

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese, caracterização e atividade de
catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MORGANA ROSSET

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares

Morgana Rosset

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:

Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares* elaborada por Morgana Rosset, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Rosane Angelica Ligabue

Profa. Dra. Silvia Staniscuaski Guterres

Profa. Dra. Liliana Amaral Féris

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez, por toda confiança, paciência, dedicação e ensinamentos.

À toda equipe do DEQUI, professores e técnicos, que foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos meus pais e irmãos, por todo amor, incentivo, apoio e que sempre acreditam na minha capacidade e competência.

Aos meus amigos Leandro, Janier, Débora e Patrícia pelo companheirismo, amizade, longas conversas e especialmente por serem meus amigos.

Aos colegas de laboratório, especialmente a Camila, Dirléia, Taís, Natália, Ana Lúcia e Felipe pelo ótimo convívio no laboratório e por todas as contribuições nas atividades experimentais.

À Deus, por iluminar meus caminhos, guiar meus passos e me dar força para jamais desistir.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Na busca por fontes renováveis de energia que visam substituir os recursos petrolíferos, o qual é utilizado como a principal matéria-prima para obter diversos produtos, o etanol e o biodiesel surgem como alternativas sustentáveis, pois são derivados da biomassa, que é renovável. Este trabalho teve por finalidade avaliar as diferentes fases (hidrotalcitas, óxidos mistos e metálicas) dos catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares compostos de MgAl e CaAl, contendo cobre ou não e aplica-los nas reações do etanol e na transesterificação metílica de óleo de soja. As amostras foram preparadas pelo método de coprecipitação contínua em pH constante. Os óxidos foram obtidos após o tratamento térmico. A caracterização das amostras foi realizada através das análises de S_{BET} , TG/DTA, DRX, TPR- H_2 , TPD- CO_2 e TPO/DTA. Nas reações do etanol os catalisadores foram avaliados como: hidrotalcita, óxidos e fase metálica, com a presença do cobre. A faixa de temperatura estudada foi de 250-350 °C. Os resultados mostraram que a presença do cobre no catalisador melhora significativamente a conversão de etanol, a qual passa de valores inferiores a 20% para aproximadamente 100%. Os principais produtos obtidos foram acetaldeído, butanal, acetato de etila, acetona e eteno e como produtos secundários, C3, C4, e éter etílico. As amostras CuMgAl e CuCaAl, com 40% de Cu na composição, apresentaram as maiores conversão de etanol, mesmo quando não calcinadas, indicando que a etapa de tratamento térmico e redução podem ser evitadas para estas amostras. A alta seletividade para desidrogenação foi responsável pela transformação das hidrotalcitas e dos óxidos mistos em fase metálica durante a reação de etanol. Nas reações de transesterificação foram avaliadas as fases hidrotalcita/hidrocalumita, óxidos mistos e puros. A reação foi realizada a 65 °C em reator batelada, com razão molar 9:1 de metanol/óleo, 1% de catalisador, por 4 h. A análise dos produtos foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por cromatografia gasosa (GC). Os catalisadores que apresentaram maior eficiência na obtenção dos ésteres metílicos em biodiesel foram C-CaO e C-Ca80Al com rendimentos superiores a 94%. Os resultados demonstraram que os catalisadores proporcionam melhor desempenho das reações supracitadas, indicando um excelente sistema a ser aplicado.

Abstract

The search for renewable energy sources to replace petroleum, which is used as the main raw material to obtain various products, ethanol and biodiesel emerge as sustainable alternatives because they are derived from renewable biomass. The objective of this work was to evaluate the different phases (hydrotalcites, mixed oxides and metallic) of the lamellar hydroxides type catalysts composed of MgAl and CaAl, containing copper or not and apply them in the reactions of ethanol and in the methyl transesterification of soybean oil. Samples were prepared by the continuous coprecipitation method at constant pH. Mixed oxides were obtained after thermal treatment. The solids were characterized by surface area measurements (S_{BET}), XRD, TG/DTA, H_2 -TPR, TPD- CO_2 , and TPO/DTA. For the ethanol reactions, the catalysts were evaluated as: hydrotalcite, mixed oxide and metallic phases. The catalytic runs were performed at temperatures from 250 to 350 °C. The results showed that the presence of copper in the catalyst significantly improves the ethanol conversion from below 20% to approximately 100%. The main products obtained were acetaldehyde, butyraldehyde, ethyl acetate, acetone and ethylene and as by-products, C3, C4, ethyl ether. CuMgAl and CuCaAl samples, with 40% Cu in the composition, showed the highest conversion of ethanol, even when uncalcined, indicating that the heat treatment and reduction step can be avoided for this samples. The high selectivity for dehydrogenation was responsible for the transformation of hydrotalcites and mixed oxides in the metallic phase during the ethanol reaction. The transesterification reaction of soybean oil with methanol was performed with hydrotalcite/hydrocalumite and mixed oxide phases. The reaction was carried out at 65 °C in a batch reactor with a 9/1 molar ratio of methanol/oil, a catalyst/oil ratio of 1% (w/w) for 4 h. The products were analyzed by infrared spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and by gas chromatography (GC). The catalysts C-CaO and C-Ca80Al presented the higher conversion into methyl esters, having conversions greater than 94%. The results showed that the catalysts provide better performance of the reactions mentioned above, indicating an excellent system to be applied.

Sumário

Resumo	iv
Abstract.....	v
Sumário	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	xi
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Hidróxidos duplos lamelares	3
2.2 Estrutura dos HDLs.....	4
2.3 Óxidos Mistos obtidos a partir dos HDLs	7
2.4 Etanol.....	10
2.5 Biodiesel	12
2.5.1 <i>Catalisadores Homogêneos.....</i>	14
2.5.2 <i>Catalisadores Heterogêneos</i>	15
3 Materiais e Métodos	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Preparação dos catalisadores.....	19
3.3 Caracterização dos Catalisadores	24
3.3.1 <i>Área Superficial Específica (S_{BET}).....</i>	24
3.3.2 <i>Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....</i>	24
3.3.3 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	25
3.3.4 <i>Redução à Temperatura Programada (TPR-H_2).....</i>	25
3.3.5 <i>Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO_2).....</i>	26
3.3.6 <i>Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)</i>	26
3.4 Ensaios de atividade catalítica dos catalisadores.....	26
3.4.1 <i>Reação de transesterificação.....</i>	26
3.4.2 <i>Reações de etanol.....</i>	29
4 Resultados e Discussão	32
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	32
4.1.1 <i>Área Superficial Específica (S_{BET}).....</i>	32
4.1.2 <i>Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....</i>	33

4.1.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	37
4.1.4	<i>Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)</i>	42
4.1.5	<i>Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO₂)</i>	44
4.2	Ensaio de atividade catalítica dos catalisadores	46
4.2.1	<i>Reação de transesterificação</i>	46
4.2.2	<i>Reações de etanol</i>	49
4.3	Caracterização dos catalisadores após a reação de etanol	60
4.2.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	60
4.2.4	<i>Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)</i>	64
5	Conclusões	68
6	Sugestões	70
7	Apêndice A	71
8	Apêndice B	73
9	Referências	77

Lista de Abreviaturas e Siglas

AcD	Acetaldeído
AcT	Acetato de Etila
BET	Brunauer-Emmett-Teller
GC	Cromatografia Gasosa
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
C	Calcinado
FID	Detector de Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HC	Hidrocalumita
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HT	Hidrotalcita
R	Reduzido
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TG	Termogravimetria
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
TPO	Oxidação à Temperatura Programada
TPR	Redução à Temperatura Programada
UATR	Refletância Total Atenuada Universal

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação da estrutura do HDL (Fonte: GOH et al., 2008).	4
Figura 2.2. Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares (Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998).	6
Figura 2.3. Imagem das diferentes estruturas formadas a partir dos HDLs (Fonte: FAN et al., 2014).	9
Figura 2.4. Esquema modificado da decomposição do etanol (Fonte: CAROTENUTO et al., 2013).	10
Figura 2.5. Matérias-primas usadas na produção de biodiesel, perfil nacional (ANP, 2016).	13
Figura 2.6. Reação de Transesterificação (CASTRO, 2013).	13
Figura 3.1. Etapas de preparação de catalisadores por precipitação.	21
Figura 3.2. Representação do aparato experimental da coprecipitação contínua.	22
Figura 3.3. Representação modificada do aparato experimental da reação de etanol: (1) cilindro de gases; (2) bomba dosadora de etanol; (3) reator de leito fixo tubular de quartzo; (4) manômetro e (5) cromatógrafo gasoso (Fonte: ESPINDOLA, 2014).	30
Figura 4.1. Perfis termogravimétricos dos catalisadores contendo Magnésio: a) MgO, b) HT-Mg80Al, c) HT-Cu40MgAl e d) HT-CuMgAl40.	34
Figura 4.2. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Cálcio: a) CaO, b) HC-Ca80Al e c) HC-Cu40CaAl.	36
Figura 4.3. Difractogramas dos catalisadores à base magnésio: a) hidrotalcitas, b) calcinados e c) reduzidos.	38
Figura 4.4. Difractogramas dos catalisadores à base de cálcio: a) hidrocalumitas, b) calcinados e c) reduzidos.	41
Figura 4.5. TPR-H ₂ perfil das amostras: a) diferentes razões de Cu/Mg e b) diferentes teores de Al.	43
Figura 4.6. TPR-H ₂ perfil das amostras com diferentes razões de Cu/Ca.	44
Figura 4.7. Espectro de infravermelho das misturas do biodiesel e óleo de soja para calibração.	47
Figura 4.8. Curva de calibração da concentração de biodiesel.	47
Figura 4.9. Espectro de infravermelho para os diferentes catalisadores.	48
Figura 4.10. Conversão de etanol para as hidrotalcitas.	50
Figura 4.11. Seletividade em função da variação da temperatura para as hidrotalcitas.	51
Figura 4.12. Conversão de etanol para as amostras calcinadas à base de magnésio.	52
Figura 4.13. Seletividade em função da temperatura para as amostras calcinadas à base de magnésio.	53
Figura 4.14. Conversão de etanol para as amostras reduzidas à base de magnésio.	54
Figura 4.15. Seletividade em função da temperatura para as amostras reduzidas à base de magnésio.	55
Figura 4.16. Conversão de etanol para as amostras calcinadas à base de cálcio.	56

Figura 4.17. Seletividade em função da temperatura para as amostras calcinadas à base de cálcio.	57
Figura 4.18. Conversão de etanol para as amostras reduzidas à base de cálcio.	58
Figura 4.19. Seletividade em função da temperatura para as amostras reduzidas à base de cálcio.	59
Figura 4.20. Difratogramas das amostras à base de magnésio após a reação de etanol: a) hidrotalcita, b) calcinados e c) reduzidos.	61
Figura 4.21. Difratogramas das amostras à base de cálcio após a reação de etanol: a) calcinados e b) reduzidos.	63
Figura 4.22. Perfis de TPO dos catalisadores à base de magnésio após a reação: a) hidrotalcitas, b) calcinados e c) reduzidos.....	64
Figura 4.23. Perfis de TPO/DTA dos catalisadores à base de magnésio após a reação.	65
Figura 4.24. Perfis de TPO dos catalisadores à base de cálcio após a reação: a) calcinados e b) reduzidos.....	66
Figura 4.25. Perfis de TPO/DTA dos catalisadores à base de cálcio após a reação de etanol.....	67
Figura 7.1. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Magnésio: a) HT-Cu20MgAl, b) HT-Cu30MgAl e c) HT-Cu40MgAl.	71
Figura 7.2. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Magnésio: a) HT-CuMgAl30 e b) HT-CuMgAl40.....	72
Figura 7.3. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Cálcio: a) HC-Cu20CaAl, b) HC-Cu30CaAl e c) HC-Cu40CaAl.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Sistemas cristalinos e o grupo espacial de algumas argilas aniônicas naturais (Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998).....	6
Tabela 2.2. Produção de biodiesel utilizando óxidos.	17
Tabela 3.1. Relação de Reagentes e gases utilizados.	19
Tabela 3.2. Primeiro grupo de catalisadores, composição nominal e razão M^{II}/M^{III} das amostras à base de Magnésio.	20
Tabela 3.3. Segundo grupo de catalisadores, composição nominal e razão M^{II}/M^{III} das amostras à base de Cálcio.....	20
Tabela 3.4. Obtenção dos precursores por coprecipitação.....	22
Tabela 3.5. Condições para o tratamento térmico dos catalisadores.....	23
Tabela 4.1. Composição e área específica dos catalisadores à base de Magnésio.....	32
Tabela 4.2. Composição e área específica dos catalisadores à base de Cálcio.	33
Tabela 4.3. Análise termogravimétrica para os precursores à base de magnésio.	35
Tabela 4.4. Análise termogravimétrica dos catalisadores à base de cálcio.....	37
Tabela 4.5. Tamanho dos cristalitos das amostras à base de magnésio antes da reação...	40
Tabela 4.6. Densidade e força dos sítios básicos dos óxidos mistos à base de magnésio. .	45
Tabela 4.7. Densidade e força dos sítios básicos dos óxidos mistos à base de cálcio.	45
Tabela 4.8. Conversão em biodiesel.	48
Tabela 4.9. Diâmetro dos cristalitos após a reação de etanol.....	63
Tabela 8.1. Conversão e seletividade para as hidrotalcitas à base de magnésio.	73
Tabela 8.2. Conversão e seletividade para as amostras calcinadas à base de magnésio. ...	74
Tabela 8.3. Conversão e seletividade para as amostras reduzidas à base de magnésio. ...	75
Tabela 8.4. Conversão e seletividade para as amostras calcinadas à base de cálcio.	76
Tabela 8.5. Conversão e seletividade para as amostras reduzidas à base de cálcio.....	76

1 Introdução

Nos últimos anos tem surgido uma preocupação crescente devido ao possível esgotamento das fontes de combustível fóssil, aliado ao aquecimento global e à poluição ambiental. Isto tem motivado o interesse em se promover uma diversificação da matriz energética através de uma maior utilização de recursos renováveis. Uma alternativa promissora para minimizar esses problemas é a produção de energia renovável a partir de biomassa.

Biocombustíveis são derivados de biomassas renováveis e podem substituir combustíveis derivados de petróleo e gás natural, parcial ou totalmente, em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil são o etanol, obtido a partir de cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido por meio de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2016).

A produção de biodiesel é feita a partir de óleos vegetais ou gordura animal, na presença de álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol e um catalisador. A transesterificação é o principal processo de produção do biodiesel. A reação ocorre em fase homogênea predominantemente na presença de catalisadores básicos, como o metóxido de sódio. No entanto, o processo homogêneo apresenta uma série de problemas: causa a corrosão de equipamentos, pode levar à formação de sabões e necessita a lavagem do biodiesel, gerando grandes quantidades de resíduos alcalinos (CASTRO, 2013). Assim, catalisadores heterogêneos, CaO, MgO, hidrotalcitas, HZMS-5, SO₃H-SBA-15, tungstosilicácido e zeólita-β entre outros se encontram em desenvolvimento e demonstram elevado potencial para a substituição do processo homogêneo (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Por outro lado, em virtude da crescente busca por produtos químicos de maior valor agregado a partir do etanol, vem sendo desenvolvidos novos materiais catalíticos, hidrotalcitas, HZMS-5, Al₂O₃, metais/ZrO₂, para as reações de conversão deste álcool.

Para ambas as reações citadas anteriormente se faz necessária a utilização de catalisadores, os quais além de aumentar a velocidade das reações, também as favorece quanto a seletividade para os produtos formados, devido principalmente as

suas propriedades ácido-base. Os catalisadores ainda podem facilitar a separação do produto final.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos que podem ser utilizados como catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores, para diversas reações catalíticas de interesse industrial (VACCARI, 1998), incluindo as reações de transesterificação de óleos vegetais e reações de decomposição de etanol. Além disso, estes materiais apresentam potenciais aplicações como adsorventes para a remoção de poluentes, para o armazenamento e liberação de nutrientes e agroquímicos na agricultura e para a dosagem e liberação de fármacos na indústria farmacêutica (CREPALDI; VALIM, 1998; CUNHA et al., 2010). Os HDLs são argilas aniônicas, naturais ou sintéticas, também denominados como compostos do tipo hidrotalcita. As hidrotalcitas referem-se às argilas aniônicas naturais, contendo ânions carbonatos intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio (REICHLE, 1986; CREPALDI; VALIM, 1998).

O tratamento térmico dos HDLs em temperaturas acima de 350 °C ocasiona o colapso da estrutura lamelar e leva à formação de óxidos mistos (YANG et al., 2002). Na maioria das aplicações, os HDLs são utilizados na forma calcinada, como óxidos mistos. Estes óxidos mistos são utilizados como potenciais catalisadores por apresentarem elevada área superficial específica e porosidade, boa estabilidade térmica, distribuição homogênea do metal e caráter ácido-base ajustável (BASTIANI et al., 2004; LEÓN et al., 2011). Dentre esses destacam-se o MgAl e CaAl, os quais possuem propriedades básicas distintas aos demais materiais, sendo esta propriedade fundamental para um bom desempenho catalítico em algumas reações.

Diante do contexto acima, este trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar materiais baseados em hidróxidos duplos lamelares, compostos de MgAl e CaAl contendo cobre ou não. Estes materiais também foram avaliados como catalisadores heterogêneos nas reações de decomposição do etanol e na transesterificação metílica de óleo de soja para a produção de biodiesel. Os catalisadores foram avaliados nas formas de hidróxido duplo lamelar, óxidos mistos e após redução com H₂ (forma metálica).

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma breve revisão das principais informações encontradas na literatura, a respeito do uso dos hidróxidos duplos lamelares, para diversos processos catalíticos.

2.1 Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), chamados também de argilas aniônicas, são comumente denominados como 'compostos do tipo hidrotalcita'. Os HDLs apresentam uma grande diversidade de nomes de acordo com a composição e o tipo de mineral, tais como: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), hidrocalumita (hidroxicarbonato de cálcio e alumínio), entre outras. De uma forma geral, esses materiais, sintéticos ou naturais, são formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar (VACCARI, 1998). Os HDLs sintéticos foram preparados pela primeira vez por Feitknecht em 1933, através da precipitação controlada de soluções aquosas diluídas de sais metálicos com uma base (REICHLE, 1986).

Esses compostos podem ser sintetizados tanto em laboratório, quanto em escala industrial por diferentes métodos, produzindo uma grande variedade de compostos com diferentes composições químicas (CAVANI et al., 1991). O método de coprecipitação é o mais comum e duas variações deste método podem ser utilizadas, dependendo das condições adotadas quanto ao controle de pH durante a etapa de precipitação, o qual pode ser variável ou constante (CREPALDI et al., 2000).

Em virtude da flexibilidade e da distribuição uniforme de cátions metálicos nas camadas tipo brucita e da facilidade de troca dos ânions intercalados, os HDLs, de forma direta ou após tratamento térmico e/ou redução, apresentam muitas aplicações. Podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos estáveis e reutilizáveis ou suportes catalíticos para uma variedade de reações de interesse industrial e acadêmico como: reforma do metano, decomposição de etanol e/ou metanol, isomerização de olefinas (FAN et al., 2014).

2.2 Estrutura dos HDLs

A estrutura dos HDLs pode ser descrita como derivada do mineral brucita $Mg(OH)_2$, onde uma fração dos cátions divalentes Mg^{2+} estão coordenados octaédricamente por grupos hidroxila. Quando uma parte dos íons divalentes M^{II} são substituídos isomorficamente por íons trivalentes M^{III} é gerada uma carga residual positiva nas lamelas. Esta carga positiva líquida é compensada pelos ânions de compensação de carga (por exemplo carbonatos), que juntamente com a água de cristalização ocupam o espaço interlamelar, dando origem à estrutura HDL. Materiais derivados deste tipo de estrutura são comumente denominados de compostos do tipo hidrotalcita (REICHLE, 1986; CAVANI et al., 1991).

A estrutura dos HDLs e uma unidade octaédrica típica são mostradas na Figura 2.1. O espaçamento basal é a espessura total da folha tipo brucita e da região intercalares. As unidades octaédricas de M^{II} ou M^{III} (seis vezes coordenadas a OH^-) compartilham bordas para formar folhas infinitas. Estas folhas são empilhadas uma sobre a outra e são mantidas unidas por ligações de hidrogênio (GOH et al., 2008).

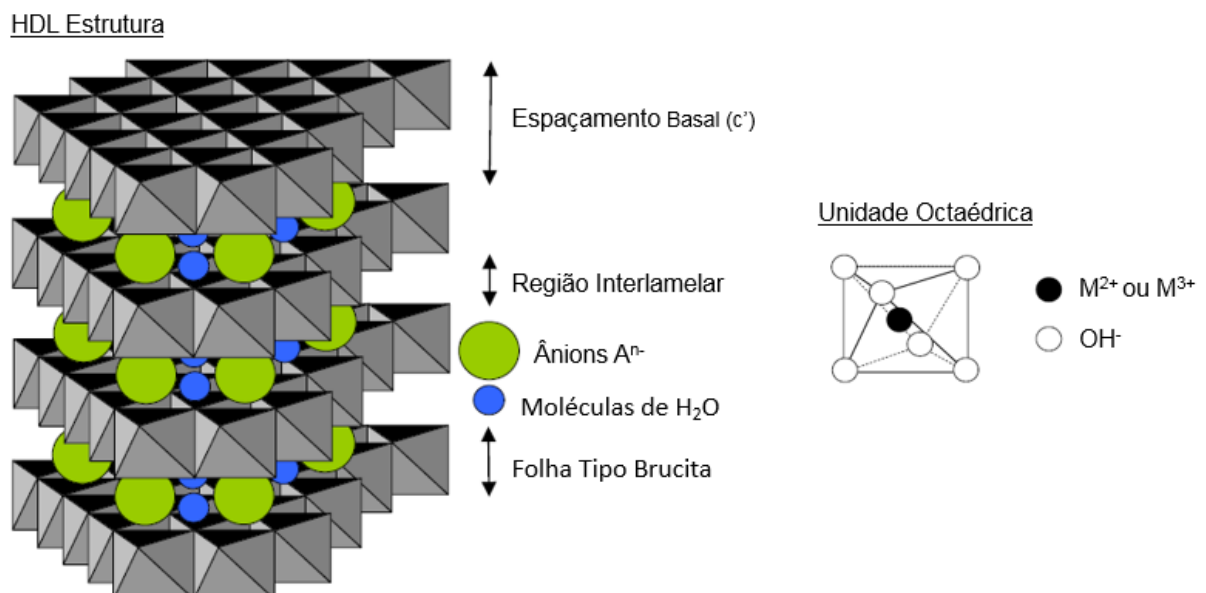
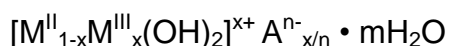


Figura 2.1. Representação da estrutura do HDL (Fonte: GOH et al., 2008).

Os HDLs apresentam a seguinte fórmula geral:



onde: M^{II} representa um cátion metálico divalente

M^{III} representa um cátion metálico trivalente

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

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

Dentre os cátions divalentes podem-se citar Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e os cátions trivalentes podem ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , entre outros. A razão molar entre os cátions para se obter HDLs puros varia de $0,2 < x < 0,33$ (CAVANI et al., 1991). Outros autores propõem intervalos, entre $0,14 < x < 0,5$ (CREPALDI; VALIM, 1998). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e troca iônica. De forma geral, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material (CREPALDI; VALIM, 1998). Cátions metálicos utilizados para sínteses de HDLs devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico da faixa de 0,50-0,74 Å, para que ocorra a formação da estrutura. No entanto, cátions maiores como Ca^{2+} (raio iônico = 1,00 Å) podem fazer parte da estrutura de um HDL, como o mineral hidrocalumita (CAVANI et al., 1991).

Diferentes ânions de compensação de carga são capazes de preencher o espaço interlamelar e aumentar a estabilidade da estrutura, podendo ser inorgânicos ou orgânicos (CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , oxalato, nitrato, etc) (XU et al., 2011). Dentre estes, o CO_3^{2-} é o mais comum, encontrado na hidrotalcita de origem natural e o que confere a maior estabilidade às lamelas (CAVANI et al., 1991).

De acordo com a sequência do empilhamento da célula unitária hexagonal, são relatados na literatura três sistemas de organização ou politipos: um sistema romboédrico, com o parâmetro c da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal d , pertencente ao grupo espacial 3R, um sistema hexagonal com c igual a duas vezes o espaçamento d , pertencendo ao grupo espacial 2H e uma terceira sequência de empilhamento pertencente ao sistema hexagonal, designada 1H, tendo distância interlamelar c igual a d (CREPALDI; VALIM, 1998). A Figura 2.2 demonstra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

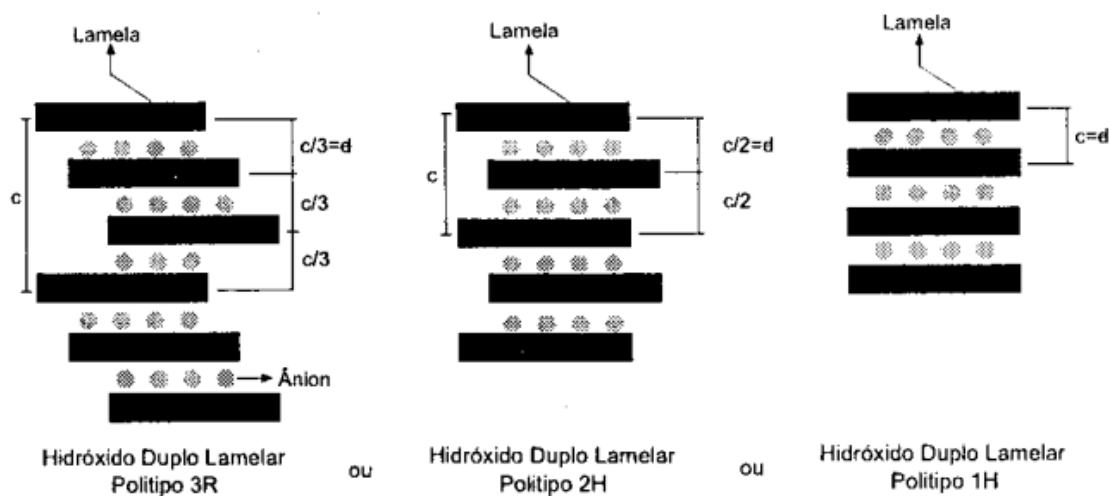


Figura 2.2. Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares (Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998).

Na Tabela 2.1 estão relacionadas algumas argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral de acordo com o tipo de simetria encontrada.

Tabela 2.1. Sistemas cristalinos e o grupo espacial de algumas argilas aniônicas naturais (Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998).

Composição			Nome do Mineral	
M ^{II}	M ^{III}	A ⁿ⁻	Romboédrico (3R), R3m	Hexagonal (2H), P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

Hidrotalcita e hidrocalumita são dois minerais próximos pertencentes à família de hidróxidos duplos lamelares. Ambas as estruturas são baseadas em camadas

positivas de brucita alternando com camadas contendo ânions e moléculas de água. A maioria das HDL sintéticas são materiais semelhantes à hidrotalcita. Por outro lado, o tipo de estrutura de hidrocalumita é raro, apresentando tipicamente Ca^{2+} e Al^{3+} nas camadas de hidróxido (ROUSSELOT et al., 2002). Portanto, para a hidrocalumita, os íons Ca^{2+} e Al^{3+} são ordenados dentro das camadas de hidróxidos e as moléculas de água interlamelar são coordenadas aos átomos de Ca, onde são sete e seis vezes coordenados, respectivamente, sendo o sétimo poliedro-Ca ligado a uma molécula de água a partir da camada interlamelar (SEGNI et al., 2006). Como se nota, a composição química dos HDLs é bastante variável, o que resulta em diferentes propriedades físico-químicas para esses materiais.

