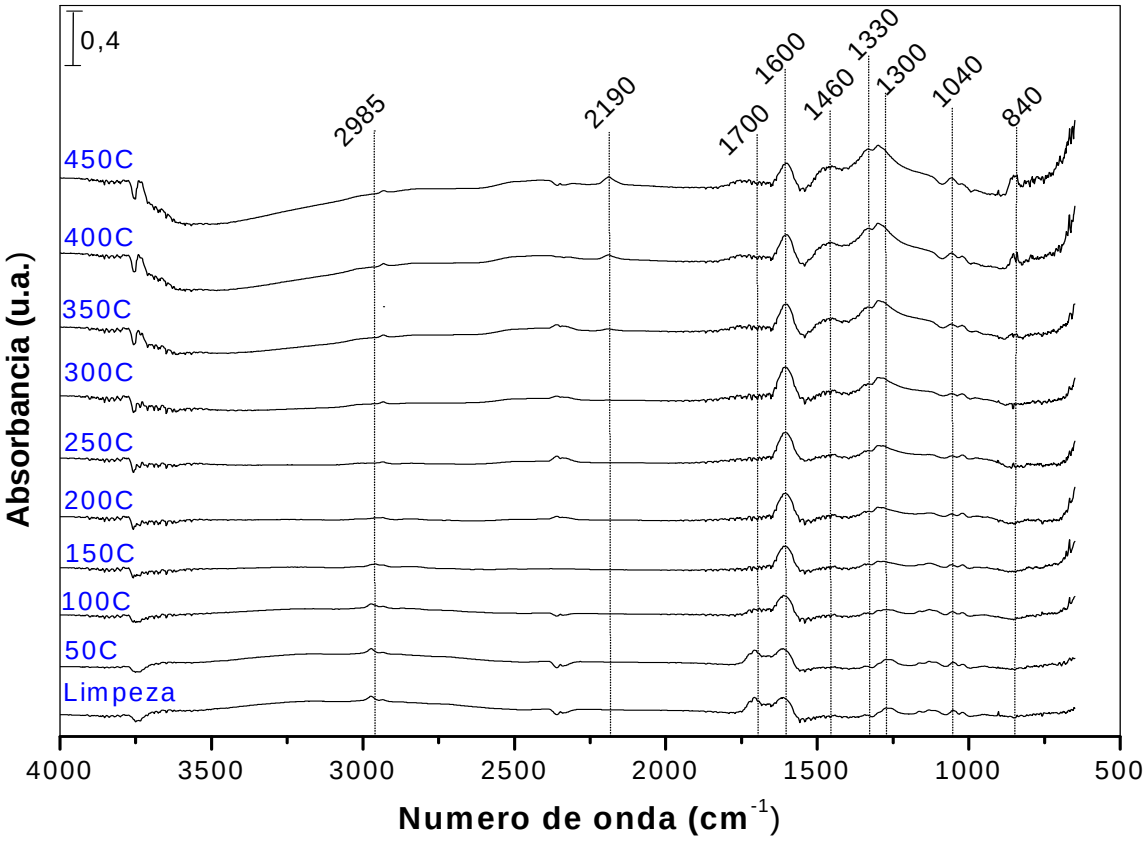
Figura 27 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 9:1 após adsorção de acetato de etila por 1 minuto, 15 minutos e limpeza.



Fonte: O autor, 2015

Os resultados de DRIFTS após dessorção térmica, mostrados na Figura 28, apresentam mudanças a partir de 100 ºC, não sendo mais observadas as bandas relacionadas à deformação axial da ligação C-H (3000 – 2600 cm^{-1}) e da ligação C=O (1700 cm^{-1}) do acetato de etila, além disso, foi notada uma melhor definição da banda em 1600 cm^{-1} (ν_aOCO). De acordo com a literatura, o aumento de intensidade desta banda com a elevação da temperatura representa a transformação das espécies de acetato em espécies de carbonatos bidentados, (BUSCA *et al.*, 1982; YEE *et al.*, 1999). Posteriormente, a 200 ºC, as bandas na região entre 1500 – 1000 cm^{-1} apresentam um aumento na intensidade, indicando a decomposição de acetato com a formação de carbonatos. A 350 ºC ocorre a formação de carbonato monodentado (840 cm^{-1}) e de CO adsorvido (2190 cm^{-1}). Em seguida, a 400 ºC pode ser observada a presença da banda em 1760 cm^{-1}, relacionada à deformação axial da ligação C=O. Estas espécies se mostraram estáveis à temperatura elevada (450 ºC).

Figura 28 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 9:1 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.



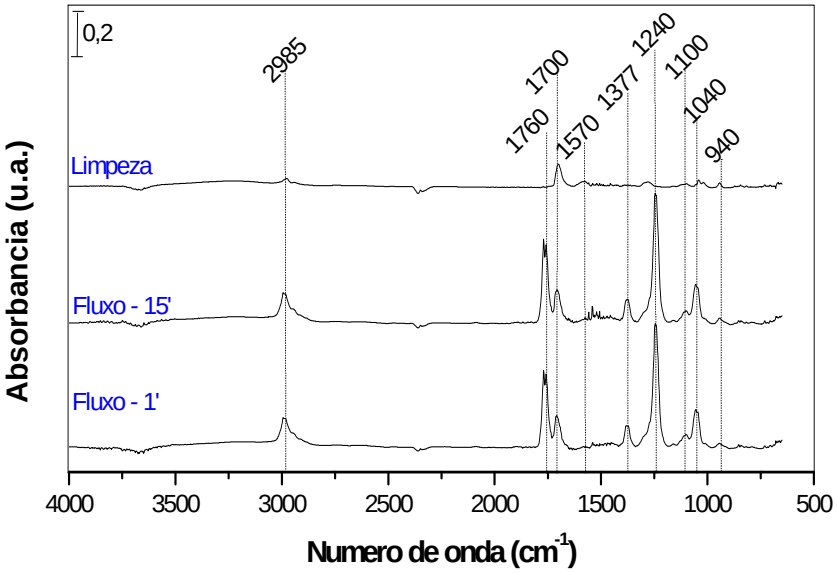
Fonte: O autor, 2015

De acordo com os resultados de TPD-acetato de etila, foi sugerido anteriormente (item 4.5.3) que não ocorreria a adsorção do acetato de etila, uma vez que não foi observada a dessorção de nenhum produto ao longo do TPD (Figura 19). No entanto, os espectros obtidos pela análise de DRIFTS mostram que o acetato de etila é adsorvido no catalisador e que o comportamento observado no TPD é devido às espécies características da adsorção do acetato de etila estarem fortemente adsorvidas no catalisador, além de serem muito estáveis.

4.7.4. DRIFTS de adsorção de acetato de etila - Mg/La 1:9

Os espectros de infravermelho após adsorção de acetato de etila no catalisador com maior teor de lantânio, apresentados na Figura 29, mostram a presença de bandas relacionadas a espécies de acetato em fase gasosa em 2985, 2945 e 2914 cm^{-1}, relacionados ao estiramento da ligação C-H, em 1760 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}, atribuídas à deformação axial da ligação C=O, em 1580 cm^{-1} acompanhada por ombros entre 1550, 1450 e 940 cm^{-1} e que são indicativas do estiramento assimétrico da ligação O-C-O de carbonato bidentado, e em 1377 cm^{-1}, atribuída ao modo de vibração simétrico característico da ligação C-H. As bandas em 1040, 1100 e 1240 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-O. Após fluxo de He são identificadas as espécies de acetato adsorvidas na superfície do catalisador, com a permanência das bandas na região entre 2600 – 3000 cm^{-1} e 910 – 1800 cm^{-1}.

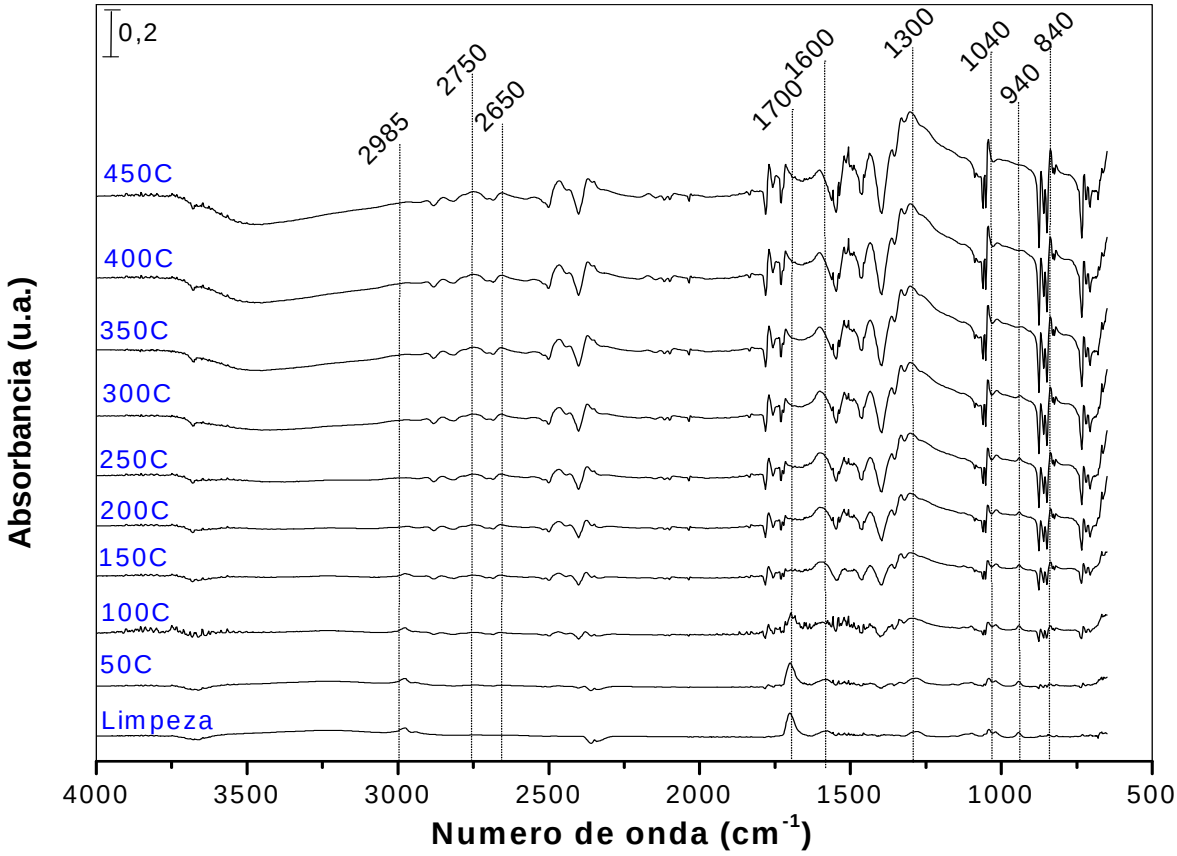
Figura 29 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:9 após adsorção de acetato de etila por 1 minuto, 15 minutos e limpeza.



