Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

ARYANE AZEVEDO MARCINIAK

SÍNTESE DO CARBONATO DE DIMETILA A PARTIR DE CO_2 E METANOL NA PRESENÇA DE TRICLOROACETATO DE METILA EMPREGANDO CeO_2 DOPADO COM Ag OU Cu E CeO_2 NANOESTRUTURADO

RIO DE JANEIRO

2019

ARYANE AZEVEDO MARCINIAK

SÍNTESE DO CARBONATO DE DIMETILA A PARTIR DE CO_2 E METANOL NA PRESENÇA DE TRICLOROACETATO DE METILA EMPREGANDO CeO_2 DOPADO COM Ag OU Cu E CeO_2 NANOESTRUTURADO

Orientador:

Claudio Jose de Araújo Mota

Co-orientadora:

Lucia Gorenstin Appel

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos, EPQB, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Ciências.

Rio de Janeiro

2019

ARYANE AZEVEDO MARCINIAK

SÍNTESE DO CARBONATO DE DIMETILA A PARTIR DE CO_2 E METANOL NA PRESENÇA DE TRICLOROACETATO DE METILA EMPREGANDO CeO_2 DOPADO COM Ag OU Cu E CeO_2 NANOESTRUTURADO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Data de Aprovação: 20 / 03 / 2019
Banca Examinadora:

Claudio José de Araújo Mota, D.Sc., EQ-UFRJ

Lucia Gorenstin Appel, D. Sc., INT

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc., EQ-UFRJ

Ana Maria Rocco, D. Sc., EQ-UFRJ

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc., INT

Rita de Cássia Colman Simões, D. Sc., UFF

Rio de Janeiro

2019

M319s

Marciniak, Aryane Azevedo.

Síntese do carbonato de dimetila a partir de CO_2 e metanol na presença do tricloroacetato de metila empregando CeO_2 dopado com Ag ou Cu e CeO_2 nanoestruturado / Aryane Azevedo Marciniak. - - Rio de Janeiro, 2019.

156 f.

Orientador: Claudio Jose de Araújo Mota.

Coorientadora: Lucia Gorenstin Appel.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. catálise. 2. CO2. 3. céria. 4. carbonato de dimetila. 5. Dopagem. I. Mota, Claudio Jose de Araújo, orient. II. Appel, Lucia Gorenstin, coorient. III. Título.

Resumo da tese de doutorado apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE DO CARBONATO DE DIMETILA A PARTIR DE CO_2 E METANOL NA PRESENÇA DE TRICLOROACETATO DE METILA EMPREGANDO CeO_2 DOPADO COM Ag OU Cu E CeO_2 NANOESTRUTURADO

Aryane Azevedo Marciniak
Março/2019

Orientador: Claudio Jose de Araujo Mota e Co-orientadora: Lucia Gorenstin Appel
Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

RESUMO

Catalisadores a partir de CeO_2 foram sintetizados e aplicados na síntese direta de carbonato de dimetila (DMC) via CO_2 e metanol. A dopagem do CeO_2 com metais de transição gerou materiais com maior atividade catalítica. A incorporação de Ag, mesmo em baixo teor (0,02% em massa), aumentou o número de sítios básicos fortes e a redutibilidade do CeO_2, resultando em maior seletividade a DMC. Além de DMC, dimetóxi metano (DMM) e formiato de metila (FM) foram observados como produtos, sendo provenientes da formação de formaldeído. O efeito do teor de Cu foi investigado na síntese de DMC. CeO_2 com diferentes teores de Cu (0,02 e 0,5%) foram sintetizados pelo método de impregnação a seco. O 0,02Cu/Ce apresentou a maior atividade catalítica e seletividade ao DMC devido à presença de vacâncias de oxigênio oriundas da entrada de Cu na rede de CeO_2. Maior concentração de Cu (0,5%) promove a desidrogenação do metanol, favorecendo a formação de FM como principal produto. Para contornar as limitações termodinâmicas da reação, o éster tricloroacetato de metila foi testado como agente desidratante, apresentando desempenho superior ao da 2-cianopiridina, devido à sua maior reatividade para a hidrólise. A morfologia dos nanocristais dos catalisadores sintetizados a partir de diferentes precursores de Ce mostrou ser distinta, apresentando morfologia do tipo poliédrica para o CeO_2-N (IV) com tamanho de partículas de 6nm e cúbica para CeO_2-N (III), com partículas entre 8 e 20 nm. O CeO_2-N (IV) é mais ativo e seletivo ao DMC que o CeO_2-N (III) e CeO_2 de referência. O melhor desempenho catalítico está associado à maior concentração de vacâncias intrínsecas, provenientes de suas partículas pequenas, sendo estas importantes para o mecanismo de formação do DMC, em que o CO_2 é supostamente adsorvido nas vacâncias. O número de vacâncias nos catalisadores mais promissores segue a seguinte ordem: CeO_2-N (IV) >> 0,02Cu/Ce >> Ag/Ce. Esta ordem se correlaciona diretamente com o rendimento na síntese de DMC.

Palavras-chaves: carbonato de dimetila, CO_2, CeO_2, dopagem, nanoestrutura, supressor de água.

Abstract of thesis presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF DIMETHYL CARBONATE FROM CO_2 AND METHANOL USING METHYL TRICHLOROACETATE OVER CeO_2 DOPED WITH Ag OR Cu AND CeO_2 NANOPARTICLES

Aryane Azevedo Marciniak
March/2019

Advisor: Claudio Jose de Araujo Mota and Co-advisor: Lucia Gorenstin Appel
Program: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

ABSTRACT

CeO_2 catalysts were synthetized and applied in the direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO_2 and methanol. The doping of CeO_2 with transition metals generates materials with high catalytic activity. The incorporation of Ag, even low concentration (0.02 wt%), increases the density of strong basic sites and reducibility of the CeO_2, resulting in higher selectivity to DMC. Besides DMC, dimethoxymethane (DMM) and methyl formate (FM) were identified as products. The formation of these products involves the oxidation or dehydrogenation of methanol to formaldehyde. It was investigated in more details the catalysts doped with 0.02 wt% and 0.5 wt% of Cu in comparison with the pure CeO_2. The results indicated that at low Cu loading, Cu^{2+} substitutes Ce^{4+} species in the CeO_2 lattice, resulting in the formation of oxygen vacancies, which are associated with basic sites. The high selectivity to FM over 0.5Cu/Ce can be explained by the state of the Cu on this catalyst. The reaction of CO_2 with methanol is limited by thermodynamics. Hence, dehydrating agent is added to the medium to shift equilibrium. Compared to 2-cyanopyridine, a traditional dehydrating agent used together with ceria-based catalyst, methyl trichloroacetate exhibited more than two-fold higher DMC yield using 0.02Cu/Ce as catalyst due to its reactivity toward hydrolysis. The morphology of the nanocrystals, obtained by TEM, was also different, with CeO_2-N (IV) showing smaller particles (6nm) of polyhedro shape. CeO_2-N (III) catalyst showed a cubic morphology with edge lengths between 8 and 20 nm. CeO_2-N (IV) is more active and selective to DMC than pure CeO_2 and CeO_2-N (III). The better catalytic performance of the CeO_2-N (IV) catalyst is associated with its higher intrinsic oxygen vacancies, which seems to be of prime importance in the reaction mechanism. The CO_2 may be adsorbed in these vacancies. The growth order of vacancies is related with catalytic activity: CeO_2-N (IV) >> 0,02Cu/Ce >> Ag/Ce.

Keywords: dimethyl carbonate, CO_2, CeO_2, doping, nanoparticles, dehydrating agent.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por me proteger nesta caminhada.

Aos meus pais Maria Fátima Azevedo e Antônio Adelso Marciniak pelo apoio no momento em que decidi deixar minha terra natal e ir atrás dos meus objetivos, mesmo com medo de me deixarem ir para uma cidade com costumes e cultura diferente.

À minha família em geral, pelas palavras de incentivo, conselhos e orações.

Ao professor Claudio José de Araújo Mota e Lucia Gorestin Appel pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pelas orientações, incentivo e discussões para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e técnicos do Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO) e do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pela paciência em me ajudar nos equipamentos, pelas discussões, apoio, festas e ótimo convívio.

Ao professor Odivaldo Cambraia pela análise e discussões de EPR no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

À Carla Moreira do CENANO- INT pela análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Programa em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ pela oportunidade de realizar este doutorado.

À banca examinadora por ter aceitado o meu convite.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida durante o projeto.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do CO_2. Fonte: PUBCHEM, 2018. 23

Figura 2. Fontes de emissões de CO_2. Fonte: adaptado de Anwar *et al.,* 2018. 24

Figura 3. Emissões brasileiras de CO_2 para cada setor no período de 1990 a 2015. Fonte: SEEG, 2017. 25

Figura 4. Esquema de captura de CO_2. a) pós-combustão; b) oxi-combustão e c) pré-combustão. Fonte: adaptado de Anwar *et al*., 2018; Leung, Caramanna e Maroto-valer, 2014. 27

Figura 5. Esquema de produção de alguns compostos orgânicos que podem ser sintetizados a partir de CO_2. Fonte: adaptado de Riduan e Zhang, 2010. 28

Figura 6. Carbonatos orgânicos que têm sido utilizados como solventes alternativos. DMC: carbonato de dimetila; DEC: carbonato de dietila; EC: carbonato de etileno; PC: carbonato de propileno e GlC: carbonato de glicerol. 29

Figura 7. Aplicações industriais do DMC. 32

Figura 8. Demanda global de policarbonato por setor. Fonte: adaptado de IHS Markit (2014) apud Trinseo (2014). 32

Figura 9. Esquema para a síntese de DMC a partir da rota de fosgenação (I), carboxilação oxidativa do metanol com CO (II) e com CO e NO (III), transesterificação de carbonatos cíclicos (IV) e síntese direta a partir de metanol e CO_2. Fonte: Honda *et al*., 2014b. 34

Figura 10. Produção de policarbonato a partir de CO_2 e óxido de etileno pela rota da empresa Asahi Kasei Chemical. Fonte: adaptado de Suib, 2013. 35

Figura 11. Processo de produção de policarbonato a partir de CO_2 e metanol da Asahi Kasei Chemical. Fonte: adaptado de ASAHI KASEI, 2017. 36

Figura 12. Síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2. 37

Figura 13. Número de trabalhos científicos publicados mundialmente pesquisados no portal de periódicos da CAPES "*dimethyl carbonate AND* CO_2" entre os anos de 2010-2019. Fonte: Periódicos da CAPES, 2019. 37

Figura 14. Esquema da formação de alcóxidos por meio dos sítios ácidos e básicos do catalisador. Fonte: adaptado de Di Cosimo *et al.,* 1998. 39

Figura 15. Esquema reacional catalítico da síntese de DMC a partir de metanol e CO_2 (A: sítios ácidos B: sítios básicos). Fonte: Zhang *et al*., 2015. 40

Figura 16. Diferentes configurações de espécies metóxidos adsorvidas no CeO_2: (a) no topo, (b) ponte, (c) ponte com vacância e (d) configuração de ponte tripla. Fonte: D´Angelo *et al.*, 2016. 40

Figura 17. Mecanismo proposto para a síntese direta de DMC usando catalisador de CeO_2 parcialmente reduzido e vacâncias de oxigênio. Fonte: Wada *et al.*, 2013. 41

Figura 18. Estrutura cúbica de face centrada CeO_2 do grupo espacial Fm3m. Fonte: Mullins, 2015. 43

Figura 19. (a) Estrutura do CeO_2 sem vacância de oxigênio. (b) Estrutura do CeO_2 na presença de vacância de oxigênio, gerando duas espécies Ce^{3+} após remoção de um átomo de oxigênio. Fonte: Ma *et al*., 2018. 44

Figura 20. Rendimento de DMC para catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores de Ca. Condições reacionais: 120 °C, 24 h, 150 bar de CO_2 e 1,23 g de catalisador. Fonte: adaptado de Kumar *et al*., 2017a).....49

Figura 21. Proposta mecanística da síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol usando a mistura dos óxidos CeO_2 e CaO como catalisador. Fonte: adaptado de Liu *et al*., 2017.....50

Figura 22. Correlação entre a concentração de Ce^{3+} (%), teor em massa de Ca em CeO_2 e rendimento de DMC. Fonte: adaptado de Liu *et al*., 2017. 50

Figura 23. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de catalisadores de CeO_2 com diferentes morfologias: a) octaedro, b) cubo, c) bastão (*rod*) e d) bobina (*spindle*) respectivamente. Fonte: Wang *et al*., 2013. 52