2.3 Óxidos Mistos obtidos a partir dos HDLs

O tratamento térmico dos HDLs em temperaturas acima de 350 °C causa o colapso da estrutura lamelar e leva à formação de óxidos e hidróxidos metálicos mistos (YANG et al., 2002). A decomposição térmica desses materiais é normalmente caracterizada por duas transições endotérmicas: a primeira, entre 100-300 °C, corresponde à perda de água interlamelar e a segunda, que ocorre em temperaturas mais elevadas, entre 300-500 °C, deve-se à perda dos grupos hidroxila das folhas do tipo brucita e à decomposição dos ânions de compensação. Um aquecimento posterior origina perdas adicionais de água e conduz à formação de um óxido misto e/ou espinélios (REICHLE, 1986; VACCARI, 1998).

Os óxidos mistos, produzidos após tratamento térmico Figura 2.3 (B), apresentam a mesma morfologia do precursor HDL Figura 2.3 (A), indicando que, durante a calcinação, o vapor de água e o dióxido de carbono escapam sem causar modificações na estrutura cristalinas ou perda de cátions das camadas lamelares. Essa característica confere aos HDLs calcinados a propriedade de regenerar a estrutura lamelar, denominado 'efeito memória' (VIEIRA, 2009). Os óxidos mistos apresentam propriedades como: tamanho de cristalitos reduzido (cerca de 10 nm), alta área específica (100-300 m²/g), propriedades básicas de superfície e efeito memória possibilitando a regeneração da estrutura original (CAVANI et al., 1991).

Devido às características mencionadas anteriormente, os óxidos mistos têm sido largamente estudados, com uma ampla variedade de aplicações, tais como

adsorventes, trocadores iônicos, catalisadores, suportes catalíticos e fármacos (VIEIRA, 2009). Pesquisas realizadas com óxidos mistos de MgAl verificaram que os mesmos catalisam uma variedade de transformações orgânicas como a condensação aldólica, a isomerização de olefinas, a alquilação de dicetonas e a epoxidação de olefinas. As propriedades ácido-base em óxidos mistos MgAl, são geralmente conhecidos por serem importantes para a atividade catalítica e seletividade, e dependem fortemente de sua composição química e do método de preparação (LEÓN et al., 2011).

Perez-Lopez et al. (2006) testaram catalisadores preparados por coprecipitação contínua, na reforma do metano com dióxido de carbono, realizada entre 500-700 °C. Os óxidos mistos, obtidos após calcinação, exibem valores de área superficial elevadas e baixa cristalinidade. Os resultados da atividade, obtidos com diferentes amostras, demonstraram que as propriedades catalíticas dos catalisadores NiMgAl são afetadas pela relação M^{II}/M^{III} . Entre os efeitos do pré-tratamento térmico, a temperatura de redução revelou ter uma forte influência na atividade e seletividade para a reforma do metano com CO_2 .

Catalisadores do tipo óxidos mistos CuZnAlO, com diferentes teores de cobre, foram obtidos por ativação térmica dos precursores hidróxidos duplos lamelares, para a oxidação total de metano (RACIULETE et al., 2014). Os autores relataram que a atividade dos catalisadores na reação dependia fortemente do método de preparação dos precursores de HDL e do teor de Cu. A amostra com 10% Cu, derivada de HDLs coprecipitados, mostrou a maior atividade intrínseca e uma boa estabilidade sugerindo uma ótima dispersão das espécies ativas de cobre.

Várias hidrotalcitas de MgAl (HT) e hidrocalumitas de CaAl (HC) foram estudadas por Pérez-Barrado et al. (2015), tendo sido sintetizadas em diferentes condições e posteriormente calcinadas a 450 °C, obtendo materiais com diferentes propriedades ácido-base. As amostras calcinadas foram testadas na reação de esterificação do glicerol em oligômeros de cadeia curta (di-pentaglicerol). A conversão e a seletividade se mostraram fortemente dependentes dos sítios ácidos e básicos.

A conversão de etanol em 1-butanol e 1,1-dietoxietano foi estudada com o uso de óxidos mistos de CuMgAl obtidos a partir de precursores de HDLs. A seletividade para um ou para outro produto mostrou depender das condições de reação e da composição de óxidos mistos, principalmente o teor de cobre, o qual revelou ser

muito importante. A quantidade total de sítios básicos, bem como os sítios básicos fortes dos catalisadores, diminuíram com o aumento do teor de cobre. A presença de água na mistura reacional (produzida pela reação ou adicionada com a alimentação) teve um efeito negativo sobre a atividade catalítica dos catalisadores (MARCU et al., 2009). De acordo com Carvalho e colaboradores (2012) os óxidos mistos de Mg/Al são capazes de promover a síntese de compostos C4 (n-butanol) a partir do etanol, por meio da combinação adequada de sítios ácidos e básicos.

Cátions Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} e La^{3+} foram introduzidos respectivamente em óxidos mistos de Mg_3Al_1 para preparar óxidos de $Mg_1Zn_2Al_1$, $Mg_1Co_2Al_1$, $Mg_3Al_{0.6}Fe_{0.4}$ e $Mg_3Al_{0.6}La_{0.4}$ por calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (SUN et al., 2014). As análises de termodessorção de CO_2 (TPD- CO_2) das amostras mostraram que o efeito da substituição de cátions trivalentes (Fe^{3+} , La^{3+}) por Al^{3+} , sobre a basicidade das amostras, foi mais forte do que a substituição de cátions divalentes (Zn^{2+} , Co^{2+}) por Mg^{2+} , devido à alta concentração de O_2 que coincidia com o rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos para estes catalisadores. O catalisador modificado com La^{3+} apresentou maior atividade para a transesterificação.

O processo de ativação dos catalisadores ou redução consiste na passagem de um gás redutor, como hidrogênio, com a finalidade de reduzir os óxidos mistos. Ainda, contribui para a eliminação de umidade e compostos voláteis presentes na amostra. Após a redução essas matérias apresentam propriedades como: distribuição uniforme dos cátions metálicos ativos; aumento na atividade catalítica; formação de espécies metálicas altamente dispersas e estáveis e forte interação entre o óxido e as nanopartículas metálicas (FAN et al., 2014). A Figura 2.4 ilustra a transformação do HDI em óxido misto e posteriormente a fase metálica.

Para os catalisadores à base de CuCoAl, a ativação é realizada mediante a passagem de uma corrente de hidrogênio em temperaturas entre 200 e $350\text{ }^\circ\text{C}$ ou mediante uma mistura hidrogênio com nitrogênio (HERMES et al., 2011; ESCOBAR; PEREZ-LOPEZ, 2014).

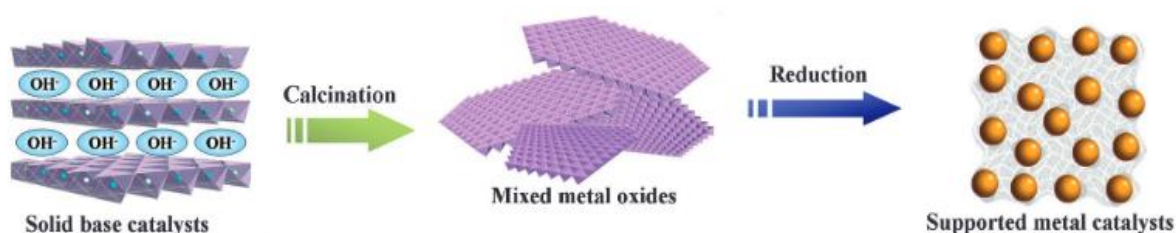


Figura 2.3. Imagem das diferentes estruturas formadas a partir dos HDLs (Fonte: FAN et al., 2014).

2.4 Etanol

O etanol é um biocombustível renovável, cuja matéria-prima é obtida através da fermentação de açúcares de plantas ricas em açúcar ou amido, como a cana-de-açúcar, milho e beterraba. Os dois maiores produtores mundiais de etanol são Brasil e Estados Unidos. No Brasil o etanol é produzido a partir de cana-de-açúcar, já nos Estados Unidos a produção é feita a partir do milho.

Além da fermentação, existem outras duas maneiras de se produzir o etanol, que consistem em sínteses químicas. A hidratação do etileno, fora do Brasil, é o principal processo de fabricação do etanol (atualmente, estima-se que cerca de 80% do etanol produzido nos EUA seja através da hidratação do etileno) (NOVACANA, 2017).

Nas últimas décadas, houve um interesse crescente na química de etanol derivado da biomassa, para a produção de diversos produtos químicos, tais como hidrogênio, acetaldeído, eteno, butanol, acetato de etila, éter etílico entre outros (GALLO et al., 2014; BAYLON et al., 2016), como pode ser observado na Figura 2.6. Este álcool desperta ainda a atenção da indústria química e da pesquisa acadêmica, no intuito de substituir os recursos fósseis (petróleo, gás natural e carvão), que são altamente poluentes e esgotáveis.

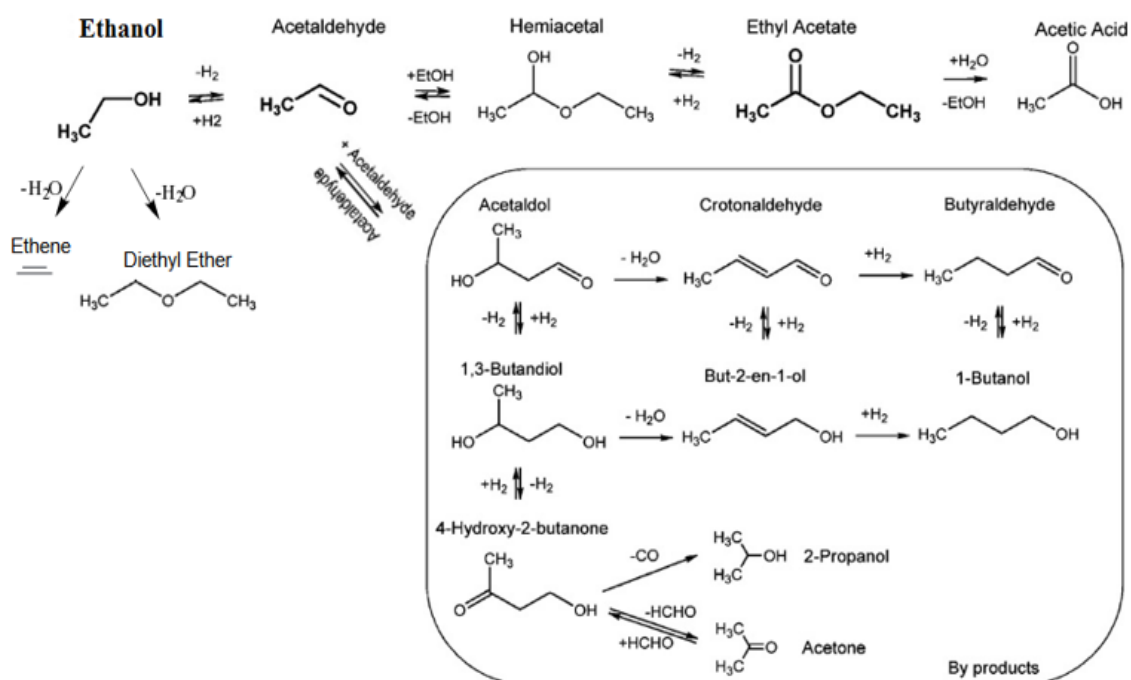
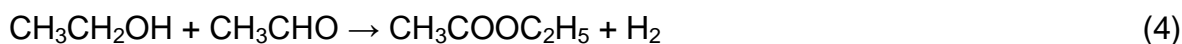


Figura 2.4. Esquema modificado da decomposição do etanol (Fonte: CAROTENUTO et al., 2013).

As reações do etanol utilizando catalisadores têm sido amplamente empregadas, com a finalidade de obter produtos específicos, dependendo do equilíbrio ácido-base dos catalisadores. Diferentes catalisadores de óxidos de metais de transição foram testados para a desidratação catalítica de etanol em eteno (Equação 1) e em éter etílico (Equação 2) tais como: H-ZSM-5, zeólita H- β , zeólita H-Y e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (TAKAHARA et al., 2005; PHUNG et al., 2015), heteropoliácido suportado em argila (VARISLI et al., 2007) e AlPO_4 /hidroxiapatita (RAHMANIAN; GHAZIASKAR, 2013). Verificou-se que os catalisadores sólidos com carácter ácido possuem atividade elevada para esta reação (PHUNG; BUSCA, 2015).



Do mesmo modo, diferentes catalisadores foram relatados na literatura para a reação de desidrogenação do etanol como: Cu-Zn-Zr-Al-O (INUI et al., 2004), Cu/ZnO/ Al_2O_3 comercial com misturas dos óxidos (ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3) (ZONETTI et al., 2011) e AgLi- Al_2O_3 (JANLAMOOOL; JONGSOMJIT, 2015) e $\text{CuCrO}_4/\text{CuO}/\text{Cu}/\text{BaCrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas razões (45:1:13:11:30) (CAROTENUTO et al., 2013), para a obtenção de acetaldeído (Equação 3) e acetato de etila (Equação 4).



De acordo com Cosimo e colaboradores (1998) a conversão de álcoois também é amplamente utilizada como uma reação-teste para a caracterização da superfície ácido-base. A desidratação em olefinas ou éteres é tipicamente observada em catalisadores ácidos. Assume-se que a desidrogenação para a obtenção de compostos carbonila (aldeídos ou cetonas) ocorre em catalisadores básicos.

Tanasoi e outros (2009), utilizando óxidos mistos de CuMgAl como catalisador, verificaram que a seletividade para o n-butanol aumentou à medida que a densidade dos sítios básicos forte aumentou. O mesmo comportamento foi relatado por Léon et al. (2011) empregando óxidos mistos de MgAl derivados de hidrotalcitas na

condensação catalítica do etanol. Os autores sugeriram que os sistemas catalíticos com alta densidade de sítios básicos fortes, são os mais seletivos para o n-butanol. Eles também observaram uma alta seletividade para eteno, que está associada à presença de sítios ácidos na superfície desses óxidos mistos.

Carotenuto et al. (2013) e Freitas et al. (2014) relataram o cobre como um catalisador eficiente nas reações de desidrogenação de etanol para obtenção de acetaldeído, acetato de etila e hidrogênio. Hosoglu e colaboradores (2015), sintetizaram sólidos de $Mg_{6-x}Cu_xAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ do tipo hidrotalcita (com $x = 0, 1, 3, 5$) como precursores de óxidos mistos obtidos por calcinação e avaliaram a atividade na reação do etanol. Os autores concluíram que a substituição parcial do magnésio pelo cobre levou a um aumento da área superficial específica, com a formação de partículas de menor tamanho. Além disso, a adição de cobre também aumentou consideravelmente a atividade dos sólidos para a desidrogenação a baixa temperatura ($\sim 250^\circ C$), com maior atividade e maior seletividade ao acetaldeído.

2.5 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão com ignição por compressão, ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, como o diesel (ANP, 2016). O biodiesel ou alquiléster de ácido graxo pode ser produzido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos, usando um álcool, na presença de um catalisador (SHAHBAZI et al., 2012).

Várias espécies de óleos vegetais e gordura animal podem ser utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel tais como: soja, canola, mamona, algodão, sebo bovino, além de óleo residual (DEMIRBAS, 2008). A Figura 2.3 apresenta o perfil nacional das matérias-primas usadas na produção de biodiesel. A escolha das matérias-primas mais adequada para o processo depende dos custos, qualidade e disponibilidade das mesmas.

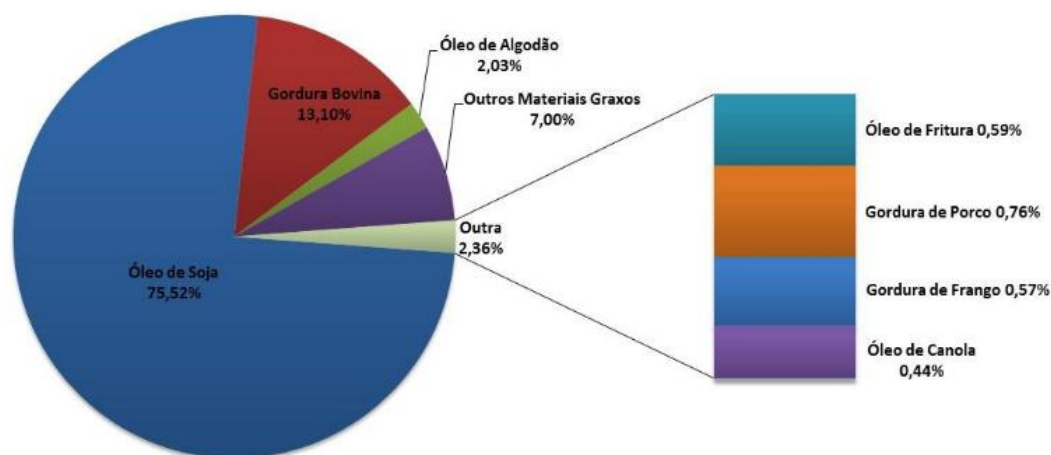


Figura 2.5. Matérias-primas usadas na produção de biodiesel, perfil nacional (ANP, 2016).

O processo de produção comercial de biodiesel se dá preferencialmente pela reação de transesterificação (Figura 2.4), na qual um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador formando biodiesel e glicerol (CASTRO, 2013). A estequiometria da transesterificação demanda 3:1 mols de álcool/óleo. Um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio da reação para a direção dos produtos e facilitar a separação de fases biodiesel/glicerol (KNOTHE; GERPEN, 2006).

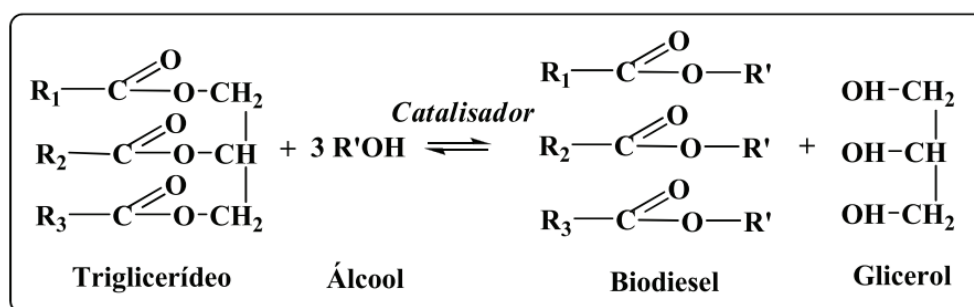


Figura 2.6. Reação de Transesterificação (CASTRO, 2013).

As variáveis que influenciam a reação de transesterificação são a quantidade e o tipo de catalisador, tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, condições de reação (tempo, temperatura, agitação e pressão) e o grau de refinamento do óleo vegetal (teor de água e ácidos graxos livres) (KNOTHE; GERPEN, 2006). Além de depender fortemente da natureza das matérias-primas (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Os alcoóis são compostos alifáticos que podem ser monoálcoois primários ou secundários, contendo entre 1 a 8 átomos de carbono. O metanol e etanol são os mais frequentemente utilizados, sendo o metanol amplamente empregado nos processos industriais devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físicas e químicas (HELWANI et al., 2009). Quanto aos catalisadores, existem dois tipos, os homogêneos e os heterogêneos, e ambos ainda podem ser divididos entre básicos, ácidos e enzimáticos.

2.5.1 Catalisadores Homogêneos

Na catálise homogênea ácida os catalisadores mais utilizados são os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e sulfônico. O ácido sulfúrico é o mais utilizado (HELWANI et al., 2009; AVHAD; MARCHETTI, 2015). Embora a transesterificação *via* catálise ácida ocorra muito mais lentamente do que na catálise alcalina, esta é uma das rotas reacionais mais recomendadas para o processamento de matérias-primas que apresentem teores de acidez e umidade relativamente elevados, como os óleos residuais (DOMINGOS, 2010; SIMMONETTI, 2011).

Em contrapartida, os catalisadores básicos são restritos a óleos de alta qualidade com baixos teores de ácidos graxos livres e água. A água promove a hidrólise do biodiesel formando ácidos graxos que rapidamente reagem com a base formando sabões. Logo, a reação de saponificação consome o catalisador e os sabões formados dificultam a purificação do biodiesel (LEUNG et al., 2009; CASTRO, 2013). A transesterificação baseada na catálise básica é geralmente catalisada por hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de sódio e/ou potássio. Industrialmente, o processo utiliza os alcóxidos de sódio, pois são os catalisadores mais reativos, onde podem alcançar rendimento de até 98% em reações de curta duração (30min), mesmo em baixa concentração molar (0,5 mol%) (DIAS, et al., 2008; HELWANI et al., 2009; KEERA et al., 2011).

Um processo típico de transesterificação geralmente ocorre com pressão entre 1,4 - 4,0 atm, na temperatura de refluxo de álcool (para o metanol = 60 °C), com razão mássica catalisador/óleo de 1,0-2,5% e razão molar de álcool/óleo de cerca de 6/1, obtendo-se altos rendimentos de biodiesel (>98%) após 1h de reação (CASTRO, 2013; AVHAD; MARCHETTI, 2015)).

No entanto, os catalisadores homogêneos básicos e ácidos apresentam dificuldade de recuperação e reutilização, são corrosivos aos equipamentos, e sua separação e purificação são custosas. Além disso, para satisfazer a qualidade exigida, elevadas quantidades de água são necessárias para proceder à lavagem resultando em altos custos de produção e grandes quantidades de águas residuais (SHAN et al., 2016).

2.5.2 Catalisadores Heterogêneos

O processo de transesterificação com catalisadores heterogêneos têm sido extensivamente investigado nos últimos anos. Diversos materiais têm sido estudados como catalisadores para biodiesel. Esses sólidos possuem propriedades tanto ácidas como básicas (CASTRO, 2013). Os catalisadores básicos incluem óxidos simples (CaO, MgO e SrO), mistos (CaAl, MgFe, LiAl), suportados (Ca/Al₂O₃, Cs/SiO₂, Li/CaO), hidróxidos duplos lamelares (MgFeAl, CaAl, MgAl, CeMgAl), entre outros (HELWANI et al., 2009; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; AVHAD; MARCHETTI, 2015). Entre estes, o óxido de cálcio é amplamente pesquisado como catalisador heterogêneo porque garante alta basicidade, pouca solubilidade e pode ser manipulado facilmente.

Roschat e colaboradores (2016) utilizaram o óxido de cálcio como catalisador na transesterificação de óleo de palma, tendo sido alcançado 97% de rendimento em 2h de reação. O estudo também avaliou o efeito da quantidade de água e foi verificado que o catalisador suportou até 5% de água em peso.

Hidrotalcitas MgAl com diferentes razões molares (1,0; 3,0; 4,0; e 6,0), foram preparadas por coprecipitação. O catalisador derivado de hidrotalcita, calcinado a 500 °C e com razão molar MgAl de 3,0 exibiu a maior atividade catalítica na transesterificação. Além disso, realizou-se um estudo para otimizar as condições da reação de transesterificação, tal como a razão molar metanol/óleo, a temperatura e o tempo de reação, a velocidade de agitação e a quantidade de catalisador. Os parâmetros otimizados foram: proporção molar de 6:1 metanol/óleo, 1,5% de catalisador (m/m de óleo), agitação de 300 rpm, temperatura de 65 °C e 4 h de reação. Nestas condições foi obtida uma conversão máxima de éster de 90,5%.

Além disso, o catalisador sólido foi facilmente separado com possibilidade de ser reutilizado (ZENG et al., 2008).

Outros autores também relatam a utilização de catalisadores de MgAl obtidos a partir de hidrotalcitas. Óxidos mistos de MgAl foram preparados com diferentes razões molares (entre 1,8 e 7,2), por pré-tratamento térmico de precursores do tipo hidrotalcita a 450 °C, e utilizados como catalisadores para transesterificação de óleo de canola. Verificou-se que a concentração total de sítios básicos diminui a área superficial específica do catalisador e o rendimento de éster aumentaram à medida que a relação molar de MgAl cresceu para os óxidos mistos (HÁJEK et al., 2015).

A produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha usando HT-MgAl calcinada (a 500 °C) como catalisador heterogêneo foi investigada na reação de transesterificação com mistura de metanol/etanol. A hidrotalcita com relação Mg/Al de 3:1 mostrou um rendimento elevado de biodiesel de 95,2%. As condições ótimas foram proporção molar de 6:1 álcool/óleo, razão molar metanol/etanol de 4:2, teor de catalisador de 1,5%, tempo de reação de 2,5h, temperatura de reação de 80 °C. O catalisador foi facilmente separado e reciclado. Portanto, a hidrotalcita de MgAl pôde catalisar de forma eficaz o óleo de cozinha usado, para a obtenção de biodiesel (MA et al., 2016).

Syamsuddin et al. (2015) estudaram a influência de diferentes parâmetros na transesterificação do óleo de pinhão manso com carbonato de dimetilo (DMC) utilizando catalisador de óxido misto CaLaAl. Os parâmetros incluíram a temperatura de reação (110-160 °C), o tempo de reação (30-240 min), a relação molar (4:1-18:1) de DMC:óleo e a quantidade de catalisador (1-10% em peso, com base no peso do óleo). O catalisador de óxido misto com uma razão molar de 6:2:1 (CaLaAl) mostrou uma atividade catalítica elevada para a síntese de biodiesel. Obteve-se mais de 90% de rendimento nas seguintes condições de reação: 150 °C; 180 min; relação molar de DMC/óleo 15:1; e 7% de catalisador. O catalisador também apresentou alta estabilidade, podendo ser reutilizado por até cinco ciclos com menos de 5% de redução de rendimento por ciclo.

Meng e colaboradores (2013) prepararam um catalisador alcalino sólido à base de óxido misto de CaAl derivado da hidrocalumita, por síntese química e ativação térmica. Foi investigado o efeito da temperatura de calcinação, variando de 120 °C a 1000 °C, sobre a atividade do catalisador. O catalisador calcinado a 600 °C apresentou a maior atividade com um rendimento >94% de ésteres metílicos de

ácidos graxos, quando aplicado à transesterificação de óleo de canola com uma razão molar de 15:1 metanol:óleo, a 65 °C e durante 3h. A estrutura e as propriedades do catalisador foram estudadas e a caracterização demonstrou que o desempenho do catalisador estava intimamente relacionado com a área superficial específica, quanto maior a área mais eficiente foi o catalisador.

Na Tabela 2.2 encontram-se resumidamente alguns trabalhos da literatura referentes à produção de biodiesel utilizando diferentes óxidos. Nessa tabela estão relacionadas as condições ótimas para cada caso estudado pelos respectivos autores.

Tabela 2.2. Produção de biodiesel utilizando óxidos.

Catalisador	Óleo	Catalisador	Álcool	Razão Álcool/Óleo	Temperatura (°C) / Tempo (min)	Rendimento	Referência
CaO	Girassol	3,00 wt%	Metanol	9:1	60 °C/180	94,73%	CORREIA et al., 2014.
CaO	Palma	6,00 wt%	Metanol	15:1	65 °C/120	97,00%	ROSCHAT et al., 2016.
MgAl	Canola	1,50 wt%	Metanol	6:1	65 °C/240	90,50%	ZENG et al., 2008
MgAl	Soja	5,00wt%	Metanol	13:1	250 °C/60	90,00%	SILVA et al., 2010.
MgAl	Soja	9,00wt%	Metanol	12:1	60-65 °C /240	97,00%	GOMES et al., 2011.
MgAl	Residual	1,5 wt%	Metanol	6:1	80 °C/240	92,50%	MA et al., 2016
CeMgAl	Soja	5,00 wt%	Metanol	9:1	67 °C/240	≈ 90,00%	DIAS et al., 2012.
CaAl	Canola	6 wt%	Metanol	15:1	65 °C/180	>94%	MENG et al., 2013
CaFeAl	Soja	6,00wt%	Metanol	12:1	60 °C/60	90%	LU et al., 2015.

Mesmo diante da grande variedade de materiais testados como catalisadores para a transesterificação, a catálise heterogênea ainda enfrenta desafios para obter desempenho semelhante aos catalisadores homogêneos. Algumas reações

requerem condições mais severas de operação, como altas temperaturas e pressões, as quais podem ainda necessitar de longos períodos de tempo de reação e elevadas razões de álcool/óleo (SUN et al., 2014).