Fonte: O autor, 2015

Os resultados após dessorção térmica, apresentados na Figura 30, mostram que o aumento da temperatura gerou modificações no perfil do espetro após 100 ºC, apresentando o desaparecimento de bandas na região de 2600 – 3000 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento da ligação C-H. A 150 ºC ocorre à formação de carbonatos, com bandas entre 1600 – 1000 cm^{-1}, devido à decomposição do acetato de etila. Em seguida, a 200 ºC, parte do carbonato bidentado (940 cm^{-1}) é decomposto, além de ser observada a formação de carbonatos monodentados em 840 cm^{-1}. Tais espécies se mostram estáveis mesmo à temperatura elevada (450 ºC).

Figura 30 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:9 após limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.



Fonte: O autor, 2015

Assim como ocorreu com o catalisador Mg/La 9:1, o TPD-acetato de etila havia sugerido que não ocorria a adsorção do acetato de etila no catalisador. No entanto, os resultados de DRIFTS mostram que essa adsorção ocorre e que as espécies formadas após

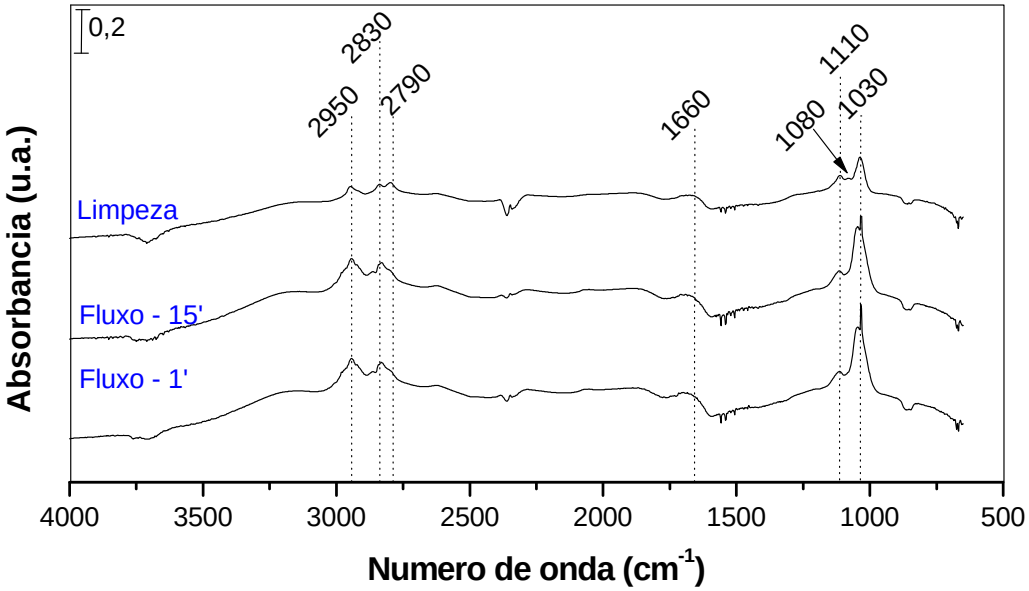
adsorção de acetato de etila são fortemente adsorvidas e estáveis; em consequência disso, tais espécies não se decompõem, justificando, assim, os perfis de TPD observados (Figura 17).

4.7.5 - DRIFTS + MS de metanol – Mg/La 1:1

Os espectros obtidos após adsorção de metanol no catalisador com relação molar igual a 1, mostrados na Figura 31, apresentam bandas em 1110 cm^{-1}, que são atribuídas a espécies metoxi tipo I derivadas da ruptura da ligação O-H da molécula de metanol devido a interação com a superfície do catalisador, e em 1030 cm^{-1}, relacionada à espécies metoxi tipo H devidas a adsorção do metanol não dissociado no catalisador (HINCAPIÉ *et al*, 2014). A banda em 1660 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da ligação H-O-H da água presente no espaço interlamelar do catalisador e as bandas entre 3000 - 2600 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial da ligação C-H provenientes de espécies metoxi adsorvidas e/ou metanol não dissociado.

Após tratamento sob corrente de He, ocorreu a dessorção das espécies fisissorvidas ou fracamente adsorvidas, sendo observadas bandas características das espécies metoxi adsorvidas na superfície do catalisador e de água interlamelar. Além disso, foi observada a formação de espécies metoxi tipo II na forma de um pequeno ombro em 1080 cm^{-1}. A literatura reporta que estas espécies apresentam uma coordenação bidentada e não dissociada, mostrando-se estáveis a temperatura até 350 ºC (BENSITEL *et al.,* 1991; HINCAPIÉ *et al*, 2014). Esta espécie não foi identificada em nenhum dos demais catalisadores avaliados neste estudo.

Figura 31 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após adsorção de metanol por 1 minuto e 15 minutos e limpeza.



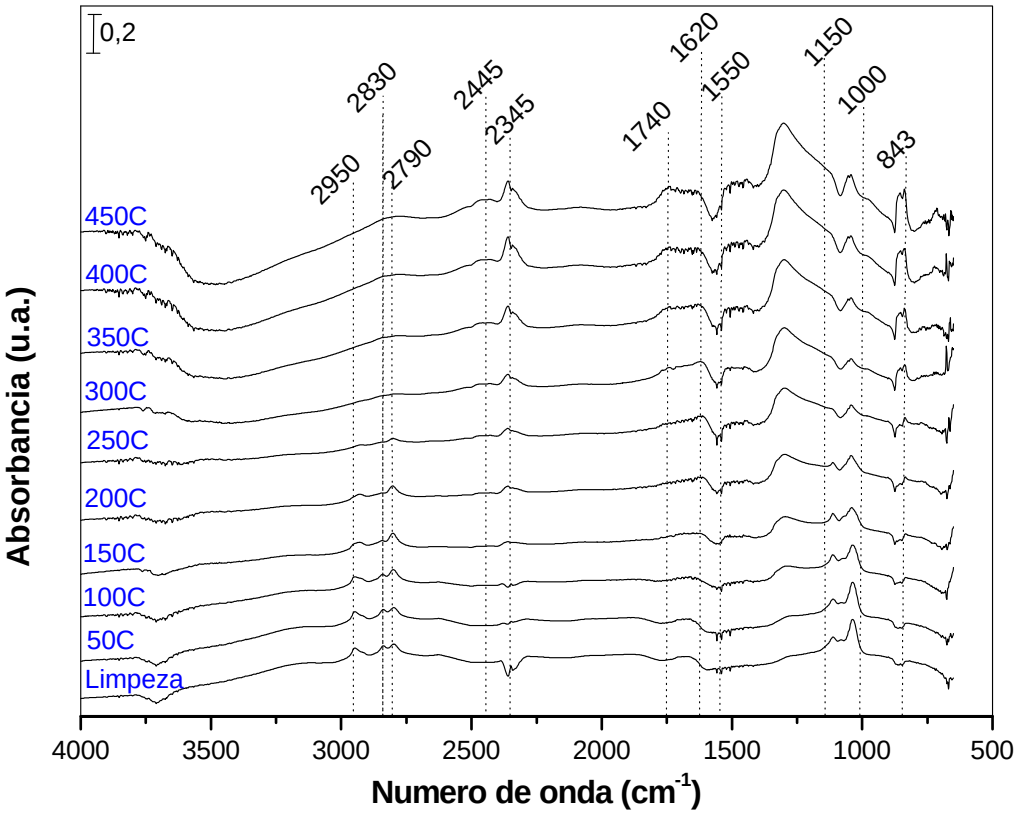
Fonte: O autor, 2015

Posteriormente, com o inicio do tratamento térmico (Figura 32) foi observado que o perfil do espectro apresenta modificações apenas após a temperatura de 100 ºC, com a redução de intensidade da banda em 1660 cm^{-1} devido à decomposição da água interlamelar e o início da formação de carbonatos monodentados e bidentados na região entre 1150 - 1550 cm^{-1} e 843 cm^{-1}. Em seguida, a 200 ºC, é observada a decomposição de espécies metoxi, cujas bandas características são apresentadas na região entre 3000 - 2600 cm^{-1} e a 1100 cm^{-1}, com a formação de CO_2 em fase gasosa (2345 cm^{-1}). A formação de CO_2 pode ser decorrente da reação do metanol com a água interlamelar e/ou com o oxigênio da superfície. A formação de H_2 é somente verificada através da espectrometria de massas, uma vez que moléculas diatômicas e homonucleares não apresentam bandas no infravermelho. Assim, conforme pode ser observado no perfil de espectrometria de massas registrado durante a análise de DRIFTS, ilustrado na Figura 33, a formação de hidrogênio tem início em 200 ºC e máxima formação em 250 e 300 ºC. Cabe observar que o hidrogênio pode ser formado a partir da reação de desidrogenação do metanol, com formação de formaldeído e/ou pela reação de oxidação com formação de CO_2 (Figura 34).

Prosseguindo com o aumento da temperatura, ocorre um aumento na formação de CO_2 gasoso em 2345 cm^{-1} (200 ºC) e, a partir de 350 ºC, a decomposição do metoxi leva a

formação de espécies formiatos (HCO-) na região entre 1750 - 1600 cm^{-1} e formação de CO_2 adsorvido em 2445 cm^{-1}. O aumento da intensidade das bandas entre 1150 - 1550 cm^{-1} e 843 cm^{-1}, relacionadas aos carbonatos, se deve a adsorção de parte do CO_2 gasoso na superfície da amostra.