Figura 24. Mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood para a síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol. (*) sítio ativo do catalisador. Fonte: adaptado de Marin *et al.,* 2016.....54

Figura 25. Esquema reacional do uso de 2-cianopiridina como agente desidratante na síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2, bem como os subprodutos gerados da hidrólise da 2-cianopiridina. Fonte: adaptado de Stoian *et al*., 2017. 60

Figura 26. Esquema reacional para a síntese direta de DMC com éster tricloroacetato de metila como supressor químico de água. Fonte: adaptado de Marciniak e Mota, 2017. 63

Figura 27. Autoclave para tratamento hidrotérmico. 68

Figura 28. Fluxograma reacional da síntese dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados com diferentes precursores de cério. 68

Figura 29. Esquema da síntese dos catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores de Ag e Cu pelo método de impregnação a seco. 69

Figura 30. Reator de batelada modelo Parr® (Pmáx= 3000 psi, Tmáx= 275 °C) com volume de 100 mL e agitação magnética. 71

Figura 31. Esquema utilizado para coleta do gás após os testes catalíticos. 71

Figura 32. Exemplificação dos componentes básicos da técnica de EPR. Fonte: Cattani, 1995. 78

Figura 33. Aparato para análise de EPR das amostras reduzidas. 79

Figura 34. Procedimento experimental para o estudo do uso da 2-cianopiridina como supressor químico de água. 81

Figura 35. Catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais de transição sintetizados pelo método de coprecipitação. Da esquerda para a direita: CeO_2, Ag/Ce, Mo/Ce, Cu/Ce, Fe/Ce, Zn/Ce e Co/Ce. 82

Figura 36. Difratograma de raios X do CeO_2 de referência. 84

Figura 37. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce. 85

Figura 38. Espectros Raman dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce. 86

Figura 39. Perfis de TPR-H_2 dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce. 87

Figura 40. Proposta de esquema reacional da formação de todos os produtos envolvidos na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol. Fonte: adaptado de Di Cosimo *et al*., 2000; Inui *et al*., 2004. 90

Figura 41. Esquema reacional da formação de subprodutos da hidrólise da 2-cianopiridina como supressor químico de água na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol com CeO_2 ou Ag/Ce como catalisador. 93

Figura 42. Esquema reacional mostrando a possível complexação da 2-picolinamida com o catalisador Ag/Ce. 93

Figura 43. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. 97

Figura 44. Espectros de DRS UV-Vis dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. 99

Figura 45. Esquema da diminuição da energia de *band gap* causada pela presença do dopante Cu^{2+} na estrutura do CeO_2. Fonte: adaptado de Yue e Zhang, 2009. .. 100

Figura 46. Perfis de TPR-H_2 dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce e região da quantificação do consumo de H_2. 101

Figura 47. Estrutura cristalina do CuO. Fonte: Software BIOVIA Materials Studio, 2017. 103

Figura 48. EPR dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce em seus estados oxidados e reduzidos a 170 °C. 104

Figura 49. (A) Espectros de EPR dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce (amostras reduzidas), (B) escala amplificada do mesmo espectro. 105

Figura 50. Representação da formação de vacâncias de oxigênio (Vo) em 0,02Cu/Ce após a entrada de Cu^{2+} na rede do CeO_2. 106

Figura 51. Conversão de isopropanol. A desidratação ao propeno está associada às propriedades ácidas, enquanto a desidrogenação à acetona está relacionada com as propriedades básicas. 108

Figura 52. (a) Efeito do tempo de reação na síntese de DMC para o catalisador 0,02Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 170 °C e 100 mg de catalisador; (b) Efeito da temperatura na síntese de DMC para o catalisador 0,02Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar de CO_2, 3 h e 100 mg de catalisador. 111

Figura 53. Desempenho catalítico de CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar de CO_2 inicial, 140 °C, 3 h e 100 mg de catalisador. 112

Figura 54. Esquema reacional para a síntese de DMC empregando o supressor químico de água TCLM sobre o catalisador 0,02Cu/Ce. 116

Figura 55. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2, CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV). 118

Figura 56. Micrografias dos catalisadores: a) CeO_2-N (III) e c) CeO_2-N (IV) contendo imagens de alta resolução e transformadas de Fourier da região indicada pela seta; b) imagem ampliada do catalisador CeO_2-N (III) evidenciando os planos.....120

Figura 57. Espectros de EPR dos catalisadores CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV) oxidados (o) e reduzidos (r). 122

Figura 58. Perfis de TPR-H_2 dos catalisadores CeO_2, CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV). 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do CO_2. Fonte: PUBCHEM, 2018. 23

Tabela 2. Mercado dos produtos químicos obtidos a partir do CO_2 e respectivos consumos. Fonte: adaptado de Aresta, Dibenedetto e Dutta, 2017. 30

Tabela 3. Dados termodinâmicos de cada espécie presente na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol. Fonte: adaptado de Bustamante *et al.*, 2012. 38

Tabela 4. Sistemas de desidratação não reativo e reativo para síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol. Fonte: adaptado de HONDA *et al*., 2014b. 58

Tabela 5. Rendimento de DMC de acordo com a adição de reagentes com diferentes posições de grupos nitrilas. Condições reacionais: 0,34 g de CeO_2, 12h, 120 °C, CH_3OH: nitrila: CO_2= 100 mmol: 50 mmol: 5MPa. Fonte: adaptado de Honda *et al*., 2013.....61

Tabela 6. Coeficientes de cinética de primeira ordem para TCLM e DMC. 63

Tabela 7. Parâmetros de ativação do TCLM e DMC. 64

Tabela 8. Sais e massa dos sais metálicos para preparação dos catalisadores de CeO_2 dopados com metais de transição. 67

Tabela 9. Valores de temperatura e tempo para estudo do efeito de parâmetros no rendimento de DMC. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 100 mg de catalisador e 50 bar de CO_2 inicial.....80

Tabela 10. Desempenho catalítico dos catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais e teor de metal dopante (nominal e real). Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 170 °C, 50 bar de CO_2 inicial, 3 h e 100 mg de catalisador.....83

Tabela 11. Número de sítios básicos fracos + médios (B_{w+m}) e sítios básicos fortes (B_s) para os catalisadores CeO_2 e Ag/Ce.....88

Tabela 12. Rendimento de DMC, conversão de metanol e seletividade dos produtos (DMM, FM e FMD) gerados na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol, medidos na fase líquida. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, pressão inicial de 50 bar de CO_2, 3 h, 100 mg de catalisador e 170 °C. 89

Tabela 13. Conversão da 2-cianopiriridina e rendimento de DMC para os catalisadores CeO_2 e 0,02Ag/Ce para diferentes quantidades molar do supressor químico de água. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 100 mg de catalisador, 170 °C, 3 h e 50 bar inicial de CO_2.....92

Tabela 14. Rendimento de DMC para catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores de Ag e Cu sintetizados pelo método de impregnação a seco e teor

nominal de metal dopante. Condições reacionais: 170 °C, 50 bar de CO_2 inicial, 3 h e 100 mg de catalisador. 95

Tabela 15. Rendimento de DMC, teor de Cu, conversão de metanol e seletividade de produtos sobre catalisadores à base de Cu-CeO_2. Condições reacionais: 170 °C, 50 bar de CO_2 inicial, 3 h e 100 mg de catalisador. 95

Tabela 16. Área específica (A) e teor de Cu dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. 97

Tabela 17. Tamanho médio de cristalito dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. 98

Tabela 18. Valores de *band gap* dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce calculados por meio do método gráfico a partir dos espectros de DRS UV-Vis. 100

Tabela 19. Valores de g identificados nos espectros de EPR dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce reduzidos a 170 °C. 105

Tabela 20. Número de sítios básicos fracos + médios (B_{w+m}) e sítios básicos fortes (B_s) obtidos via TPD de CO_2. 106

Tabela 21. Taxas de formação de propeno ($r_{propeno}$) e acetona ($r_{acetona}$) a partir da conversão de isopropanol a 200 ° C. 108

Tabela 22. Efeito do supressor químico de água na formação de DMC a partir de CO_2 e metanol sobre o catalisador CeO_2. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 100 mg de catalisador, 140 °C, razão molar metanol e supressor de 2:0,1.....114

Tabela 23. Efeito do supressor químico de água na formação de DMC a partir de CO_2 e metanol sobre o catalisador 0,02Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 100 mg de catalisador, 140 °C, razão molar metanol e supressor de 2:0,1.....114

Tabela 24. Produção de DMC dos catalisadores baseados em CeO_2. Condições reacionais: volume de metanol, pressão inicial de CO_2, temperatura, tempo de reação, massa de catalisadores, 15 mL, 50 bar, 170 °C, 3 h e 100 mg de catalisador, respectivamente. 116

Tabela 25. Desempenho catalítico dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 170 °C e 100 mg de catalisador. 117

Tabela 26. Tamanho médio de cristalito determinado pela Equação de Scherrer considerando o pico mais intenso na direção (111). 118

Tabela 27. Área específica (A) dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados. 120

Tabela 28. Número de sítios básicos fracos + médios (B_{w+m}) e sítios básicos fortes (B_s) para os catalisadores de CeO_2 nanoestruturados. 121

Tabela 29. Resumo do desempenho catalítico dos três melhores catalisadores a base de CeO_2, sintetizados neste trabalho. Rendimento de DMC (R, $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$), número de sítios básicos fortes (B_s, μmol_{CO2} g^{-1}), área específica (A, m^2 g^{-1}), conversão de metanol (X, %) e seletividade (%). Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 170 °C e 100 mg de catalisador.....125

LISTA DE ABREVIATURAS

2-CP – 2-cianopiridina
CAPES – coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
CCS - c*arbon dioxide capture and storage*
CG – cromatógrafo a gás
DEC – carbonato de dietila
DMC – carbonato de dimetila
DME – dimetil éter
DMM – dimetóxi metano
DRS – espectroscopia de refletância difusa
DRX – difração de raios X
EOR – recuperação avançada de petróleo
EPR – ressonância paramagnética de elétrons
FID – detector por ionização de chama
FM - formiato de metila
FMD – formaldeído
GEE- gases de efeito estufa
GN – gás natural
h – hora
MET – microscopia eletrônica de transmissão
MS – espectroscopia de massa
PC – policarbonato
ppm – partes por milhão
rpm – rotação por minuto
t – tonelada
TCLM – tricloroacetato de metila
THF - tetraidrofurano
TPD – termodessorção à temperatura programada
TPR – redução à temperatura programada
TWC – *three-way catalyst*
UV – ultravioleta
VIS – visível
WGS – *water gas shift*

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....20

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 23

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) 23

2.1.1 Propriedades físico-químicas do CO_2.....23

2.1.2 CO_2 e o aquecimento global 24

2.1.3 Captura e utilização de CO_2 26

2.2 CARBONATOS ORGÂNICOS 29

2.3 CARBONATO DE DIMETILA (DMC).....31

2.3.1 Propriedades e aplicações industriais do DMC 31

2.3.2 Rotas para síntese de DMC.....33

2.3.3 Síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol 36

2.3.3.1 Estudo do mecanismo da síntese direta de DMC 38

2.4 ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2) 43

2.4.1 Propriedades e características do CeO_2.....43

2.4.2 Métodos de preparo do CeO_2 45

2.4.3 CeO_2 dopado com metais.....46

2.4.3.1 Aplicação de óxidos mistos de CeO_2 e CeO_2 dopado com metais na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol 48

2.4.4 CeO_2 nanoestruturado com diferentes morfologias 51

2.4.5 Influência de diferentes precursores de cério no preparo de catalisadores a base de CeO_2.....55

2.5 SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA.....56

3. OBJETIVOS.....65

3.1 OBJETIVO GERAL.....65

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 65
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 66
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES 66
4.1.1 Síntese do CeO_2 66
4.1.2 Síntese do CeO_2 dopado com metais de transição 66
4.1.3 Síntese do CeO_2 nanoestruturado com precursores de Ce (III e IV) 67
4.1.4 Síntese do CeO_2 dopado com diferentes teores de Ag e Cu 69
4.2 TESTE CATALÍTICO 69
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 74
4.3.1 Análise química 74
4.3.2 Área específica 74
4.3.3 Difratometria de raios X (DRX) 74
4.3.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS UV-Vis) 75
4.3.5 Reação de desidratação e desidrogenação de isopropanol 76
4.3.6 Termodessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD de CO_2) 76
4.3.7 Redução à temperatura programada (TPR- H_2) 77
4.3.8 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR) 77
4.3.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 79
4.3.10 Espectroscopia Raman 80
4.4 ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS 80
4.5 USO DE SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA 80
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 82