Dentre as inúmeras vantagens em se utilizar a catálise heterogênea (LAM et al., 2010), destacam-se:

- melhora no desempenho na presença de ácidos graxos livres;
- eliminação da etapa de lavagem do biodiesel;
- reutilização do catalisador;
- facilidade na separação do catalisador do meio reacional, resultando em produtos mais puros;
- redução de problemas de corrosão dos equipamentos.

Deste modo, a utilização de catalisadores heterogêneos proporciona uma melhora no processo de produção e purificação de biodiesel, reduzindo o impacto ambiental e o custo de produção.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos empregados, bem como os equipamentos utilizados na síntese e na caracterização dos catalisadores, assim como na avaliação da atividade catalítica.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos precursores e os gases utilizados nos ensaios de atividade catalítica estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação de Reagentes e gases utilizados.

Reagentes/Gases	Pureza (%)	Marca/Fornecedor
Álcool Metílico P.A.	99,9	Merck
Álcool Etilico Absoluto P.A.	99,5	Synth
Hidróxido de sódio P.A.	97,0	Synth
Carbonato de sódio P.A.	99,5	Synth
Nitrato de Magnésio P.A.	99,0	Merck
Nitrato de Cálcio P.A.	99,0	Synth
Nitrato de Alumínio P.A.	98,0	Vetec
Nitrato de Cobre P.A.	98,0	Synth
Óleo de soja	-	Soya
Sulfato de Sódio Anidro	99,0	Synth
Nitrogênio	99,999	White Martins
Hidrogênio	99,999	White Martins
Hélio	99,995	White Martins
Dióxido de Carbono	99,995	White Martins
Amônia	99,9	White Martins
Ar Sintético	99,997	White Martins

3.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados com as razões de cátions divalentes/trivalente, sendo essa razão molar 4/1. Essa razão foi determinada para que o catalisador apresente-se um caráter mais básico, uma vez que os cátions divalentes são compostos pelos metais alcalinos. Foram preparados dois grupos de

catalisadores. O primeiro grupo à base de magnésio, conforme mostra a Tabela 3.2, foi subdividido em quatro partes: a) somente magnésio; b) mistura de magnésio e alumínio; c) com misturas de CuMgAl, onde variou-se a razão de Cu/Mg e manteve-se a relação M^{II}/M^{III} constante e d) misturas de CuMgAl com razão Cu/Mg constante e proporção M^{II}/M^{III} variável.

O segundo grupo de catalisadores foi preparado à base de cálcio como metal divalente, conforme mostra a Tabela 3.3, foi subdividido em três partes: a) somente cálcio; b) mistura de cálcio e alumínio; e c) com a mistura de CuCaAl onde variou-se a razão de Cu/Ca e manteve-se a relação M^{II}/M^{III} constante.

As amostras foram denominadas utilizando os símbolos dos componentes, precedidos de um valor numérico correspondente à percentagem do componente que foi variado dentro das subdivisões.

Tabela 3.2. Primeiro grupo de catalisadores, composição nominal e razão M^{II}/M^{III} das amostras à base de Magnésio.

Amostras	Composição Nominal (mol %)			Razão M^{II}/M^{III}
	Cu	Mg	Al	
MgO	-	100	-	-
Mg80Al	-	80	20	4
Cu20MgAl	20	60	20	4
Cu30MgAl	30	50	20	4
Cu40MgAl	40	40	20	4
CuMgAl30	35	35	30	2,3
CuMgAl40	30	30	40	1,5

Tabela 3.3. Segundo grupo de catalisadores, composição nominal e razão M^{II}/M^{III} das amostras à base de Cálcio.

Amostras	Composição Nominal (mol %)			Razão M^{II}/M^{III}
	Cu	Ca	Al	
CaO	-	100	-	-
Ca80Al	-	80	20	4
Cu20CaAl	20	60	20	4
Cu30CaAl	30	50	20	4
Cu40CaAl	40	40	20	4

A Figura 3.1 apresenta o esquema de preparação por coprecipitação dos catalisadores, que envolveu as seguintes etapas: a) coprecipitação, b) cristalização, c) filtração/lavagem, d) secagem e e) tratamento térmico. Estas etapas são descritas

a seguir.

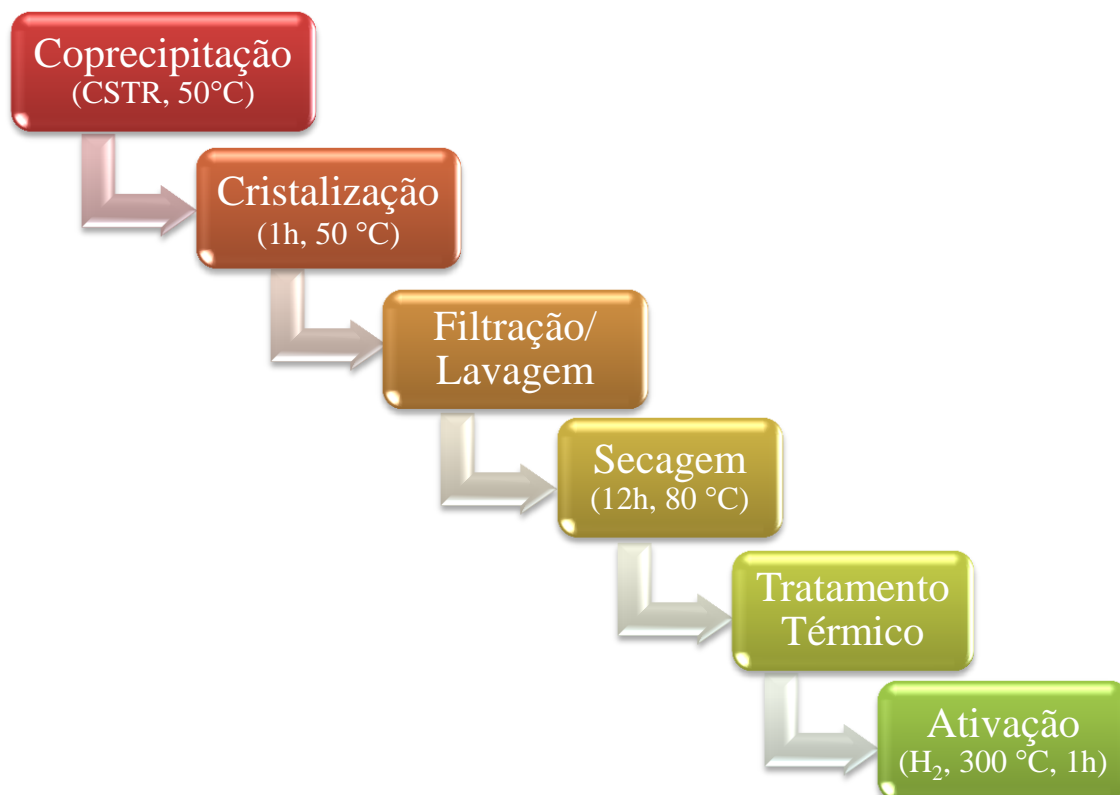


Figura 3.1. Etapas de preparação de catalisadores por precipitação.

a) Coprecipitação: a coprecipitação foi realizada por meio da preparação das soluções aquosas dos respectivos nitratos metálicos e também da preparação da solução do agente precipitante. A mistura das soluções foi realizada em um reator de mistura contínuo (CSTR) encamisado. A temperatura de 50 °C foi mantida constante através de um banho termostatizado. O pH foi monitorado e mantido constante durante a coprecipitação por meio do ajuste das vazões das soluções. As soluções foram alimentadas por bombas dosadoras tipo peristáltica. O precipitado foi coletado somente após a estabilização do pH da reação. O esquema do aparato utilizado na precipitação é mostrado na Figura 3.2.

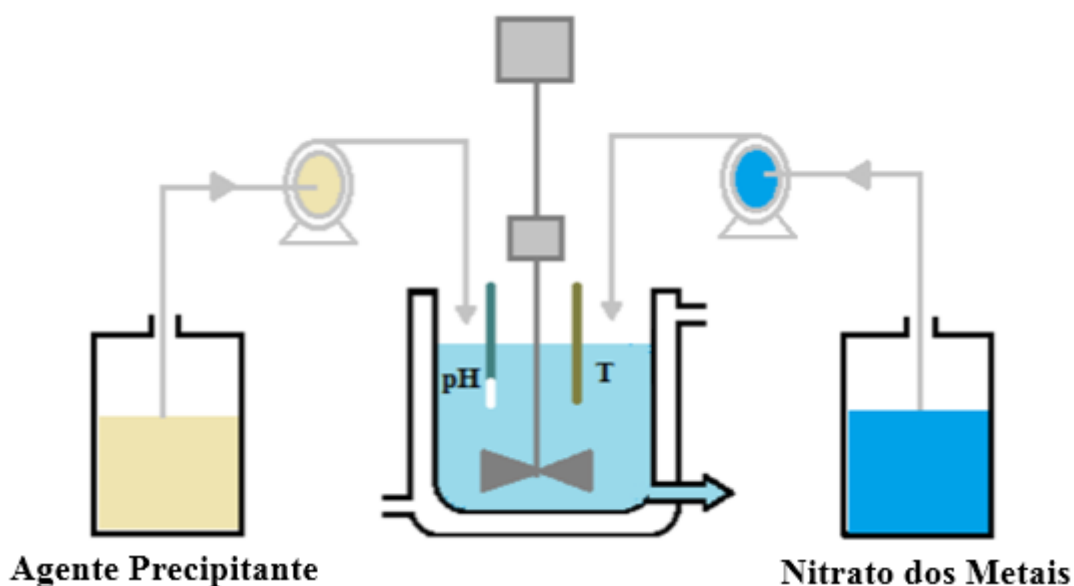


Figura 3.2. Representação do aparato experimental da coprecipitação contínua.

Na Tabela 3.4 estão listados os nitratos metálicos e os agentes precipitantes com as respectivas concentrações molares utilizadas para preparar cada solução, bem como o pH de precipitação.

Tabela 3.4. Obtenção dos precursores por coprecipitação.

Amostras	Nitratos metálicos	Concentração (mol/L)	Agente precipitante	Concentração (mol/L)	pH
MgO	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1	NaOH/Na ₂ CO ₃	2	10
MgAl	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1	NaOH/Na ₂ CO ₃	2	10
CuMgAl	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1	Na ₂ CO ₃	1	8
CaO	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1	NaOH	4	12
CaAl	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1	NaOH	4	13
CuCaAl	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1	Na ₂ CO ₃	1	8

b) Cristalização: o precipitado recolhido foi submetido a um período de cristalização por 1 h, na temperatura de 50 °C, sob agitação. Esta etapa foi realizada para a estabilização do precipitado, além de contribuir para a recristalização das partículas pequenas.

c) Filtração/Lavagem: após a cristalização, o precipitado foi filtrado em sistema a vácuo utilizando-se um funil de Büchner e ao mesmo tempo foi submetido à etapa de lavagem com água deionizada, com o objetivo de remover os íons (cátions e ânions). O controle da remoção dos íons é acompanhada pela condutividade da água de lavagem, a qual é medida por um condutivímetro digital. A lavagem é efetuada até atingir valor menor que 50 μS .

d) Secagem: o material resultante da lavagem foi submetido à etapa de secagem em estufa por um período de 12 horas a 80 °C. Após a secagem, o material foi moído e classificado, com granulometria entre 32 e 42 mesh Tyler. Essa granulometria foi determinada com base no diâmetro do reator para evitar os efeitos difusivos.

e) Tratamento térmico (calcinação): as amostras foram divididas em dois grupos: calcinadas e não calcinadas. A calcinação foi realizada sob atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob um fluxo contínuo de 50 mL/min de ar sintético. As amostras foram carregadas em um reator tubular de quartzo acoplado a um forno com programação de aquecimento e controle de temperatura. A Tabela 3.5 apresenta as condições de temperatura e tempo utilizados no tratamento térmico.

Tabela 3.5. Condições para o tratamento térmico dos catalisadores.

Amostras	Temperatura (°C)	Tempo (h)
MgO	600	6
Mg80Al	600	6
Cu20MgAl	400	12
Cu30MgAl	400	12
Cu40MgAl	400	12
CuMgAl30	400	12
CuMgAl40	400	12
CaO	800	4
Ca80Al	800	4
Cu20CaAl	400	12
Cu30CaAl	400	12
Cu40CaAl	400	12

f) Ativação (redução): consiste na passagem de um gás redutor, como hidrogênio, com a finalidade de transformar os óxidos mistos na forma metálica. Parte das amostras calcinadas contendo cobre foram submetidas a redução, sob fluxo contínuo de 100 mL/min da mistura contendo 10% (v/v) de H₂/N₂, durante 1 h em 300 °C.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

A caracterização das amostras não calcinadas, calcinadas e reduzidas foi realizada com a finalidade de verificar as propriedades estruturais e texturais das mesmas em momentos distintos. Primeiramente foi realizada a caracterização das amostras antes dos ensaios catalíticos, por meio das seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TG), redução à temperatura programada (TPR), dessorção à temperatura programada (TPD-CO₂), análise por difração de raios-X (DRX) e área superficial específica (S_{BET}). E após a reação de decomposição do etanol, os catalisadores foram caracterizados por oxidação à temperatura programada (TPO) e difração de raios-X (DRX).

3.3.1 Área Superficial Específica (S_{BET})

As medidas de área superficial específica dos catalisadores foram realizadas por adsorção de nitrogênio, pelo método dinâmico. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em 250 °C por 30 min, sob fluxo de 30 mL/min de hélio. A análise foi efetuada na temperatura de -196 °C do N₂ líquido, em um sistema de análise multipropósito SAMP3, sob fluxo de 21 mL/min de hélio e 9 mL/min de nitrogênio. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 100 mg. Os valores de área específica foram determinados pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG) juntamente com a análise térmica diferencial (DTA), permite avaliar a mudança nas propriedades associadas à decomposição em função da temperatura, ou seja, verificar a perda de massa do material e os eventos

térmicos em função do aumento da temperatura. Os dados de TG/DTA foram obtidos em uma termobalança TA Instruments, modelo SDT Q600, onde se utilizou 10 mg de amostra, sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram utilizadas para obter informações sobre a estrutura e as fases cristalinas do material. Os difratogramas foram obtidos em um Difratorômetro de raios-X Bruker, modelo D2-Phaser, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $1,2^\circ/\text{min}$, no intervalo de 5 a 70° para as amostras não calcinadas e de 20 a 70° para as demais amostras.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado usando a Equação de Scherrer, (Equação 5) e considerando a reflexão com maior intensidade.

$$d = \frac{K*\lambda}{\beta*cos(\theta)} \quad (5)$$

onde: d = diâmetro dos cristalitos (\AA)

K = constante (0,9)

β = largura do pico a meia altura

λ = comprimento de onda Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

θ = ângulo de difração (rad)

3.3.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)

As análises de redução à temperatura programada (TPR) auxiliam na verificação de fases ativas e redutíveis, bem como na estabilidade térmica da amostra. Os ensaios foram realizados com 50 mg de amostra, em um reator de quartzo tipo U em equipamento multipropósito, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob fluxo de 30 mL/min contendo 10% (v/v) H₂/N₂.

3.3.5 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO₂)

A técnica de dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂) permite identificar os tipos de sítios ativos na superfície do catalisador. Os perfis de TPD-CO₂, foram utilizados com o intuito de verificar a presença de sítios básicos. As análises foram realizadas para as amostras calcinadas, em um sistema multiuso (SAMP3). Utilizaram-se 100 mg de amostra nos ensaios. Primeiramente, a amostra foi desgaseificada a 100 °C sob fluxo de He, durante 30 min. Depois, foi saturada com CO₂ (30 mL/min) por um período de 60 min. Após a adsorção, a amostra foi purgada com uma corrente de hélio puro durante 30 min para remover as espécies fracamente adsorvidas. As curvas de dessorção foram registradas com um detector de condutividade térmica (TCD), utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.6 Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)

Para avaliar a formação de carbono depositado sobre as partículas do catalisador após a reação de etanol, foram realizadas análises de oxidação à temperatura programada avaliando-se a perda de massa e os efeitos térmicos (TPO/DTA). Os ensaios foram realizados em termobalança (TA Instruments Q600), utilizando-se 10 mg de amostra, a qual foi aquecida sob vazão de ar sintético de 100 mL/min, a uma taxa de 10 °C/min.

3.4 Ensaios de atividade catalítica dos catalisadores

Os catalisadores foram avaliados quanto ao seu desempenho nos ensaios catalíticos nas reações do etanol e nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja.

3.4.1 Reação de transesterificação

A eficiência da conversão catalítica heterogênea dos catalisadores não calcinados e calcinados foi avaliada nas reações de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico (metanol). Os ensaios foram realizados em um aparelho de

bancada, contendo um reator de vidro redondo com aquecimento e agitação magnética, e um condensador de bolas para refluxo. O reator dispõe de duas bocas e tem capacidade de 50 mL, operando em modo batelada. Inicialmente foi feita uma pré-ativação do catalisador, onde foi introduzido o metanol e o catalisador no reator e deixou-se sob agitação durante 30 min.

Após esse período, o reator foi carregado com o óleo de soja e então conectado ao condensador de bolas em uma das suas bocas, na parte superior. Na outra boca foi acoplado um termômetro de mercúrio para o controle da temperatura de reação. O reator foi colocado em um banho de água. O aquecimento do banho foi feito por meio de uma chapa de aquecimento com agitação magnética.

Para os ensaios foram determinadas os parâmetros com base nas condições utilizadas comercialmente. As condições operacionais seguem a seguir: 15 g de óleo de soja, 1% de catalisador em massa em relação ao óleo de soja e razão molar de 9:1 de metanol/óleo de soja. As reações foram realizadas por um período de 4 h, em temperatura de 65 °C, sob vigorosa agitação. Ao término da reação, a mistura final foi filtrada em sistema a vácuo, para a remoção do catalisador (sólido) da mistura reacional. Foi utilizado um funil de Büchner e papel filtro de 8 µm.

Após a etapa de filtração a mistura líquida foi deixada em repouso por aproximadamente 1 h, em um funil de separação, para a separação das fases. A fase superior é composta por biodiesel e metanol, e a fase inferior é uma mistura de glicerina, metanol e óleo não reagido. Após a separação das fases as amostras contendo a fase superior foram guardadas para análise.

O biodiesel padrão foi preparado por reação básica homogênea no laboratório de processos catalíticos (PROCAT), com o mesmo aparelho utilizado nas reações heterogêneas. Primeiramente, preparou-se o metóxido de sódio, misturou-se o NaOH ao metanol, sob agitação, até a completa dissolução e em seguida foi adicionado ao meio reacional o óleo de soja. Iniciou-se o aquecimento do sistema e quando a temperatura atingiu 60 °C marcou-se 2 h de reação. Ao final da reação, a mistura foi acondicionada em um funil de separação, ficando em repouso por 2 h. Após esse período as fases foram separadas, e a fase contendo o biodiesel passou por uma etapa de lavagem. A primeira lavagem foi feita com água levemente ácida, 0,01% de HCl, para a neutralização do catalisador alcalino e após foram feitas mais três lavagens para a purificação apenas com água destilada até atingir pH=7. Em

seguida o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro e, por fim foi filtrado em sistema a vácuo.

Determinação do teor de éster metílico em biodiesel por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

O teor de éster metílico foi determinado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em equipamento PerkinElmer FTIR/NIR Frontier. Todos os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região do infravermelho médio, na faixa entre 800 e 1800 cm^{-1} . Utilizou-se a técnica de refletância total atenuada universal (UATR), na qual se empregou um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} , através de 32 varreduras.

Para a construção da curva de referência de biodiesel, foram preparadas misturas contendo biodiesel e óleo de soja em percentuais volumétricos na faixa de 0 a 100%, as quais foram denominadas de B0, B25, B50, B75 e B100, de acordo com o percentual de biodiesel presente, onde B0 tem apenas óleo de soja e o B100 é o biodiesel puro. O percentual de biodiesel nas amostras foi calculado a partir da curva de calibração obtida.

Determinação do teor de éster metílico em biodiesel por cromatografia gasosa (GC)

Os teores de éster graxos em biodiesel também foram determinados por cromatografia gasosa. As análises foram realizadas segundo a norma EN 14103 revisão 2003. Foram pesados cerca de 50 mg de amostra em um frasco de 10 mL, e dissolvidos com 5 mL de uma solução de padrão interno de 10 mg/mL em heptano.

A quantificação foi efetuada por padronização interna com heptadecanoato de metila (C17:0), calibração por um ponto e solvente heptano. Para as análises foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC 2010 Shimadzu equipado com detector por ionização em chama (FID), injetor automático AOC 20i e coluna OV-CARBOWAX 20M (30 m x 320 μm x 0,25 μm) com o seguinte programa de temperatura: temperatura inicial de forno, 40 $^{\circ}\text{C}$, 2 min; taxa de aquecimento, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; temperatura final de forno, 230 $^{\circ}\text{C}$ por 7 min. Um volume de 1,0 μL foi injetado

automaticamente no modo split (20:1). O gás de arraste utilizado foi He com vazão de 2,5 mL/min.

O cálculo da concentração de biodiesel (C_{BIO}) é estimada através da Equação 6:

$$C_{BIO}(\%) = \frac{A_T - A_{PI}}{A_{PI}} \times C_{PI} \quad (6)$$

sendo: A_T = área total integrada;

A_{PI} = área do pico do padrão interno;

C_{PI} = concentração do padrão interno.

3.4.2 Reações de etanol

Os ensaios de atividade catalítica nas reações de etanol foram realizados em uma unidade de bancada com micro-reator tubular de quartzo de leito fixo operando em modo contínuo. O aquecimento do reator foi feito por meio de um forno elétrico com controlador de temperatura. A alimentação dos gases (N_2 e H_2) ao reator foi realizada por meio de controladores de fluxo mássico, com vazão de 100 mL/min. O reagente etanol foi injetado no reator através de uma bomba dosadora de líquidos do tipo seringa. Uma representação esquemática da unidade de bancada utilizada é apresentada na Figura 3.3.

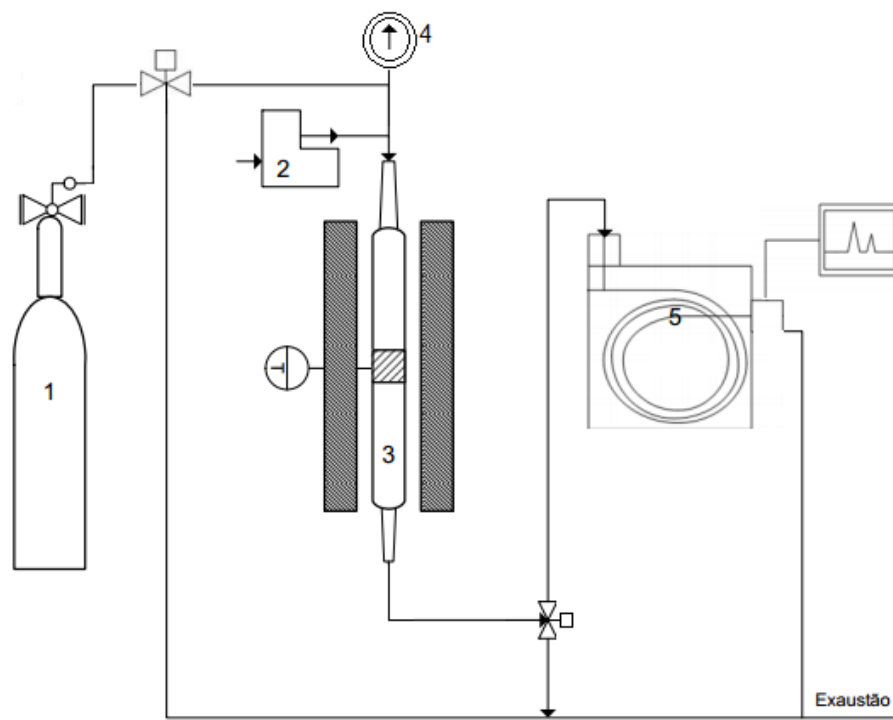


Figura 3.3. Representação modificada do aparato experimental da reação de etanol: (1) cilindro de gases; (2) bomba dosadora de etanol; (3) reator de leito fixo tubular de quartzo; (4) manômetro e (5) cromatógrafo gasoso (Fonte: ESPINDOLA, 2014).

Para os testes, uma amostra de 200 mg de catalisador com diâmetro de partícula entre 32 e 42 mesh foi acomodada sobre lã de quartzo no micro-reator, que por sua vez foi alocado no interior do forno e conectado às linhas de gases. Após o acoplamento, verificaram-se por pressurização possíveis vazamentos no sistema. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 5 °C/min. Os produtos resultantes foram analisados “*online*”, por meio de um cromatógrafo gasoso (Varian 3600CX), equipado com uma coluna empacotada Porapak Q e detector de ionização de chama (FID).

Com a finalidade de avaliar a influência da temperatura de reação na conversão e na seletividade, foram realizados ensaios com temperatura de reação variável. A faixa de temperatura variou de 250 °C a 350 °C, com intervalos de 25 °C, sendo que em cada temperatura foram realizadas quatro análises de 15 minutos no cromatógrafo. Nitrogênio e etanol foram alimentados com uma vazão de 100 mL/min e 0,4 mL/h, respectivamente.

Na primeira etapa, os ensaios catalíticos dos catalisadores não calcinados e calcinados foram conduzidos sob atmosfera inerte de N₂. Na segunda etapa, parte dos catalisadores calcinados foram submetidos à atmosfera redutora, realizando

uma redução “*in situ*”, durante 1 h em 300 °C, com fluxo de 10 mL/min de H₂ e 100 mL/min de N₂. Após esse período, foi cessada a alimentação do H₂ e a reação passou a ser conduzida apenas sob atmosfera inerte (N₂). A conversão do etanol e a seletividade para os produtos foram determinadas pelo número de mols de etanol consumidos e alimentados, e dos produtos formados, obtidos pela área dos cromatogramas. A conversão do etanol (X_{EtOH}) foi determinada usando a Equação (7):

$$X_{EtOH}(\%) = \frac{C_{EtOH(in)} - C_{EtOH(out)}}{C_{EtOH(in)}} \times 100 \quad (7)$$

enquanto, a seletividade (S_i) em relação aos produtos contendo-C foi calculada utilizando a Equação (8):

$$S_i(\%) = \frac{n_i \cdot C_i}{\sum n_i \cdot C_i} \times 100 \quad (8)$$

onde: n_i = representa o número de átomos de carbono no componente i;

C_i = concentração do produto i nos produtos de reação;

C_{EtOH} = concentração de etanol nos produtos de reação.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos catalisadores preparados a partir de materiais do tipo hidróxidos duplos lamelares, nas fases: hidrotalcita e hidrocalumita (não calcinadas), óxidos mistos (calcinados) e fase metálica (reduzida). Além disso, serão apresentados os resultados dos testes de atividade catalítica nas reações do etanol e na transesterificação metílica do óleo de soja.

4.1 Caracterização dos catalisadores

Os resultados referentes à caracterização dos catalisadores, antes da utilização nos ensaios catalíticos (reações) são apresentados a seguir.

4.1.1 Área Superficial Específica (S_{BET})

Na Tabela 4.1 encontram-se listados os resultados para a área superficial específica das hidrotalcitas sintetizadas e dos catalisadores calcinados à base de magnésio.

Tabela 4.1. Composição e área específica dos catalisadores à base de Magnésio.