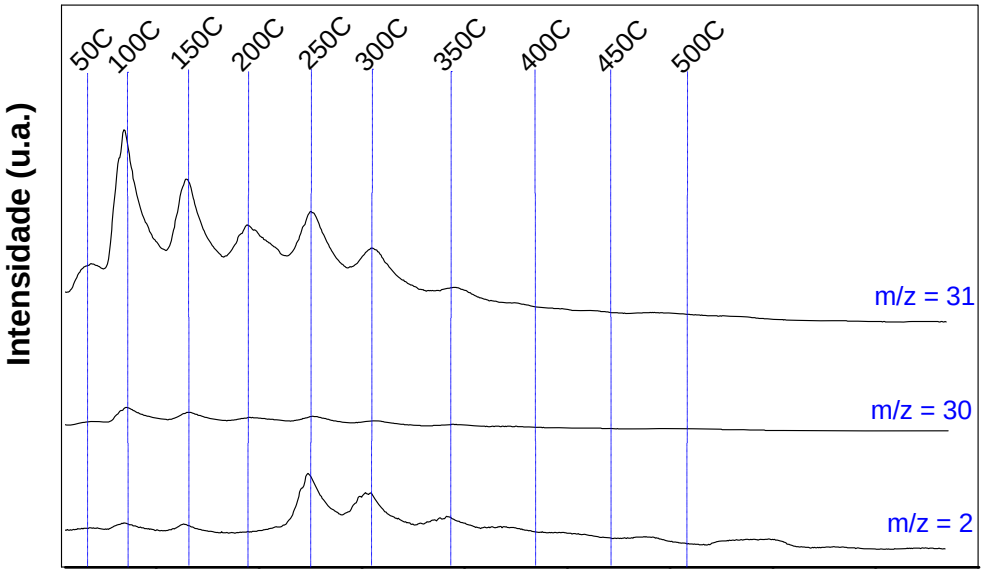
Figura 32 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após (a) limpeza, após dessorção a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.



Fonte: O autor, 2015

A partir destes resultados foi observado que as espécies metoxi (1150 - 1000 cm^{-1}), carbonatos (1550 - 1150 cm^{-1} e 843 cm^{-1}) e formiatos (1750 - 1550 cm^{-1}) são muito estáveis à temperatura elevada (450 ºC). Além disso, a decomposição do metanol ocorre via reação de oxidação, com formação de CO_2, a partir de 150 ºC. Por outro lado, o acompanhamento com o espectrômetro de massas (Figura 33) mostrou que ocorre a dessorção de H_2 e formaldeído, via reação de desidrogenação, a temperaturas acima de 250 ºC.

Figura 33 - Perfis de massas após adsorção de metanol na amostra Mg/La 1:1 (Metanol = 31; Formaldeído = 30; Hidrogênio = 2; Metano = 14).



Fonte: O autor, 2015

Figura 34 - Esquema de decomposição do metanol formando CO_2

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298K} = 49.4 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_3OH + aO_2 + (1 - 2a)H_2O \rightarrow CO_2 + (3 - 20)H_2$$
$$(0 \leq a \leq 0.5)$$

$$CH_3OH \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H^o_{298K} = 90.5 \text{ kJ/mol}$$

Fonte: Li *et al.*, 2010.

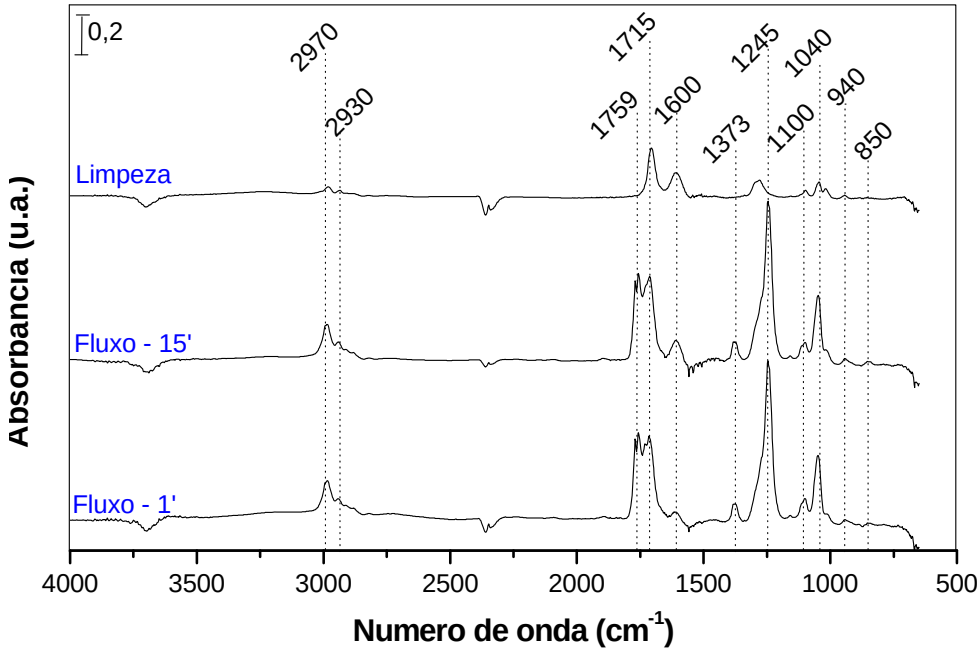
4.7.6 - <u>DRIFTS + MS de acetato de etila – Mg/La 1:1</u>

Os espectros após adsorção de acetato de etila no catalisador com relação molar Mg/La igual a 1:1, Figura 35, apresentam bandas características de acetato de etila em fase gasosa, na região de 3000 – 2600 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento da ligação C - H (νCH); entre 1780 1680 cm^{-1}, devidas à deformação axial da ligação C=O; em 1600 cm^{-1} e 940 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação O-C-O (ν_aOCO) de carbonato bidentado; em 1373 cm^{-1}, referente ao modo de vibração simétrico da ligação C-H ($\delta_s CH_3$) e

em 1245, 1100 e 1040 cm^{-1} devidas ao estiramento da ligação C-O. A literatura reporta que bandas em 1100 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} podem estar relacionadas a espécies etoxi adsorvidas nos modos monodentado e bidentado, respectivamente, formadas a partir da adsorção dissociativa do acetato de etila (ZHOU *et al.*, 1987; YEE *et al.*, 1999).

Após tratamento sob corrente de He ocorreu a dessorção das moléculas fisissorvidas, tornando visíveis as bandas relativas a espécies adsorvidas quimicamente na superfície do catalisador. Portanto, foram observadas bandas na região de 3000 - 2600 cm^{-1} (νCH), em 1715 cm^{-1}, relativa à deformação axial da ligação C=O, e em 1600 cm^{-1} (ν_aOCO). A banda em 1245 cm^{-1} foi deslocada para 1280 cm^{-1} devido ao fato das espécies acetato de etila estarem adsorvidas. Foram observadas também bandas em 1100 cm^{-1} e 1040 cm^{-1}, atribuídas as espécies etoxi formadas pela adsorção dissociativa do acetato de etila.

Figura 35 - Espectros de DRIFTS do catalisador Mg/La 1:1 após adsorção de acetato de etila por 1 minuto, 15 minutos e limpeza.

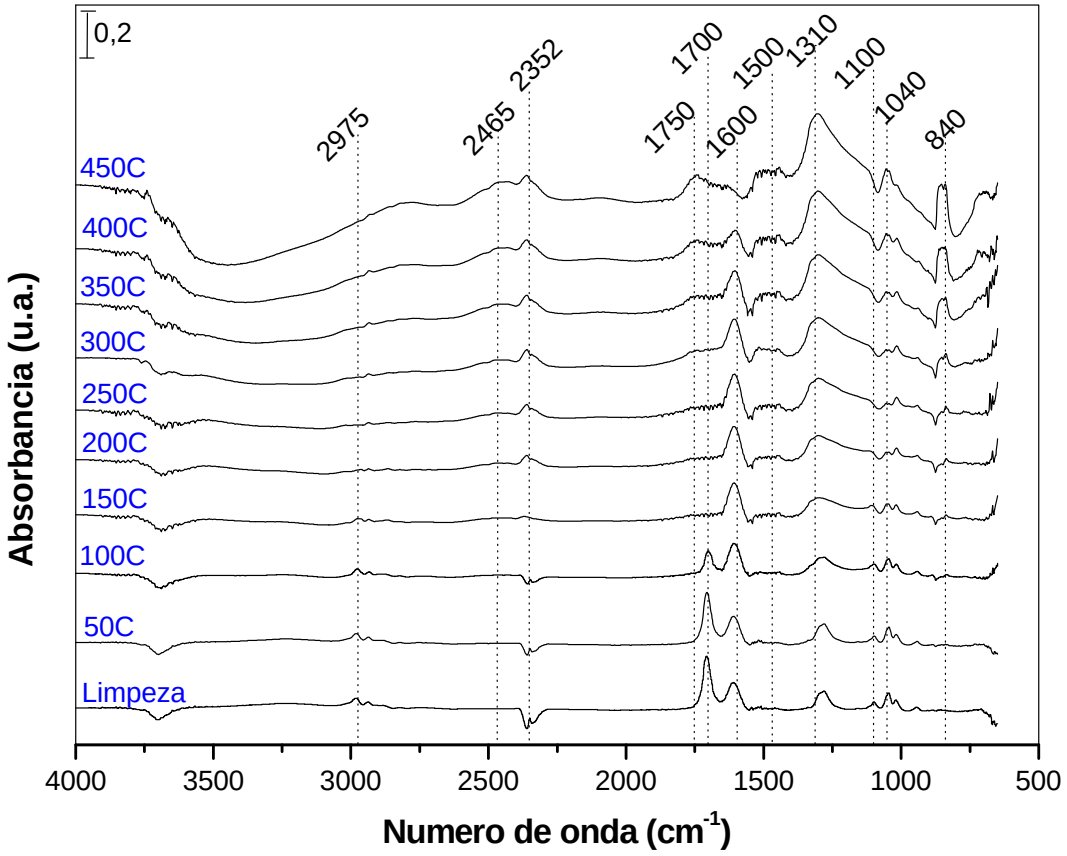


Fonte: O autor, 2015

Os resultados após tratamento térmico, apresentados na Figura 36, mostram que o aquecimento causou modificações no perfil dos espectros somente após a temperatura atingir 100 ºC, sendo observada a redução de intensidade das bandas entre 3000 - 2600 cm^{-1} (νCH),

1100 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} atribuídas ao acetato de etila, juntamente com o alargamento da banda entre 1500 - 1150 cm^{-1}, indicando a decomposição do acetato de etila e a formação de carbonatos. Em seguida, observa-se a formação de CO_2 adsorvido e gasoso na região entre 2500 - 2200 cm^{-1} e, a 300 ºC, foi observado o aumento de intensidade da banda em 1040 cm^{-1}, atribuída à formação de espécies etoxi, além da formação de carbonato monodentado em 840 cm^{-1}. A 450 ºC a banda característica relativa ao carbonato bidentado (ν_aOCO) em 1600 cm^{-1} desapareceu, indicando a dessorção desta espécie a temperatura elevada. As demais espécies se mostraram estáveis a alta temperatura (450 ºC).

Figura 36 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após limpeza, após dessorção de acetato de etila a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.