5.1 SELEÇÃO DE CATALISADORES DE CeO_2 DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO PARA A SÍNTESE DE DMC VIA METANOL E CO_2 82

5.2 CATALISADORES A BASE DE CEO_2 DOPADOS COM PRATA 83

5.2.1 Caracterização dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce 83

5.2.1.1 Área específica 83

5.2.1.2 Difração de raios X (DRX).....84

5.2.1.3 Espectroscopia Raman 85

5.2.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H_2) 86

5.2.1.5 Termodessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD de CO_2).....88

5.2.2 Uso do supressor 2-cianopiridina 91

5.3 CeO_2 DOPADO COM DIFERENTES TEORES DE Cu.....94

5.3.1 Teste catalítico.....94

5.3.2 Caracterização.....96

5.3.2.1 Área específica e composição química.....96

5.3.2.2 Difratometria de raios X (DRX).....97

5.3.2.3 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS UV-Vis) 98

5.3.2.4 Redução à temperatura programada (TPR-H_2).....101

5.3.2.5 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR) 103

5.3.2.6 Termodessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD de CO_2).....106

5.3.2.7 Reações de conversão do isopropanol a propeno e acetona.107

5.3.3 Subprodutos da síntese de DMC via CO_2 e metanol e estudo do efeito da temperatura e tempo 109

5.3.4 Supressores químicos de água 113

5.4 CeO_2 NANOESTRUTURADO COM PRECURSORES DE Ce (III e IV) 116

5.4.1 Caracterização.....117

5.4.1.1 Difratometria de raios X (DRX).....117

5.4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 119

5.4.1.3 Área específica 120

5.4.1.4 Termodessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2).....121

5.4.1.5 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR) 121

5.4.1.6 Redução à temperatura programada (TPR-H_2).....123

5.5 DISCUSSÃO 125

6. CONCLUSÕES.....127

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....129

8. TRABALHOS PUBLICADOS.....130

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 131

APÊNDICE A 146

APÊNDICE B 149

APÊNDICE C.....150

APÊNDICE D.....151

APÊNDICE E 153

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais gases do efeito estufa, o qual é proveniente de emissões geradas nas indústrias químicas, termoelétricas, usinas siderúrgicas, setor de transporte, entre outros. Sua emissão em excesso para o ar atmosférico leva a sérios problemas ambientais, tais como o aquecimento global. No intuito de reduzir a emissão de CO_2, diversos estudos, como sua captura e conversão, estão sendo desenvolvidos para obter alternativas mais sustentáveis.

Apesar da molécula de CO_2 ser termodinamicamente estável e apresentar baixa reatividade, ela é relativamente barata e não tóxica, podendo ser utilizada como injetor para recuperação avançada de petróleo ou ser convertida quimicamente em produtos de larga escala industrial, tais como metanol e carbonatos orgânicos.

Entre os carbonatos orgânicos, destaca-se o carbonato de dimetila (do inglês *dimethyl carbonate* - DMC), sendo este um composto não tóxico e biodegradável. Na indústria, é utilizado como eletrólito em baterias de íon de lítio e aditivo de combustível. Também é muito empregado como agente de metilação e intermediário na produção de policarbonatos (SAADA *et al.,* 2013; KUMAR *et al*., 2017a; ARESTA, DIBENEDETTO e DUTTA, 2017).

Muitas rotas podem ser usadas para a síntese de DMC, tais como a fosgenação, oxicarbonilação com monóxido de carbono, transesterificação de carbonato de propileno/etileno e metanólise da ureia. No entanto, a síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol tem sido a mais estudada pelo fato de ser uma rota que usa este poluente e por gerar apenas água como subproduto (BANSODE e URAKAWA, 2014).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido estudados para a síntese direta de DMC. Porém, os catalisadores heterogêneos são considerados os mais favoráveis pela fácil separação e potencial reutilização. Vários são os catalisadores investigados para a síntese de DMC, tais como os óxidos metálicos,

com destaque para o CeO_2, sendo considerado um dos catalisadores mais promissores para a síntese de interesse (KUMAR *et al*., 2016).

De fato, propriedade redox, mobilidade de oxigênio e presença de defeitos, como vacâncias de oxigênio, atraem muita atenção para este óxido (D´ANGELO *et al.,* 2016). Porém, para a síntese direta de DMC, há pouca menção na literatura sobre essas características, sendo relatadas apenas as propriedades ácidas e básicas como fatores importantes para o mecanismo de reação (CHEN *et al*., 2014; KUMAR *et al*., 2015; ZHANG *et al*., 2015; CAPDEVILA-CORTADA *et al*., 2016).

Óxidos mistos de CeO_2, sobretudo os que envolvem a dopagem com metais, merecem destaque devido à modificação em suas propriedades físico-químicas. Vacâncias de oxigênio são geradas, no caso mais simples, se o dopante tiver valência menor que a valência do hospedeiro (Ce^{4+}). Neste caso, o cátion de menor valência (dopante) substitui um cátion de Ce^{4+} causando defeitos estruturais e contendo excesso de elétrons para compensar a carga (MCFARLAND e METIU, 2013), ou seja, ocorre substituição isomórfica. Vale destacar que o uso de metais como dopantes em CeO_2 para a síntese direta de DMC ainda é pouco estudado, apesar de alguns resultados promissores serem descritos na literatura (ARESTA *et al*.; 2008, WADA *et al*., 2013; KUMAR *et al*., 2016; KUMAR *et al*., 2017a).

O CeO_2 possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), com três planos cristalinos de baixo índice (110), (111) e (100), sendo (111) o mais estável. Propriedades tais como área superficial, tamanho de cristalito, basicidade e vacâncias de oxigênio podem tornar este óxido mais ativo para a síntese de DMC. Essas variações são capazes de influenciar a interação entre a superfície do óxido e os reagentes adsorvidos (CHANG *et al.,* 2012; WHANG *et al*., 2013).

Devido à limitação termodinâmica da reação de carbonatação do metanol ($\Delta G° = +26,2$ kJ mol^{-1}), o rendimento da síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol está longe de ser satisfatório. Com isso, é necessário deslocar o equilíbrio da reação para alcançar uma alta conversão. A remoção da água coproduzida no

sistema reacional tem sido considerada uma estratégia importante para melhorar o rendimento do produto de interesse.

Para isso, o uso de supressores químicos, tais como a 2-cianopiridina, tem se mostrado uma estratégia eficiente para deslocar o equilíbrio químico da reação. Entretanto, a hidrólise da 2-cianopiridina leva à formação de vários subprodutos, entre eles a amônia, o que requer um tratamento adequado de resíduos.

Para contornar essa situação, supressores tais como o éster tricloroacetato de metila (TCLM), além de serem eficazes na desidratação, geram apenas ácido carboxílico e metanol como subprodutos, que podem facilmente ser reciclados (MARCINIAK e MOTA, 2017). Até o presente momento, não há na literatura menções ao uso de catalisadores de CeO_2 e o TCLM na síntese direta de DMC.

Ao longo de uma revisão bibliográfica mais detalhada, foram verificadas na literatura algumas inconsistências acerca do mecanismo de reação da síntese direta de DMC, sobretudo usando catalisadores de CeO_2 dopados com metais e/ou nanoestruturados e o papel das vacâncias de oxigênio. Observou-se que a aplicação destes óxidos ainda é pouco investigada na síntese de interesse, em particular a adição de metais de transição como dopantes na estrutura do CeO_2.

Neste contexto, a presente tese de doutorado foi desenvolvida visando descrever o papel de metais de transição como dopantes em CeO_2 na síntese direta de DMC e o efeito de diferentes morfologias e precursores de cério no comportamento do CeO_2 na síntese em questão. Além disso, analisar também o papel de supressores químicos de água (2-cianopiridina e TCLM) para geração de DMC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

2.1.1 Propriedades físico-químicas do CO_2

O CO_2 é uma molécula linear em seu estado fundamental, possuindo ligação covalente entre seus átomos. Embora apresente duas ligações polares C – O, a molécula de CO_2 em si é apolar (ARESTA e DIBENEDETTO, 2007), pois o momento de dipolo resultante é nulo, e é caracterizada como um gás incolor, inodoro, não tóxico e não inflamável em temperatura e pressão ambiente (25 °C e 1 atm). Por ser um anidrido, sua molécula possui acidez. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 1 e suas propriedades físicas se encontram na Tabela 1.

Figura 1. Fórmula estrutural do CO_2. Fonte: PUBCHEM, 2018.

Tabela 1. Propriedades físicas do CO_2. Fonte: PUBCHEM, 2018.

Parâmetros	Valores
Massa molar (g/mol)	44,01
Ponto de sublimação (°C)	-78,5
Densidade crítica (g/cm^3)	0,469
Ponto de fusão (°C)	-56,6 (5,2 atm)
Temperatura crítica (°C)	31,06
Pressão critica (atm)	72,8
Volume crítico (m^3/kmol)	0,094

O gás CO_2 é muito utilizado nas indústrias alimentícias para carbonatação de bebidas como refrigerantes e cervejas. Como fluido supercrítico é muito aplicado em indústrias alimentícias na extração de pimentas, aromas e sabores (CHEMICAL ENGINEERING, 2010). Também pode ser utilizado para extração de óleos essenciais e nicotina, descafeinação de café e chás, entre outros.

2.1.2 CO_2 e o aquecimento global

O CO_2 é um dos principais gases do efeito estufa (GEE). Suas emissões têm provocado mudanças climáticas, causando aquecimento global com graves consequências ambientais. Desde o início da revolução industrial, a concentração de CO_2 na atmosfera tem aumentado gradativamente ao longo dos anos, e a tendência, segundo pesquisas, é que o aumento continue por décadas. Segundo Anwar *et al*. (2018) esse aumento da concentração equivalente de CO_2 foi de 280 para mais de 400 ppm, comparando antes e após a revolução industrial, gerando um acréscimo na temperatura global de 0,8 °C.

É sabido que as atividades humanas são as maiores responsáveis pela emissão e crescimento da concentração de gases poluentes no ar atmosférico. Atividades como queima de combustíveis fósseis, principalmente óleo combustível, carvão e gás natural, são as principais fontes de emissão de CO_2, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 2. Mudanças de uso da terra, como desmatamento, são responsáveis por 10% das emissões.

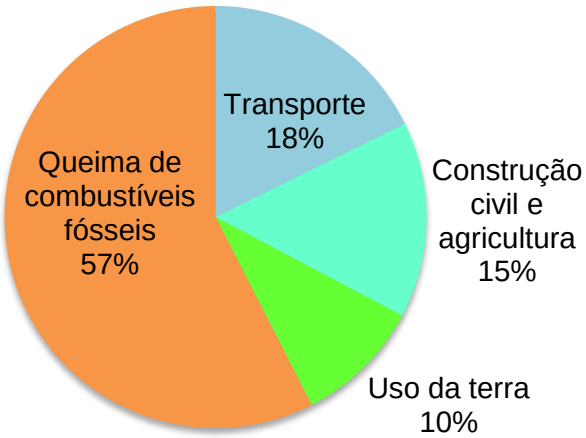


Figura 2. Fontes de emissões de CO_2. Fonte: adaptado de Anwar *et al.,* 2018.

De acordo com o Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG) (2017), entre os anos de 1990 e 2015 o Brasil emitiu um

total de 58 bilhões de toneladas de CO_2 equivalente (tCO_2e) (Figura 3). Uma das principais fontes de emissão de CO_2 no Brasil é o desmatamento, principalmente do bioma amazônico, sendo que até 2004, a devastação da floresta amazônica ocorreu de maneira acelerada, com taxas superiores a 15 mil km^2 por ano.