Composição Cu/Mg/Al	Razão M^{II}/M^{III}	Amostras não calcinadas	S_{BET} (m^2/g)	Amostras calcinadas	S_{BET} (m^2/g)
0/100/0	-	-	-	C-MgO	84
0/80/20	4	HT-Mg80Al	105	C-Mg80Al	102
20/60/20	4	HT-Cu20MgAl	81	C-Cu20MgAl	90
30/50/20	4	HT-Cu30MgAl	57	C-Cu30MgAl	66
40/40/20	4	HT-Cu40MgAl	52	C-Cu40MgAl	53
35/35/30	2,3	-	-	C-CuMgAl30	72
30/30/40	1,5	-	-	C-CuMgAl40	77

Para os catalisadores com diferentes teores de Cu/Mg, foram evidenciadas diferenças levemente maiores para as amostras calcinadas quando comparadas às não calcinadas. Também se observou que para um razão molar M^{II}/M^{III} constante, a composição do cobre nas amostras influencia a área específica, pois se verifica que os resultados obtidos apresentam uma diminuição nos valores à medida que a

quantidade de cobre aumenta. No entanto, a diminuição da razão molar M^{II}/M^{III} , isto é, o aumento do metal trivalente, nesse caso o alumínio, causou um aumento da área superficial específica, mostrando que a variação do alumínio influencia diretamente na área específica. Esse aumento está em concordância com os dados reportados na literatura (FRAILE et al., 2009).

Os resultados para a área específica dos catalisadores à base de cálcio não calcinados e os calcinados obtidos a partir do precursor hidrocalumita, são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição e área específica dos catalisadores à base de Cálcio.

Composição Cu/Ca/Al	Razão M^{II}/M^{III}	Amostras não calcinadas	S_{BET} (m^2/g)	Amostras calcinadas	S_{BET} (m^2/g)
0/100/0	-	-	-	C-CaO	74
0/80/20	4	HC-Ca80Al	77	C-Ca80Al	60
20/60/20	4	HC-Cu20CaAl	67	C-Cu20CaAl	61
30/50/20	4	HC-Cu30CaAl	123	C-Cu30CaAl	109
40/40/20	4	HC-Cu40CaAl	104	C-Cu40CaAl	87

Observou-se que a presença de cobre em teores maiores que 30% proporcionou um aumento na área específica, tanto para as amostras não calcinadas quanto para as calcinadas. Além disso, os catalisadores não calcinados apresentaram área específica levemente maior que os calcinados, o que pode ser atribuído à sinterização do material durante a calcinação, devido ao sobre-aquecimento localizado que modifica a estrutura, resultando na perda da superfície ativa.

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

Os perfis das análises termogravimétricas dos catalisadores à base de magnésio são apresentados na Figura 4.1, onde as Figuras (c) e (d) representam o comportamento geral das amostras do subgrupo respectivo. Os gráficos de TG/DTA de todas as amostras dos subgrupos contendo cobre e magnésio encontram-se no Apêndice A.

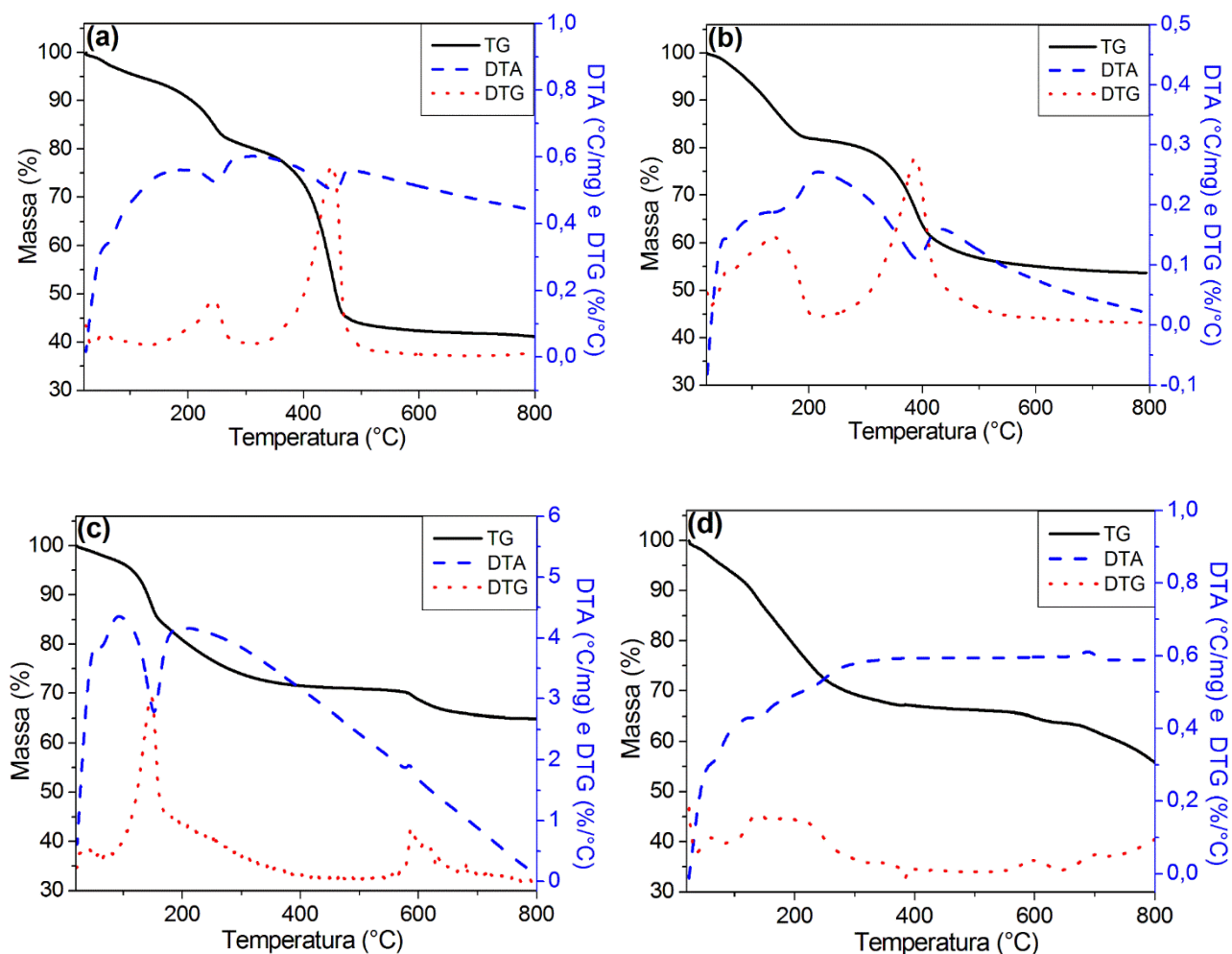


Figura 4.1. Perfis termogravimétricos dos catalisadores contendo Magnésio: a) MgO, b) HT-Mg80Al, c) HT-Cu40MgAl e d) HT-CuMgAl40.

Na Figura 4.1 pode-se observar a variação nas curvas, referentes à perda de massa das amostras. Na primeira etapa, a perda de massa, pode ser atribuída à eliminação de água da intercâmara, resultante da dessorção do grupo OH^- . A decomposição térmica da segunda etapa é decorrente da desidroxilação e da decomposição dos ânions CO_2^{3-} . Estas perdas são confirmadas pela presença de picos endotérmicos nas curvas de DTA (SEGAL et al., 2002) o que está de acordo com resultados típicos para as hidrotalcitas, as quais apresentam duas perdas de massa bem definidas (TICHIT et al., 1995). A perda de massa a temperaturas mais elevadas são resultantes da decomposição residual de oxicarbonatos amorfos ou pouco cristalinos (KANNAN et al., 2005).

A introdução do alumínio (Figura 4.1-b) na estrutura do magnésio puro (Figura 4.1-a) ocasionou o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas. Já a substituição parcial do magnésio pelo cobre na estrutura da hidrotalcita (Figura 4.1-

c), proporcionou um leve deslocamento do pico da 2ª etapa para uma maior temperatura. O aumento do teor de alumínio (Figura 4.1-d) nas hidrotalcitas não demonstrou alterações de temperaturas significativas. Chmielarz e colaboradores (2002) sugeriram que a introdução do cobre na estrutura da brucita estabiliza os ânions carbonatos, os quais são decompostos em temperaturas mais elevadas.

A Tabela 4.3 apresenta o intervalo das temperaturas de perda de massa e a perda de massa total para cada catalisador ao término da análise TG/DTA.

Tabela 4.3. Análise termogravimétrica para os precursores à base de magnésio.

Catalisador à base de Magnésio	Perda de massa total (%)	Intervalo Temperatura (°C) 1° pico	Intervalo Temperatura (°C) 2° pico
MgO	58,7	180-250	350-470
HT-Mg80Al	46,2	50-180	280-430
HT-Cu20MgAl	38,8	80-190	590-660
HT-Cu30MgAl	36,4	80-200	580-660
HT-Cu40MgAl	35,0	80-180	580-650
HT-CuMgAl30	43,2	70-200	550-620
HT-CuMgAl40	44,5	70-250	550-620

Notou-se que a adição do Al à amostra MgO e do Cu à HT-Mg80Al diminuiu a quantidade de perda de massa. A amostra com maior teor de Mg apresentou uma perda de massa mais acentuada, o que indica uma melhor organização estrutural dos hidroxicarbonatos. Em contrapartida, o aumento no teor de alumínio no catalisador ocasionou um aumento na perda de massa. Essa perda de massa está diretamente relacionada com a área específica do catalisador, ou seja, quanto maior a perda de massa maior a área.

As curvas termogravimétricas dos catalisadores à base de cálcio são ilustradas na Figura 4.2, sendo que, a Figura (4.2-c) representa o comportamento dos perfis de todas as amostras do subgrupo. Os gráficos de TG/DTA de todas as amostras do subgrupo contendo cobre e cálcio encontram-se no Apêndice A.

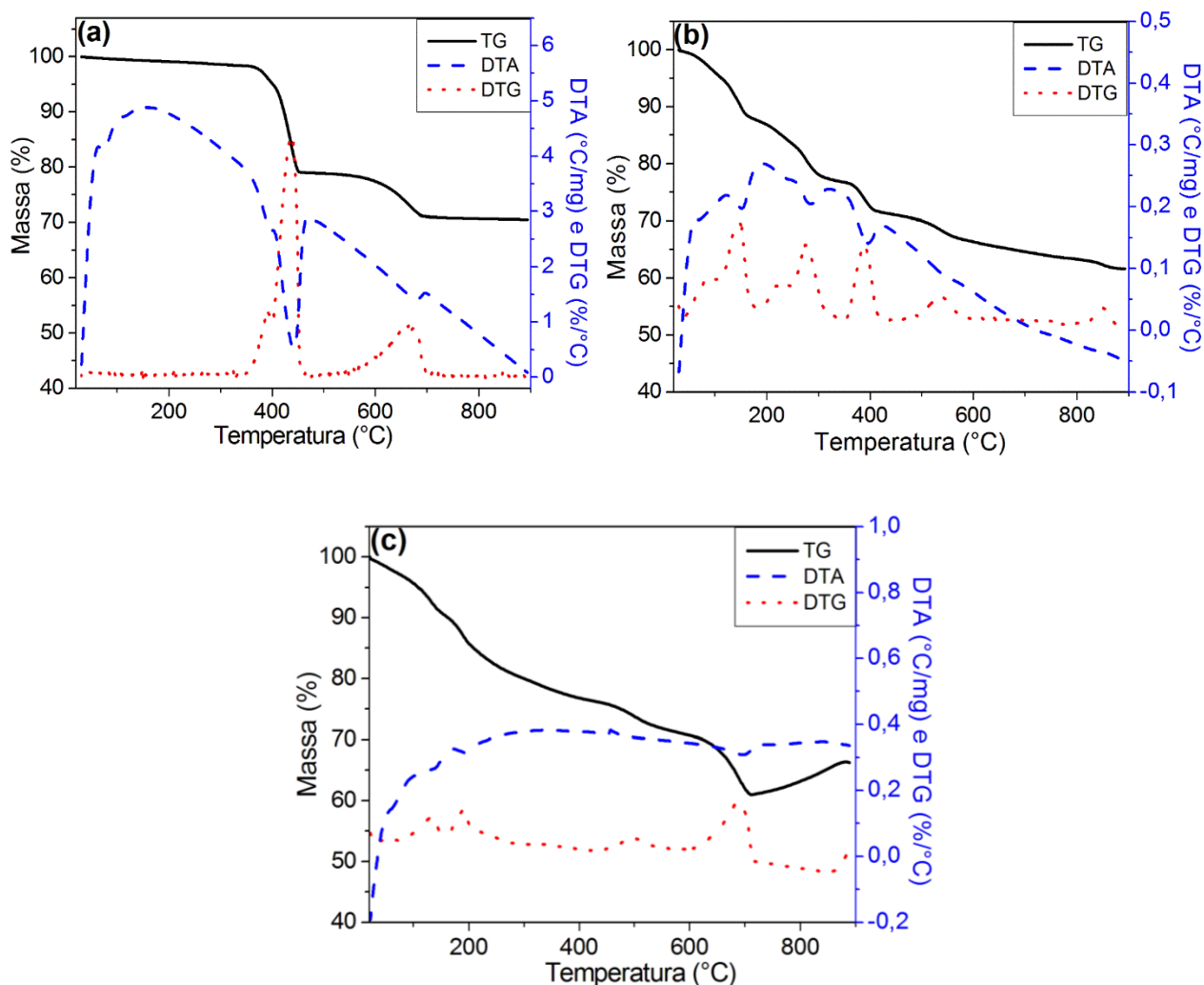


Figura 4.2. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Cálcio: a) CaO, b) HC-Ca80Al e c) HC-Cu40CaAl.

O termograma da amostra de CaO é apresentado na Figura (4.2-a). O perfil de DTA indica a existência de dois efeitos endotérmicos: o primeiro próximo de 450 °C e o segundo, mais largo, próximo de 650 °C. Estes correspondem à remoção de moléculas de água e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e à decomposição do CaCO_3 em CaO e CO_2 , respectivamente (MICIC et al., 2015; ROSCHAT et al., 2016).

Para as demais amostras (Figura 4.2 b e c) foram identificados quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento está relacionado à perda de água adsorvida fisicamente. O segundo indica o início da desidroxilação e da decomposição. O terceiro e quarto eventos podem ser atribuídos à desidroxilação e decomposição total dos ânions. Um comportamento semelhante foi relatado por Sánchez-Cantú et al. (2013). Estas perdas são comprovadas pela presença de picos endotérmicos nas curvas de DTA.

A Tabela 4.4 apresenta os intervalos das temperaturas para cada perda de massa, assim como a perda de massa total para cada catalisador ao término da análise termogravimétrica.

Tabela 4.4. Análise termogravimétrica dos catalisadores à base de cálcio.

Catalisador à base de Cálcio	Perda de massa total (%)	Intervalo Temperatura (°C) 1° pico	Intervalo Temperatura (°C) 2° pico	Intervalo Temperatura (°C) 3° pico	Intervalo Temperatura (°C) 4° pico
CaO	29,4	350-460	550-700	-	-
HC-Ca80Al	38,0	70-180	200-300	350-420	500-600
HC-Cu20CaAl	41,7	70-160	170-210	440-550	620-700
HC-Cu30CaAl	40,4	80-160	170-210	450-550	620-710
HC-Cu40CaAl	39,0	80-150	160-210	440-550	610-720

Para as amostras com cálcio, a introdução do Al ao CaO e do Cu na hidrocalumita acarretou um aumento da perda de massa, enquanto que o aumento da razão molar Cu/Mg resultou em uma pequena diminuição da perda de massa. Além disso, observou-se que a introdução do cobre à hidrocalumita HT-CaAl modificou as temperaturas de todos os picos, indicando menor estabilidade térmica.

4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.3 apresenta os resultados de difração de raios-X para as amostras à base de magnésio nas suas diferentes fases hidrotalcita, calcinados e reduzidos.

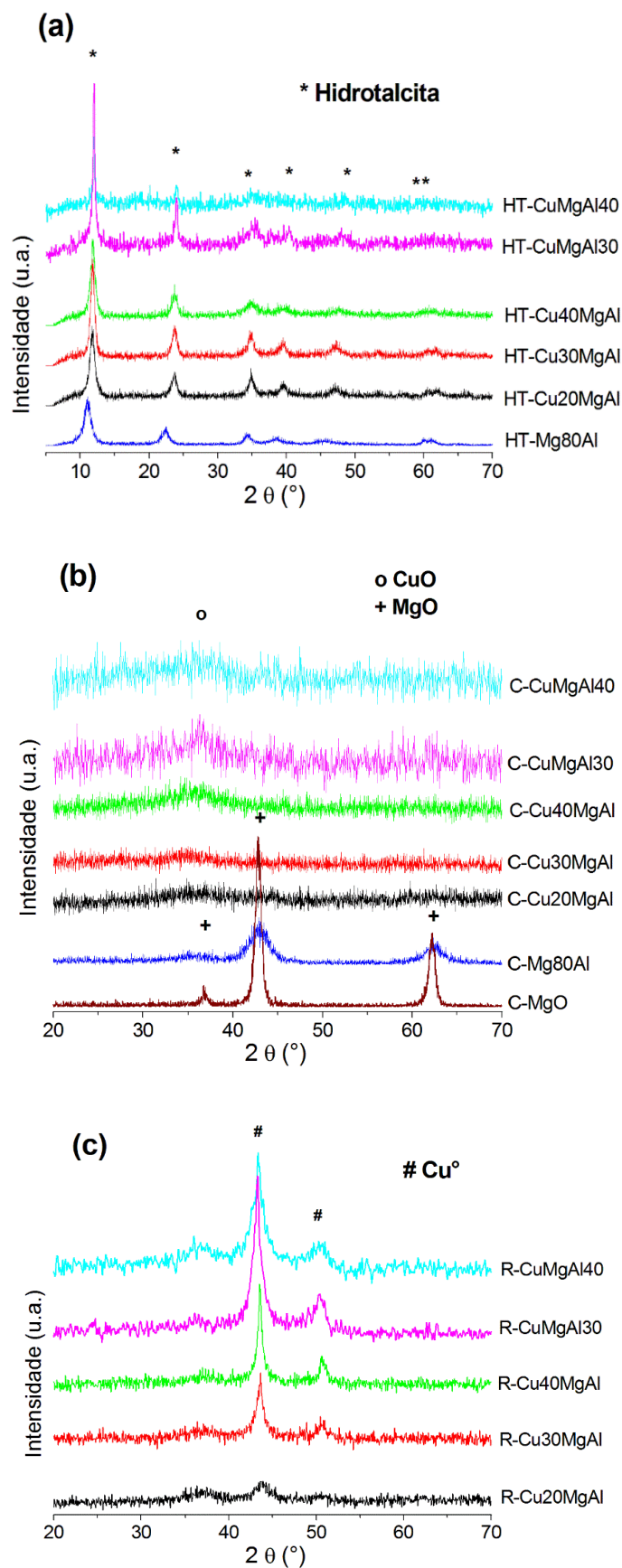


Figura 4.3. Difratomogramas dos catalisadores à base magnésio: a) hidrotalcitas, b) calcinados e c) reduzidos.

Na figura (4.3-a) são mostrados os difratogramas de raios-X das hidrotalcitas HT-MgAl e HT-CuMgAl com diferentes teores de Cu/Mg e com diferente razão molar M^{II}/M^{III} . Pode ser observado que os principais picos de difração das amostras coincidiram com o difratograma padrão da hidrotalcita, semelhante ao reportado por Yuan et al. (2011). Foram identificadas reflexões intensas em baixos ângulos 11, 24 e 35° e reflexões menos intensas em ângulos superiores 38, 46 e 60°, as quais correspondem à estrutura da hidrotalcita (JCPDS 41-1428).

A adição do Cu na estrutura da hidrotalcita de HT-MgAl ocasionou um leve deslocamento dos picos de difração para ângulos superiores. Com a diminuição de Cu nas amostras foi notado um aumento na intensidade das reflexões em 60° e 62°. Segundo Cavani et al. (1991) esse comportamento está diretamente relacionado com a natureza do próprio cátion, onde os íons de Cu^{+2} são caracterizados pela presença de um efeito Jahn Teller. Este efeito é uma distorção na estrutura octaédrica da hidrotalcita, ou seja, quando a relação molar de $Cu^{2+}/M^{II} \leq 1$, o cobre arranja uma coordenação octaédrica não distorcida, típica da estrutura brucita, mas quando está razão é >1 ocorre a formação da estrutura distorcida.

Os difratogramas das amostras calcinadas são apresentados na Figura (4.3-b). As amostras C-MgO e a C-Mg80Al, apresentaram picos correspondentes ao MgO (JCPDS 04-0829). Por outro lado, as amostras calcinadas contendo cobre (C-CuMgAl) revelaram uma estrutura pobremente cristalina, ou seja, apresenta uma estrutura amorfa, o que indica um tamanho de partícula pequena, que pode estar relacionado com a decomposição dos oxicarbonatos. Além disso, apresentaram um único pico de baixa intensidade em torno de 36°, o qual pode ser relacionado ao CuO (JCPDS 48-1548). Observou-se que os picos característicos das hidrotalcitas desapareceram para todas as amostras após a calcinação, indicando que o tratamento térmico nessa temperatura promove o colapso e a decomposição da estrutura das hidrotalcitas (KOVANDA et al., 2001).

Os padrões de DRX para as amostras reduzidas apresentados na Figura (4.3-c) exibiram reflexões nos ângulos 43° e 50° que correspondem à fase de cobre metálico (JCPDS 04-0836). Estes resultados mostram que as condições de redução foram suficientes para ativar as amostras calcinadas.

Na Tabela 4.5 são apresentados os diâmetros dos cristalitos para as diferentes fases dos catalisadores antes da reação do etanol.

Tabela 4.5. Tamanho dos cristalitos das amostras à base de magnésio antes da reação.

Amostras	Tamanho dos Cristalitos (nm)	Amostras	Tamanho dos Cristalitos (nm)
-	-	C-MgO	11,7
HT-Mg80Al	8,6	C-Mg80Al	5,6
HT-Cu20MgAl	10,2	R-Cu20MgAl	7,6
HT-Cu30MgAl	12,5	R-Cu30MgAl	13,0
HT-Cu40MgAl	11,8	R-Cu40MgAl	14,6
HT-CuMgAl30	27,6	R-CuMgAl30	11,7
HT-CuMgAl40	22,9	R-CuMgAl40	8,7

Para a estimativa do tamanho dos cristalitos das hidrotalcitas foi utilizado o pico em 11° . Dentre as hidrotalcitas, a que apresentou menor diâmetro de 8,6 nm foi a HT-Mg80Al, enquanto as amostras com diferentes razões de Cu/Mg demonstraram leve diferença entre si. A maior diferença foi percebida para as amostras com diferentes teores de Al, sendo que estas apresentaram os maiores diâmetros de cristalitos, chegando a 27,6 nm para a HT-CuMgAl30.

Devido à baixa cristalinidade das amostras calcinadas contendo cobre, não foi possível calcular o tamanho dos cristalitos. Para as demais amostras foi utilizado o ângulo de $42,7^\circ$ para os cálculos. A amostra pura, denominada C-MgO, apresentou maior cristalinidade, ou seja, maior tamanho de cristalitos quando comparada à C-Mg80Al, o que está de acordo com a área específica destas amostras.

Para o cálculo dos diâmetros dos cristalitos das amostras reduzidas contendo cobre foi empregada a reflexão em 43° . Diante dos dados a amostra com maior teor de cobre apresentou picos mais intensos e estreitos, consequentemente, tem o maior tamanho de cristalitos.

A Figura 4.4 mostra os difratogramas de raios-X das amostras à base de cálcio, nas fases hidrocalumita, calcinados e reduzidos.

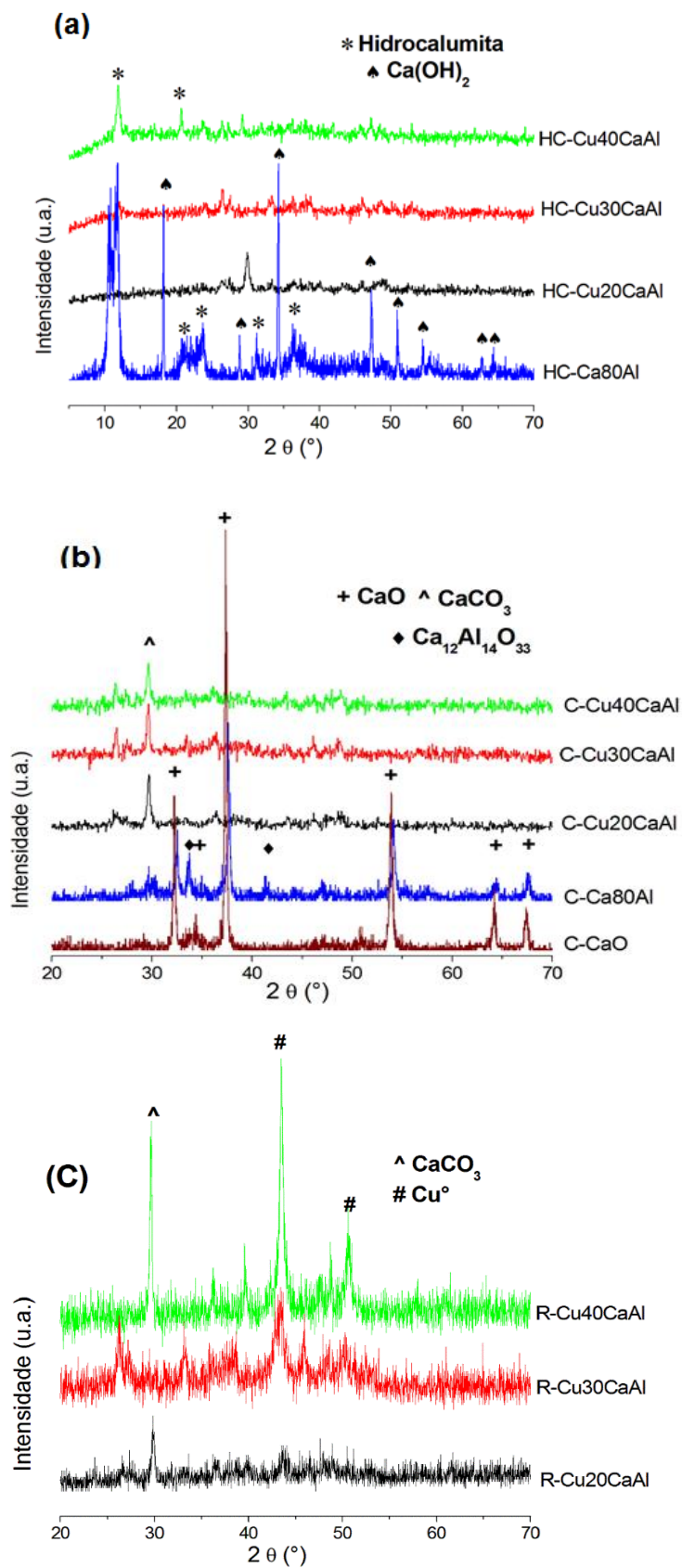


Figura 4.4. Difractogramas dos catalisadores à base de cálcio: a) hidrocalumitas, b) calcinados e c) reduzidos.

Na Figura (4.4-a) são ilustrados os difratogramas de raios-X da hidrocalumita com diferentes teores de Ca. A amostra HC-Ca80Al apresentou picos de difração característicos da estrutura da hidrocalumita (JCPDS 50-0652) (LÓPEZ-SALINA et al., 1996). No entanto, foi observada ainda a presença de picos correspondentes ao hidróxido de cálcio. Com relação às amostras com Cu, a HC-Cu20CaAl foi à única que não apresentou reflexões compatíveis à hidrocalumita.

Os DRX das amostras calcinadas são mostrados na Figura (4.4-b). Na C-CaO pura, foi confirmada a formação do óxido CaO, enquanto a C-Ca80Al e a C-CuCaAl revelaram a destruição da fase hidrocalumita. Para a C-Ca80Al, obteve-se a formação de um óxido misto de Ca e Al correspondente ao $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS-70-2144) e CaO cúbico (CAMPOS-MOLINA et al., 2009). Com relação às reflexões das amostras com Cu, notou-se a presença de um único pico no ângulo de 30° , correspondente ao CaCO_3 .