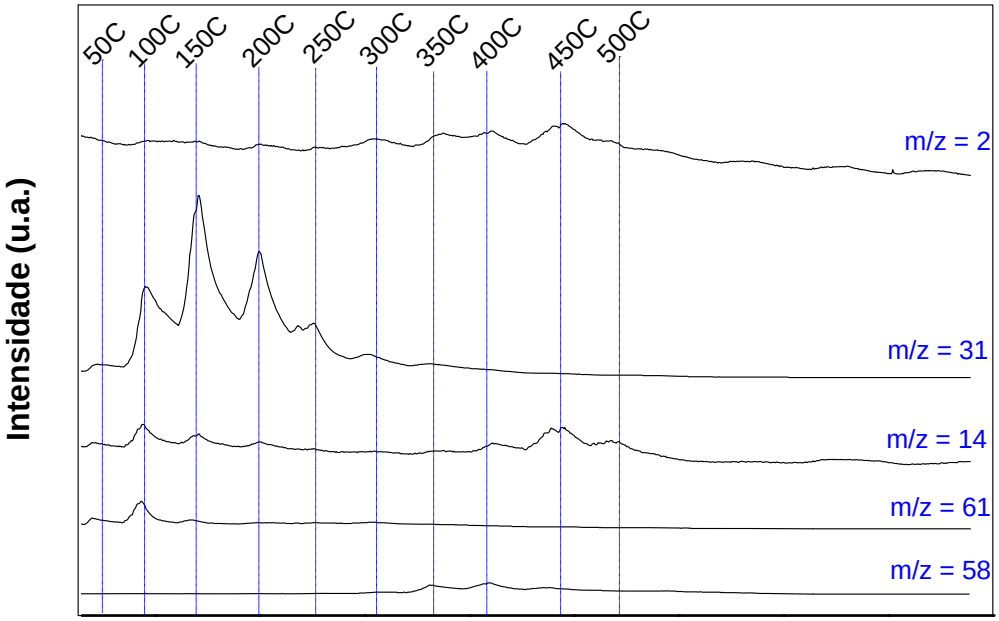


Fonte: O autor, 2015

Os resultados de DRIFTS podem ser confirmados com o auxilio dos resultados de espectrometria de massas e de TPD-acetato de etila, apresentados nas Figuras 37 e 18,

respectivamente, onde foi identificada a dessorção de acetato de etila e espécies etoxi na forma de etanol a partir de 100 ºC. O acetato de etila adsorvido é totalmente dessorvido entre 100 e 150 ºC, entretanto, os resultados de DRIFTS mostram que as espécies relativas a sua adsorção dissociativa, como as espécies etoxi, permanecem adsorvidas na superfície do catalisador. Tais espécies são dessorvidas entre 100 e 350 ºC, no entanto, os resultados de DRIFTS mostram a existência das mesmas adsorvidas fortemente no catalisador. O desaparecimento da banda atribuída a carbonato bidentado (ν_aOCO) a 450 ºC pode ser atribuída a dessorção de acetona apresentada no perfil da m/z = 58 entre 350 e 450 ºC, via oxidação parcial do etanol.

Figura 37 - Gráficos de massas após adsorção de acetato de etila na amostra Mg/La 1:1 (m/z: Hidrogênio = 2; Etanol = 31; Metano = 14; Acetato de etila = 61; Acetona = 58).

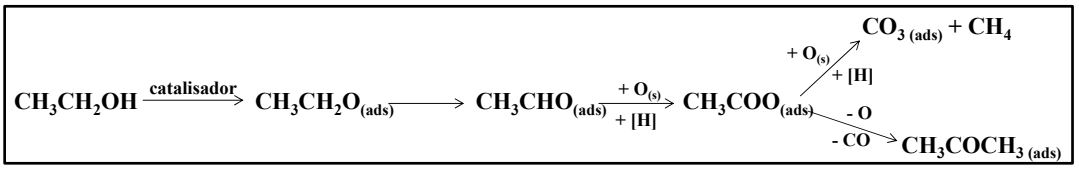


Fonte: O autor, 2015.

Alguns trabalhos reportam a formação de acetona a partir da oxidação do etanol conforme ilustra a Figura 38 (YEE *et al.,* 1999; IDRISS *et al.,* 2000). O etanol é adsorvido no catalisador na forma de etoxi, como observado pelo DRIFTS, em seguida é desidrogenado gerando acetaldeído que, posteriormente, a partir do oxigênio presente na superfície do catalisador é oxidado e forma acetato adsorvido que origina a acetona. A formação de acetona

foi confirmada a partir do espectro de massas. Logo após esta etapa ocorre a formação de carbonatos e acetona na superfície do catalisador juntamente com a dessorção de metano.

Figura 38 – Mecanismo da reação de oxidação do etanol formando acetona.



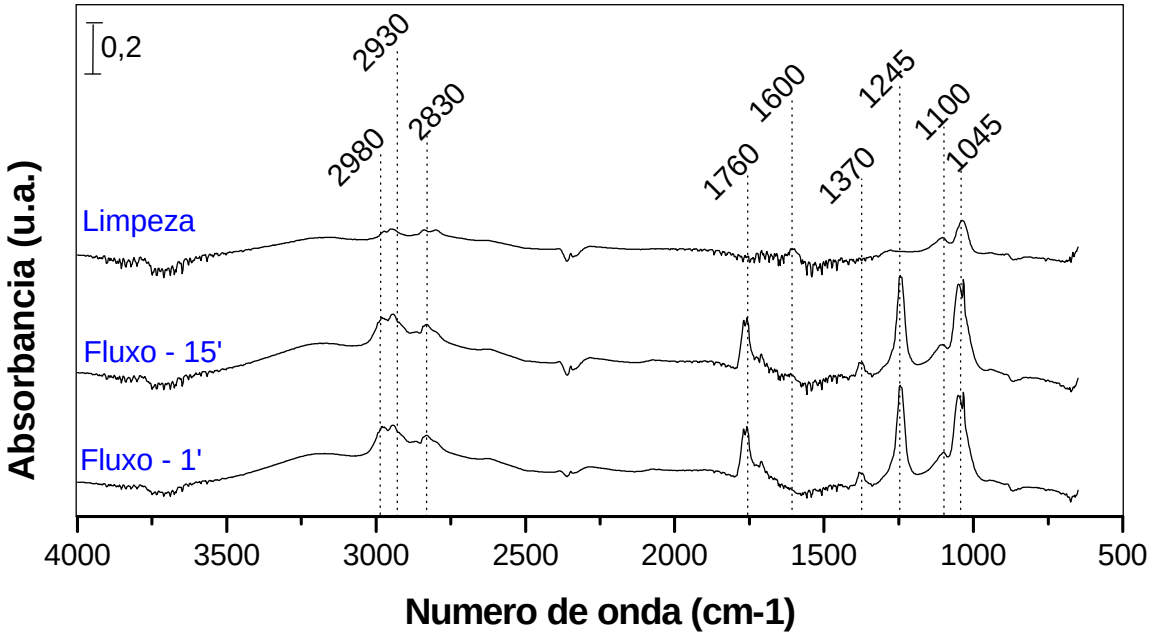
Fonte: Adaptado de Yee *et al.,* 1999.

4.7.7 - <u>DRIFTS + MS da mistura, metanol + acetato de etila – Mg/La 1:1</u>

Os espectros obtidos após adsorção da mistura, metanol e acetato de etila, apresentados na Figura 39, mostram bandas características de ambas as moléculas adsorvidas. A partir dos resultados mostrados para adsorção das moléculas sonda separadamente, observa-se que há uma semelhança do número de onda em que as bandas de ambas as moléculas aparecem, tornando difícil identificar se a banda é referente ao metanol ou ao acetato de etila. Após a adsorção da mistura foram observadas bandas largas na região entre 3000 - 2600 cm^{-1} características ao modo de vibração axial da ligação C-H (νCH), tal alargamento é deveido a esta região apresentar bandas referentes a espécies metoxi adsorvidas e/ou metanol não dissociado e a acetato de etila fisissorvido e/ou adsorvido quimicamente; a banda em 1760 cm^{-1} esta relacionada à deformação axial da ligação C=O; a banda em 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação O-C-O (ν_aOCO) de carbonato bidentado; a banda em 1370 cm^{-1} esta relacionada ao modo de vibração simétrico característico da ligação C-H (δ_sCH); a banda em 1245 cm^{-1} esta relacionada ao estiramento da ligação C-O; a banda em 1100 cm^{-1} é atribuída a espécies metoxi tipo I derivada da ruptura da ligação O-H da molécula de metanol; em 1045 cm^{-1} é observada a banda relativa a espécie metoxi tipo H proveniente da adsorção do metanol não dissociado. Esta banda mostrou um leve deslocamento que pode ser devido a presença do acetato de etila e de sua interação com o mesmo.

Após tratamento sob corrente de He, foi realizada a dessorção das moléculas fisissorvidas, tornando visíveis as bandas referidas às espécies adsorvidas quimicamente na superfície do catalisador. Portanto, foram observadas bandas entre 3000 - 2600 cm^{-1} (νCH), em 1600 cm^{-1} (ν_aOCO) e bandas em 1100 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} atribuídas as espécies metoxi tipo I e Tipo H, respectivamente.