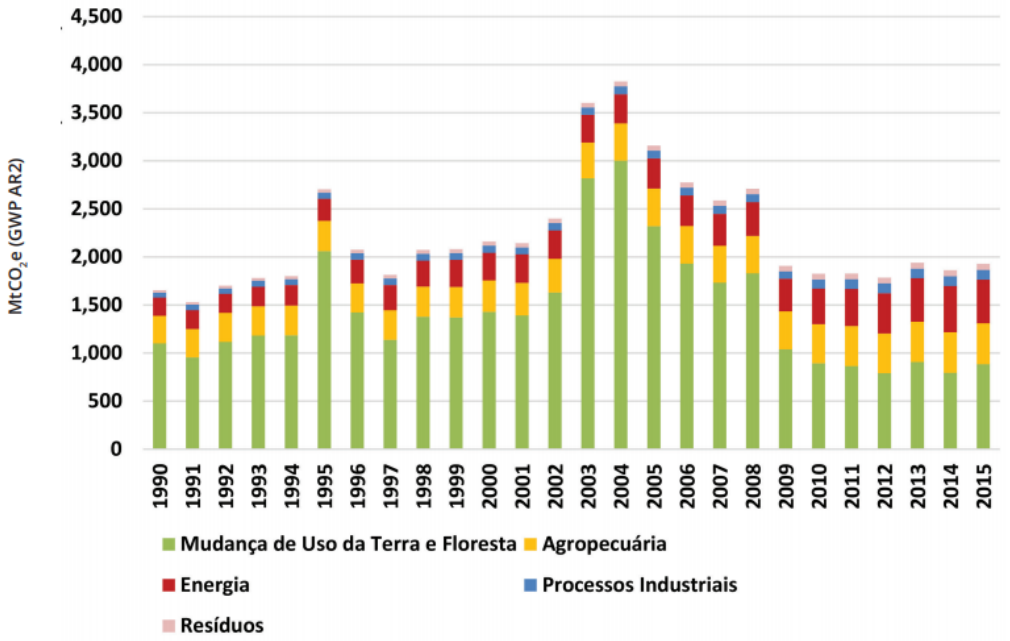


Figura 3. Emissões brasileiras de CO_2 para cada setor no período de 1990 a 2015. Fonte: SEEG, 2017.

Caso não haja leis e políticas de mitigação da mudança climática, estima-se que a emissão global de GEE para 2030 aumente de 25 a 90% em relação ao nível do ano 2000, com concentrações equivalentes de CO_2 na atmosfera aumentando para até 1550 ppm, ou seja, a concentração quadruplicará em relação ao ano de 2018 (LEUNG, CARAMANNA e MAROTO-VALER, 2014).

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), órgão científico das Nações Unidas, para evitar que o planeta Terra sofra desastres ambientais catastróficos, como furacões, tsunamis, entre outros; é necessário que haja uma redução das emissões de GEE de 80% até 2050 (PACHAURI *et al*., 2014 apud ANWAR *et al*., 2018).

Pensando então numa solução, no ano de 2015, ocorreu a mais recente Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas em Paris na França, sendo conhecida também como o “Acordo de Paris” ou COP-21 (21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas), na qual, 196 países se reuniram com o objetivo de entrar em comum acordo sobre metas relacionadas a manter o aquecimento médio global abaixo de 2 °C, diminuir emissões de GEE e reduzir riscos e impactos quanto a mudanças climáticas (CENTER FOR CLIMATE AND ENERGY SOLUTIONS, 2015).

Dentre as inúmeras opções e estratégias recomendadas pela COP-21 para redução de emissões globais de CO_2, tais como o uso de biocombustíveis, conservação de energia, diminuição de desmatamento e queimadas florestais; está a captura e armazenamento de CO_2, bem como o uso do CO_2 como matéria-prima para geração de produtos em escala industrial.

2.1.3 Captura e utilização de CO_2

Vários estudos e pesquisas baseados em minimizar a concentração de CO_2 na atmosfera têm sido desenvolvidos, tais como a sua captura e armazenamento (*CCS – carbon dioxide capture and storage*). A captura pode ser realizada pela retirada do CO_2 antes da queima do combustível (pré-combustão), após essa queima (pós-combustão) ou utilizando O_2 como comburente ao invés de ar (oxi-combustão) (ICPP, 2005; BLOMEN *et al.,* 2009), assim como mostrado no esquema da Figura 4.

A maioria dos projetos relacionados à captura de CO_2 tem como objetivo a separação deste de demais gases provenientes da queima de combustíveis fósseis. Entretanto, essa captura pode também ser aplicada em indústrias que utilizam biomassa em processos fermentativos ou na queima para geração de energia (KHORSHIDI, HO e WILEY, 2013).

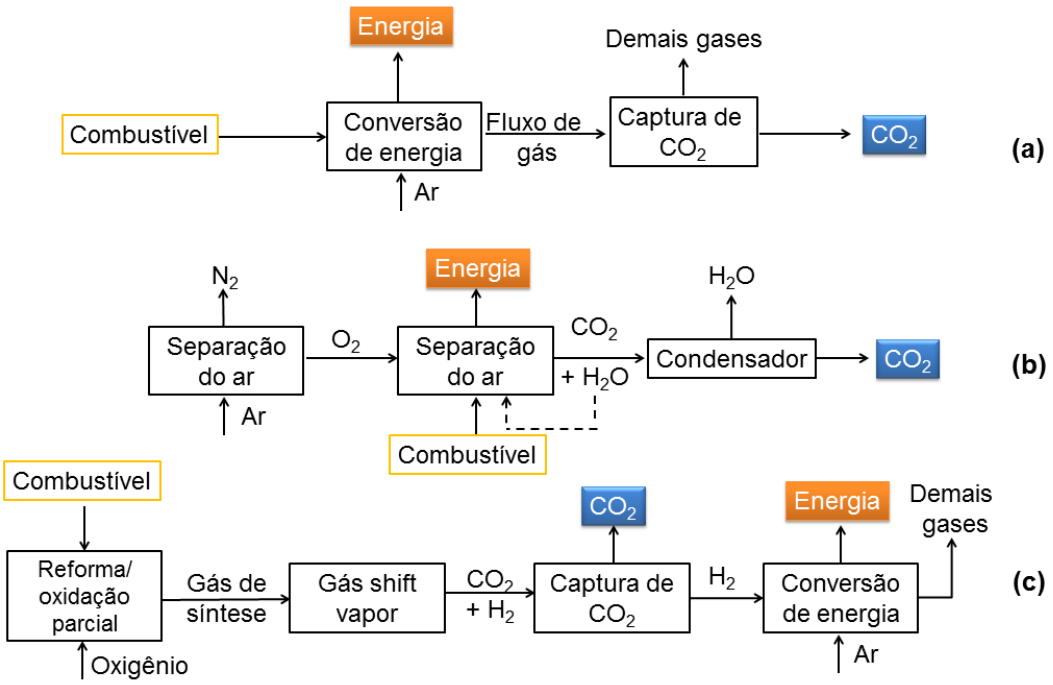


Figura 4. Esquema de captura de CO_2. a) pós-combustão; b) oxi-combustão e c) pré-combustão. Fonte: adaptado de Anwar *et al*., 2018; Leung, Caramanna e Maroto-valer, 2014.

Devido às propriedades físicas do CO_2 e sua miscibilidade com óleos em uma ampla faixa de temperatura e pressão, um grande potencial para utilização do CO_2 é sua injeção em reservatórios de petróleo no que se conhece como recuperação avançada de petróleo, do inglês *enhanced oil recovery* (EOR). O gás CO_2 é injetado em poços de petróleo maduros, aonde a produção vem declinando, para aumentar a recuperação do produto em rochas subterrâneas, pois diminui a viscosidade desta *commodity*. A mistura gás-óleo resultante é então deslocada para fora das rochas (TALEBIAN *et al*., 2014; COONEY *et al*., 2015).

Em relação às reservas provenientes do xisto, sabe-se que a atual técnica de retirada do óleo é por meio de depleção primária usando poços horizontais com múltiplas fraturas transversais, na qual apenas 10% do óleo é retirado, necessitando, portanto, de técnicas de recuperação avançada de óleo de xisto para aumentar a produção (SHANG, 2017; JIA, TSAU E BARATI, 2019). Muitos estudos têm sido realizados, sobretudo com testes em campos de produção de óleo de xisto, empregando a injeção de água ou gás ou mistura de ambos nos poços já explorados. No entanto, a grande preocupação em usar água na EOR é a realização

de tratamento adequado da mesma pós-injeção. Com isso, a injeção de gás tem sido uma opção mais promissora, sobretudo injeção de CO_2 capturado da exploração de petróleo ou de refinarias.

Embora o CO_2 seja relativamente inativo e termodinamicamente estável (ΔH_f = -393,5 kJ/mol) (MALONEY, 2008), trata-se de uma matéria-prima abundante, barata, reciclável e não tóxica (KUMAR *et al*., 2017a). Com isso, além da utilização do CO_2 na EOR, sistemas catalíticos eficientes juntamente com condições termodinamicamente favoráveis são capazes de transformar o CO_2 em produtos químicos de maior valor agregado, que atraem a atenção do setor industrial (HONDA *et al*., 2014). A Figura 5 apresenta alguns dos possíveis produtos sintetizados a partir do CO_2.

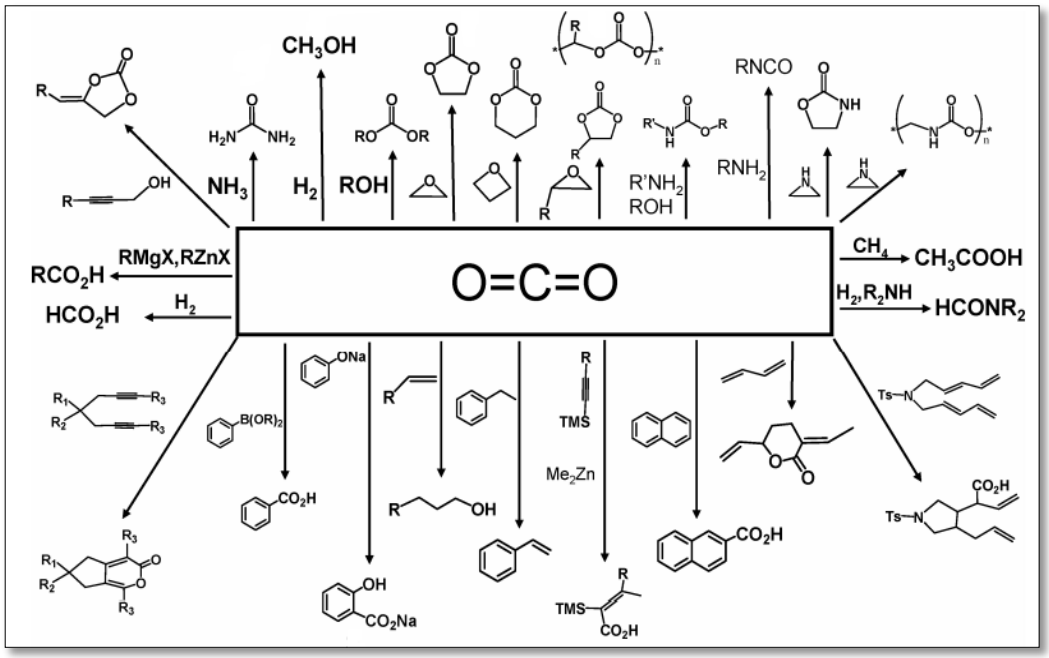


Figura 5. Esquema de produção de alguns compostos orgânicos que podem ser sintetizados a partir de CO_2. Fonte: adaptado de Riduan e Zhang, 2010.

Existem duas rotas diferentes de conversão de CO_2, uma é a redutora, que transforma CO_2 em compostos tais como o ácido fórmico (HCOOH) e metanol (CH_3OH), e requer alta energia e agentes redutores potentes tais como H_2; e a outra é a conversão não redutora em carbonatos orgânicos, que não envolvem grandes

quantidades de energia, mas são limitadas pela termodinâmica (SCHÄFFNER *et al.,* 2010; HONDA *et al*., 2013, TAMURA *et al*., 2014, 2016; KUMAR *et al*., 2017a).

A produção de carbonatos orgânicos é muito estudada, pois esses compostos de grande interesse industrial são capazes de substituir solventes perigosos e tóxicos em processos orgânicos e apresentam maior eficiência que os reagentes convencionais (TAMBOLI, CHAUGULE e KIM, 2017). Na seção seguinte serão abordadas com maior detalhamento as propriedades dos carbonatos orgânicos.

2.2 CARBONATOS ORGÂNICOS

Devido a crescente busca por solventes alternativos, menos tóxicos e biodegradáveis, mas que não diminuam a eficiência do processo; solventes conhecidos como “solventes verdes” estão sendo cada vez mais estudados dentro do ramo e dos princípios da química verde. Os carbonatos orgânicos, por possuírem baixa toxicidade e viscosidade, alta polaridade e biodegradabilidade, se encaixam no perfil de solventes capazes de substituir solventes orgânicos convencionais inflamáveis e de alta toxicidade (SCHÄFFNER *et al*., 2010). A Figura 6 apresenta os principais carbonatos orgânicos utilizados como solventes.