A Figura (4.4-c) apresenta os difratogramas das amostras reduzidas, com reflexões nos ângulos 43° e 50° que correspondem à fase de cobre metálico. Além disso, observou-se a presença de um pico em torno de 30° , equivalente ao CaCO_3 . Mesmo com a presença do carbonato de cálcio pôde-se concluir que as condições de redução foram suficientes para ativar as amostras calcinadas. A amostra com maior teor de cobre apresentou picos mais intensos e estreitos. A formação de CaCO_3 nas amostras calcinadas e reduzidas pode ser atribuída à adsorção de CO_2 durante o processo de calcinação (ZHENG et al., 2015). Estes resultados estão de acordo com os relatados por Sánchez-Cantú et al. (2013), onde a formação das fases cristalinas do carbonato de cálcio é explicada em termos da alta basicidade dos compostos do tipo hidrocalumita, os quais são facilmente carbonatados pela reação de CO_2 atmosférico.

4.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR- H_2)

A redução com temperatura programada foi realizada para determinar a redutibilidade de diferentes espécies de Cu. Os perfis de TPR dos óxidos C-CuMgAl são mostrados na Figura 4.5.

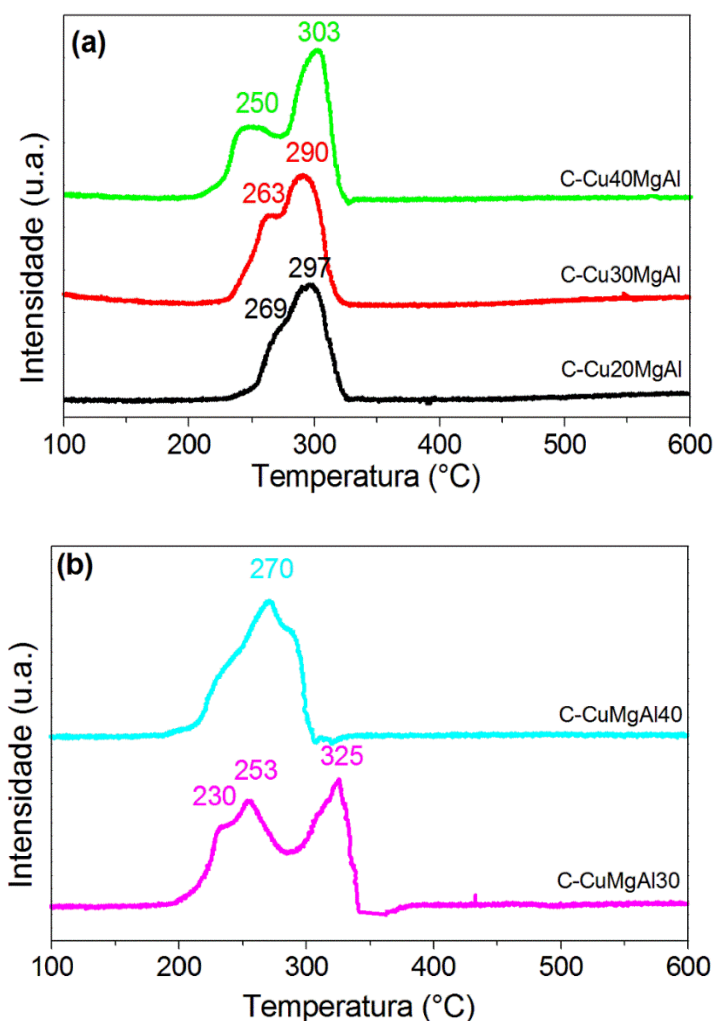


Figura 4.5. TPR-H₂ perfil das amostras: a) diferentes razões de Cu/Mg e b) diferentes teores de Al.

Para as amostras com diferentes razões de Cu/Mg (Figura 4.5-a) foi observada a presença de dois picos de redução em aproximadamente 260 °C e 297 °C, os quais correspondem à redução dos íons de cobre dispersos na fase CuO, o qual está de acordo com os padrões de DRX, onde só foi observada a presença do CuO (LI et al., 2015). Com o aumento do teor de Cu, o primeiro pico de redução foi deslocado para temperaturas mais baixas, indicando sua separação. Além disso, o consumo de H₂ aumentou com o conteúdo deste metal, mostrando que a temperatura de redução e a intensidade do pico são dependentes da quantidade de cobre.

A Figura 4.5-b traz os perfis das amostras com diferentes razões M^{II}/M^{III}. A amostra C-CuMgAl30 forneceu três picos distintos de redução, onde o primeiro e segundo estágio são da redução dos íons Cu⁺² dispersos na fase CuO e o terceiro estágio é referente à redução de uma fração de íon Cu⁺² do CuAl₂O₄. No entanto, na

amostra C-CuMgAl40 observou-se a redução do íon de Cu^{+2} em uma única etapa, indicando apenas uma fase de CuO. Verificou-se que o aumento da composição de alumínio nas amostras aumentou a intensidade e diminuiu a temperatura de redução do primeiro pico.

Os perfis de TPR das amostras calcinadas de C-CuCaAl são ilustrados na Figura 4.6.

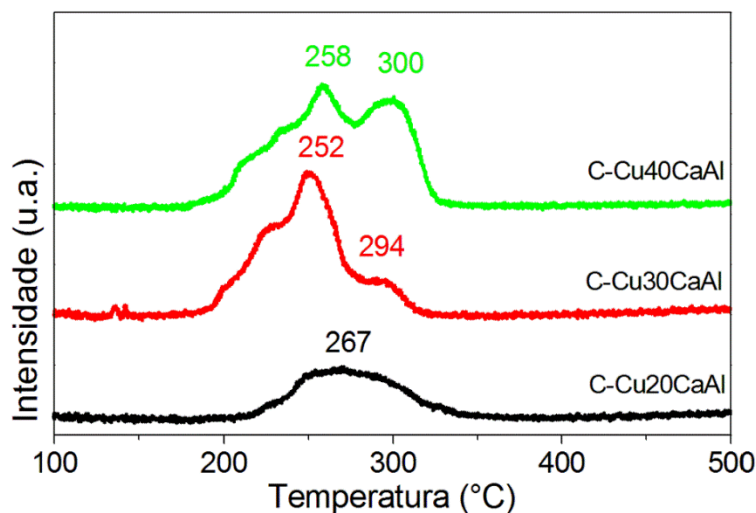


Figura 4.6. TPR-H₂ perfil das amostras com diferentes razões de Cu/Ca.

Dois picos de redução na faixa de 200-350 °C foram identificados, sendo estes mais evidentes à medida que a quantidade de cobre aumentou. O pico em temperaturas mais baixas pode ser atribuído à redução de partículas de CuO, enquanto o pico em temperaturas mais elevadas foi devido à redução do íon de Cu^{+2} na folha de CuCaAl (ZHENG et al., 2015). Além disso, constatou-se que os picos de redução se deslocaram para temperaturas mais baixas com a diminuição do teor de cobre. A amostra C-Cu30CaAl apresentou o cobre disperso superficialmente.

4.1.5 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO₂)

A TPD-CO₂ foi empregada com a finalidade de obter informações relacionadas ao número e à força dos sítios básicos dos catalisadores. Os resultados de basicidade para os catalisadores calcinados à base de magnésio e cálcio são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7. A quantificação e a força dos sítios

foram obtidas por deconvolução das curvas de TPD-CO₂ utilizando o Método de Gaussiana.

Tabela 4.6. Densidade e força dos sítios básicos dos óxidos mistos à base de magnésio.

Amostras	Sítios básicos $\mu\text{mol/gcat}$			Total de sítios básicos ($\mu\text{mol/gcat}$)
	Fraco	Médio	Forte	
C-MgO	-	5,8 (11%)	45,5 (89%)	51,3
C-Mg80Al	-	10,5 (30%)	24,8 (70%)	35,3
C-Cu20MgAl	13,8 (13%)	38,1 (36%)	55,3 (51%)	107,7
C-Cu30MgAl	17,3 (51%)	16,4 (49%)	-	30,8
C-Cu40MgAl	4,6 (36%)	8,0 (64%)	-	12,0
C-CuMgAl30	27,6 (39%)	43,1 (61%)	-	68,3
C-CuMgAl40	6,0 (44%)	7,5 (56%)	-	13,1

Tabela 4.7. Densidade e força dos sítios básicos dos óxidos mistos à base de cálcio.

Amostras	Sítios básicos $\mu\text{mol/gcat}$			Total de sítios básicos ($\mu\text{mol/gcat}$)
	Fraco	Médio	Forte	
C-CaO	-	209,7 (78%)	58,2 (22%)	267,9
C-Ca80Al	-	12,0 (34%)	23,2 (66%)	35,2
C-Cu20CaAl	2,6 (34%)	5,1 (66%)	-	7,3
C-Cu30CaAl	28,8 (73%)	9,1 (24%)	-	36,5
C-Cu40CaAl	4,9 (56%)	3,9 (44%)	-	8,7

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.6, observou-se que as amostras C-MgO e C-Mg80Al exibiram sítios básicos médios e fortes. Quando Al foi adicionado no MgO (C-Mg80Al), ocorreu uma diminuição dos sítios básicos totais (CARVALHO et al., 2012), assim como dos sítios básicos fortes. Por outro lado, quando se adicionou Cu à estrutura MgAl, os sítios fracos apareceram e os fortes desapareceram, com exceção da amostra C-Cu20MgAl que apresentou densidade em todos os tipos de sítios. À medida que a razão Mg/Cu diminui, o total de sítios básicos também diminuiu (ZENG et al., 2016). Com relação às amostras com diferentes razões M^{II}/M^{III} , a amostra que contém 30% de alumínio exibiu um aumento na densidade dos sítios fracos e médios enquanto que as outras amostras contendo diferentes teores de alumínio apresentaram densidades parecidas.

Os dados da Tabela 4.7 mostram que os catalisadores C-CaO e C-Ca80Al exibiram sítios médios e fortes. A adição do Al proporcionou a diminuição da força dos sítios. Quando o Cu foi introduzido na estrutura de CaAl, surgiram os sítios

fracos e desapareceram os sítios fortes. Não foi observada uma tendência com o aumento da razão Ca/Cu, sendo que a amostra C-Cu30CaAl apresentou maior densidade dos sítios que as demais.

4.2 Ensaio de atividade catalítica dos catalisadores

4.2.1 Reação de transesterificação

Os espectros de infravermelho foram analisados na região que se estende de 800 a 1800 cm^{-1} , abrangendo as bandas de absorção características do biodiesel. Segundo Aliske (2010) a banda de absorção bastante intensa que aparece na região de 1735 a 1750 cm^{-1} é própria de ésteres alifáticos saturados, e se deve às vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila). Bandas com intensidade intermediária apareceram na região de 1.300 a 1.500 cm^{-1} , sendo provenientes das vibrações de deformação angular das ligações C–H dos grupamentos metila e metileno. Adicionalmente, convém ressaltar a presença de bandas de forte intensidade na região de 1.000 a 1.300 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação C–O.

Devido à semelhança da banda da carbonila (1742 cm^{-1}) nos espectros, foram consideradas as bandas presentes na região entre 1420 e 1480 cm^{-1} para diferenciar o biodiesel, do óleo de soja. O biodiesel apresenta duas bandas no comprimento de onda 1432 e 1461 cm^{-1} , enquanto o óleo de soja apresenta uma única banda em 1461 cm^{-1} . Os espectros das misturas de biodiesel e óleo de soja, preparados para a calibração, são mostrados na Figura 4.7, onde B0 é óleo de soja puro e B100 é 100% de biodiesel. A partir desses dados construiu-se uma curva de calibração, relacionando a área da banda entre 1427 e 1445 cm^{-1} com a concentração de biodiesel, como mostra a Figura 4.8. Com base na curva, obteve-se uma equação do ajuste dos dados mostrada na Figura 4.8. Esta por sua vez foi utilizada para os cálculos da conversão do biodiesel para as amostras.

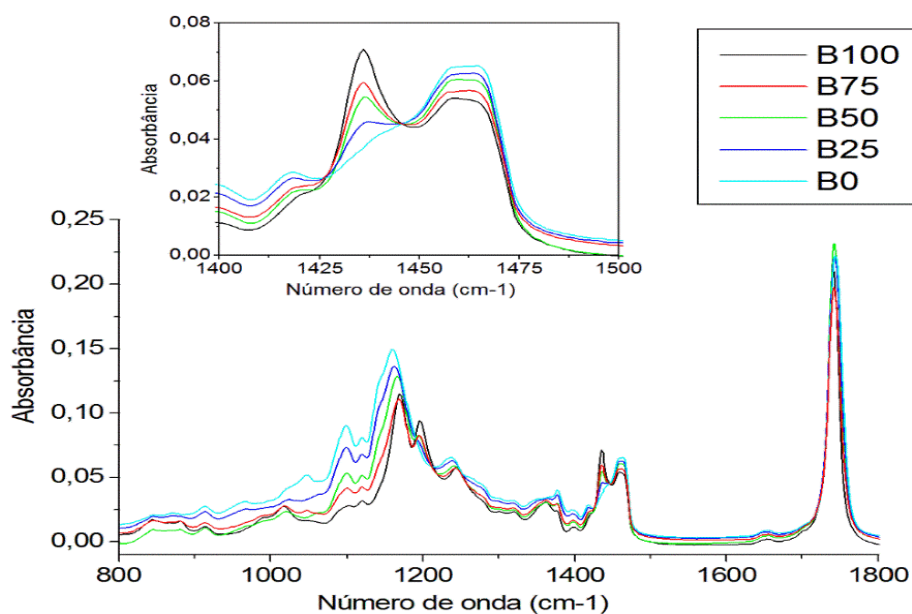


Figura 4.7. Espectro de infravermelho das misturas do biodiesel e óleo de soja para calibração.

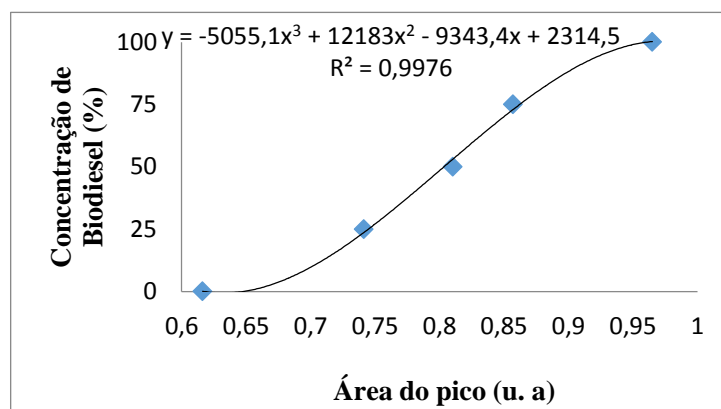


Figura 4.8. Curva de calibração da concentração de biodiesel.

Os espectros de infravermelho do produto da transesterificação obtidos para os diferentes catalisadores à base de Ca ou Mg são mostrados na Figura 4.9.

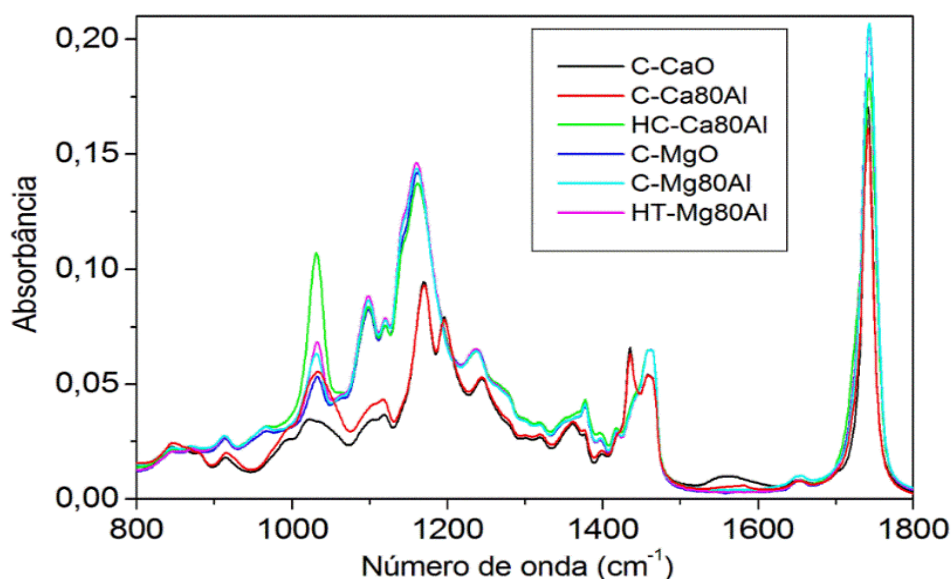


Figura 4.9. Espectro de infravermelho para os diferentes catalisadores.

Observa-se que as amostras exibiram bandas de absorção similares. Todas as amostras apresentaram bandas de absorção em 1742 cm^{-1} , em aproximadamente 1420 e 1480 cm^{-1} . Os catalisadores C-CaO e C-Ca80Al foram os únicos que apresentaram o pico na banda de 1436 cm^{-1} , referente ao biodiesel, confirmando que as amostras com uma maior alcalinidade tendem a favorecer a reação de transesterificação.

A conversão dos ésteres metílicos foi obtida a partir da equação da curva de calibração da mistura biodiesel:óleo de soja. Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de rendimento em biodiesel, obtidos pelos métodos de FTIR e GC, na reação de transesterificação para os diferentes catalisadores à base de Ca ou Mg, após 4 h de reação. Os catalisadores testados foram a hidrotalcita, hidrocalumita e seus respectivos óxidos mistos e os óxidos puros de magnésio e cálcio.

Tabela 4.8. Conversão em biodiesel.

Amostras	Rendimento (%)	
	FTIR	GC
C-CaO	99,8	98,5
C-Ca80Al	96,7	93,8
HC-Ca80Al	11,9	7,6
C-MgO	9,9	10,9
C-Mg80Al	4,1	5,8
HT-Mg80Al	2,6	2,6

Para os catalisadores à base de magnésio as conversões ficaram baixas, sendo que a amostra de C-MgO apresentou o maior valor (11%) dentre estas. Navajas e colaboradores (2010) relataram o mesmo comportamento para esses materiais. O catalisador C-CaO proporcionou uma conversão próxima a 100% e foi o que apresentou sítios básicos fortes e ao mesmo tempo a maior quantidade total de sítios básicos (Tabela 4.7). Kawashima et al. (2008) obtiveram rendimentos para éster metílico de aproximadamente 90%, durante 3h a 60 °C. O óxido misto C-Ca80Al também apresentou elevada conversão a éster metílico. Outros trabalhos na literatura também relatam bons rendimentos com esses catalisadores (MENG et al., 2013; SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2013).

Nas condições pré-estabelecidas, os catalisadores à base de cálcio foram os que proporcionaram conversões superiores aos demais catalisadores testados. Os resultados de conversão mostraram que a atividade para transesterificação independe da área específica, mas que está relacionada à força e à quantidade de sítios básicos presentes no catalisador. Além disso, os resultados de conversão em biodiesel e de TPD-CO₂ dos catalisadores indicaram que a natureza dos sítios é mais importante para a reação de transesterificação do que a quantidade total de sítios. O catalisador C-Ca80Al embora tenha menor quantidade total de sítios básicos, apresentou maior força dos sítios médios do que o C-MgO.

Comparando os dois métodos empregados para a determinação do teor de éster metílico (Tabela 4.8), observou-se que o método alternativo de infravermelho apresentou valores bem próximos dos obtidos pelo método convencional de cromatografia gasosa. Porém, a análise por FTIR é muito mais simples, rápida e econômica, pois como se trata de um líquido não é necessária nenhuma etapa de preparação da amostra. Além disso, não é necessária a utilização de padrões internos.

4.2.2 Reações de etanol

Todos os catalisadores sintetizados com magnésio ou cálcio nas diferentes fases (hidrotalcita, óxidos mistos e fase metálica), foram submetidos a ensaios de atividade catalítica para o estudo das reações de etanol em diferentes temperaturas de reação. Inicialmente, serão apresentados os resultados para os catalisadores

com magnésio mostrando a influência do metal cobre e da razão molar M^{II}/M^{III} na atividade catalítica e seletividade. Em seguida, serão apresentados os resultados da presença do cobre nas amostras com cálcio.

Os principais produtos da reação do etanol na faixa de 250-350 °C foram: eteno, acetaldeído, acetona, butanal e acetato de etila. Pequenas quantidades de C3, C4 e éter etílico foram observados e agrupados em “Outros”. Os valores numéricos tanto da conversão quanto da seletividade das reações do etanol encontram-se no Apêndice B.

Atividade dos catalisadores à base de Magnésio

A Figura 4.10, mostra os resultados da conversão de etanol, enquanto a Figura 4.11 apresenta as curvas de seletividade dos produtos formados para a fase hidrotalcita.

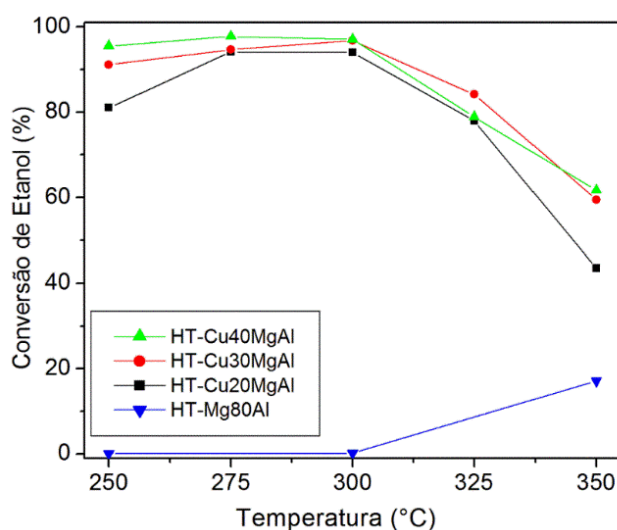


Figura 4.10. Conversão de etanol para as hidrotalcitas.

Observa-se que a introdução do Cu nas hidrotalcitas aumentou significativamente a conversão de etanol, que passou de valores abaixo de 12% para a amostra sem cobre (HT-Mg80Al), para valores acima de 90%, mesmo em baixas temperaturas de reação (Figura 4.10). Nota-se que a atividade praticamente não se diferencia para as amostras com diferentes composições, mostrando que a atividade não sofre influência da área superficial específica, uma vez que os

catalisadores apresentaram resultados próximos de área específica. Porém, a atividade foi claramente relacionada com a quantidade de cobre presente na amostra, assim a HT-Cu40MgAl apresentou a maior conversão. Nota-se que, para temperaturas superiores a 300 °C a conversão de etanol caiu para todas as amostras com cobre, indicando a desativação do catalisador. No entanto, a 350 °C a desativação foi mais forte para HT-Cu20MgAl indicando um mecanismo diferente de desativação.

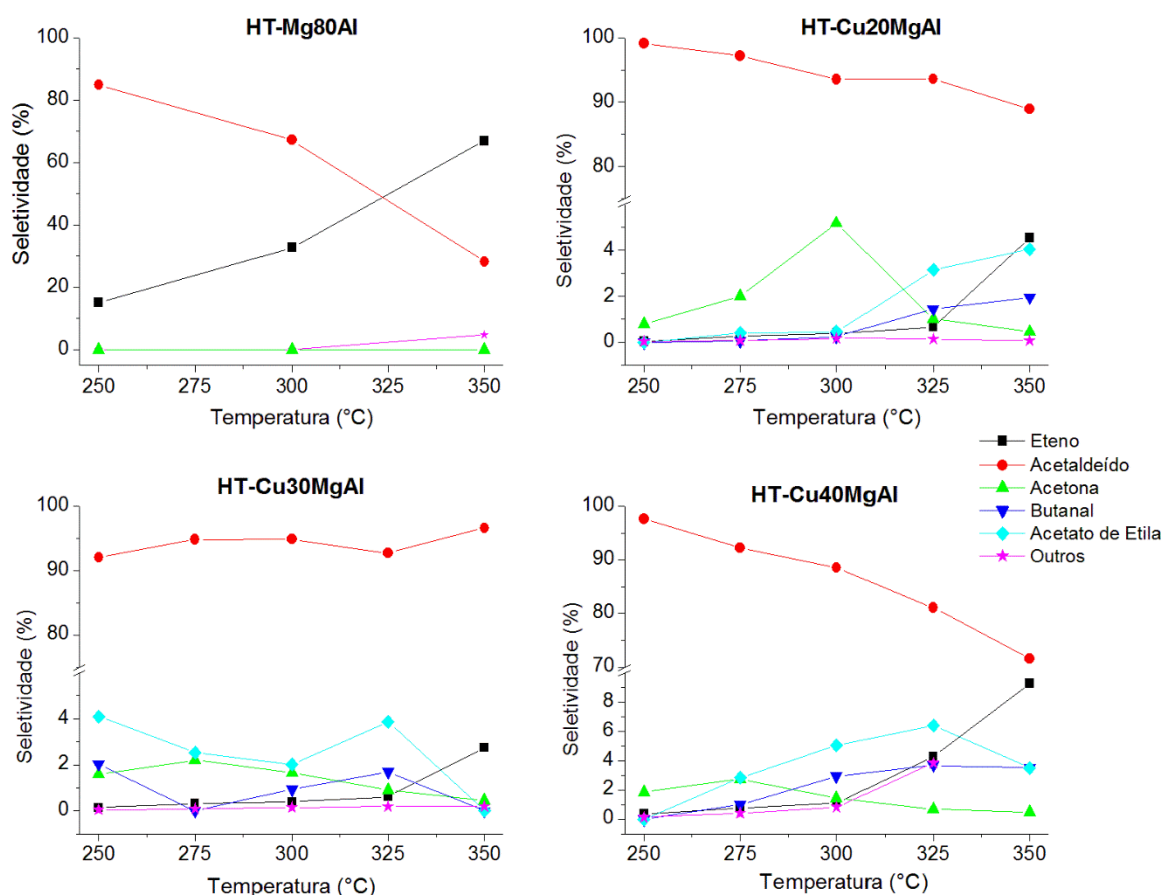


Figura 4.11. Seletividade em função da variação da temperatura para as hidrotalcitas.

Diante dos resultados da Figura 4.11 verificou-se que a amostra HT-Mg80Al foi seletiva para os produtos eteno e acetaldeído, porém em conversões muito baixas. Contudo, quando a conversão de etanol atingiu 11,5%, a seletividade para acetaldeído diminuiu para 28% enquanto que a do eteno passou para 67%. Dentre as amostras com Cu, foi observada a formação de produtos mais pesados como butanal e acetato de etila (AcT). A amostra HT-Cu20MgAl foi a que apresentou os maiores valores de seletividade para acetaldeído, ficando acima de 90% ao longo de

toda faixa de temperatura. A HT-Cu40MgAl revelou maior seletividade para os compostos eteno, butanal e acetato de etila, e menor seletividade para acetaldeído. É importante mencionar que o aumento da seletividade para acetato de etila está relacionado com a diminuição da seletividade para acetaldeído. Este resultado sugere que o acetaldeído é consumido para a formação de acetato de etila.

De modo geral, a seletividade para eteno aumentou com o aumento da temperatura, decorrente das reações endotérmicas. O eteno é formado pela reação de desidratação do etanol sobre sítios ácidos. Em contrapartida, a seletividade para acetaldeído diminuiu com a elevação da temperatura, sendo este obtido de reações de desidrogenação e condensação em sítios básicos, além de ser um produto intermediário para a formação de outros como o acetato de etila (LEÓN et al., 2011). Observou-se que estes catalisadores apresentam baixa atividade desidratante, uma vez que a quantidade de eteno obtida foi baixa, indicando que os catalisadores apresentam baixa acidez, o que está de acordo com os dados de TPD-CO₂ (Tabela 4.6).