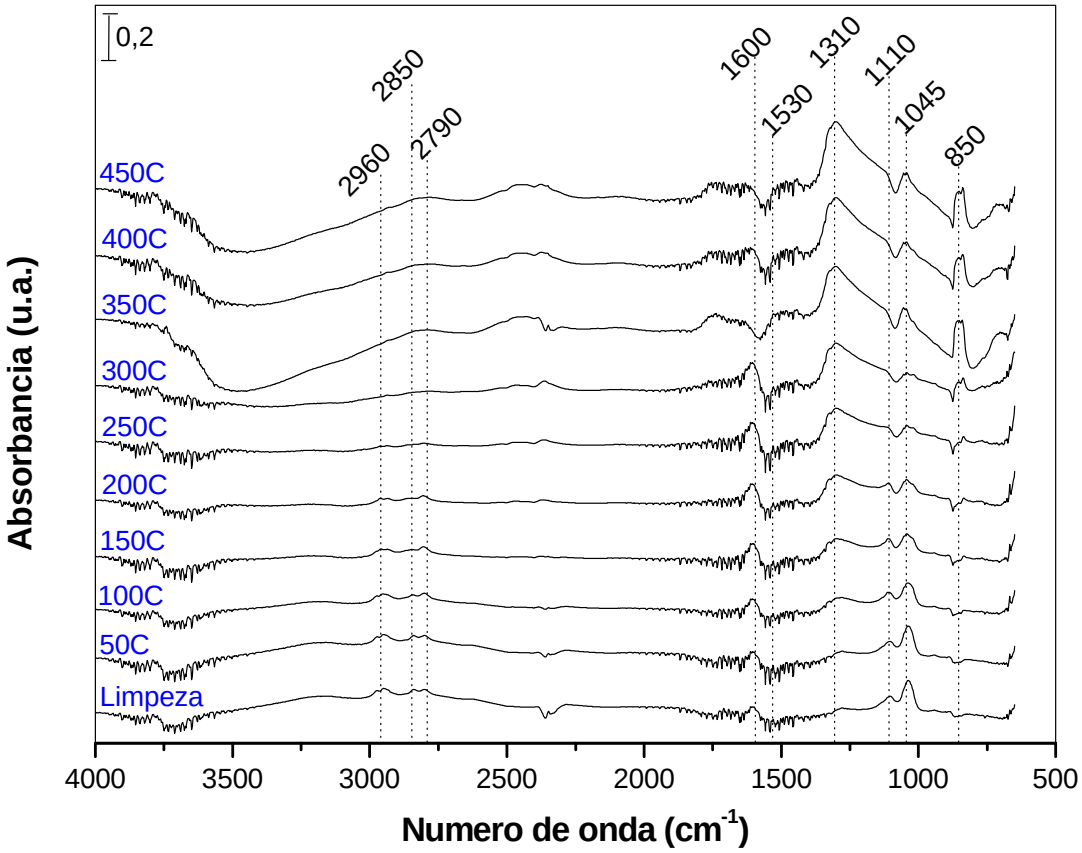
Figura 39 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após adsorção da mistura, metanol + acetato de etila, por 1 minuto e 15 minutos e limpeza.



Fonte: O autor, 2015

O tratamento térmico (Figura 40) acarretou mudanças no perfil do espectro apenas após 100 ºC, assim como foi notado nos demais testes de DRIFTS e TPD. A esta temperatura foi verificada a decomposição das espécies presentes na região entre 3000 – 2600 cm^{-1} com a formação de carbonatos monodentados e bidentados na região entre 1550 – 1150 cm^{-1}. Em seguida, a 300 ºC observa-se a formação de carbonato monodentado em 840 cm^{-1}. Posteriormente, a 350 ºC, foi verificada a dessorção de carbonato bidentado (ν_aOCO) em 1600 cm^{-1}, nesta mesma temperatura foi observado um aumento de intensidade da banda em 1045 cm^{-1}, que pode ser atribuída à espécie metoxi, derivada da adsorção dissociativa do metanol, e à espécie etoxi, derivada da adsorção dissociativa do acetato de etila.

Figura 40 - Espectros de DRIFTS da amostra Mg/La 1:1 após limpeza, após dessorção da mistura, metanol e acetato de etila, a 50 ºC, 100 ºC, 150 ºC, 200 ºC, 250 ºC, 300 ºC, 350 ºC, 400 ºC e 450 ºC.



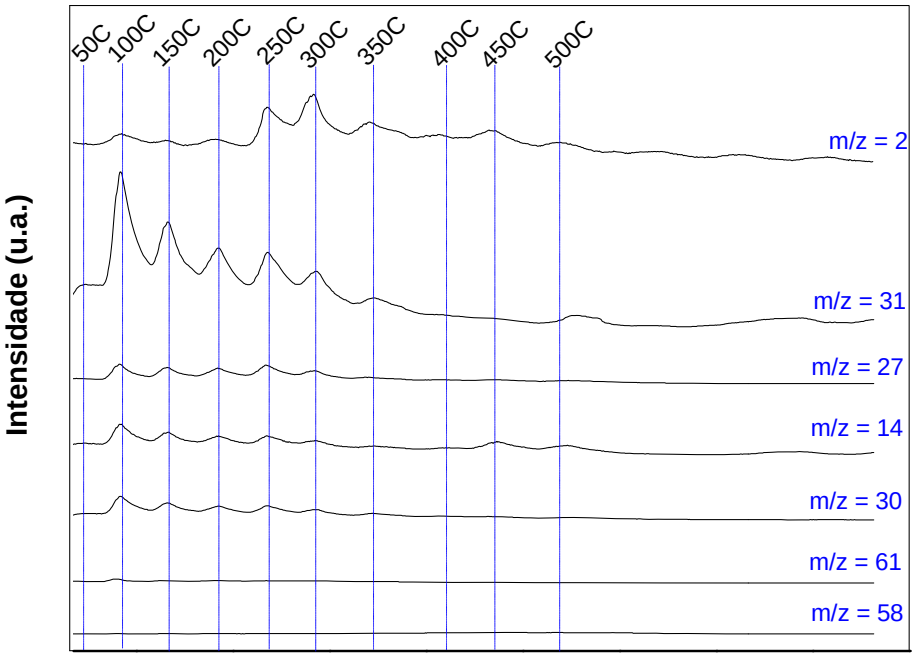
Fonte: O autor, 2015

Os perfis de espectrometria de massas (Figura 41) mostram que após a temperatura atingir 100 ºC ocorre a dessorção de metanol e de traços de acetato de etila fracamente adsorvidos, juntamente com etanol formado a partir das espécies etoxi originalmente adsorvidas. Os picos observados para a dessorção de hidrogênio a temperaturas inferiores a 400 ºC estão relacionados à decomposição do acetato de etila e de parte do metanol. Posteriormente, as espécies metoxi e etoxi adsorvidas são dessorvidas na forma de CO_2, H_2 e metano a temperaturas iguais e/ou superiores a 400 ºC. Além disso, ocorre a oxidação de parte das espécies etoxi formando traços de acetona entre 450 e 500 ºC.

Os resultados obtidos por DRIFTS e por espectrometria de massas após adsorção da mistura metanol e acetato de etila seguida de dessorção térmica indicam que o metanol se adsorve preferencialmente nos sítios básicos presentes no catalisador Mg/La 1:1, pois as

espécies adsorvidas observadas são predominantemente as intermediárias formadas a partir da adsorção do metanol.

Figura 41 - Perfis de massas após adsorção da mistura, metanol + acetato de etila, na amostra Mg/La 1:1 (Hidrogênio = 2; Etanol = 27; Acetato de etila = 61; Acetona = 58; Metanol = 31; Metano = 14; Formaldeído = 30).

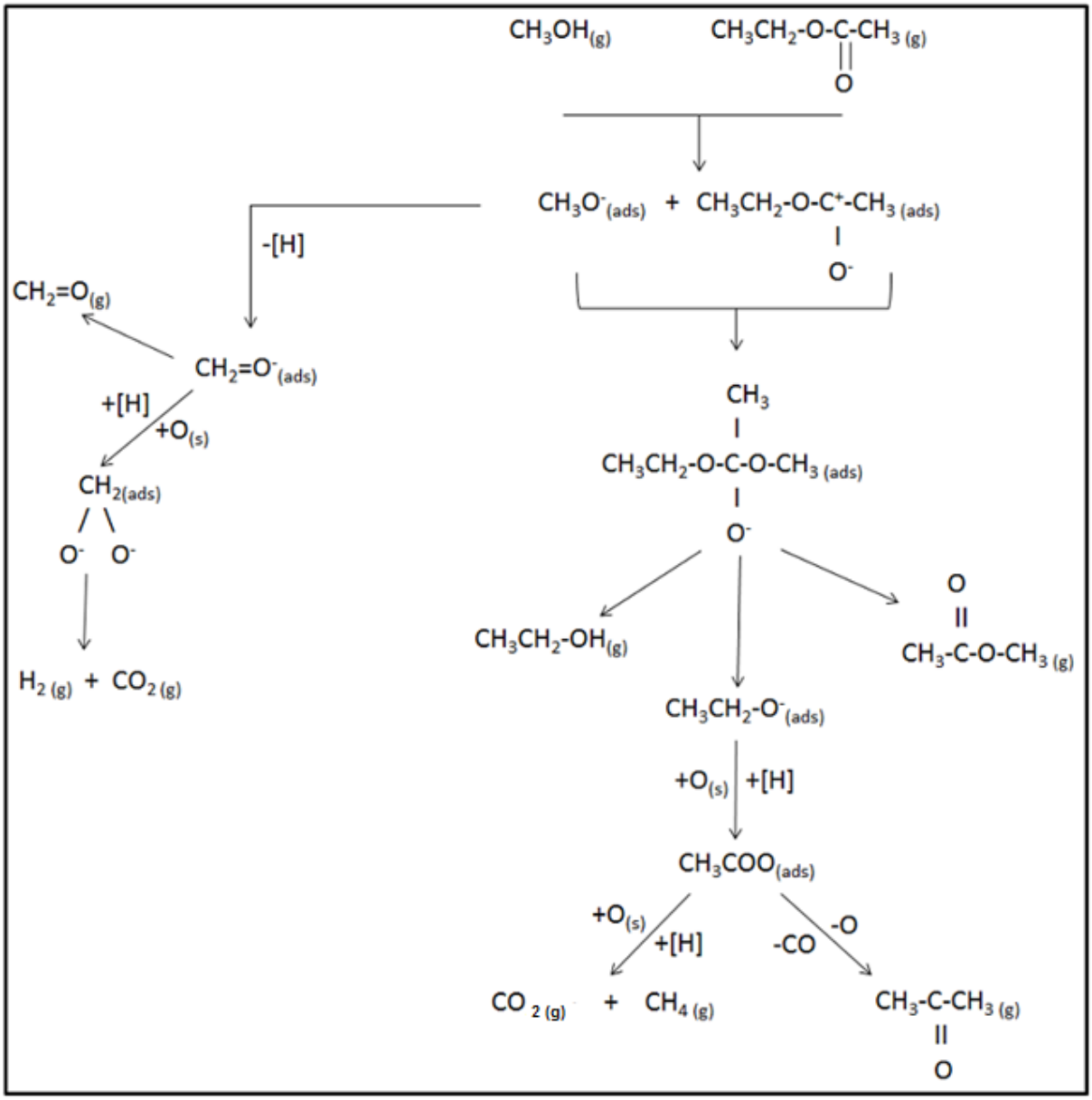


Fonte: O autor, 2015

A literatura reporta que a adsorção do álcool tem um papel importantíssimo nas reações de transesterificação catalisadas por sólidos básicos. Tal proposta foi baseada em estudos cinéticos e de avaliação catalítica, a partir dos quais foram propostos alguns mecanismos reacionais. No entanto, estes mecanismos não foram confirmados por estudos experimentais baseados na investigação das espécies adsorvidas na superfície dos catalisadores. No presente trabalho, a importância do metanol frente a esta reação foi observada pelas analises de DRIFTS-QMS, as quais confirmaram a adsorção preferencial do metanol na superfície do catalisador. A utilização do QMS acoplado ao DRIFTS possibilitou observar que as espécies etoxi não são totalmente dessorvidas na forma de etanol, mas que uma parte é oxidada pelo oxigênio presente no catalisador formando acetona e metano, em quantidades muito pequenas, tornando difícil a detecção por infravermelho e mostrando a necessidade de uma técnica complementar e mais sensível (QMS). É importante observar que

a literatura não registra a formação de acetona e metano nos mecanismos propostos até o momento. A partir dos experimentos realizados no presente estudo foi proposta uma rota reacional, apresentada na Figura 42, onde inicialmente ocorre a adsorção de ambas as moléculas, metanol e acetato de etila, na superfície do catalisador, seguida da formação de um intermediário tetraédrico proveniente da ligação entre a carbonila do éster com o oxigênio do álcool. Posteriormente, ocorre o rearranjo deste intermediário levando a formação de etanol e acetato de metila em fase gasosa, além disso, ocorre a formação de espécies etoxi adsorvidas no catalisador. As espécies etoxi adsorvidas são oxidadas pelo oxigênio presente no catalisador formando acetona, metano e CO_2 em fase gasosa. Juntamente com estas espécies, ocorre simultaneamente, a formação de espécies formiatos na superfície do catalisador, que, em seguida, são decompostas na forma de H_2 e CO_2.