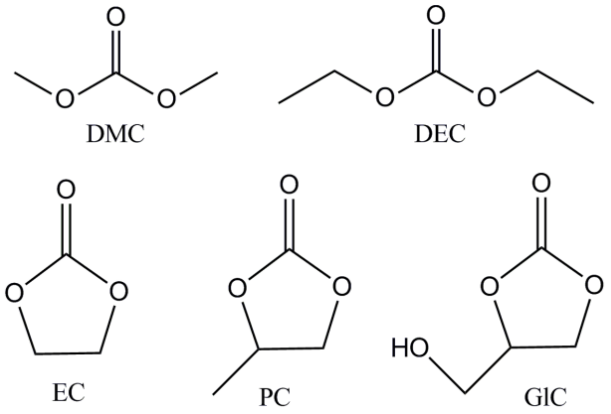


Figura 6. Carbonatos orgânicos que têm sido utilizados como solventes alternativos. DMC: carbonato de dimetila; DEC: carbonato de dietila; EC: carbonato de etileno; PC: carbonato de propileno e GlC: carbonato de glicerol.

Segundo Ballivet-Tkatchenko e Sorokina (2003), os carbonatos estão entre os melhores aditivos para combustíveis automotivos e com a menor emissão de CO_2. Com isso, ao ser implementado seu uso, o mercado futuramente se expandirá para

vários Mt/ano, assim como mostra a Tabela 2, cuja perspectiva do uso do CO_2 para produção de carbonatos orgânicos de cadeia aberta aumenta de aproximadamente 2 Mt/ano em 2016 para 10 Mt/ano em 2030.

Tabela 2. Mercado dos produtos químicos obtidos a partir do CO_2 e respectivos consumos. Fonte: adaptado de Aresta, Dibenedetto e Dutta, 2017.

Compostos	Fórmula	Mercado 2016 (Mt/ano)	Consumo de CO_2 em 2016 (Mt/ano)	Mercado 2030 (Mt/ano)	Consumo de CO_2 em 2030 (Mt/ano)
Ureia	$(H_2N)_2CO$	180	132	210	154
Carbonatos orgânicos cadeia aberta	$OC(OR)_2$	> 2	0,5	10	5
Policarbonatos	$-[OC(O)OCH_2CHR]_n-$	5	1	9-10	2-3
Carbamatos	RNH - COOR	> 6	1	11	4
Acrilato	$CH_2 = CHCOOH$	5	1,5	8	5
Ácido fórmico	HCOOH	1	0,9	> 10	> 9
Carbonatos inorgânicos	$M_2CO_3+4M'CO_3$	$CaCO_3$ (250)	70	400	100
Metanol	CH_3OH	60	10	80	> 28
Total			**217**		**>332**

Apesar da perspectiva de crescimento da produção de carbonatos orgânicos lineares, o principal uso industrial do CO_2 está em sua conversão em ureia a partir da amônia (NH_3). A ureia é muito utilizada para produzir nitrato de amônio-ureia, que é uma das formas mais comuns de fertilizantes. No entanto, o preço flutuante do gás natural (GN) afeta o preço final da ureia, pois o H_2, usado na síntese do NH_3, vem principalmente do GN (ARESTA, DIBENEDETTO e ANGELINI, 2014).

2.3 CARBONATO DE DIMETILA (DMC)

2.3.1 Propriedades e aplicações industriais do DMC

O carbonato de dimetila (do inglês "*dimethyl carbonate"* - DMC) é um carbonato orgânico que tem atraído muita atenção como composto não tóxico e biodegradável, sendo considerado como um reagente "verde". O DMC é líquido e incolor, tendo massa molar de 90,08 g/mol, ponto de ebulição a 90,3 °C e 0,589 mPa.s de viscosidade em temperatura ambiente (25 °C) (KELLER, REBMANN e KELLER, 2010).

O DMC apresenta diversas aplicações industriais que se estendem por várias áreas (Fig. 7). Devido à sua excelente resistência química e propriedades ambientais, atua como um bom solvente para tintas e adesivos, substituindo solventes tóxicos tais como benzeno, xileno e tolueno, e é um dos principais componentes de eletrólitos para baterias de íon de lítio (BANSODE e URAKAWA, 2014; SAADA *et al*., 2015; TAMBOLI, CHAUGULE e KIM, 2017).

Também pode ser usado como aditivo de combustível, pelo fato de apresentar elevado teor de oxigênio (53 %), aumentando, por exemplo, o índice de octanagem da gasolina (SAADA *et al.,* 2013; KUMAR *et al*., 2017a; ARESTA, DIBENEDETTO e DUTTA, 2017). O DMC é muito utilizado como monômero para a síntese de policarbonatos, que atualmente apresentam uma demanda mundial de 4,5 milhões de t/ano (MARIN *et al*., 2016), com crescimento anual de 5%.

Segundo Pyo *et al.* (2017), mais de 90.000 t/ano de DMC são globalmente consumidos como solvente para tintas, eletrólito em baterias de lítio e como intermediário na síntese de policarbonato, farmacêuticos, pesticidas e antioxidantes.

Figura 7. Aplicações industriais do DMC.

De acordo com Garcia-Herrero *et al.* (2016), 50% do consumo de DMC está voltado para a produção de policarbonatos (PC), que possuem várias aplicações industriais, desde materiais para construção civil até fabricação de automóveis, CDs, óculos, malas e como plástico componente de eletrônicos (ARESTA, DIBENEDETO e ANGELINI, 2014). A demanda no setor de eletrônicos, principalmente a de *smartphones*, é 20% da demanda mundial total, como mostra o gráfico da Figura 8.

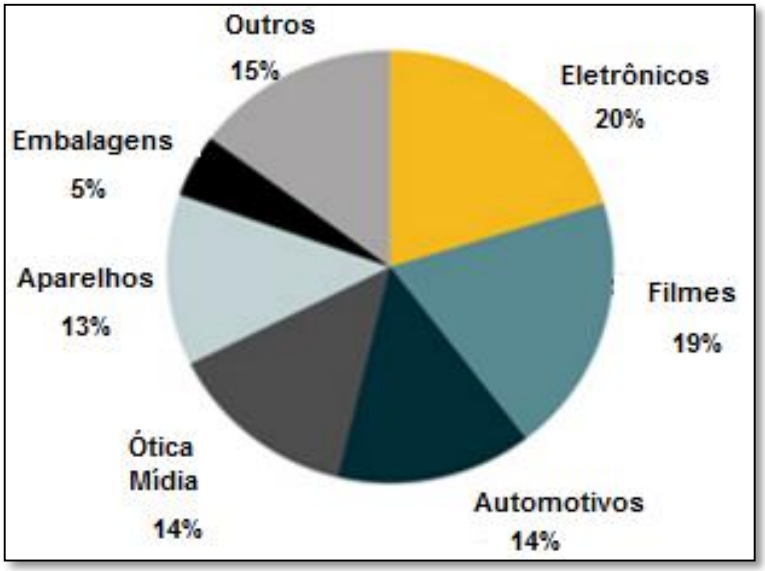


Figura 8. Demanda global de policarbonato por setor. Fonte: adaptado de IHS Markit (2014) apud Trinseo (2014).

O mercado mundial de DMC está voltado para o continente asiático, sobretudo China e Japão, seguido da Europa e América no Norte. Na China e Japão, o DMC é usado para a produção de PC, e isso remete à grande demanda por produtos eletrônicos. Já na Índia, a indústria farmacêutica é a responsável pelo consumo de DMC na síntese de fármacos (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2018).

Atualmente, as principais companhias que produzem o DMC são: BASF SE, Shandong Shida Shenghua Chemical Group Corporation, UBE Industries Ltd., Arrow Chemical Group Corporation, Alfa Aesar, Thermo Fischer Scientific, Kowa India Pvt. Ltd., Merck KGaA, Tangshan Chaoyang Chemical Co. Ltd. e Tongling Jintai Chemical Industrial Corporation (MARKET WATCH, 2018).

De acordo com estimativas, o mercado global de DMC em 2016 foi avaliado em US$ 467,72 milhões (BUSINESS WIRE, 2018) e o preço do DMC é de aproximadamente US$ 1000/t (DE GROOT *et al*., 2014; ALIBABA.COM, 2018). Assim, a produção anual global de DMC em 2016 foi de aproximadamente 467 kt.

2.3.2 Rotas para síntese de DMC

Existem várias rotas para a síntese de DMC, tais como a fosgenação do metanol (I), sendo essa a mais tradicional; carbonilação oxidativa do metanol com monóxido de carbono (II) e um sistema utilizando NO e CO (III); transesterificação do carbonato de propileno/etileno (IV) e síntese direta a partir de metanol e CO_2 (V), como resume a Figura 9 (HONDA *et al*., 2014b).

Até a década de 80, a síntese industrial de DMC era o processo de fosgenação do metanol (DELLEDONE, RIVETTI e ROMANO, 2001). Proporcionava entre 82 a 85% de rendimento do produto (KELLER, REBMANN e KELLER, 2010). No entanto, essa rota apresenta desvantagens como a geração de HCl, que é altamente corrosivo, e devido a isso, é necessário ser neutralizado com adição de uma base forte (NaOH). Há também o uso de excesso de piridina como solvente, produzindo grandes quantidades de sais residuais (PENG *et al.,* 2012).

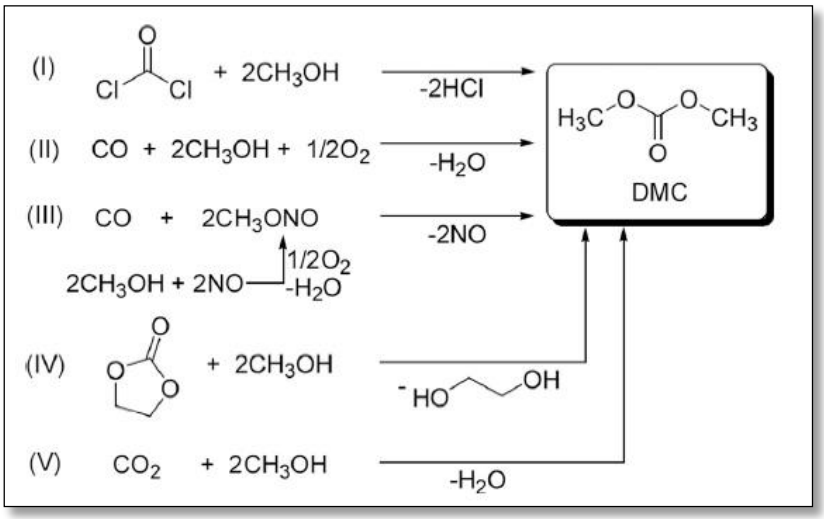


Figura 9. Esquema para a síntese de DMC a partir da rota de fosgenação (I), carboxilação oxidativa do metanol com CO (II) e com CO e NO (III), transesterificação de carbonatos cíclicos (IV) e síntese direta a partir de metanol e CO_2 (V). Fonte: Honda *et al*., 2014b.

Além disso, o fosgênio é um composto extremamente perigoso que se decompõe nos pulmões formando CO e HCl, que ameaçam seriamente a saúde humana. Atualmente, esse processo tem sido amplamente abandonado e outras rotas alternativas têm sido aplicadas industrialmente, como por exemplo, a carbonilação oxidativa de CO, usando O_2 como oxidante. A companhia Enichem na Itália é responsável pela produção de 12000 t/ano de DMC via esta rota sobre catalisadores de Cu (PYO *et al*., 2017).

A carbonilação oxidativa também possui a desvantagem quanto à toxicidade do CO e a desativação do catalisador (HONDA *et al*., 2014). Já a transesterificação utiliza epóxidos na etapa inicial de produção dos carbonatos cíclicos, sendo estes também prejudiciais à saúde humana, conforme já citado.

A Asahi Kasei Chemical Corporation, localizada em Taiwan, produz desde 2002, 50000 t/ano de policarbonato a partir do CO_2 e óxido de etileno, em que DMC é um dos produtos intermediários, apresentando elevado rendimento e seletividade (Fig. 10). No entanto, vale destacar que o óxido de etileno é classificado como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisas em Câncer (do inglês *International Agency for Research on Cancer* - IARC).