A conversão de etanol para as amostras calcinadas é apresentada na Figura 4.12 e os dados de seletividade são ilustrados na Figura 4.13

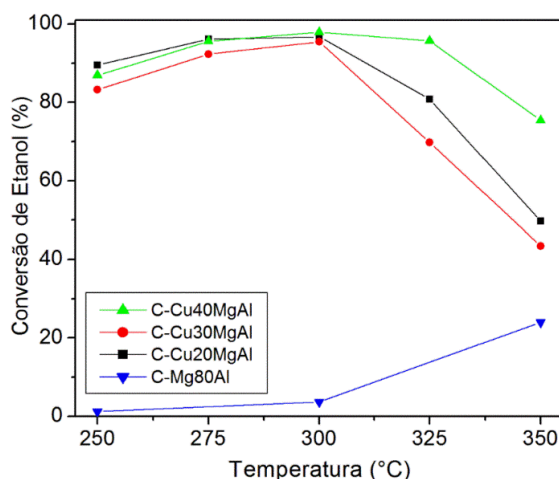


Figura 4.12. Conversão de etanol para as amostras calcinadas à base de magnésio.

Observou-se que a amostra C-Mg80Al apresentou uma conversão baixa, atingindo um máximo de 24% na temperatura de 350 °C. Como pode ser visto na Figura 4.12, o comportamento das amostras com cobre foi semelhante às hidrotalcitas, ocorrendo uma melhora significativa na conversão e na seletividade ao se adicionar Cu aos catalisadores. No entanto, pode-se verificar que a quantidade

de cobre não influencia na conversão do etanol para baixas temperaturas, uma vez que não foi encontrada diferença na conversão de etanol entre 250 e 300 °C para as amostras com cobre. A atividade também não sofreu influência relacionada aos resultados obtidos para a área específica. Por outro lado, a amostra com maior teor de cobre (C-Cu40MgAl) permaneceu mais estável para temperaturas acima de 300 °C, indicando maior resistência à desativação. A maior conversão de etanol para C-Cu40MgAl em temperaturas elevadas pode estar relacionada à quantidade de cobre em excesso nesta amostra.

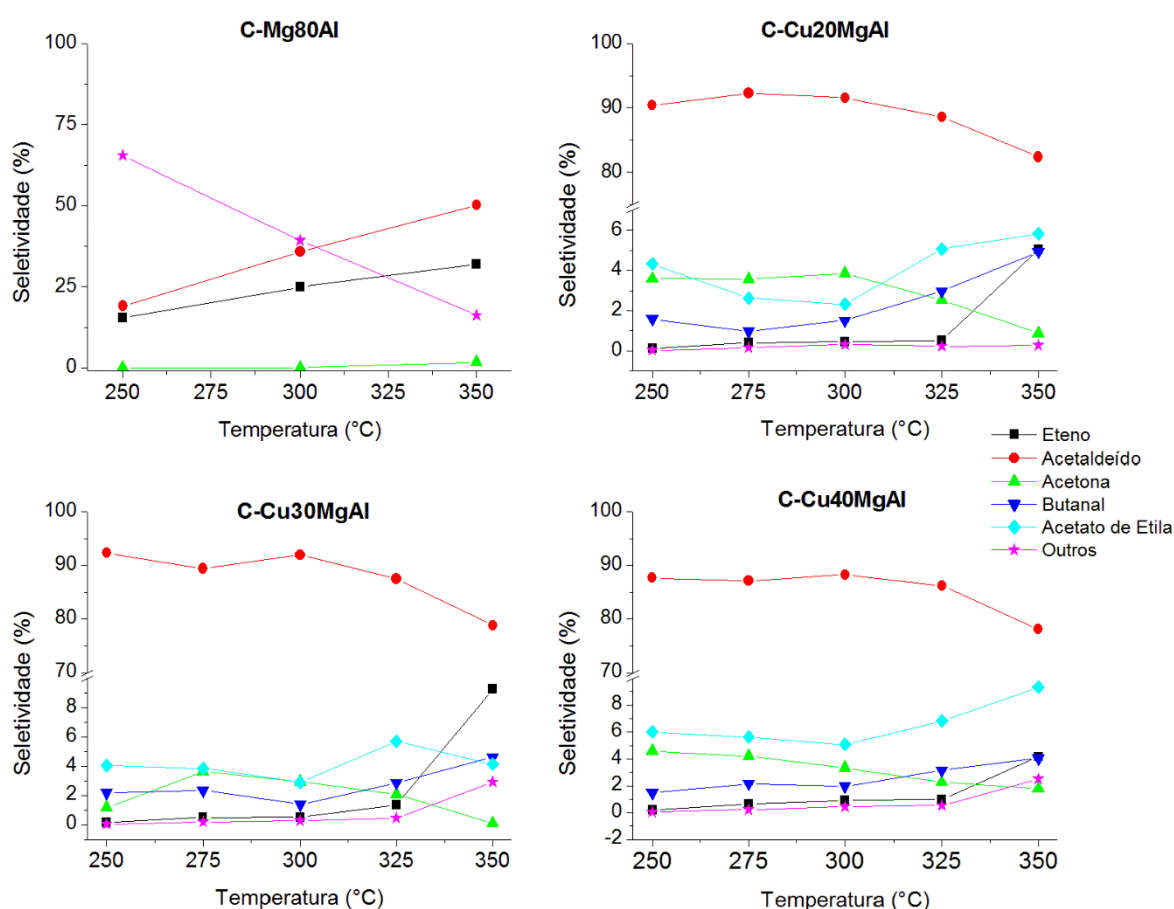


Figura 4.13. Seletividade em função da temperatura para as amostras calcinadas à base de magnésio.

A respeito da seletividade das amostras calcinadas apresentada na Figura 4.13, a amostra C-Mg80Al revelou elevada seletividade para éter etílico, que está incluído como “outros”. Esta seletividade diminuiu com o aumento da temperatura, enquanto que a seletividade do eteno aumentou com a elevação da temperatura. Observou-se que as amostras com diferentes teores de cobre apresentam elevada

atividade desidrogenante para a reação do etanol, tendo em vista os resultados obtidos para o acetaldeído. Entretanto, com o aumento da temperatura, a seletividade para acetaldeído diminuiu, atingindo o mínimo em 350 °C. Coincidentemente, a seletividade para butanal e acetato de etila aumentou, indicando que o acetaldeído é intermediário de reação para a formação destes dois produtos. A amostra com maior conteúdo de cobre (C-Cu40MgAl) foi a que demonstrou os maiores valores para o acetato de etila chegando a 9%. Contudo, as maiores seletividades para acetaldeído (92%) e butanal (4,9%) foram observadas para C-Cu30MgAl e C-Cu20MgAl.

A Figura 4.14 mostra a conversão de etanol para as amostras reduzidas, ao mesmo tempo em que a Figura 4.15 apresenta os resultados de seletividade para os diferentes produtos.

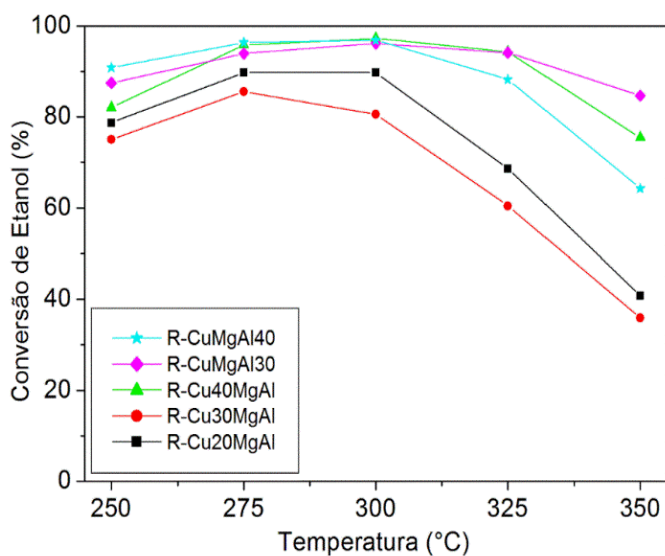


Figura 4.14. Conversão de etanol para as amostras reduzidas à base de magnésio.

O comportamento da fase reduzida (Figura 4.14) se assemelhou com o das outras fases dos catalisadores. Com o aumento da temperatura a diferença de atividade aumentou. Observou-se que a composição de cobre na amostra influencia a atividade, pois com o aumento do teor de cobre aumentou a conversão do etanol até 325 °C. Este aumento na atividade catalítica está relacionado à área metálica (cobre metálico) do catalisador, conforme mostrou os resultados de TPR-H₂ da Figura 4.5-a. Entre as amostras com diferentes razões de Cu/Mg a R-Cu40MgAl

apresentou maior conversão ao longo de toda faixa de temperatura estudada. Além de se mostrar mais estável e, portanto, mais resistente à desativação.

Em relação à conversão das amostras com diferentes teores de alumínio e razão Cu/Mg constante, observou-se que as amostras têm o mesmo comportamento, se diferenciando acima de 325 °C, onde ocorre desativação. Mais uma vez a área específica não mostrou ter influência nos resultados de conversão do etanol. De um modo geral, a variação do alumínio proporcionou um aumento na atividade, sendo que a amostra R-CuMgAl30 proporcionou as maiores conversões e a menor desativação. Esse resultado pode ser relacionado com os dados de redução do cobre (Figura 4.5-b), onde a amostra apresenta um pico de redução em 325 °C, o qual corrobora a maior resistência à desativação.

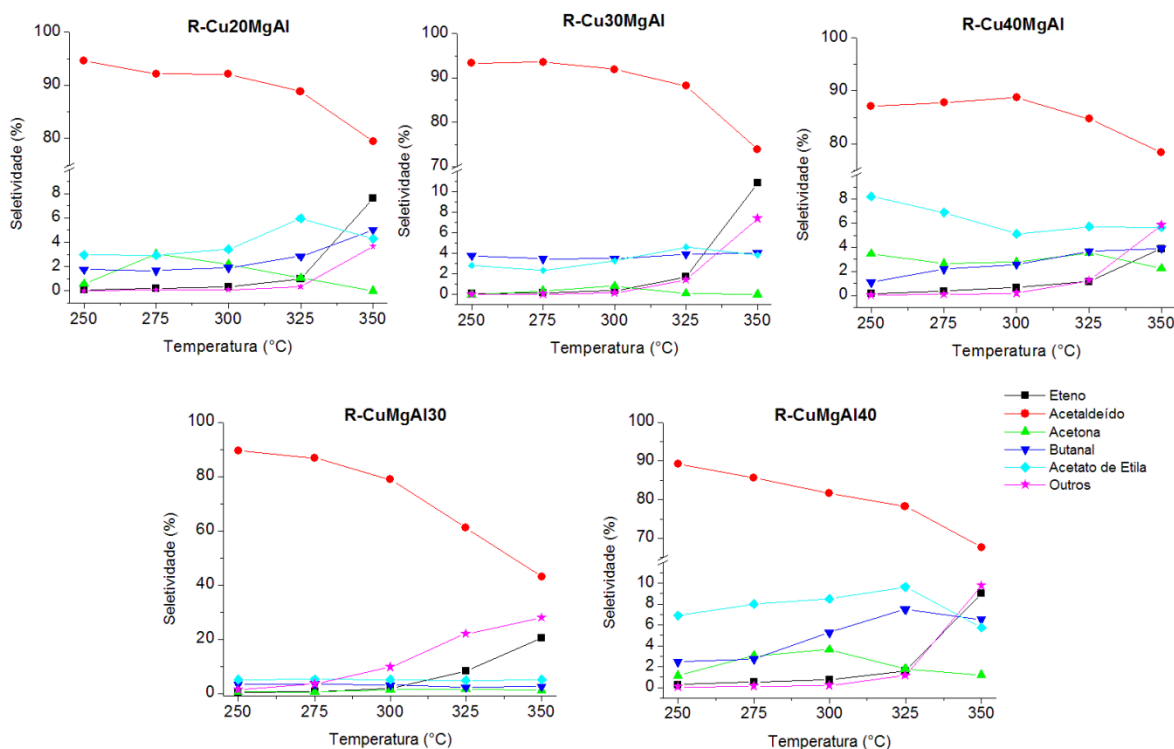


Figura 4.15. Seletividade em função da temperatura para as amostras reduzidas à base de magnésio.

Com relação à seletividade (Figura 4.15), verificou-se que para a temperatura inicial de reação, a seletividade para acetaldeído é elevada para todas as amostras, alcançando 94%, mostrando que o catalisador é bastante seletivo para a reação de desidrogenação do etanol. Contudo, à medida que se aumentou a temperatura, a seletividade para esse produto diminui, enquanto a seletividade para butanal e

acetato de etila aumentaram. Para as diferentes razões Cu/Mg, a amostra R-Cu40MgAl exibiu maior seletividade para acetato de etila e acetona em 250 °C, enquanto que a amostra R-Cu30MgAl apresentou maior seletividade para eteno e butanal. O aumento da composição de alumínio, ou seja, quanto menor a razão M^{II}/M^{III} , resultou em maior a seletividade para butanal e acetato de etila, isto é, para a amostra R-CuMgAl40. No entanto, R-CuMgAl30 demonstrou maior seletividade para eteno e éter etílico com o aumento da temperatura.

Atividade dos catalisadores à base de Cálcio

Os dados de conversão das amostras calcinadas são apresentados na Figura 4.16 e os de seletividade na Figura 4.17.

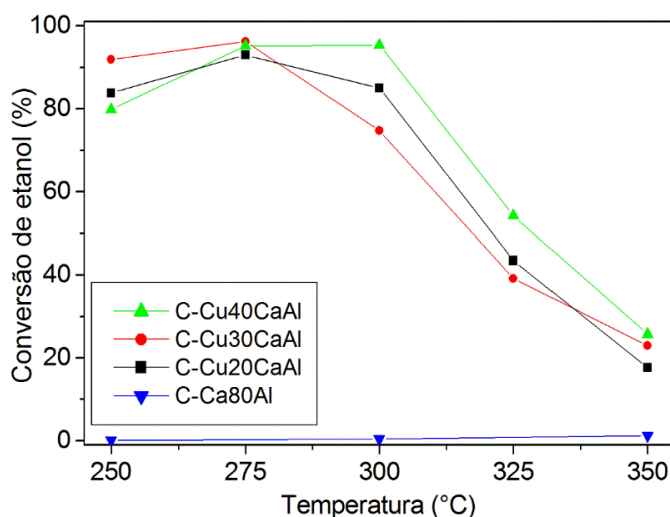


Figura 4.16. Conversão de etanol para as amostras calcinadas à base de cálcio.

Para a amostra sem cobre (C-Ca80Al) a conversão de etanol foi muito baixa, atingindo aproximadamente 1%. Assim, a introdução do cobre na estrutura resultou em altas conversões, demonstrando que o cobre foi o responsável pela atividade destes catalisadores. A amostra C-Cu30CaAl apresentou a maior conversão na temperatura de 250 °C, no entanto, ela sofre desativação a partir de 275 °C. As demais amostras apresentaram comportamento similar até 275 °C, permanecendo um pouco mais estáveis, passando a desativar acima de 300 °C. Por outro lado, as maiores diferenças de conversão foram observadas para as temperaturas acima de 275 °C. A maior conversão de etanol da amostra C-Cu40CaAl pode estar

relacionada com a quantidade de cobre em excesso. Os resultados de atividade não mostraram relação direta com a área específica.

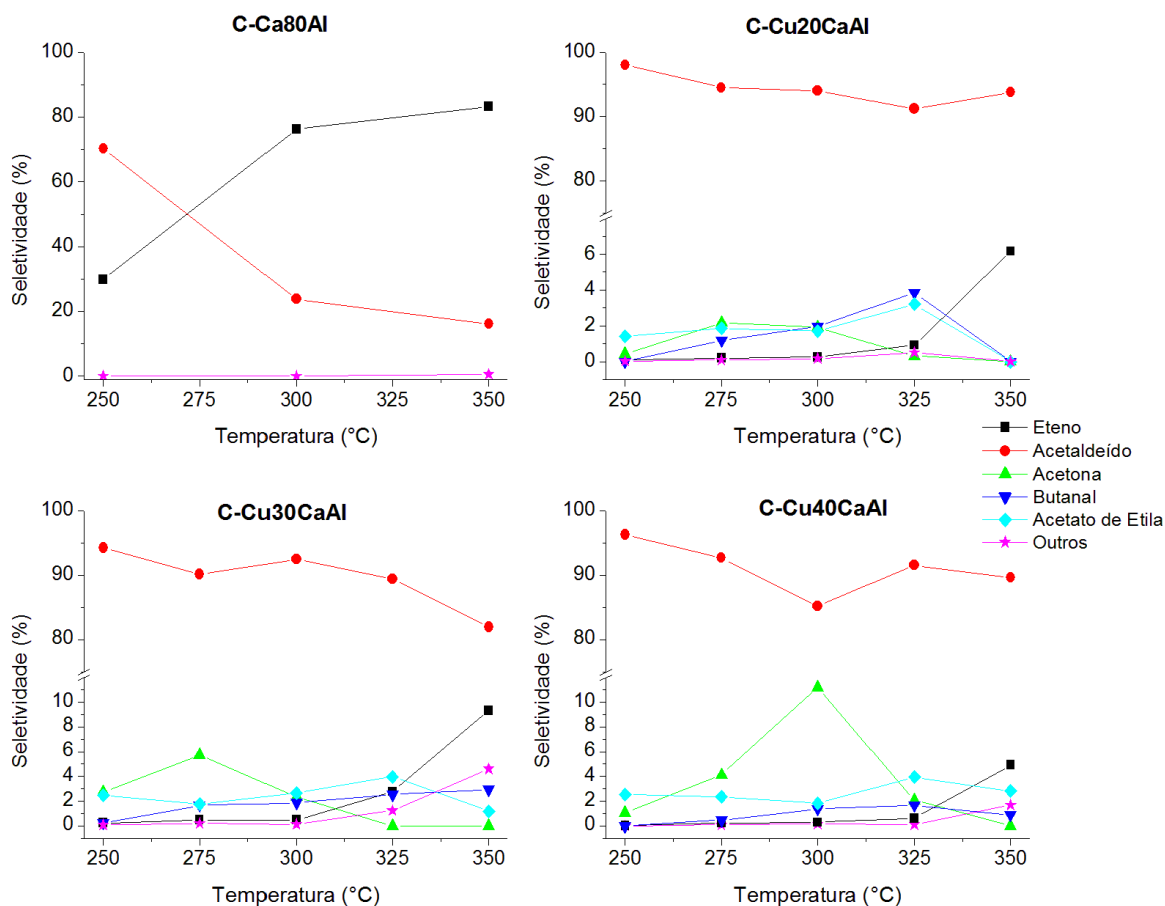


Figura 4.17. Seletividade em função da temperatura para as amostras calcinadas à base de cálcio.

Em relação à seletividade, os principais produtos obtidos para o C-Ca80Al foram eteno e acetaldeído, sendo que à medida que a temperatura aumentou a seletividade para eteno também aumentou, em contrapartida a seletividade para o acetaldeído diminuiu. As três amostras com cobre apresentaram elevada seletividade para o acetaldeído. Contudo, o aumento na temperatura ocasionou uma diminuição na seletividade deste produto, revelando que os catalisadores são bastante seletivos para a desidrogenação do etanol. Também se observou a formação de compostos mais pesados como o butanal e o acetato de etila. No entanto, os catalisadores apresentaram seletividades bem distintas para esses compostos, onde C-Cu40CaAl se mostrou mais seletivo para acetato de etila e acetona, enquanto o C-Cu30CaAl apresentou maior seletividade para butanal, eteno

e éter etílico. Além disso, o C-Cu20CaAl apresentou seletividade para o acetaldeído superior aos 92% em todas as temperaturas.

Os dados de conversão das amostras reduzidas são apresentados na Figura 4.18 e os de seletividade na Figura 4.19.

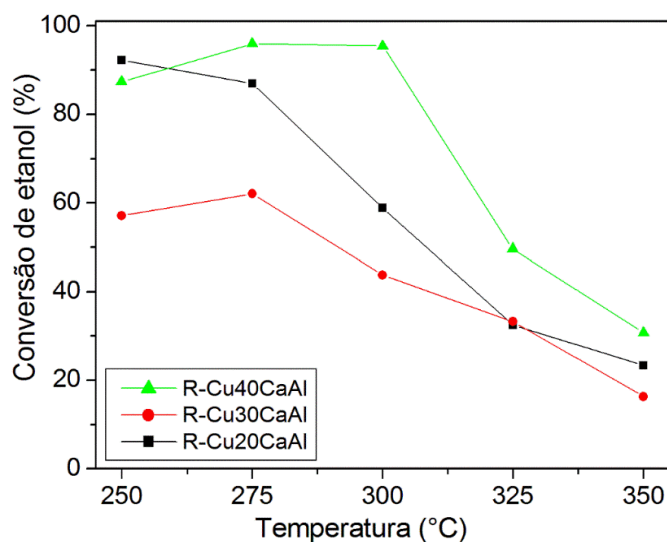


Figura 4.18. Conversão de etanol para as amostras reduzidas à base de cálcio.

As amostras reduzidas revelaram diferenças de conversão significativas entre si, em todo o intervalo de temperatura. A amostra R-Cu30CaAl foi a que revelou os menores valores de conversão, para todas as temperaturas analisadas, ficando abaixo dos 65%. Por outro lado, a amostra com maior teor de cobre, a R-Cu40CaAl, obteve as maiores conversões, permanecendo mais estável na faixa de temperaturas de 250 °C a 300 °C, indicando maior resistência à desativação, que por sua vez inicia acima dos 300 °C. A amostra com menor teor de cobre apresentou um comportamento intermediário. Esses dados revelam que a atividade depende da composição do cobre nas amostras e independe do valor da área específica. A atividade baixa para a amostra R-Cu30CaAl pode estar relacionada com algum problema na preparação, já que o cobre permaneceu mais disperso na superfície do catalisador. Outro indício foi a alta alcalinidade encontrada nesse catalisador. A elevada atividade catalítica para o R-Cu40CaAl está relacionada à área metálica do cobre no catalisador.

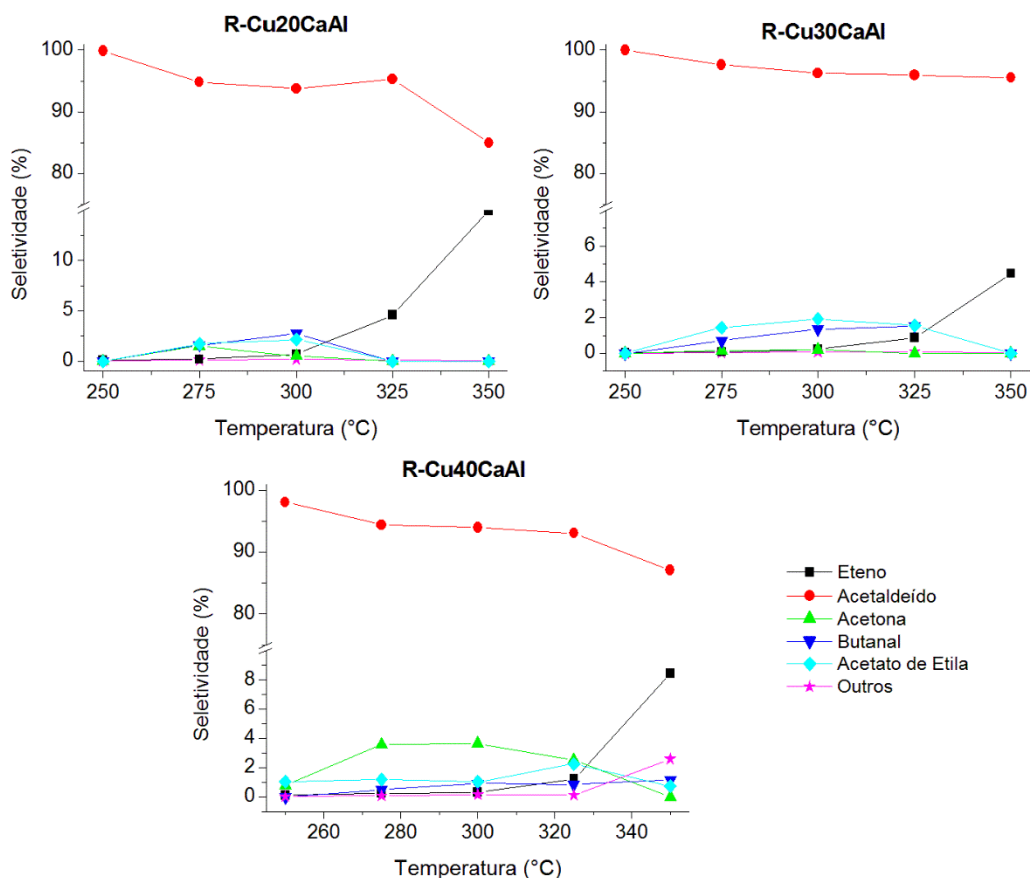


Figura 4.19. Seletividade em função da temperatura para as amostras reduzidas à base de cálcio.

Os resultados de seletividade apresentados na Figura 4.19 indicam que, todas as amostras se mostraram altamente seletivas para o acetaldeído, alcançando valores superiores a 85%. Porém, à medida que a temperatura aumentou a seletividade para o acetaldeído diminuiu. O R-Cu30CaAl, apresentou elevada seletividade para o acetaldeído, esse resultado está de acordo com os dados de TPD-CO₂ (Tabela 4.7), pois a reação de desidrogenação é favorecida pelos sítios básicos. Os dados de seletividade para butanal e acetato de etila mostraram-se bastante semelhantes. De um modo geral, a amostra R-Cu40CaAl proporcionou os melhores resultados.

De um modo geral, avaliando todos os catalisadores nas suas diferentes fases, pôde se observar que as hidrotalcitas (sem calcinar) se mostraram eficientes na conversão de etanol, indicando que tratamento térmico e a redução para a obtenção das outras fases não seria necessário. Todos os ensaios se mostraram fortemente dependentes do teor de cobre e independente da área superficial específica. Dentre os diferentes metais alcalinos analisados, as amostras com magnésio se mostraram

excelentes para esse tipo de reação, indicado que não é necessário um caráter fortemente básico, mas sim um equilíbrio ácido-base.

Comparando os resultados obtidos nesses ensaios de conversão de etanol com a literatura. Marcu e colaboradores (2009) relataram que a conversão de etanol em Butanol e Acetal foi possível sobre os catalisadores de óxidos mistos de CuMgAlO e que a transformação depende das condições de reação e da composição dos óxidos mistos, principalmente do teor de cobre. Eles ainda relataram elevada seletividade para o butanal, chegando a 80% em 260 °C, porém com conversão muito baixa, girando em torno dos 10%.

Para Carvalho e outros (2012) a conversão de etanol também se mostrou possível diante de catalisadores de óxidos mistos de MgAl. Neste caso a conversão atingiu valores de até 40%, enquanto a seletividade dos produtos formados foram, eteno (18%), acetaldeído (21%), butanol (38%), butiraldeído (20%) e compostos C4 (58%). Verificaram que são necessários sítios ácidos-básicos de força média para gerar os compostos intermediários deste sistema reacional. Os sítios básicos fortes parecem não ser essenciais para a síntese de C4 a partir de etanol.

Diante do exposto acima, pode se observar, que os resultados dos ensaios realizados neste trabalho demonstraram melhor desempenho em termos de conversão e seletividade, indicando um excelente sistema a ser aplicado.

4.3. Caracterização dos catalisadores após a reação de etanol

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX para as amostras contendo magnésio, após a reação de etanol são mostrados na Figura 4.20. O diâmetro dos cristalitos destes materiais é listado na Tabela 4.9.