Figura 42 – Rota reacional proposta



Fonte: O autor, 2015

CONCLUSÕES

As analises de DRX demonstraram que os catalisadores apresentam como principais fases os carbonatos de lantânio e de magnésio.

Os resultados de DRX *in* situ e analise termogravimétrica mostraram que os carbonatos são decompostos apenas a temperaturas iguais ou superiores a 750 ºC.

As análises de TPD de He mostraram que a estrutura do catalisador retém H_2O e CO_2 mesmo após calcinação a 450 ºC e secagem *in* situ a 200 ºC.

Os perfis de TPD de metanol apresentaram a formação de formaldeído e hidrogênio, via reação de desidrogenação, para todos os catalisadores.

Os perfis de TPD de acetato de etila sugeriram a ausência de adsorção ou forte adsorção nos catalisadores Mg/La 1:9 e 9:1, enquanto no Mg/La 1:1 observou-se a formação de etanol e acetona.

A partir dos resultados de DRIFTS de metanol foi verificado que este se adsorve formando as mesmas espécies metoxi nos três catalisadores, exceto a tipo II observada apenas no Mg/La 1:1, formando formiatos e hidrogênio.

A partir dos resultados de DRIFTS de acetato de etila verificou-se que o acetato de etila adsorve de forma dissociada com a formação de espécies etoxi, com a formação de etanol, além de acetona e metano, via reação de oxidação.

A espectrometria de massas acoplada ao DRIFTS permitiu a identificação de intermediários formados em fase gasosa e adsorvidos na superfície do catalisador simultaneamente. Assim, foi possível sugerir uma rota reacional para estes catalisadores onde o metanol e o etanol são parcialmente dessorvidos durante o aquecimento; as espécies de metanol adsorvidas como metoxi monodentado são desidrogenadas formando formiatos adsorvidos, que dessorvem como formaldeído, e as espécies de etanol adsorvido são oxidadas formando acetona, metano e CO_2. Além disso, os resultados de TPD confirmaram estes resultados e a rota reacional proposta.

SUGESTÕES

Verificar por DRIFTS-MS com avaliação contínua dos perfis de massas presentes na fase gasosa, as espécies adsorvidas na superfície do catalisador e os produtos de reação com o aumento da temperatura para a mistura metanol e acetato de etila.

Realizar medidas utilizando molécula de metanol marcada para verificar a origem do álcool dessorvido durante a reação.

Realizar testes catalíticos com o material sintetizado para avaliar o seu desempenho na reação de transesterificação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA MCT. *Lançado o Programa Nacional de Produção do Biodiesel*. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115041209>. Acesso em 15 fev. 2013.

BRASIL ESCOLA. *Biodiesel no Brasil*. Disponível em: <http://www.brasilescola.com/quimica/biodiesel-no-brasil.htm>. Acesso em 15 fev. 2013.

FOLHA DE SÃO PAULO. *Ônibus a biodiesel reduz da poluição em Curitiba.* Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/775994-onibus-a-biodiesel-reduz-30-da-poluicao-em-curitiba.shtml>. Acesso em 16 fev. 2015.

BIODIESELBR. *Biodiesel no Brasil.* Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>. Acesso em 16 fev. 2013

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. Disponível em: <http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>. Acesso em 16 fv. 2015.

BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production: a review. Resources, *Conservation and Recycling*, Kolkata, India, v. 53, p. 490 - 497, May 2009.

BABU, N. S. et al. Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst. *Energy & Fuels*, Hyderabad, India v. 22, p. 1965–1971, February 2008.

BERNINI, D. S. A. et al. Transesterificação de óleo de soja via rota metílica utilizando catalisador heterogêneo superbásico $CaO/(NH_4)_2CO_3$. Separata de: 5 º Congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, Lavras: UFLA, Julho 2008.

BEVILAQUA, G. M. Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agricola) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo: 2011.

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

BENSITEL, M.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. C. Use methanol as a probe to study the adsorpson sites of different MgO samples. *Mater. Chemistry Phys*, Caen, France, v. 28, p. 309 - 320, July 1991.

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

BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*. Genova, Italy, v. 7, p. 89 - 126, November 1982.

CATRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applyed Catalisys A: General*, Heslington, England, v. 287, p. 183 - 190, May 2005.

CHIZALLET, C. et al. Thermodynamic brønsted basicity of clean MgO surfaces determined by their deprotonation ability: Role of $Mg^{2+}O^{2-}$ pairs. *Catalysis Today*, v. 116, p. 196 - 205, Paris, France, June 2006.

CHUAYPLOD, P.; TRAKARNPRUK, W. Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg(Al)La hydrotalcites and metal/MgAl oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bangkok, Thailand, v. 48, p. 4177 - 4183, August 2009.

DAVYDOV, A. A. Infrared spectroscopy of absorbed species on the surface of transition Metal Oxides. Institute of catalysis, West Sussex, England: C. H. Rochester (Ed.), 1990.

DI COSIMO J. I. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg–Al basic oxides, *Journal of Catalisys*. Santa Fe, Argentina, v. 178, p. 499 – 510, September 1998.

DI SERIO, M.et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res*., Napoli, Italy, v.45, p. 3009 - 3014, March 2006.

DI SERIO, M. et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy Fuels*, Napoli, Italy, v. 22, p. 207 - 217, January 2008.

ENDALEW, A.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO). *Energy*, Stockholm, Sweden, v. 36, p. 2693 - 2700, February 2011.

FANGRUI M.; MILFORD A. H. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. Lincoln, USA, v. 70, p. 1 - 15, February 1999.

FINOCCHIO, E. et al. Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on CexZr1ÿxO2 solid solution samples: a FT-IR study. *Catalysis Today*. Caen, France, v. 52, p. 53 - 63, August 1999.

FRAILE, J. M. et al. The basicity of mixed oxides and the influence of alkaline metals: the case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*. Zaragoza, Spain, v. 387, p. 67 - 74, August 2010.

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

GOMES, J. F.P. et al. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy*. Lisboa, Portugal, v. 36, p. 6770 - 6778, November 2011.

HINCAPIÉ, G.; LÓPEZ, D.; MORENO, A. Análisis infrarrojo de la adsorción de metanol sobre óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas. Separata de: XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, Medelin, Colombia, Septembre 2014.

INNOCENTINI, M. D. M. O processo de produção do biodiesel no Brasil. Separata de : 7º Jornada Cientifica da UFSCAR, São Carlos – SP, Brasil, Outubro 2007.

JESUS, A. A. Síntese de biodiesel em meio continuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes. Aracaju – SE, Brasil, Abril 2010.

JIANG, W. et al. Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions. Biotechnol. Advances. Chengdu, China, v. 28, p. 620 - 627, October 2010.

LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Montpellier, France, v. 78, n. 11, p. 1161 - 1165, November 2001.

LI, X. et al. A novel solid superbase of Eu_2O_3/Al_2O_3 and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications*. Beijing, China, v. 8, p. 1969 - 1972, January 2007.

LIU, Q. et al. Basicities and transesterification activities of Zn–Al hydrotalcites - derived solid bases. *Green Chemistry*. Dalian, China, v. 16, p. 2604, February 2014.

LUSVARDI, V. S.; BARTEAU, M. A.; FARNETH, W. E. The Effects of Bulk Titania Crystal Structure on the Adsorption and Reaction of Aliphatic Alcohols. *Journal of Catalysis*. Newark, USA, v. 153, p. 41-53, Januray 1995.

MOULIN, B. et al.. How to determine IR molar absorption coefficients of co-adsorbed species? Application to methanol adsorption for quantification of MgO basic sites. *Physical Chemistry*. Caen, France, v. 13, p. 10797 - 10807, March 2011.

MURUGAN, C.; BAJAJ. H. C. Mg/La mixed oxide as catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from cyclic carbonates and methanol. *Indian Journal Chemistry*. Gujarat, China, v. 52A, p. 459 - 466, April 2013.

MÚNERA, J. F. et al. Kinetics and reaction pathway of the CO_2 reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid. *Journal of Catalysis*. Santa Fe, Argentina, v. 245, p. 25 - 34, January 2007.

MUTREJA, V.; SINGH, S.; ALI, A. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification. *Renewable Energy* Patiala, India, v. 62, p. 226 – 233, January 2014.

MATTOS, F. C. G. et al. Lewis acid/surfactant rare earth trisdodecylsulfate catalysts for biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis A: General*. Brasília, Brazil, v. 423 - 424, p. 1 - 6, May 2012.

NAVAJAS, A. et al. M. Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg‑Al hydrotalcites as catalyst precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, Pamplona, Spain, v. 100, p. 299 – 309, August 2010.

NAVAJAS, A. et al. DRIFTS study of methanol adsorption on Mg–Al hydrotalcite catalysts for the transesterification of vegetable oils. *Catalysis Communications*. Pamplona, Spain, v. 17, p. 189 – 193, January 2012.

PERIN, G. et al. Catálise heterogênea na transesterificação de óleo de mamona e soja. Separata de: 25º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Brasil, Maio 2002.

ROBERTSON, R. F.; CESAR, D. V.; RESENDE, N. S. Óxidos de zinco e de titânio aplicados na reforma do metanol para geração de hidrogênio: caracterização e influência do suporte. Separata de: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise. Gramado – RS, Brasil, Stembro 2006.