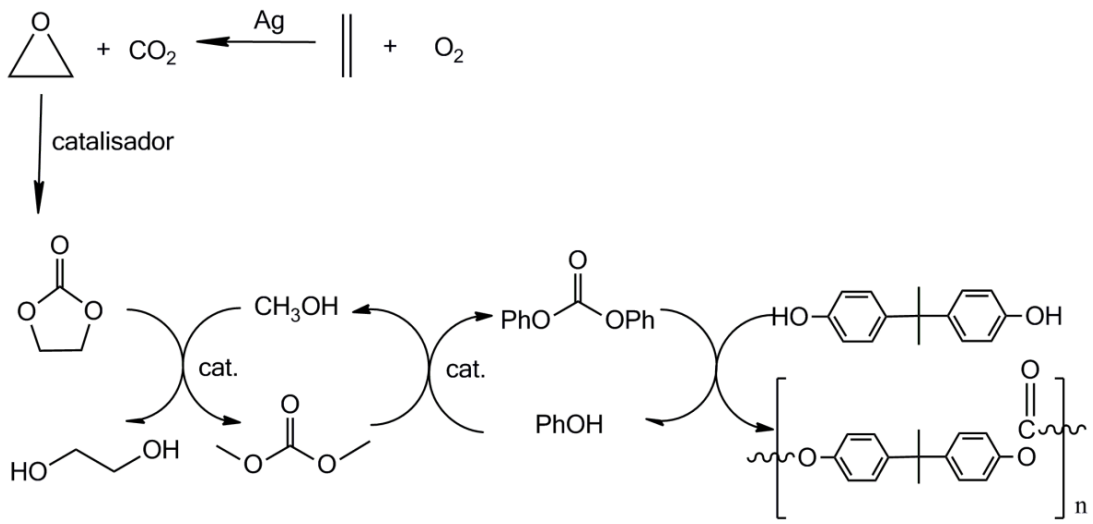


Figura 10. Produção de policarbonato a partir de CO_2 e óxido de etileno pela rota da empresa Asahi Kasei Chemical. Fonte: adaptado de Suib, 2013.

Em 2014, a mesma empresa, tendo em vista a questão do uso do epóxido, considerado agressor à saúde humana, divulgou sua nova rota tecnológica para obtenção de policarbonatos a partir das seguintes etapas: 1) síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2; 2) transesterificação de DMC com fenol para a produção de carbonato de difenila, onde o metanol é reciclado e 3) reação entre carbonato de difenila e bisfenol-A produzindo policarbonato. A Figura 11 mostra a rota tecnológica descrita acima.

Uma das principais rotas industriais de DMC na atualidade é a transesterificação de carbonato de etileno ou carbonato de propileno com metanol, que também proporciona respectivamente etilenoglicol ou propilenoglicol. Segundo Li *et al.* (2018), estudos para a melhoria da conversão e a alta seletividade a DMC via transesterificação de metanol com carbonato de etileno têm sido focados no desenvolvimento de catalisadores eficientes.

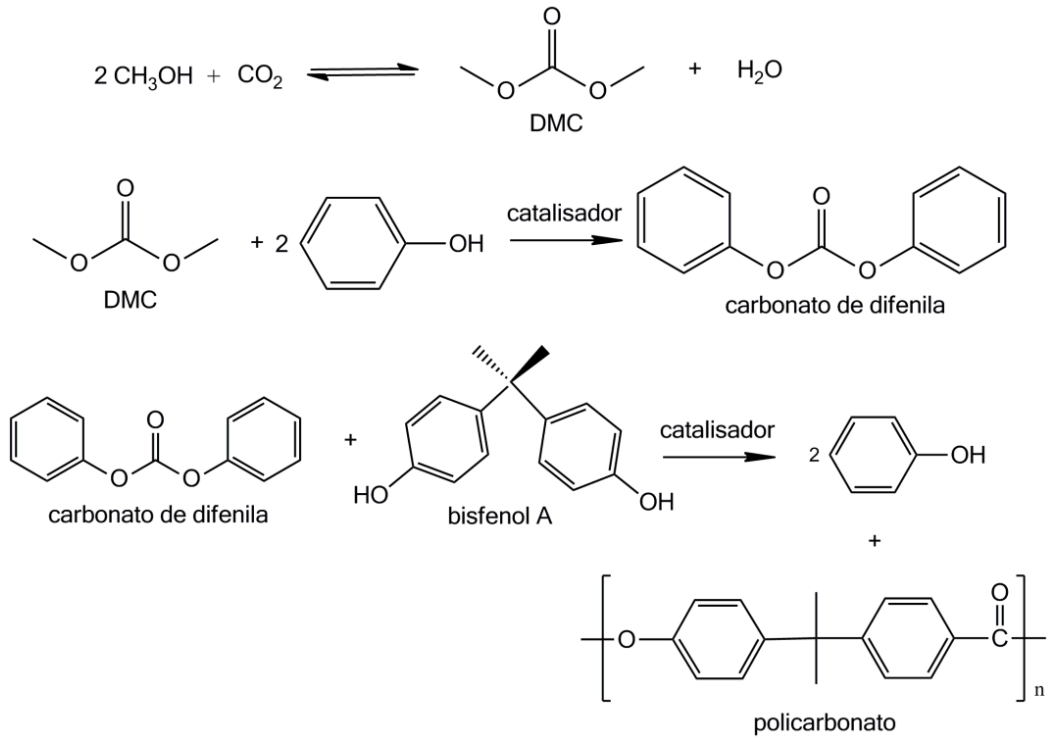


Figura 11. Processo de produção de policarbonato a partir de CO_2 e metanol da Asahi Kasei Chemical. Fonte: adaptado de ASAHI KASEI, 2017.

Atualmente, a preparação do DMC em escala industrial tem sido realizada via transesterificação de carbonatos de propileno/etileno, substituindo a rota tradicional com fosgênio. No entanto, essa rota sofre com o alto custo do processo, além de grande quantidade de resíduos gerados (TAN *et al*., 2018) e por isso, novas rotas mais sustentáveis, tais como a rota a partir de CO_2 e metanol, que gera apenas água como subproduto; tem sido alvo de muitos estudos, sobretudo por envolver a questão ambiental envolvendo o CO_2 e o aquecimento global. Essa rota será melhor discutida na seção seguinte.

2.3.3 Síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol

A síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2 (Fig. 12) é considerada uma das rotas mais promissoras para a futura produção de DMC, formando água como único subproduto, atendendo assim às restrições ambientais (BANSODE e URAKAWA, 2014). Com isso, o DMC tem sido alvo de muitos estudos envolvendo sua síntese a partir de CO_2 (KELLER, REBMANN e KELLER, 2010), como mostram

os dados do gráfico da Figura 13, que representa uma busca realizada no portal de periódicos da CAPES, que envolve a coleção S*copus*, a respeito do número de publicações envolvendo DMC e CO_2 entre os anos de 2010 e 2019.

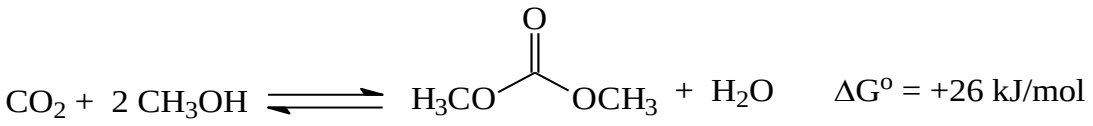


Figura 12. Síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2.

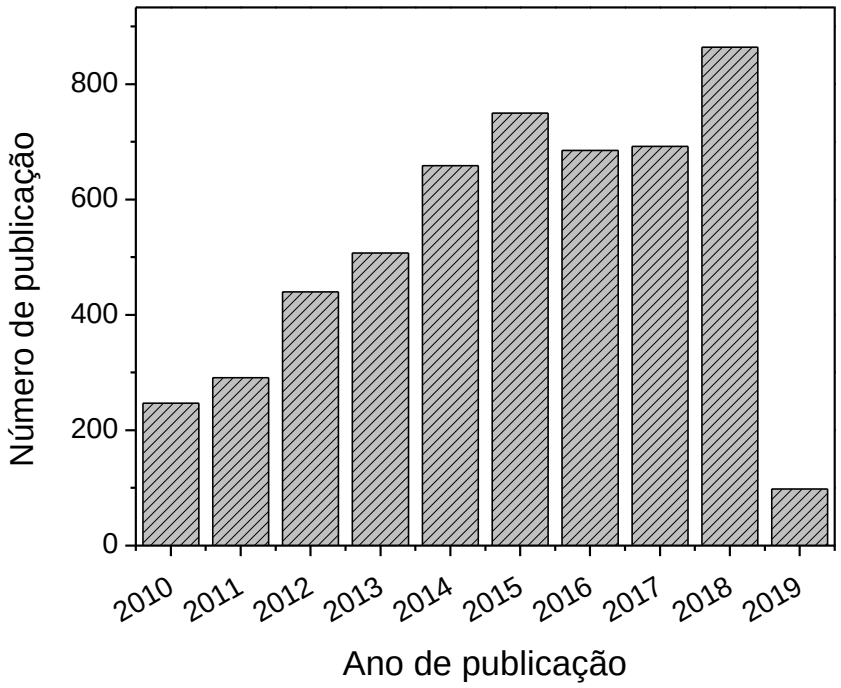


Figura 13. Número de trabalhos científicos publicados mundialmente pesquisados no portal de periódicos da CAPES "*dimethyl carbonate AND* CO_2" entre os anos de 2010-2019. Fonte: Periódicos da CAPES, 2019.

A síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol não é uma reação termodinamicamente favorável. A Tabela 3 apresenta os dados termodinâmicos das espécies, em sua forma gasosa, envolvidas nesta reação. A energia livre de Gibbs padrão, a entropia e a capacidade calorífica para DMC foram estimadas com o método de contribuição do grupo de Benson (BUSTAMANTE *et al.*, 2012).

Tabela 3. Dados termodinâmicos de cada espécie presente na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol. Fonte: adaptado de Bustamante *et al.*, 2012.

Espécie	ΔH_f^o (kJ mol^{-1})	ΔG_f^o (kJ mol^{-1})	ΔS^o (J mol^{-1} K)	Cp (J mol^{-1} K)[a]
Metanol	-201,0	-162,3	239,9	44,1
CO_2	-393,5	-394,4	213,8	37,1
Água	-241,8	-228,6	188,8	33,6
DMC	-571,0	-466,9[b]	366,0	128,1[b]

[a] Entre 0 e 160 °C. [b] Média entre Cp (25 °C) e Cp (227 °C).

Como pode ser visto pelo valor da energia de Gibbs da Figura 12, a reação não ocorre espontaneamente ($\Delta G° > 0$) e por se tratar de uma reação exotérmica (ΔH^o= -16 kJ/mol), o aumento da temperatura não favorece a formação dos produtos. Para que a reação seja então favorecida, o equilíbrio químico deve ser deslocado para o lado dos produtos e a barreira termodinâmica deve ser vencida.

Apesar da síntese de DMC, usando CO_2 como matéria-prima, possuir baixa produtividade em comparação a outras sínteses devido às limitações termodinâmicas, o uso deste, além de prevenir problemas relacionados com o efeito estufa, utiliza material de baixo custo, não tóxico e suficientemente abundante. Além disso, o metanol utilizado como reagente pode ser produzido a partir de CO_2 ou da gaseificação de biomassa. Entretanto, sua principal produção é a partir da petroquímica.

2.3.3.1 Estudo do mecanismo da síntese direta de DMC

O mecanismo mais aceito para a síntese do DMC propõe que na primeira etapa da reação ocorra a adsorção do metanol nos sítios ácidos presentes na superfície do catalisador. Em seguida, deve ocorrer a interação com os sítios básicos fortes promovendo a abstração do hidrogênio da hidroxila gerando espécies metóxidos (CH_3O^-) e H^+ ligadas à superfície, da mesma forma que mostra o esquema da formação de alcóxidos citado por Di Cosimo *et al.* (1998), apresentado na Figura 14.

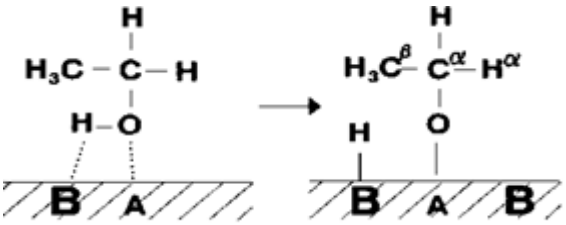


Figura 14. Esquema da formação de alcóxidos por meio dos sítios ácidos e básicos do catalisador. Fonte: adaptado de Di Cosimo *et al.,* 1998.

A técnica mais utilizada para identificação das espécies citadas acima é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que possibilita observar bandas referentes às vibrações das ligações ν(C–O) e δ(CH_3) da espécie metóxido (CHEN *et al*., 2014; YANG *et al*.; 2016).