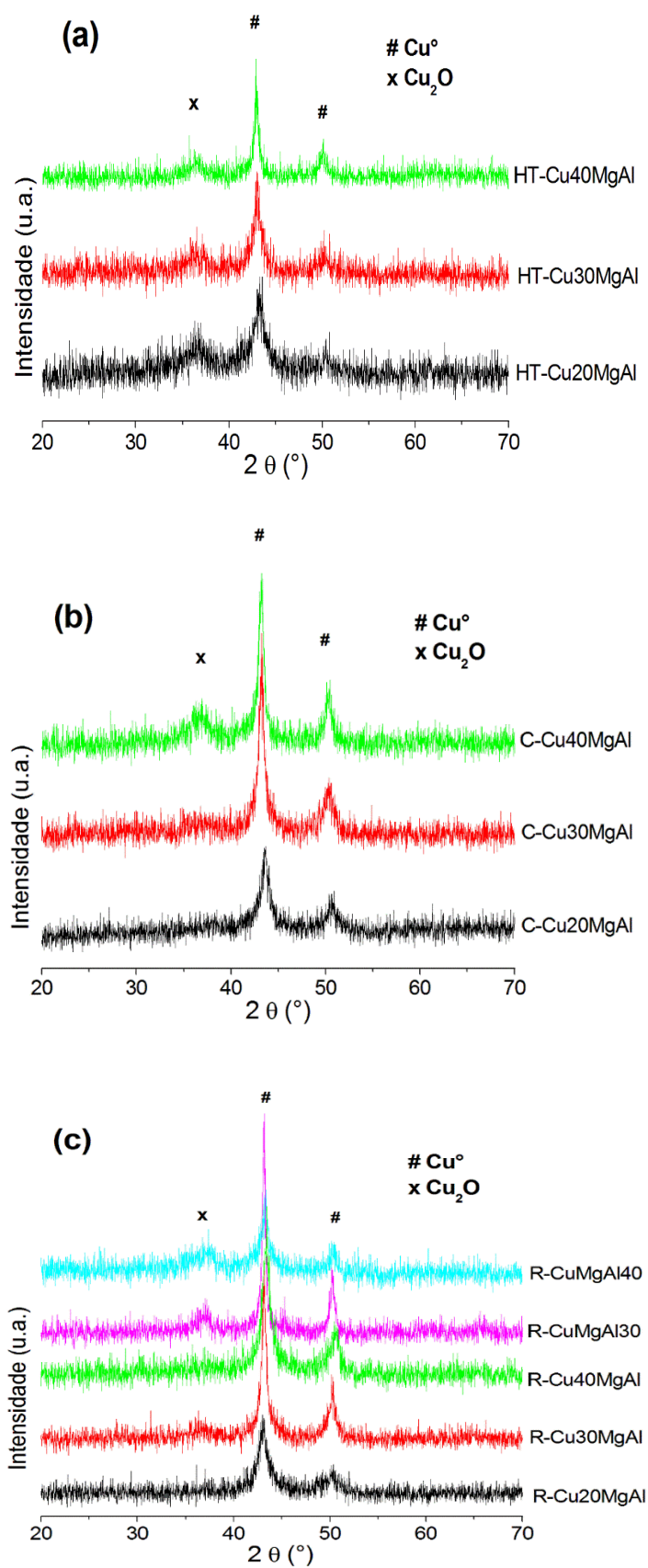


Figura 4.20. Difratogramas das amostras à base de magnésio após a reação de etanol: a) hidrotalcita, b) calcinados e c) reduzidos.

Curiosamente, o padrão DRX para amostras avaliadas na reação de etanol como hidrotalcitas, (Figura 4.20-a), mostra apenas reflexões relacionadas às fases Cu° (JCPDS 04 0836) e Cu_2O (JCPDS 05-0667), revelando a destruição da estrutura de hidróxido dupla lamelar (Figura 4.3-a) destas amostras durante a reação. A formação da fase metálica de cobre pode ser atribuída à presença de hidrogênio na mistura reacional, uma vez que a seletividade para acetaldeído foi elevada (Figura 4.11). Considerando o tamanho dos cristalitos após a reação para as amostras (Tabela 4.9), o menor tamanho de cristalito para HT-Cu20MgAl indica que a desativação não foi por sinterização, mas provavelmente por deposição de carbono enquanto que, para as amostras HT-Cu40MgAl e HT-Cu30MgAl foi por sinterização.

Os difratogramas para as amostras calcinadas (Figura 4.20-b) apresentaram picos principalmente em $43,3$ e $50,4^{\circ}$ referentes ao cobre metálico. A amostra C-Cu40MgAl também mostrou uma reflexão em $36,7^{\circ}$ correspondente a Cu_2O , possivelmente remanescente das fases óxidos (AUER et al., 1990). Adicionalmente, pôde-se notar que a amostra com a maior quantidade de Cu (C-Cu40MgAl) exibiu picos mais acentuados do que C-Cu20MgAl, indicando cristalitos com maior tamanho, o que está de acordo com os resultados obtidos pela equação de Scherrer (Tabela 4.9).

Os difratogramas após a reação para as amostras previamente reduzidas (Figura 4.20-c) mostraram apenas picos da fase metálica de cobre. A amostra R-Cu40MgAl apresentou picos mais intensos que as outras, por causa da maior quantidade relativa de Cu contida nela. No entanto, se for comparado o tamanho dos cristalitos das amostras antes e depois da reação, pode ser observado (Tabela 4.4 e 4.9) que R-Cu40MgAl manteve praticamente o mesmo tamanho de cristalito antes da reação (aproximadamente 14 nm), enquanto que para as amostras R-Cu20MgAl e R-Cu30MgAl o tamanho de partícula aumenta após a reação indicando uma desativação por deposição de carbono. Estes resultados explicam as grandes diferenças na conversão de etanol em temperaturas mais elevadas (Figura 4.14) entre estas amostras.

Tabela 4.9. Diâmetro dos cristalitos após a reação de etanol.

Amostras	Tamanho dos Cristalitos (nm)
HT-Cu20MgAl	9,2
HT-Cu30MgAl	12,2
HT-Cu40MgAl	14,7
C-Cu20MgAl	8,6
C-Cu30MgAl	10,8
C-Cu40MgAl	12,2
R-Cu20MgAl	10,1
R-Cu30MgAl	18,6
R-Cu40MgAl	14,4
R-CuMgAl30	24,5
R-CuMgAl40	10,3

Os DRX para as amostras à base de cálcio após a reação de etanol são apresentados na Figura 4.21.

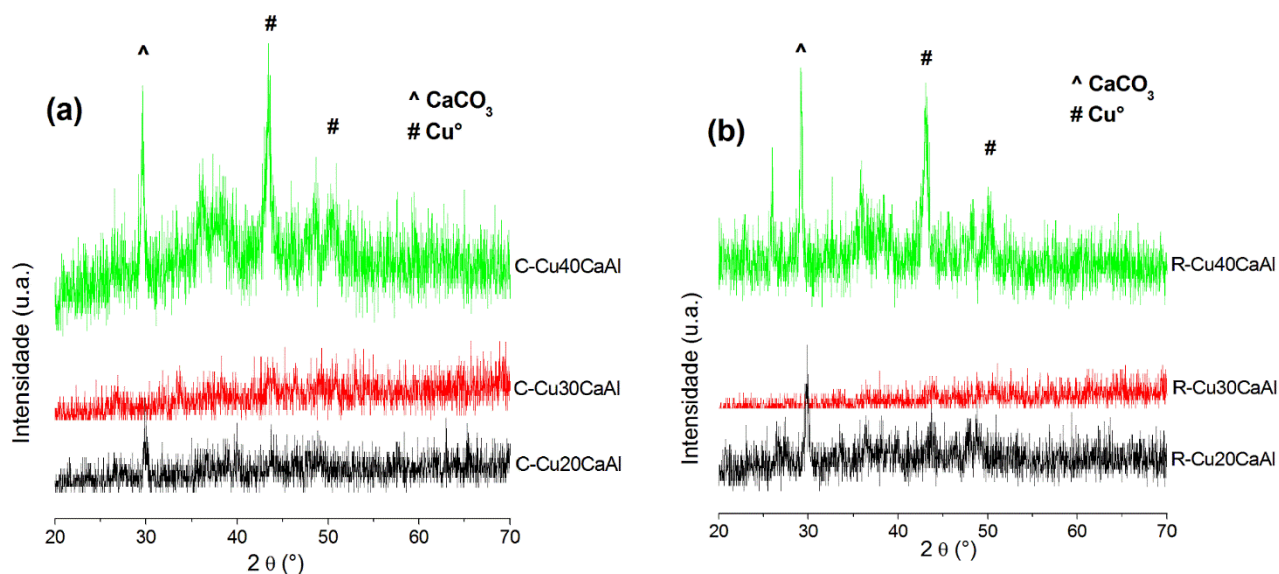


Figura 4.21. Difratogramas das amostras à base de cálcio após a reação de etanol: a) calcinados e b) reduzidos.

Os difratogramas para as amostras calcinadas (Figura 4.21-a) e reduzidas (Figura 4.21-b), contendo 20 e 40% de cobre, apresentaram reflexões coincidentes, onde o pico localizado no ângulo de 30° corresponde ao CaCO_3 e os picos em 43° e 50° aproximadamente, referem-se à fase de cobre metálico, evidenciando a redução do CuO durante a decomposição do etanol. Além disso, a amostra que continha maior teor de cobre apresentou picos mais intensos. Para a amostra com 30% de

cobre não foi observada a presença de nenhuma reflexão para ambas as fases estudadas.

4.2.4 Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)

A Figura 4.22 mostra os perfis de TPO quanto à variação da massa e a Figura 4.23 apresenta a respectiva análise térmica diferencial (DTA) destes ensaios, para os catalisadores à base de magnésio usados após as reações de etanol nas diferentes fases analisadas.

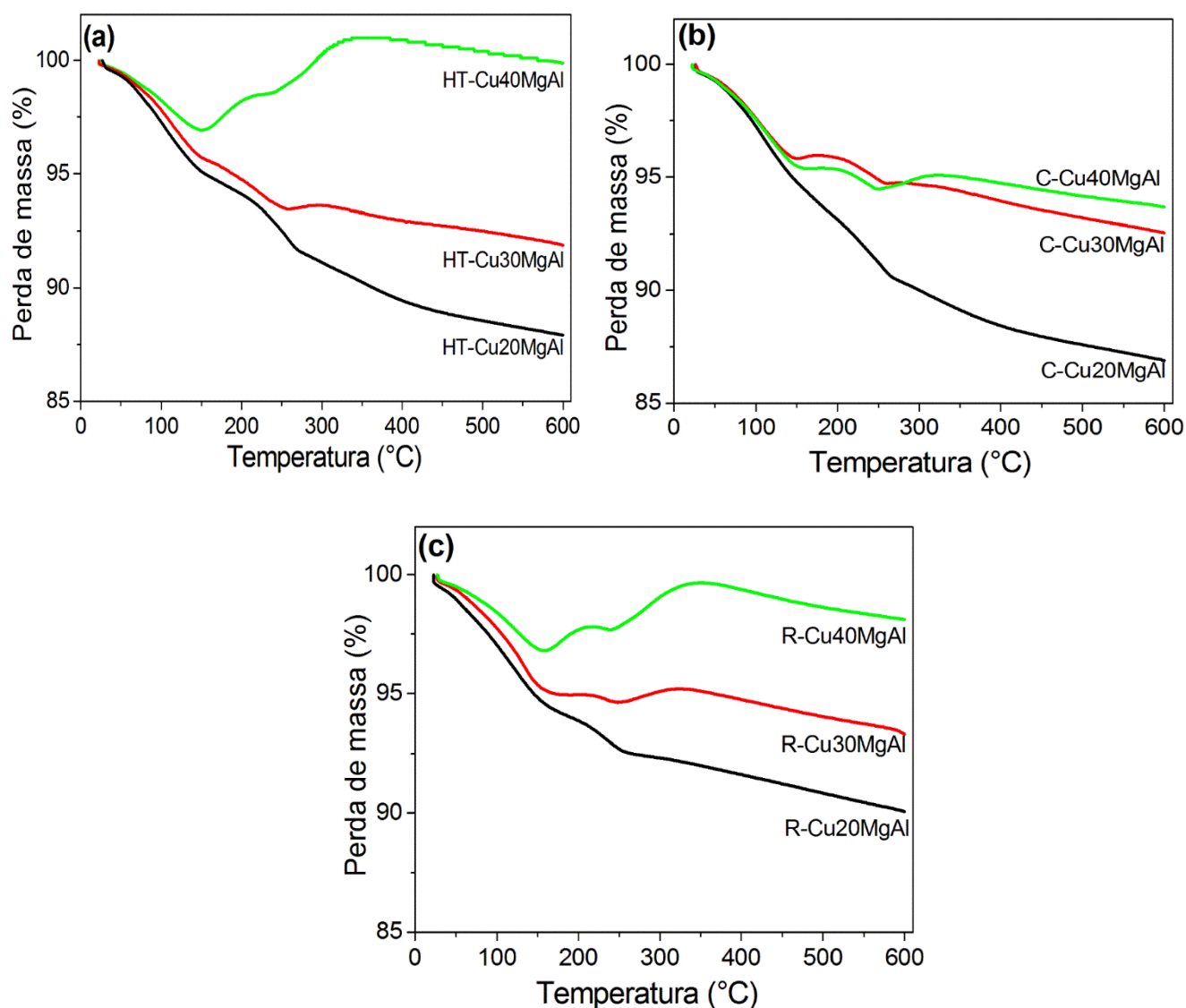


Figura 4.22. Perfis de TPO dos catalisadores à base de magnésio após a reação: a) hidrotalcitas, b) calcinados e c) reduzidos.

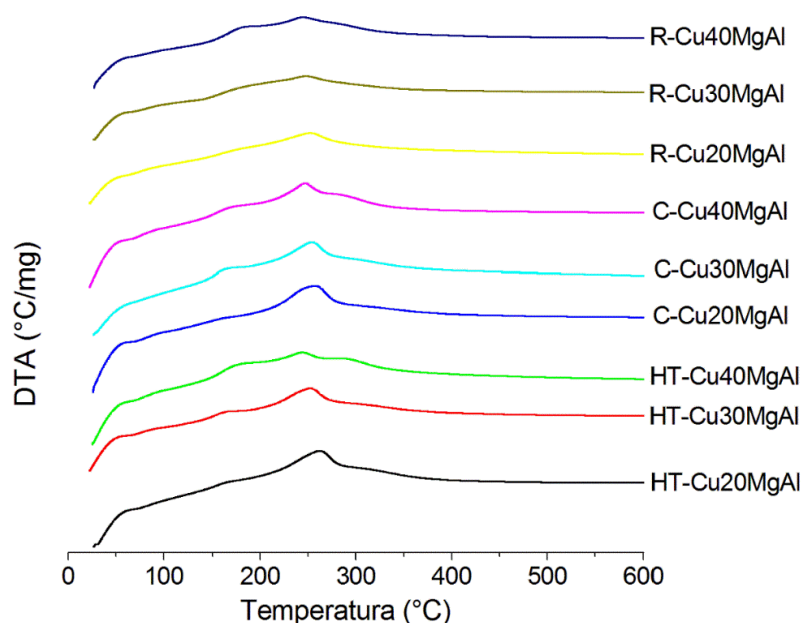


Figura 4.23. Perfis de TPO/DTA dos catalisadores à base de magnésio após a reação.

O perfil de TPO para a HT-Cu40MgAl (Figura 4.22-a) mostrou uma perda de massa devido à remoção de espécies facilmente oxidáveis até cerca de 150 °C. Depois disso, observou-se o aumento de massa entre 150 e 350 °C relacionado com a oxidação das partículas metálicas de cobre ainda presentes após a reação (PEREZ-LOPEZ et al., 2006; HERMES et al., 2011). Por outro lado, a HT-Cu20MgAl e a HT-Cu30MgAl mostraram uma perda de massa contínua. A perda de massa entre 200 e 450 °C revelou a oxidação de carbono amorfo depositado na superfície do catalisador (Figura 4.22). Este carbono provavelmente foi responsável pela desativação destas amostras (Figura 4.10) para temperaturas de reação superiores a 300 °C. Considerando que o perfil de DTA, na Figura 4.23, para a amostra HT-Cu40MgAl não apresentou a deposição de carbono, a desativação desta amostra a altas temperaturas de reação pode ser atribuída à sinterização de partículas de Cu.

Os perfis de TPO para os catalisadores calcinados são mostrados na Figura 4.22-b. Todas as amostras apresentaram uma perda de massa acentuada até 250 °C. O catalisador C-Cu40gAl tem um ligeiro aumento de massa acima de 250 °C, correspondente à oxidação da fase metálica, como pode ser observado na Figura 4.23. Para as amostras C-Cu30MgAl e C-Cu20MgAl a desativação a temperaturas mais altas pode ser atribuída à deposição de carbono, enquanto que para a amostra C-Cu40MgAl a desativação sugere uma sinterização.

A Figura 4.22-c mostra os resultados da análise de TPO para as amostras reduzidas. A maior perda de massa observada foi para R-Cu20MgAl, indicando uma maior formação de coque durante a reação. O catalisador R-Cu40MgAl mostrou um aumento de massa claramente dividido em dois passos (Figura 4.23), o qual pode estar relacionado com a oxidação de Cu^0 derivado de CuO a cerca de $250\text{ }^\circ\text{C}$ e à oxidação de Cu^0 derivada de óxido misto a cerca de $350\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra R-Cu30MgAl apresentou comportamento semelhante a R-Cu40MgAl, porém com um menor ganho de massa. De uma forma geral pode-se dizer que os catalisadores com menor teor de cobre apresentaram maior perda de massa e, conseqüentemente, maior formação de carbono.

Na Figura 4.24 são apresentados os perfis de TPO quanto à variação da massa, enquanto a Figura 4.25 apresenta a DTA, para os catalisadores à base de cálcio após as reações de etanol.

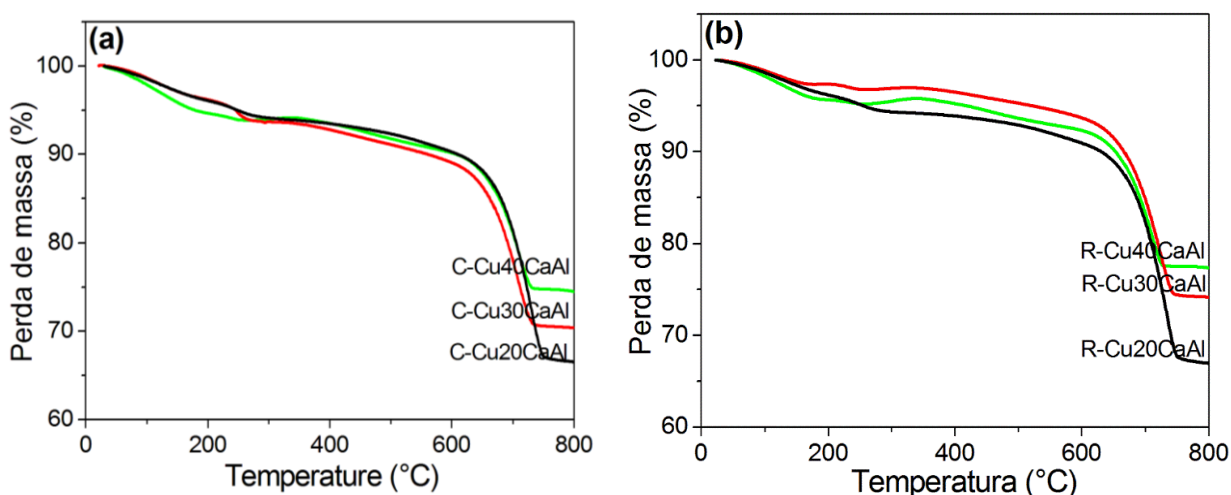


Figura 4.24. Perfis de TPO dos catalisadores à base de cálcio após a reação: a) calcinados e b) reduzidos.

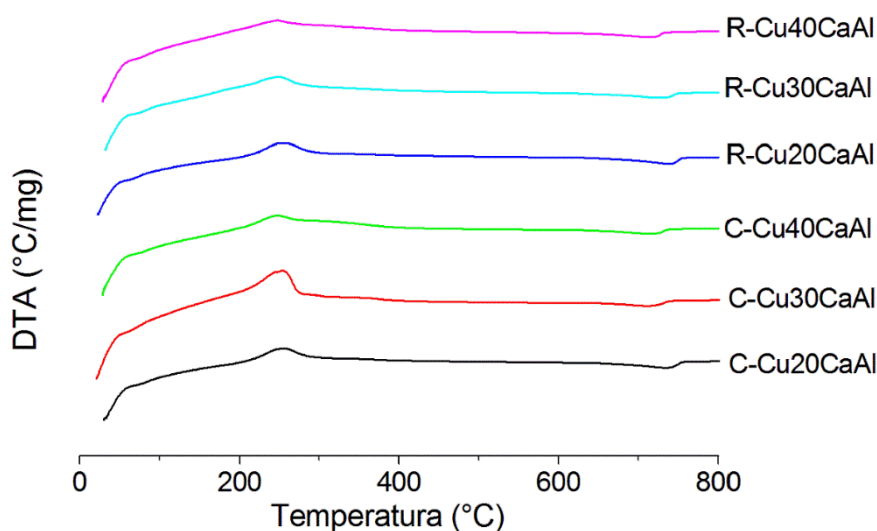


Figura 4.25. Perfis de TPO/DTA dos catalisadores à base de cálcio após a reação de etanol.

Os perfis de TPO para os catalisadores calcinados são mostrados na Figura 4.24-a. Todas as amostras apresentaram perda de massa contínua até 650 °C. Depois disso, observou-se uma perda de massa acentuada. Fica evidente que as amostras apresentaram uma menor quantidade de fase metálica após a reação, caracterizada pelo menor ganho de massa correspondente à oxidação do metal (HERMES et al., 2011). Deste modo, a desativação dos catalisadores ocorreu pela deposição de carbono amorfo, confirmado pela DTA (Figura 4.25).

A Figura 4.24-b mostra os resultados da análise de TPO para as amostras reduzidas. O catalisador R-Cu40CaAl mostrou um ligeiro aumento de massa, o qual pode estar relacionado com a oxidação de Cu^0 a cerca de 200 °C e 350 °C. Estes resultados sugerem que a desativação acontece por sinterização. A amostra R-Cu30MgAl apresentou comportamento semelhante a R-Cu40CaAl, porém com um menor ganho de massa. A maior perda de massa observada foi para R-Cu20CaAl, indicando uma maior formação de coque durante a reação. Os resultados são corroborados analisando as curvas de DTA na Figura 4.25, onde fica evidenciada a formação de carbono.

5 Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares compostos de MgAl e CaAl, contendo cobre ou não em diferentes fases (hidrotalcitas, óxidos mistos e metálicas), no qual foram avaliadas as suas propriedades químicas e texturais e atividade para a reação de decomposição do etanol e transesterificação metílica de óleo de soja.

A área superficial específica para as hidrotalcitas e seus óxidos foi dependente da composição da amostra. Para um teor fixo de alumínio, as amostras com menor teor de cobre apresentaram maior área específica. Nos outros casos, a área específica foi proporcional ao teor de alumínio, independentemente das amostras serem calcinadas ou não. A diferença de área superficial entre as hidrotalcitas com cobre e os seus respectivos óxidos foi desprezível.

A caracterização por DRX das amostras com magnésio mostrou que foram obtidas estruturas tipo hidróxido duplo lamelar ou hidrotalcita. Estes materiais após tratamento térmico resultaram em óxidos pouco cristalinos. As amostras reduzidas mostraram a fase cristalina Cu° . O tamanho de cristalito para amostras com elevada quantidade de Cu foi maior.

A caracterização dos materiais à base de cálcio por DRX mostrou a estrutura da hidrocalumita, exceto para a amostra HT-Cu20CaAl. Após o tratamento térmico, os materiais com cobre apresentaram um único pico, correspondente ao carbonato de cálcio. As amostras reduzidas apresentaram a fase metálica do cobre, contudo ainda foi observada a presença do CaCO_3 .

A atividade catalítica das amostras com magnésio ou cálcio, reduzidas, calcinadas e não calcinadas foi independente da área específica. As amostras com maior quantidade de Cu apresentaram alta conversão de etanol independente da fase avaliada. Em outras palavras, as amostras não calcinadas, calcinadas e reduzidas contendo maior quantidade de Cu foram mais ativas na reação de etanol. Estes resultados foram relacionados ao excesso de Cu nas amostras. Todas as amostras apresentaram alta seletividade para acetaldeído como produto da desidrogenação de etanol. A seletividade para acetaldeído foi maior a baixas temperaturas de reação.

A caracterização após a reação revelou que todas as amostras exibiram apenas a fase metálica de Cu no padrão DRX, independentemente da fase presente antes da reação (hidrotalcita, óxidos ou metálica). A alta seletividade para desidrogenação foi responsável pela transformação das hidrotalcitas e dos óxidos mistos em fase metálica durante a reação de etanol. Todas as amostras apresentaram desativação em maior ou menor grau para temperaturas de reação superiores a 300 °C.

Amostras com menor quantidade de Cu desativam principalmente por deposição de carbono, enquanto amostras com maior quantidade de Cu desativam por sinterização. Estes resultados são suportados pela caracterização por DRX e TPO/DTA. As amostras com menor quantidade de Cu mostraram uma desativação mais forte do que as amostras com a maior quantidade de Cu. Os catalisadores à base de magnésio foram os que apresentaram maior atividade catalítica nas reações de etanol comparado com os catalisadores à base de cálcio.

Os catalisadores de C-CaO e C-Ca80Al apresentaram atividade significativa na reação de transesterificação do óleo de soja, nas condições estabelecidas, alcançando elevadas conversões, próximas a 95%. As amostras com magnésio apresentaram baixo rendimento a éster metílico. Estes resultados estão relacionados principalmente com a força dos sítios básicos presentes. A área específica dos catalisadores mostrou não ter influência na reação.

O uso de catalisadores à base de Mg e Ca obtidos a partir dos HDLs apresentaram resultados promissores para a conversão de etanol em outros produtos. Melhores atividades de seletividades foram observadas a partir da incorporação do cobre. Contudo, catalisadores compostos de cálcio mostraram bom desempenho na transesterificação metílica de óleo de soja, sugerindo um excelente sistema a ser implementado.

6 Sugestões

- Modificar os compostos do tipo HDL, nos quais o magnésio/cálcio ou o alumínio sejam parcialmente substituídos por outros metais como lítio, zinco, lantânio ou ferro;
- Capacidade de regeneração e quantidade de reutilização dos HDLs calcinados para avaliar os ciclos de reconstrução lamelar;
- Emprego de outras técnicas de caracterização como MEV, MET e FTIR, para as diferentes fases dos materiais HDL;
- Comportamento dos catalisadores HDL em ciclos de reação-reuso, para a transesterificação do óleo de soja;
- Explorar um leque maior da aplicação dos HDL, como adsorventes, fármacos, trocadores iônicos e catalisadores para outras reações.

7 Apêndice A

Os perfis das análises termogravimétricas TG/DTA dos catalisadores à base de magnésio com misturas de CuMgAl, onde variou-se a razão de Cu/Mg e manteve-se a relação M^{II}/M^{III} constante são apresentados na Figura 7.1 e para as misturas de CuMgAl com razão Cu/Mg constante e proporção M^{II}/M^{III} variável são mostradas na Figura 7.2.