SANTÓRIO, R. Catalisadores à base de Mg/La e de Al/La para a produção de biodiesel a partir de óleos refinados e ácidos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, Março 2013.

SANTOS, G. X. F. A. Metanólise do oleo de soja sobre hidrotalcitas de magnésio e alumínio modificadas. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, Portugal, Novembro 2007.

SCHMAL, M. et al. Methane oxidation – effect of support, precursor and pretreatment conditions – in situ reaction XPS and DRIFT. *Catalysis Today*. Rio de Janeiro – RJ, Brazil, v. 118, p. 392 – 401, August 2006.

SHERSTYUKA, O. V. et al. Transesterification of rapeseed oil under flow conditions catalyzed by basic solids: M-Al(La) -O (M = Sr, Ba), M-Mg-O (M = Y, La). *Applied Catalysis A: General*. Novosibirsk, Russian, v. 419 - 420, p. 73-83, January 2012.

SIANO, D. et al. Process for producing esters from vegetable oils or animal fats using heterogeneous catalysts. PCT Application No WO2006/050925, 9 November 2006, 18 May 2006.

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

SOUZA D. K. J. et al. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para transesterificação. Separata de: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa – PB, Brasil, Junho 2010.

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

XI, Y.; DAVIS R. J. Influence of water on the activity and stability of activated Mg–Al hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol. *Journal of Catalysis*. Charlottesville, USA, v. 254, p. 190 - 197, March 2008.

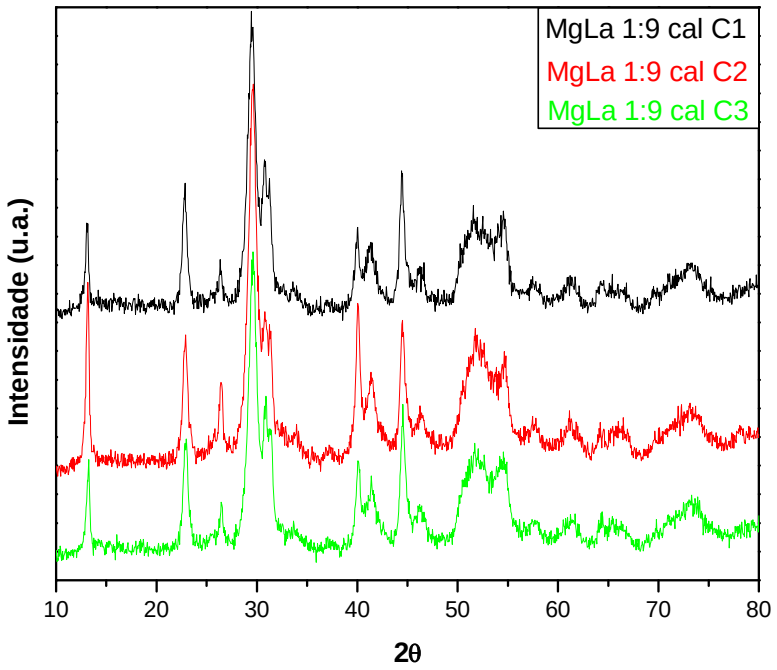
YU, G. X. et al. Esterification over rare earth oxide and alumina promoted SO_4^{2-}/ZrO_2. *Catalysis Today*. Wuhan, China, v. 148, p. 169 - 173, October 2009.

ZENG, H. et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterifcation of rape oil. *Fuel*. Hunan, China, v. 87, n. 13 - 14, p. 3071 - 3076, April 2008.

APÊNDICE A – Acompanhamento da estrutura dos catalisadores por DRX

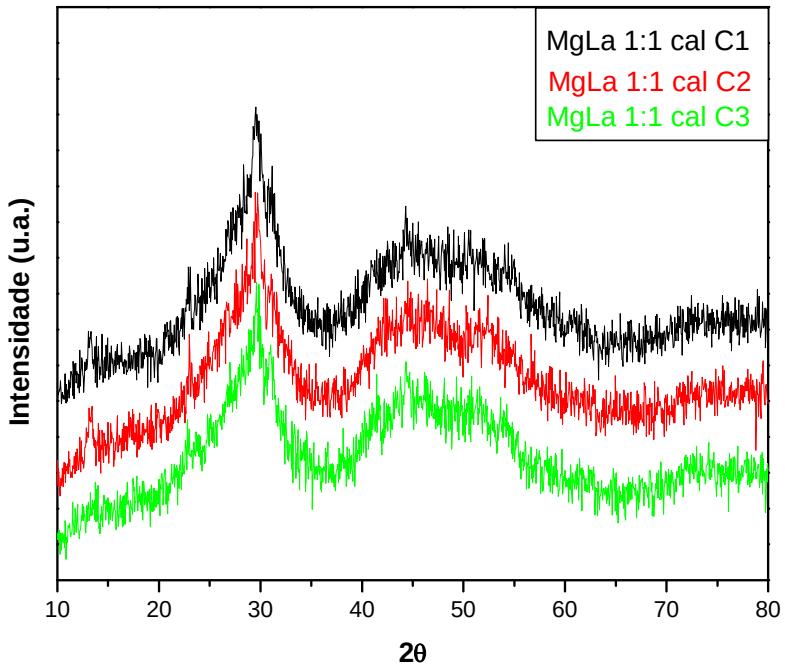
Para verificar se a estrutura dos catalisadores sofreria alguma mudança após um determinado tempo, foram feitas análises periódicas de todos os catalisadores estudados em um intervalo de três semanas. Os resultados mostram que a estrutura de todos os catalisadores estudados permaneceram inalteradas após este período.

Figura 43 - Difratogramas de raios X de acompanhamento semanal da amostra MgLa 1:9. (C1) 1º semana; (C2) 2º semana; (C3) 3º semana.



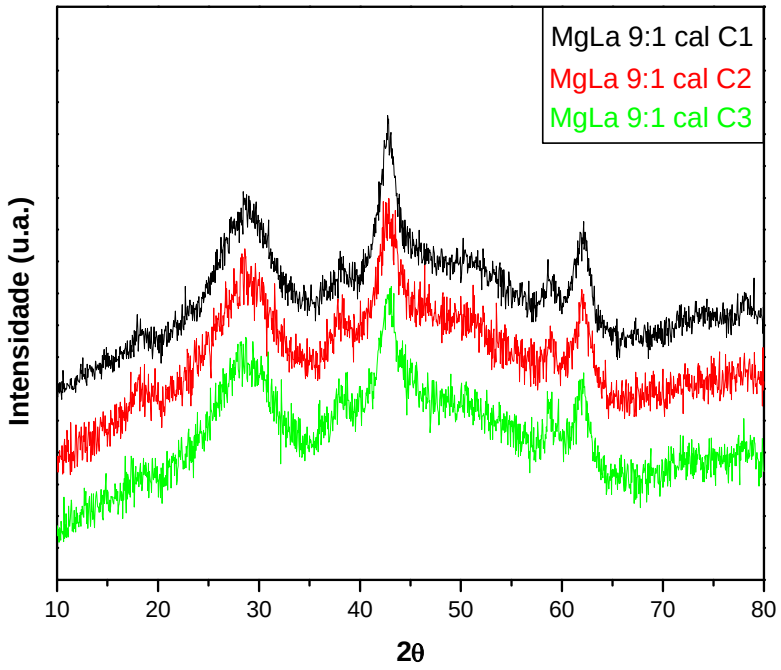
Fonte: O autor, 2015

Figura 44 - Difratogramas de raios X de acompanhamento semanal da amostra MgLa 1:1. (C1) 1º semana; (C2) 2º semana; (C3) 3º semana.



Fonte: O autor, 2015

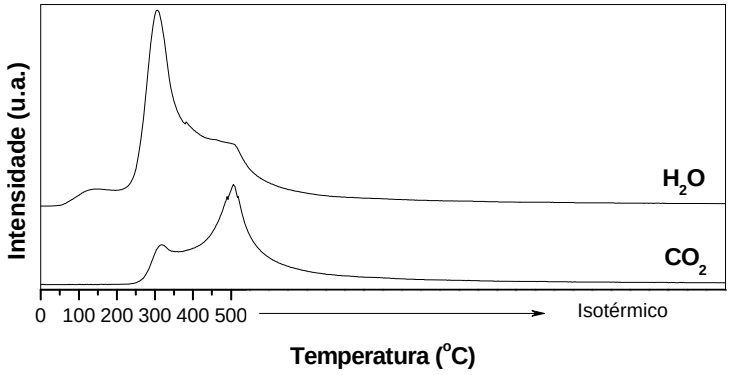
Figura 45 - Difratogramas de raios X de acompanhamento semanal da amostra MgLa 9:1. (C1) 1º semana; (C2) 2º semana; (C3) 3º semana.



Fonte: O autor, 2015

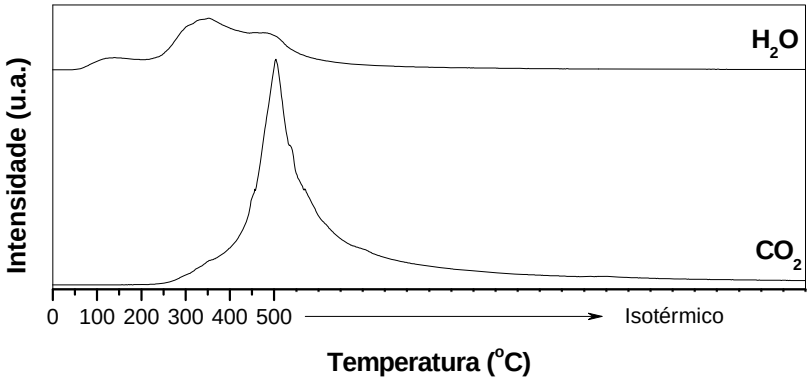
APÊNDICE B – Perfil de CO_2 e H_2O para os catalisdores Mg/La estudados (1:9, 1:1 e 9:1) após adsorção de metanol

Figura 46 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 1:9.



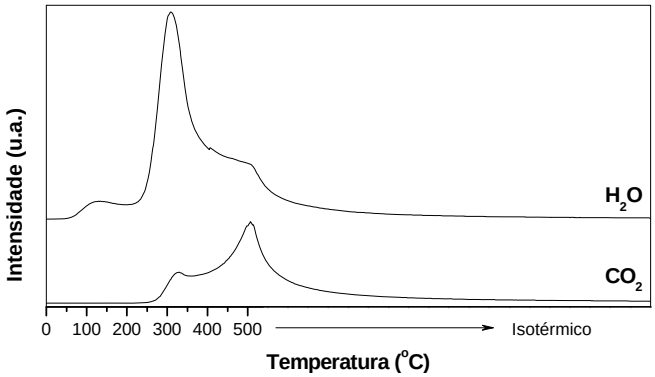
Fonte: O autor, 2015.