Apesar de alguns autores concordarem sobre a primeira etapa do mecanismo descrita acima, as etapas finais; ou seja, a formação de um hemicarbonato e do DMC, são abordadas segundo diferentes caminhos reacionais. Alguns sugerem que a reação do hemicarbonato, formado a partir do CO_2 e o grupo metóxido, com outra molécula de metanol (não adsorvida no catalisador), ocorra via mecanismo de Eley-Rideal formando DMC e água (ARESTA *et al.*, 2010; HONDA *et al*., 2014a; CHEN *et al*., 2014; CAPDEVILA-CORTADA *et al*., 2016).

Segundo Aresta *et al*. (2010) e Zhang *et al.* (2015), estudos com análises espectroscópicas de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT) e ressonância magnética nuclear (RMN) confirmaram que duas moléculas de metanol estão envolvidas na geração de DMC.

Alguns autores citam que o metanol é primeiro decomposto em espécies metóxidos e cátions metilas (CH_3^+) adsorvidos nos sítios básicos e ácidos, respectivamente (Fig. 15), e em seguida, o CO_2 adsorvido nos sítios básicos reagiria com o metóxido produzindo o hemicarbonato ($^-OC(O)OCH_3$). O cátion metila reagiria com o hemicarbonato para gerar o DMC (ZHANG *et al*., 2015; KUMAR *et al*., 2015)

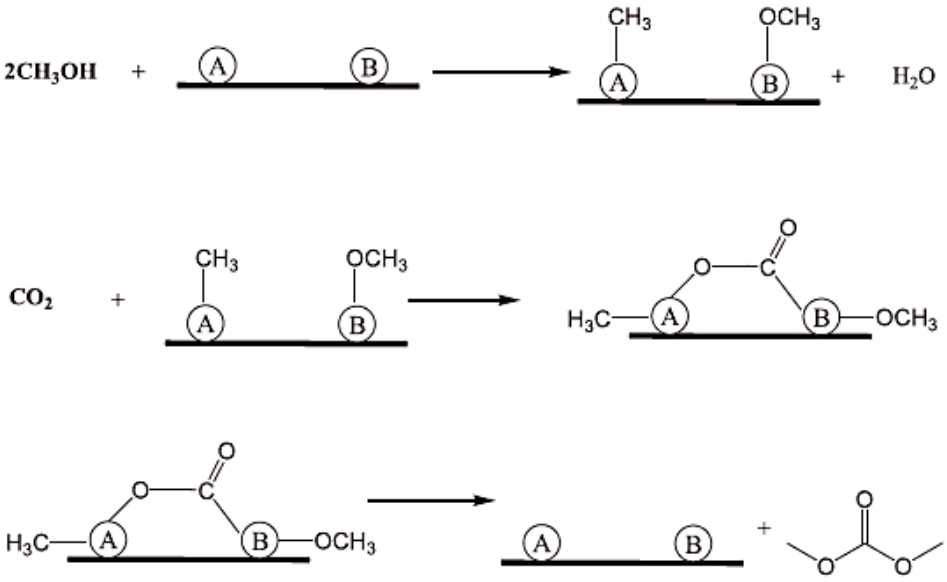


Figura 15. Esquema reacional catalítico da síntese de DMC a partir de metanol e CO_2 (A: sítios ácidos B: sítios básicos). Fonte: Zhang *et al*., 2015.

D´Angelo *et al.* (2016) investigaram os tipos de espécies metóxidos na adsorção do metanol na superfície do catalisador CeO_2. Como pode ser observado na Figura 16, o metanol pode ser: 1) adsorvido e coordenado no topo do óxido; 2) adsorvido em forma de ponte no topo; 3) na forma ponte com vacância e 4) ponte triplamente coordenado.

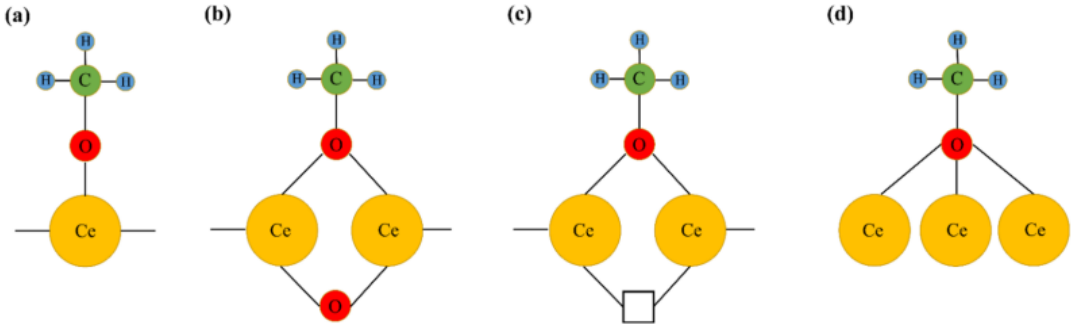


Figura 16. Diferentes configurações de espécies metóxidos adsorvidas no CeO_2: (a) no topo, (b) ponte, (c) ponte com vacância e (d) configuração de ponte tripla. Fonte: D´Angelo *et al.*, 2016.

Uma configuração de espécie metóxido no topo resulta quando ele está ligado a um átomo de cério, considerado um ácido de Lewis; enquanto as configurações de ponte e ponte triplamente coordenada, surgem de espécies metóxidos ligadas a dois e três cátions de Ce, respectivamente. O hidrogênio produzido a partir da dissociação do metanol liga-se a um oxigênio superficial do CeO_2.

Já Wada *et al.* (2013) mostraram que DMC é gerado em maiores proporções quando há a presença de vacâncias de oxigênio geradas a partir da redução do catalisador. O estudo do mecanismo foi realizado via espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES). A Figura 17 mostra a proposta elaborada pelos autores, sugerindo que, após a redução do catalisador com gás H_2, a primeira etapa ocorre com a geração de vacâncias de oxigênio e o CO_2 sendo adsorvido nessas vacâncias. Posteriormente, o metanol é adsorvido nos sítios básicos, via o H da hidroxila, formando um grupo metóxido intermediário que reage então com outra molécula de metanol, gerando DMC e água.

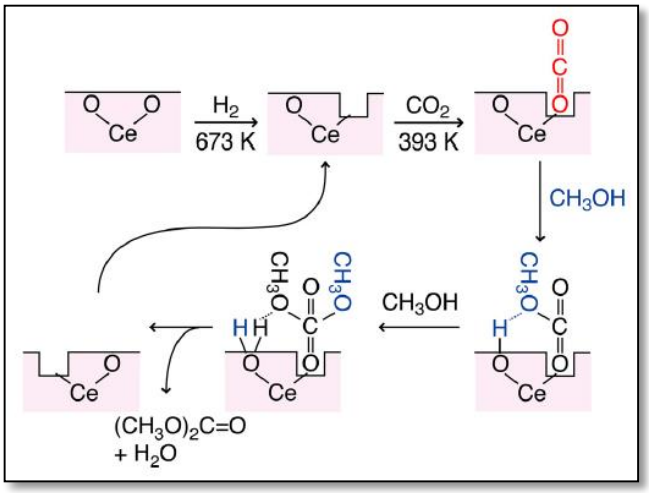


Figura 17. Mecanismo proposto para a síntese direta de DMC usando catalisador de CeO_2 parcialmente reduzido e vacâncias de oxigênio. Fonte: Wada *et al.*, 2013.

A partir da análise dos trabalhos encontrados, nota-se que há variações quanto ao mecanismo proposto para a síntese de DMC via CO_2 e metanol. De modo geral, os autores concordam que os sítios básicos e ácidos são essenciais para o

mecanismo de formação de DMC. Entretanto, poucos citam o papel das vacâncias de oxigênio no mecanismo em questão.

Sem dúvida, é importante descrever as etapas de formação de cada intermediário gerado ao longo da reação, bem como as possíveis mudanças nas propriedades do catalisador, que afetam o sistema reacional e consequentemente, o rendimento de DMC. No entanto, nenhum desses trabalhos investigou a reação em condições operando, com alta pressão e temperatura, onde o DMC é formado em maior rendimento, sendo essa uma análise de alto grau de dificuldade. Tampouco citam quais seriam os possíveis subprodutos gerados no sistema, tanto na fase líquida quanto na gasosa.

Diversos catalisadores têm sido estudados e propostos para a síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol. Catalisadores homogêneos e heterogêneos têm mostrado eficiência na formação de DMC. No entanto, os catalisadores heterogêneos possuem algumas vantagens como a facilidade de separação e possibilidade de reutilização.

Catalisadores tais como compostos organometálicos, como o dimetóxi dibutil estanho ($Bu_2Sn(OMe)_2$) (SAKAKURA *et al*., 2000), catalisadores bimetálicos de Cu-Ni suportados em grafite (BIAN *et al*., 2009) e catalisadores de óxidos metálicos, como por exemplo ZrO_2 (XIE e BELL, 2000; KUMAR *et al*., 2017a) e CeO_2 (YOSHIDA *et al*., 2006; BANSODE e URAKAWA, 2014) são compostos que mostraram excelentes resultados catalíticos.

CeO_2 e seus derivados, como o óxido misto de $Ce_{1-y}Zr_yO_2$ (KUMAR *et al*., 2016), se destacam como catalisadores para a síntese do DMC pois são promissores ativos e seletivos na geração deste carbonato. O próximo tópico irá detalhar as principais propriedades do CeO_2 e sua aplicação na síntese investigada neste trabalho.

2.4 ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2)

2.4.1 Propriedades e características do CeO_2

O cério é um elemento químico de símbolo Ce (Z=58 e A=140,1) sendo um elemento metálico da série de transição interna (lantanídeo e terra rara) de configuração eletrônica $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$, sendo encontrado principalmente nos minerais monazita e bastnasita. Possui dois estados de oxidação Ce^{4+} (tetravalente) e Ce^{3+} (trivalente) com notável habilidade redox entre os dois estados (TIAN *et al*., 2017; KIM e HAN, 2017).

O dióxido de cério (CeO_2), também conhecido como céria, apresenta três fases estruturais: cúbica CeO_2 (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), hexagonal Ce_2O_3 ($P\bar{3}m1$) e cúbica Ce_2O_3 ($Ia\bar{3}$), sendo a primeira a mais estável e está representada na Figura 18 (YAMAMOTO *et al.,* 2005). Nesta estrutura, cada íon Ce^{4+} está coordenado a oito centros de O^{2-}, e este por sua vez está coordenado tetraedricamente a quatro íons Ce^{4+} (MA *et al*., 2018).

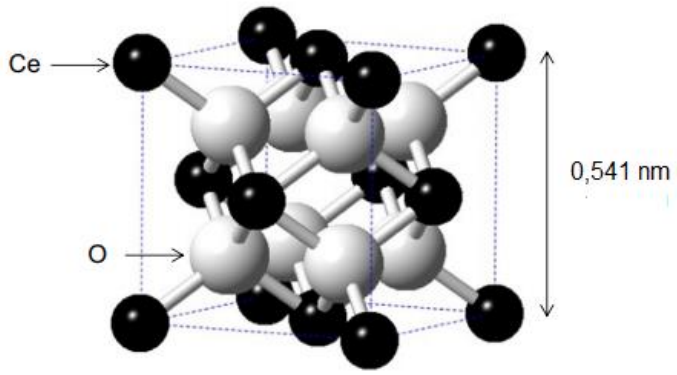


Figura 18. Estrutura cúbica de face centrada CeO_2 do grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Fonte: Mullins, 2015.

Defeitos como vacâncias de oxigênio podem ser observados na estrutura do CeO_2, pois devido ao par redox reversível Ce^{3+}/Ce^{4+}, forma-se CeO_2 não estequiométrico, que libera oxigênio de sua estrutura e a subsequente formação de vacância de oxigênio dentro da rede cristalina. Segundo Ma *et al*. (2018), a Figura 19 ilustra a formação de vacância de oxigênio na rede, com a remoção de um átomo de oxigênio, alterando o estado de oxidação do cério.

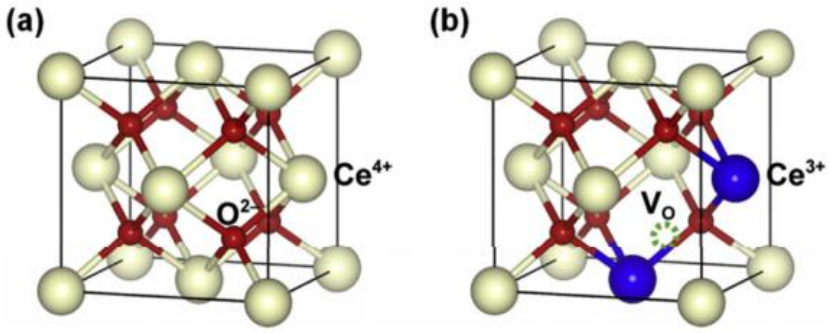


Figura 19. (a) Estrutura do CeO_2 sem vacância de oxigênio. (b) Estrutura do CeO_2 na presença de vacância de oxigênio, gerando duas espécies Ce^{3+} após remoção de um átomo de oxigênio. Fonte: Ma *et al*., 2018.