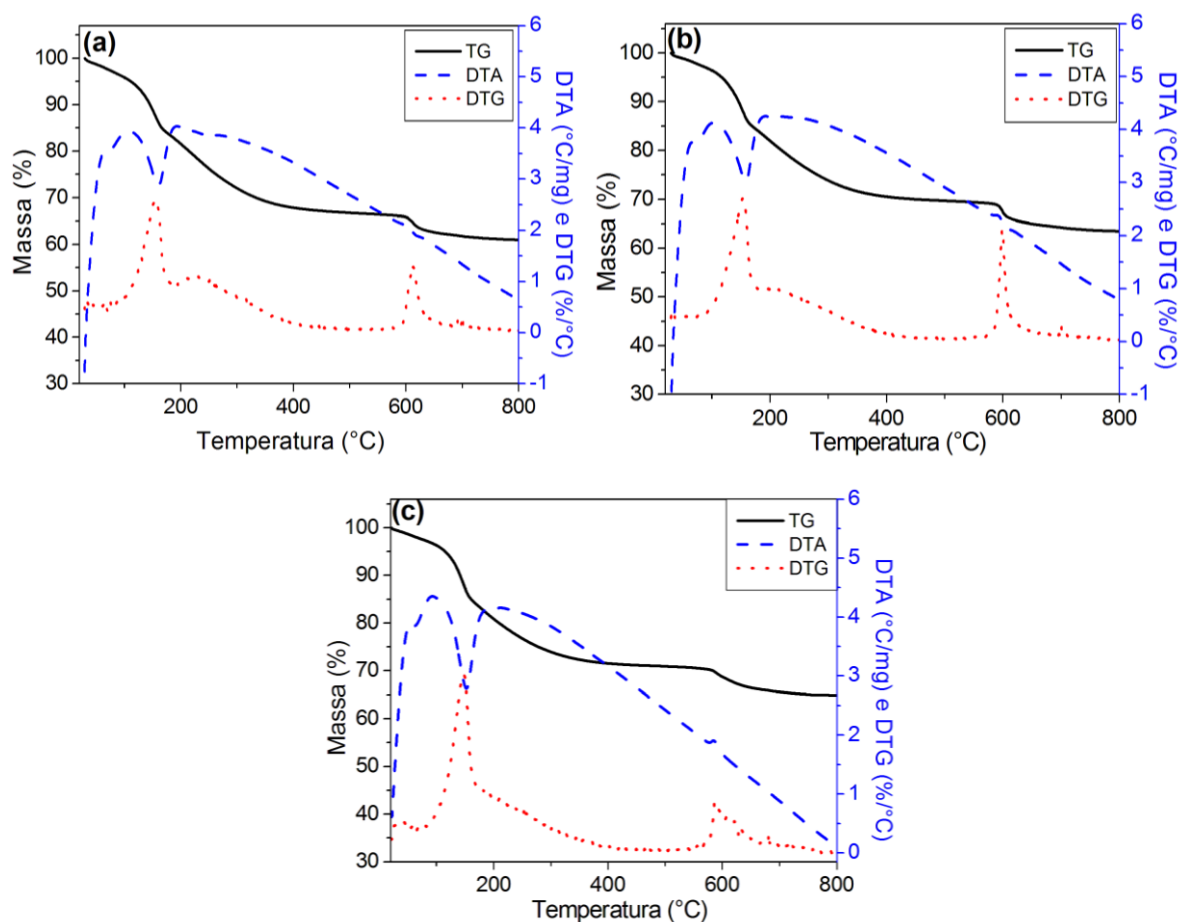


Figura 7.1. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Magnésio: a) HT-Cu20MgAl, b) HT-Cu30MgAl e c) HT-Cu40MgAl.

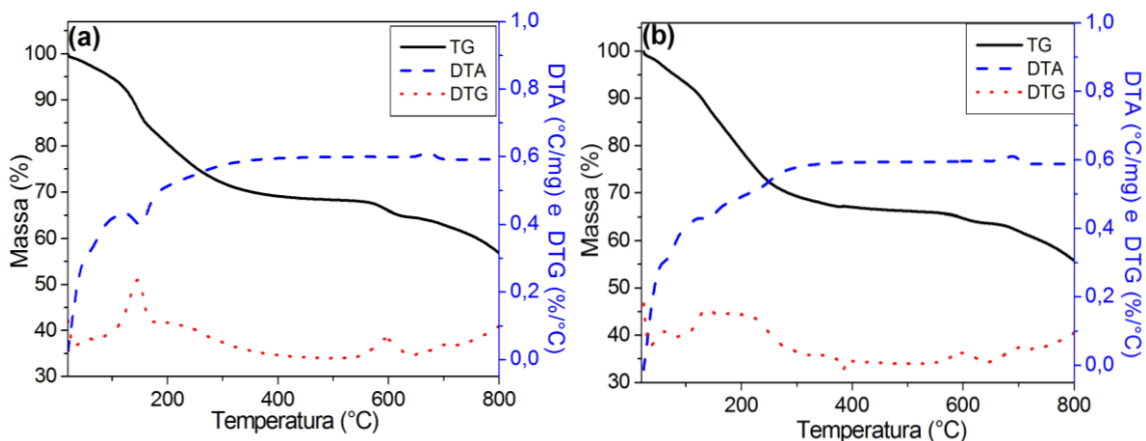


Figura 7.2. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Magnésio: a) HT-CuMgAl30 e b) HT-CuMgAl40.

Os perfis das análises termogravimétricas TG/DTA dos catalisadores à base de cálcio com a mistura de CuCaAl onde variou-se a razão de Cu/Ca e manteve-se a relação M^{II}/M^{III} constante são apresentadas na Figura 7.3.

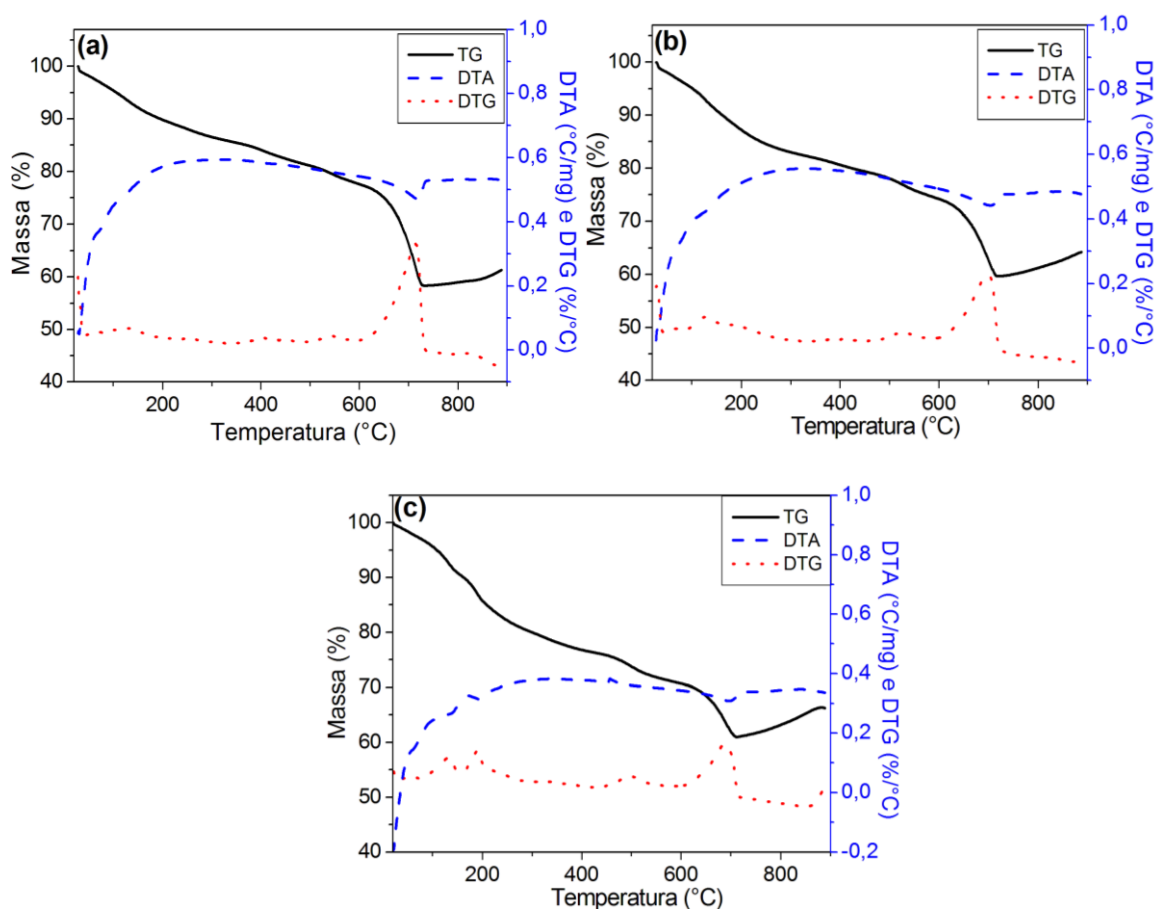


Figura 7.3. Perfis termogravimétricos dos catalisadores à base de Cálcio: a) HC-Cu20CaAl, b) HC-Cu30CaAl e c) HC-Cu40CaAl.

8 Apêndice B

Os valores numéricos tanto da conversão de etanol, quanto da seletividade em função da temperatura para os diferentes produtos obtidos, como as diferentes fases dos catalisadores à base de magnésio encontram-se nas Tabelas 8.1 – 8.3, onde foram utilizadas as seguintes abreviaturas: Conversão do etanol (X_{EtOH}); Acetaldeído (AcD); Acetato de Etila (AcT); Outros: C3, C4 e éter etílico.

Tabela 8.1. Conversão e seletividade para as hidrotalcitas à base de magnésio.

Amostras	Temp(°C)	X_{EtOH} (%)	Eteno	AcD	Acetona	Butanal	AcT	Outros
HT-Mg80Al	250	0,1	15,1	84,9	-	-	-	-
	300	0,2	49,6	50,4	-	-	-	-
	350	11,5	66,9	28,2	-	-	-	4,8
HT-Cu20MgAl	250	81,0	0,1	99,1	0,8	-	-	-
	275	94,2	0,3	97,2	2,0	0,1	0,4	0,1
	300	94,0	0,4	93,5	5,2	0,3	0,5	0,2
	325	78,0	0,7	93,6	1,0	1,4	3,1	0,1
	350	43,5	4,5	88,9	0,5	2,0	4,1	0,1
HT-Cu30MgAl	250	89,3	0,2	90,9	3,2	1,9	3,9	-
	275	93,4	0,2	92,9	3,3	1,7	1,8	0,1
	300	96,5	0,4	94,2	2,1	1,0	2,2	0,2
	325	89,7	0,6	92,7	0,9	1,7	3,9	0,2
	350	60,2	2,7	96,7	0,5	-	-	0,1
HT-Cu40MgAl	250	95,5	0,4	97,7	1,9	-	-	0,1
	275	97,8	0,8	92,3	2,7	1,0	2,8	0,4
	300	97,0	1,1	88,6	1,4	3,0	5,1	0,8
	325	78,9	4,3	81,1	0,7	3,7	6,4	3,8
	350	61,6	9,3	71,6	0,5	3,5	3,5	11,6

Tabela 8.2. Conversão e seletividade para as amostras calcinadas à base de magnésio.

Amostras	Temp (°C)	X _{EtOH} (%)	Eteno	AcD	Acetona	Butanal	AcT	Outros
C-Mg80Al	250	1,2	15,5	19,0	-	-	-	65,5
	300	3,6	24,9	35,8	-	-	-	39,3
	350	24,0	32,0	50,1	-	-	-	17,9
C-Cu20MgAl	250	89,5	0,1	90,4	3,6	1,6	4,3	-
	275	96,1	0,4	92,3	3,6	1,0	2,6	0,2
	300	96,8	0,5	91,6	3,9	1,5	2,3	0,3
	325	80,8	0,5	88,6	2,5	3,0	5,1	0,3
	350	49,7	5,0	82,4	0,9	4,9	5,8	1,0
C-Cu30MgAl	250	83,2	0,2	92,4	1,2	2,2	4,1	0,1
	275	92,3	0,5	89,5	3,6	2,4	3,8	0,2
	300	95,4	0,5	91,9	2,9	1,4	2,9	0,3
	325	69,8	1,4	87,5	2,1	2,9	5,7	0,5
	350	43,4	9,3	78,9	0,1	4,6	4,1	2,9
C-Cu40MgAl	250	86,9	0,2	87,7	4,6	1,5	6,0	-
	275	95,6	0,7	87,1	4,2	2,2	5,6	0,2
	300	97,9	0,9	88,3	3,3	2,0	5,1	0,4
	325	95,6	1,0	86,2	2,3	3,2	6,8	0,5
	350	75,4	4,2	78,1	1,8	4,1	9,3	2,5

Tabela 8.3. Conversão e seletividade para as amostras reduzidas à base de magnésio.

Amostras	Temp (°C)	X _{EtOH} (%)	Eteno	AcD	Acetona	Butanal	AcT	Outros
R-Cu20MgAl	250	78,7	0,1	94,6	0,6	1,8	2,9	-
	275	89,7	0,2	92,1	3,0	1,6	2,9	0,1
	300	89,7	0,3	92,1	2,2	1,9	3,4	0,1
	325	68,6	1,0	88,9	1,0	2,8	6,0	0,3
	350	40,8	7,6	79,4	-	5,0	4,3	3,6
R-Cu30MgAl	250	75,8	0,1	93,3	-	3,8	2,8	-
	275	86,1	0,2	93,6	0,4	3,5	2,4	-
	300	81,2	0,3	91,9	0,8	3,5	3,3	0,2
	325	61,7	1,7	88,2	0,1	3,9	4,6	1,4
	350	38,0	10,8	73,9	-	4,0	3,9	7,4
R-Cu40MgAl	250	82,0	0,2	87,0	3,5	1,1	8,2	-
	275	95,8	0,4	87,8	2,6	2,2	6,9	0,1
	300	97,3	0,7	88,7	2,8	2,6	5,1	0,2
	325	94,3	1,1	84,7	3,5	3,7	5,7	1,2
	350	75,4	3,9	78,4	2,3	3,9	5,6	5,9
R-CuMgAl30	250	87,5	0,3	89,4	0,6	3,4	5,1	1,3
	275	93,9	0,6	86,9	0,5	3,4	5,3	3,4
	300	96,1	1,8	78,9	1,5	3,0	5,1	9,7
	325	94,1	8,2	61,1	1,6	2,3	4,8	22,0
	350	84,7	20,3	43,0	1,2	2,5	5,2	27,9
R-CuMgAl40	250	90,8	0,3	89,2	1,1	2,4	6,9	-
	275	96,3	0,5	85,6	3,0	2,7	8,0	0,1
	300	96,9	0,7	81,7	3,6	5,2	8,5	0,2
	325	88,2	1,6	78,3	1,8	7,5	9,7	1,2
	350	64,3	9,0	67,7	1,2	6,5	5,8	9,8

Os valores numéricos de conversão do etanol e da seletividade em função da temperatura para os diferentes produtos formados, para as diferentes fases dos catalisadores à base de cálcio encontram-se nas Tabelas 8.4 e 8.5.

Tabela 8.4. Conversão e seletividade para as amostras calcinadas à base de cálcio.

Amostras	Temp(°C)	X _{EtOH} (%)	Eteno	AcD	Acetona	Butanal	AcT	Outros
C-Ca80Al	250	0,1	29,8	70,2	-	-	-	-
	300	0,4	76,2	23,8	-	-	-	-
	330	1,3	83,3	16,1	-	-	-	0,6
C-Cu20CaAl	250	80,2	0,1	97,3	0,6	-	2,0	-
	275	93,0	0,2	94,5	2,2	1,2	1,9	0,1
	300	85,1	0,2	94,0	1,9	2,0	1,7	0,2
	325	43,5	0,9	91,2	0,3	3,9	3,2	0,5
	350	17,7	6,2	93,8	-	-	-	-
C-Cu30CaAl	250	92,0	0,2	94,3	2,7	0,2	2,5	0,1
	275	96,3	0,5	90,2	5,7	1,7	1,8	0,2
	300	74,8	0,5	92,5	2,4	1,9	2,7	0,1
	325	39,2	2,8	89,4	-	2,6	4,0	1,3
	350	23,0	9,4	82,6	-	2,1	1,2	4,6
C-Cu40CaAl	250	79,9	-	96,3	1,1	-	2,5	-
	275	95,2	0,3	92,7	4,1	0,5	2,3	0,1
	300	95,4	0,3	85,2	11,2	1,4	1,8	0,1
	325	54,2	0,6	91,6	2,1	1,7	3,9	0,1
	350	25,7	4,9	89,7	-	0,9	2,8	1,7

Tabela 8.5. Conversão e seletividade para as amostras reduzidas à base de cálcio.

Amostras	Temp (°C)	X _{EtOH} (%)	Eteno	AcD	Aceton a	Butanal	AcT	Outros
R-Cu20CaAl	250	92,3	0,1	99,9	-	-	-	0,1
	275	87,0	0,2	94,8	1,5	1,6	1,8	0,1
	300	58,9	0,7	93,8	0,5	2,7	2,1	0,2
	325	32,5	4,6	95,3	-	-	-	0,1
	350	23,4	14,9	85,0	-	-	-	0,1
R-Cu30CaAl	250	61,3	-	100,0	-	-	-	-
	275	62,1	0,1	97,6	0,2	0,7	1,4	-
	300	43,8	0,2	96,3	0,2	1,3	1,9	0,1
	325	33,3	0,9	95,9	-	1,5	1,6	0,1
	350	21,0	4,0	95,9	-	-	-	0,1
R-Cu40CaAl	250	87,4	0,1	98,1	0,8	-	1,0	-
	275	96,0	0,2	94,4	3,6	0,5	1,2	0,1
	300	95,5	0,3	94,0	3,6	0,9	1,0	0,1
	325	49,6	1,2	93,0	2,5	0,8	2,3	0,1
	350	30,7	8,4	87,1	-	1,2	0,7	2,6

9 Referências

- ALISKE, Marcelo Adriano. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- APN. COM. **Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em: 18 DEZ. 2016.
- AUER, S. M.; GREDIG, S. V.; KOPPEL, A. R.; BAIKER, A. Synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃ over Cu–Mg–Al mixed oxides. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 141, p.193–203, 1990.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, M. J. A Review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.
- BASTIANI, R.; ZONNO, I. V.; SANTOS, I. A. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 193–202, 2004.
- BAYLON, R. A. L.; SUN, J.; WANG, I. Conversion of ethanol to 1,3-Butadiene over Na doped Zn_xZr_yO_z mixed metal oxides. **Catalysis Today**, v. 259, p. 446–452, 2016.
- CASTRO, Cíntia Soares De. **Óxidos mistos de magnésio e alumínio contendo lítio e cálcio como catalisadores para transesterificação etílica**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- CAMPOS-MOLINA, M. J.; SANTAMARÍA-GONZÁALEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; BRUQUE-GÁMEZ, S.; MAIRELES-TORRES, P. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 979–984, 2009.
- CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. **Catalysis Today**, v. 203, p. 202–210, 2013.
- CARVALHO, D. L.; DE AVILLES, R. R.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPEL, G. L. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 415–416, p. 96–100, 2012.
- CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.
- CHMIELARZ, L.; KUŚTROWSKI, P.; RAFALSKA-ŁASOCHA, A.; MAJDA, D.; DZIEMBAJ, R. Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, n. 3, p.195–210, 2002.
- COSIMO, J. I. DI, DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., & APESTEGUÍA, C. R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v.510, p. 499–510, 1998.
- CORREIA, L. M.; SABOYA, R. M. A.; CAMPELO, N. D. S.; CECILIA, J. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE, C. L.; VIEIRA, R. S. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 207–213, 2014.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIN, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64–70, 2000.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v.33, n.1, p.159–171, 2010.

DEMIRBAS, Ayhen. **Biodiesel**. In: Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. Londo: Springo-Verlag Londo Limited, 2008. Cap. 4, p.111-118.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, p. 3572–3578, 2008.

DIAS, A. P. S.; BERNARDO, J.; FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N. Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites. **Energy**, v. 41, n. 1, p. 344–353, 2012.

DOMINGOS, Anderson Kuruncizi. **Produção de Biodiesel via catálise heterogênea**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ESCOBAR, C.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrogen production by methane decomposition over Cu–Co–Al mixed oxides activated under reaction conditions. **Catalysis Letters**, v. 144, p. 796–804, 2014.

ESPINDOLA, Juliana Da Silveira. **Desenvolvimento de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FAN, G.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides : recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7040–7066, 2014.

FRAILE, J. M.; GARCI, N.; MAYORAL, J. A; PIRES, E.; ROLDA, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides : the case of transesterification Reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, p.87–94, 2009.

FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 26–37, 2014.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.

GOH, K-H.; LIM,T-T.; Z, DONG. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A Review. **Water Research**, v. 42, p.1343–1368, 1008.

GOMES, J. F. P.; PUNA, J. F. B.; GONÇALVES, L. M.; BORDADO, J. C. M. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy**, v. 36, n. 12, p. 6770–6778, 2011.

HÁJEK, M.; KUTÁLEK, P.; SMOLÁKOVÁ, L.; TROPPOVÁ, I.; CAPEK, L.; KUBICKA, D.; KOCÍK, J.; THANH, D. N. Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 160–167, 2015.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol : A Review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009.

HERMES, N. A.; LANSARIN, M. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic decomposition of methane over M–Co–Al catalysts (M = Mg, Ni, Zn, Cu). **Catalysis Letters**, v. 141, n. 7, p. 1018–1025, 2011.

HOSOGLU, F.; FAYE, J.; MARESEANU, K.; TESQUET, G.; MIQUEL, P.; CAPRON, M.; GARDOLL, O.; LAMONIER, J. F.; LAMONIER, C.; DUMEIGNIL, F. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg inhydrotalcites–ethanol reactivity **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 533–541, 2015.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. Effective formation of ethyl acetate from

- ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, n. 1, p. 147–156, 2004.
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.
- JANLAMOOD, J.; JONGSOMJIT, B. Oxidative dehydrogenation of ethanol over AgLi–Al₂O₃ catalysts containing different phases of alumina. **Catalysis Communications**, v. 70, p. 49–52, 2015.
- KANNAN, S.; DUBEY, A.; KNOZINGER, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. **Journal of Catalysis**, v. 231, p. 381–392, 2005.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2, 696–700, 2008.
- KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. EL.; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 42–47, 2011.
- KOVANDA, F.; JIRÁTOVÁ, K.; RYMEŠ, J.; KOLOUŠEK, D. Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 1–2, p. 71–80, 2001.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: E. Blucher, 2006. 340 p.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, K. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010.
- LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol Catalytic Condensation over Mg-Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 436–442, 2011.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A Review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2009.
- LI, D.; CAI, Y.; DING, Y.; LI, R.; LU, M.; JIANG, L. Layered double hydroxides as precursors of Cu catalysts for hydrogen production by water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 10016–1025, 2015.
- LÓPEZ-SALINAS, E.; SERRANO, M. E. L.; JÁCOME, M. A. C.; SECORA, I. S. Characterization of Synthetic Hydrocalumite-Type [Ca₂Al(OH)₆]NO₃.mH₂O: Effect of the Calcination Temperature. **Journal of Porous Materials**, v. 2, p. 291–297, 1996.
- LU, Y.; ZHANG, Z.; XU, Y.; LIU, Q.; QIAN, G. CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 438–441, 2015.
- MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, LU.; GAO, Z.; WANG, Q.; MA, Y. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. **Energy**, v. 107, p. 523–531, 2016.
- MARCU, I.; TICHIT, D.; TANCHOUX, N. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3, p. 231–238, 2009.
- MENG, Y.; WANG, B.; LI, S.; TIAN, S.; ZHANG, M. Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca / Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 305–309, 2013.
- MICIC, R. D.; BOSNJAK, M. S.; PANIC, S. N.; TOMIC, M. D.; JOVIC, B. D.; BOSKOVIC, G. C. Activation temperature imposed textural and surface synergism of CaO catalyst for sunflower oil transesterification. **Fuel**, v. 159, p. 638–645, 2015.
- NAVAJAS, A.; CAMPO, I.; ARZAMENDI, G.; HERNÁNDEZ, W. Y.; BOBADILLA, L. F.; CENTENO, M.

A.; GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg – Al hydrotalcites as catalyst precursors. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 299–309, 2010.

NOVACANA.COM. **Etanol**. Disponível em: < <http://www.novacana.com/etanol>>. Acesso em: 06 JAN. 2017.

PÉREZ-BARRADO, E.; CINTA, M.; AGUILÓ, M.; LLORCA, J.; CESTEROS, Y.; DÍAZ, F.; SALAGRE, P. Influence of acid – base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 547–556, 2015.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 2, p. 234–44, 2006.

PHUNG, T. K.; BUSCA, G. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. **Chemical Engineering Journal**, v. 272, p. 92–101, 2015.

PHUNG, T. K.; HERNÁNDEZ, L. P.; LAGAZZO, A.; BUSCA, G. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. **Applied Catalysis A, General**, v. 493, p. 77–89, 2015.

RĂCIULETE, M.; LAYRAC, G.; TICHIT, D.; MARCU, I. C. Comparison of Cu_xZnAlO mixed oxide catalysts derived from multicationic and hybrid ldh precursors for methane total oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 477, p. 195–204, 2014.

RAHMANIAN, A.; GHAZIASKAR, H. S. Continuous dehydration of ethanol to diethyl ether over aluminum phosphate-hydroxyapatite catalyst under sub and supercritical condition. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p. 34–41, 2013.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, v. 22, p.135–141, 1986.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived cao as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 459–467, 2016.

ROUSSELOT, I.; TAVIOT-GUÉHO, C.; LEROUX, F.; LÉONE, P.; PALVADEAU, P.; BESSE, J-P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series Ca₂M³⁺(OH)₆Cl • 2H₂O (M³⁺: Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, and Sc³⁺) by x-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, p. 137–144, 2002.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; TEPALE-OCHOA, N.; GONZÁLEZ-CORONEL, V. J.; RAMOS-CASELLIS, M. E.; MACHORRO-AGUIRRE, D.; VALENTE, J. S. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel**, v. 110, p. 23–31, 2013.

SEGAL, R. S.; ANDERSON, K. B.; CARRADO, K. A.; MARSHALL, L. C. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, p. 215–226, 2002.

SENGI, R.; VIEILLE, L.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite-type materials: 1. Interest in hazardous waste immobilization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1037–1042, 2006.

SHAHBAZI, M. R.; KHOSHANDAM, B.; NASIRI, M.; GHAZVINI, M. Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 504–510, 2012.

SHAN, R.; ZHAO, C.; LV, P.; YUAN, H.; YAO, J. Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: current state and perspectives. **Energy Conversion and Management**, v. 127, p. 273–

283, 2016.

SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205–210, 2010.

SIMMONETTI, Evelyn Alves Nunes. **Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação de óleo de soja com etanol e metanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

SUN, J.; YANG, J.; LI, S.; XU, X. Basicity – FAME yield correlations in metal cation modified MgAl mixed oxides for biodiesel synthesis. **Catalysis Communications**, v. 52, n. 3, p. 1–4, 2014.

SYAMSUDDIN, Y.; MURAT, M. N.; HAMEED, B. H. Transesterification of Jatropha oil with dimethyl carbonate to produce fatty acid methyl ester over reusable Ca–La–Al mixed-oxide catalyst **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 1356–1361, 2015.

TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3–4, p. 249–252, 2005.

TANASOI, S.; TANCHOUX, N.; URDĂ, A.; TICHIT, D.; SĂNDULESCU, I.; FAJULA, F.; MARCU, I. C. New Cu-based mixed oxides obtained from LDH precursors, catalysts for methane total oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 135–142, 2009.

TICHIT, D.; MOHAMMED, H. L.; GUIDA, A.; CHICHE, B. H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D.; GARRONE E. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcites. **Journal of catalysis**, v. 151, p. 50–59, 1995.

VACCARI, A. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53–71, 1998.

VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 18–20, p. 5349–5352, 2007.

VIEIRA, Andriara De Carvalho. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

XU, Z. P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 139–150, 2011.

YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 15, p. 2945–2953, 2002.

YUAN, Z.; WANG, L.; WANG, J.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 431–440, 2011.

ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; LI Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, p. 3071–3076, 2008.

ZENG, Y.; ZHANG, T.; XU, Y.; YE, T.; WANG, R.; YANG, Z.; JIA, Z.; JU, S. Cu/Mg/Al Hydrotalcite-like hydroxide catalysts for o-phenylphenol synthesis. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 207–214, 2016.

ZHENG, L.; XIA, S.; HOU, Z. Hydrogenolysis of glycerol over Cu-substituted hydrocalumite mediated catalysts. **Applied Clay Science**, v. 118, n. 3, p. 68–73, 2015.

ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol - The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, n. 1–2, p. 29–34, 2011.