Figura 47 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 1:1.



Fonte: O autor, 2015.

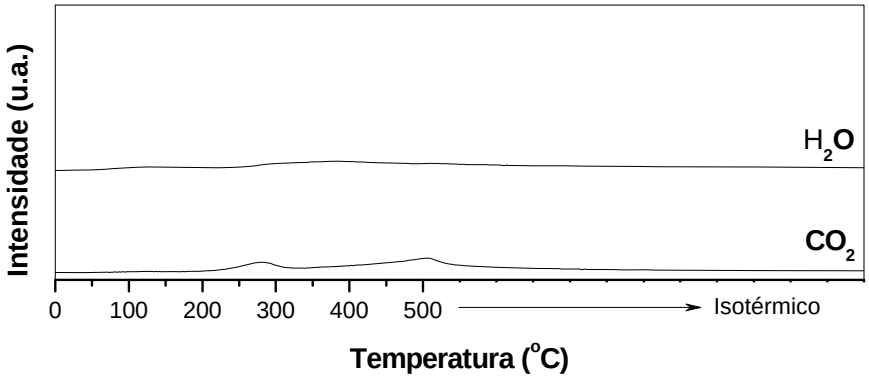
Figura 48 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção de metanol no catalisador Mg/La 9:1.



Fonte: O autor, 2015.

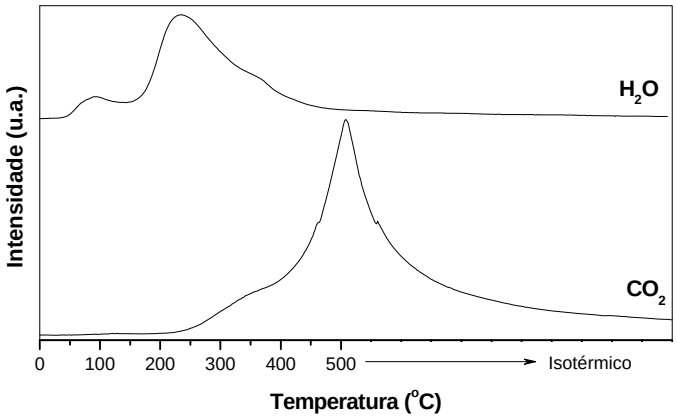
APÊNDICE C – Perfil de CO_2 e H_2O para os catalisdores Mg/La estudados (1:9, 1:1 e 9:1) após adsorção acetato de etila

Figura 49 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 1:9.



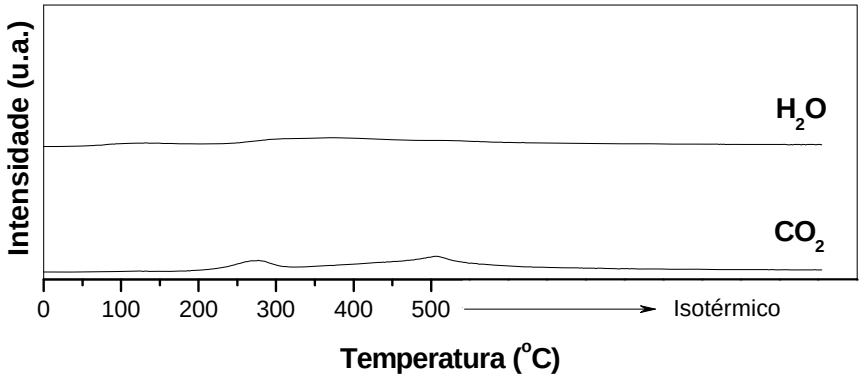
Fonte: O autor, 2015.

Figura 50 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 1:1.



Fonte: O autor, 2015.

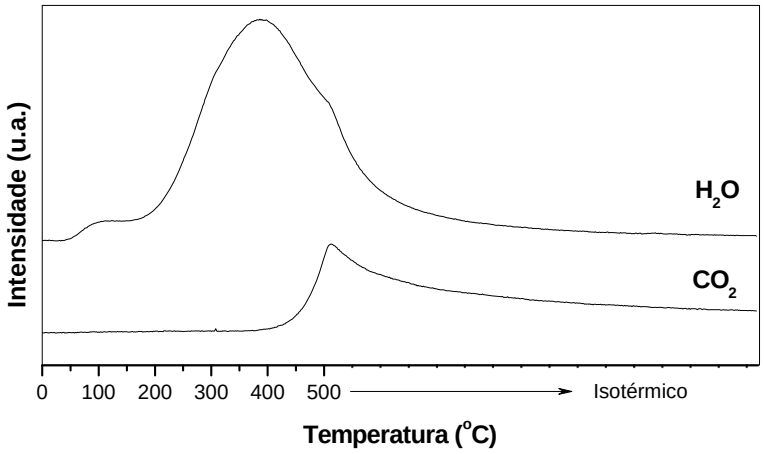
Figura 51 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção de acetato de etila no catalisador Mg/La 9:1.



Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE D – Perfil de CO_2 e H_2O para o catalisdor Mg/La 1:1 após adsorção da mistura, metanol e acetato de etila

Figura 52 – Perfis de TPD de CO_2 (m/z = 44) e H_2O (m/z = 18) após adsorção da mistura, metanol e acetato de etila, no catalisador Mg/La 1:1.



Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE E - Relações m/z utilizadas no TPD-Metanol

Tabela 4 – Massas utilizadas para as analises de TPD-Metanol e QMS acoplado.

Substancia	**Formula**	**Massa molecular (g/mol)**	**Relações m/z (%)**
H_2	H_2	2	2 (100%)
He	He	4	4 (100%)
H_2O	H_2O	18	18 (100%); 17 (23%); 16 (1,6%)
CO	CO	28	28 (100%); 12 (4,5%)
N_2	N_2	28	28 (100%); 14 (7,2%)
O_2	O_2	32	32 (100%); 16 (11,4%)
CO_2	CO_2	44	44 (100%); 28 (11%); 16 (8,5%); 12 (6%)
Metano	CH_4	16	16 (100%); 15 (85,8%); 14 (15,6%)
Metanol	CH_3OH	32	14 (1,7%); 15 (12,4%); 28 (4,6%); 29 (44,6%); 30 (6,5%); 31 (100%); 32 (74,4%); 33 (1,2%)
Formaldeído/ Metanal	CH_2O	30	13 (1%); 14 (1,3%); 18 (2,6%); 28 (26,8%); 29 (100%); 30 (78,6%); 31 (1,4%)
Acido fórmico	CHOOH	46	16 (1%); 17 (2,5%); 18 (18%); 19 (1,1%); 28 (13%); 29 (58,2%); 44 (14,6%); 45 (66,4%); 46 (100%); 47 (6%)
DME	CH_3OCH_3	46	45 (100%); 46 (61%); 29 (39%); 15 (24%)
DMM	$CH_3OCH_2OCH_3$	76	45 (100%); 29 (44%); 75 (43,6%)
Formiato de metila	$CHOOCH_3$	60	31 (100%); 29 (46%); 32 (46%); 60 (38%)

DME: dimetil éter; DMM: dimetil metano

APÊNDICE F – Relações m/z utilizadas no TPD-Acetato de etila

Tabela 5 – Massas utilizadas para as analises de TPD-Acetato de etila e QMS acoplado.

Substancia	**Formula**	**Massa molecular (g/mol)**	**Relações m/z (%)**
H_2	H_2	2	2 (100%)
He	He	4	4 (100%)
H_2O	H_2O	18	18 (100%); 17 (23%); 16 (1,6%)
CO	CO	28	28 (100%); 12 (4,5%)
N_2	N_2	28	28 (100%); 14 (7,2%)
O_2	O_2	32	32 (100%); 16 (11,4%)
CO_2	CO_2	44	44 (100%); 28 (11%); 16 (8,5%); 12 (6%)
Etanol	CH_3 CH_2OH	46	14 (1,4%); 15 (3,4%); 19 (2,3%); 26 (4,9%); 27 (17,7%); 28 (4,2%); 29 (12%); 30 (5%); 31 (100%); 32 (1,4%); 41 (1%); 42 (3,4%); 43 (9,9%); 44 (1%); 45 (57,3%); 46 (24,6%)
Acetaldeído	C_2H_4O	44	13 (3%); 14 (10,9%); 15 (36,5%); 16 (5,7%); 18 (1,1%); 25 (2,4%); 26 (5,5%); 27 (3,6%); 28 (3,3%); 29 (100%); 30 (1,2%); 40 (1,1%); 041 (5,1%); 42 (12,8%); 43 (47,5%); 44 (82,6%); 45 (9,8%)
Etileno	C_2H_4	28	28 (100%); 26 (62,42%)
Éter etílico	$C_2H_5OC_2H_5$	74	15 (2,9%); 19 (1,8%); 26 (3,1%); 27 (18,7%); 28 (13,7%); 29 (41,3%); 30 (1,3%); 31 (100%); 32 (4,1%); 41 (6,9%); 42 (1,5%); 43 (8,2%); 44 (2%); 45 (43,4%); 46 (1%); 59 (63,4%); 60 (2,1%); 73 (4,7%); 74 (43,7%); 75 (2,3%)
Acetona	$CH_3(CO)CH_3$	58	14 (2,9%); 15 (23,1%); 26 (3,5%); 27 (5,7%); 28 (1,2%); 29 (3,1%); 37 (1,8%); 38 (2,2%); 39 (4,2%); 40 (1%); 41 (2%); 42 (9,1%); 43 (100%); 44 (3,4%); 57 (1,7%); 58 (63,8%); 59 (3,1%)
Metano	CH_4	16	16 (100%); 15 (85,8%); 14 (15,6%)
Acetato de etila	$CH_3COOCH_2CH_3$	88	14 (1,3%); 15 (6,2%); 18 (2,1%); 26 (1,4%); 27 (6,5%); 28 (2,5%); 29 (13,7%); 31 (1%); 42 (4,9%); 43 (100%); 44 (2,7%); 45 (14,7%); 61 (14,9%); 70 (9,9%); 73 (4,7%); 88 (5,1%)

ANEXO A – Ficha cristalográfica do óxido misto La_2MgO_x

ANEXO B – Ficha cristalográfica do oxi-carbonato de lantânio hidratado, $La_2O(CO_3)_2.H_2O$

ANEXO C – Ficha cristalográfica da hidromagnesita, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$

ANEXO D – Ficha cristalográfica do dioxicarbonato de lantânio, La_2CO_5

ANEXO E – Ficha cristalográfica do periclasde, MgO