De acordo com Ganduglia-Pirovano (2015) e Capdevila-Cortada *et al*. (2016), a redução da superfície do CeO_2 resulta na formação de vacância de oxigênio. Com a remoção do oxigênio, há então a geração de dois elétrons desemparelhados, que pela teoria de Lewis, podem atuar como base. Os cátions Ce^{4+} atuam como ácidos de Lewis e a vacância de oxigênio como uma base forte de Lewis. Os elétrons desemparelhados na vacância ocuparão os orbitais localizados nos cátions Ce^{4+} os reduzindo para Ce^{3+} (MCFARLAND e METIU, 2013).

As vacâncias de oxigênio e os cátions Ce^{3+}, de acordo com D´Angelo *et al.* (2016), estão localizados preferencialmente na superfície do óxido, sendo as vacâncias vizinhas ao Ce^{3+}. No entanto, em temperaturas de redução mais altas (> 600 °C), há a possibilidade de redução dos cátions Ce^{4+} no *bulk* (redução *bulk* ou mássica) e também geração de vacâncias aniônicas.

Devido ao CeO_2 em sua forma reduzida ser capaz de armazenar e liberar oxigênio, sua aplicação comercial está principalmente voltada na combinação com catalisadores automotivos chamados de *three-way catalyst* (TWC), melhorando a operação destes catalisadores, eliminando gases tóxicos de exaustão e alternando os estados de oxidação do cério entre Ce^{4+} e Ce^{3+} (MA *et al*. 2013; OZAWA, OKOUCHI E HANEDA, 2015).

Neste sentido, muitas pesquisas relacionadas ao uso do CeO_2 como catalisador têm sido desenvolvidas, como na síntese orgânica devido às suas

propriedades químicas complexas e versáteis, destacando suas vantagens por ser comercialmente disponível e relativamente barato, comparado a outros óxidos metálicos, além de ser facilmente preparado, apresentando boa reprodutibilidade.

2.4.2 Métodos de preparo do CeO_2

Diferentes métodos de preparação do CeO_2 são relatados na literatura, destacando-se os métodos por sol-gel (CHU, CHUNG e SCHMIDT, 1993), microemulsão (MASUI *et al*., 1997), hidrotérmico (HIRANO e KATO, 1999) e precipitação (LIU *et al*., 2016). A escolha pelo método adequado pode fazer a diferença no resultado devido à diferença na área superficial, tamanho de partícula, porosidade, entre outros.

São relatados estudos da influência do método de preparação do CeO_2 e derivados nos resultados da atividade catalítica para vários tipos de reação, tais como a reação de *water gas shift* (WGS) (GALLETTI *et al*., 2011), carbonilação do glicerol com CO_2 (LIU *et al*., 2015), metanação do CO_2 com H_2 (ASHOK, ANG e KAWI, 2017), entre outros. No entanto, ainda falta na literatura um estudo dos diferentes métodos de preparo de catalisadores a base de CeO_2 na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol.

O trabalho que mais se assemelha à síntese direta de DMC é o de Leino *et al.* (2013), os quais estudaram diferentes métodos de síntese de CeO_2 (precipitação, hidrotérmica e deposição-precipitação com sílica mesoporosa SBA-15) na síntese de carbonato de dietila (DEC) a partir de CO_2 e etanol. Os resultados mostrados indicaram que o CeO_2 preparado por precipitação exibiu a maior área superficial específica e quantidade de sítios básicos e, consequentemente, o maior rendimento de DEC (0,34 mmol DEC/ mmol Ce) em condições reacionais de 180 °C, 25 h, 4,5 MPa de CO_2 e 1g de catalisador.

O método de precipitação se destacou entre os demais por apresentar vantagens quanto à simplicidade do preparo, não necessitando de altas

temperaturas e utilizando apenas bases fortes, tais como hidróxido de sódio (NaOH) ou de amônio (NH_4OH) como agentes precipitantes.

2.4.3 CeO_2 dopado com metais

A literatura relata que a incorporação de metais na rede cristalina do CeO_2 tem ocasionado uma maior atividade catalítica em uma série de reações devido à combinação dos diferentes cátions, produzindo catalisadores com novas propriedades eletrônicas, redox, estruturais, texturais e com maior mobilidade de oxigênio (YAO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2012).

Sob condições adversas, CeO_2 não possui estabilidade térmica. No entanto, suas propriedades são relativamente fáceis de serem modificadas por meio da geração de óxidos mistos ou por dopagem com metais. Os óxidos mistos, como exemplo o $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, apresentam distorção da subrede do O^{2-} na estrutura do CeO_2 causada pela adição deste elemento. Isso permite uma maior mobilidade do oxigênio e reduz não apenas o cério da superfície, mas se estende também no *bulk*, resultando numa melhora nas propriedades redox do CeO_2 (DAMYANOVA *et al.*, 2008) e gerando estabilidade térmica.

Quanto a dopagem do CeO_2 com metais, de acordo com McFarland e Metiu (2013), a introdução de um dopante faz romper as ligações químicas na superfície do óxido dopado e, uma vez que a carga do íon dopante é diferente da carga do íon hospedeiro (Ce^{4+}), a busca pela eletroneutralidade da rede pode se dar por meio da formação das vacâncias de oxigênio.

Se o tamanho do íon dopante for menor do que a do íon hospedeiro, a estrutura pode ser tensionada e deformada, facilitando a remoção do oxigênio. Como o oxigênio é eletrofílico, a tendência é que este saia da rede do óxido com a consequente formação das vacâncias com a criação de deficiência de elétrons na superfície do mesmo (MCFARLAND e METIU, 2013).

Cátions de metais de transição como zircônio, zinco, cobre, ferro, entre outros, já foram empregados como dopantes no CeO_2 em vários estudos reacionais;

sendo que a geração de vacâncias de oxigênio na estrutura do CeO_2 dopado é muito atraente como material a ser empregado como suporte catalítico.

A incorporação de Zr na rede cristalina do CeO_2 exibiu capacidade de armazenamento de oxigênio duas vezes maior que CeO_2 puro (LIN, ALXNEIT e WOKAUN, 2015). Já o catalisador de CeO_2 dopado com Ag mostrou ser um material muito ativo e seletivo para a formação de acetona a partir de etanol devido ao aumento da redutibilidade do óxido após a dopagem (DE LIMA *et al*., 2017).

Recentemente, realizou-se um estudo quanto ao uso de catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais de transição de baixa valência, tais como Co, Fe, Zn e Cu, na síntese de DMC a partir da transesterificação de carbonato de propileno com metanol (KUMAR *et al*., 2016). Os autores relataram que a incorporação de metal ao óxido por meio da substituição isomórfica, afetou significativamente seu desempenho catalítico, aumentando o número de vacâncias de oxigênio que geram sítios ativos. O catalisador com Cu obteve o melhor resultado.

2.4.3.1 Técnicas de caracterização para catalisadores de CeO_2 dopados com metais

Em vários estudos em que se utiliza catalisador de CeO_2 dopado com diferentes elementos, tais como metais com menor valência que o Ce^{4+}, mostram que há modificação das propriedades da céria, acarretando em criação de vacâncias de oxigênio assim como discutido anteriormente. Para analisar quais foram as propriedades modificadas e se houve geração de vacâncias, um conjunto de técnicas de caracterizações se faz necessário.

Para analisar as propriedades estruturais dos catalisadores uma das técnicas utilizadas é a difração de raios X (DRX). Esta técnica fornece um padrão de difração único, que permite identificar cada material. A qualidade dos padrões de difração de raios X está relacionada com a natureza da energia da radiação disponível, das

condições físicas e químicas da amostra em análise e da resolução do instrumento (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2003).

Truffault *et al*. (2011) realizaram estudo de DRX para amostras de CeO_2 dopadas com diferentes teores de Fe (10, 20 e 30% mol). Os autores observaram picos relacionados à hematita (α-Fe_2O_3) presente na estrutura do CeO_2 após a dopagem com 30% mol de Fe. Isso mostrou que há um limite de solubilidade de ferro na rede da céria e que a fase predominante na amostra foi de CeO_2.

A técnica de espectroscopia Raman é muito utilizada para elucidar a mistura de óxidos presente na amostra. Além disso, evidências diretas de vacâncias e defeitos de oxigênio podem ser fornecidas por esta técnica, pois causam alterações na estrutura vibracional da rede do catalisador (YEN *et al*., 2012). Yen *et al*. (2012) verificou que o aumento do teor de cobre como dopante no CeO_2 ocasionou em maior número de vacâncias, como observado pela maior intensidade da banda em 1160 cm^{-1} relacionada à defeito na rede da céria. Todos os catalisadores apresentaram modo de vibração F_{2g} em 462 cm^{-1} associada à rede de CeO_2.

2.4.3.2 Aplicação de óxidos mistos de CeO_2 e CeO_2 dopado com metais na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol

Muitos autores têm revelado a eficácia do CeO_2 na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol, combinando o mesmo com outros óxidos como ZrO_2 (KUMAR *et al*., 2017b) ou TiO_2 (LA *et al*., 2007). A modificação do catalisador à base de CeO_2 com óxidos tais como Ga_2O_3 (LEE *et al*., 2011) ou Al_2O_3 (ARESTA *et al*., 2010) também contribuiu para a melhoria das propriedades ácidas e básicas do catalisador e melhoria na estabilidade do CeO_2.

DMC foi sintetizado por conversão direta de CO_2 com metanol na presença de óxidos mistos de CeO_2 e CaO em diferentes razões molares (KUMAR *et al.*, 2017a). Os autores sugerem que a alta acidez e basicidade fizeram com que o catalisador que contém o mesmo número de átomos de Ce e Ca fosse o mais promissor na síntese de DMC, conforme mostra o gráfico da Figura 20.

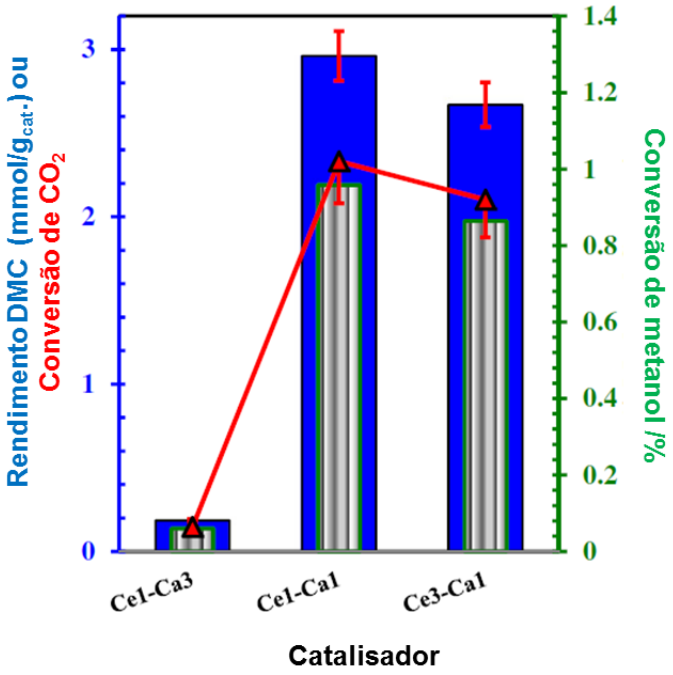


Figura 20. Rendimento de DMC para catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores de Ca. Condições reacionais: 120 °C, 24 h, 150 bar de CO_2 e 1,23 g de catalisador. Fonte: adaptado de Kumar *et al.*, 2017a).

Liu *et al.* (2017) também relataram o uso de catalisadores de CeO_2 promovidos por quantidades variáveis de CaO sintetizados a partir de uma fração mássica de Ca entre 0 e 4,9%, utilizando o método de coprecipitação, e avaliaram o desempenho catalítico para a síntese de DMC a partir de CO_2.

A adição de CaO ao catalisador de CeO_2 teve um impacto significativo nas propriedades ácido-básicas e nas quantidades de vacâncias de oxigênio no catalisador. A Figura 21 mostra a proposta mecanística deste catalisador na síntese direta de DMC.

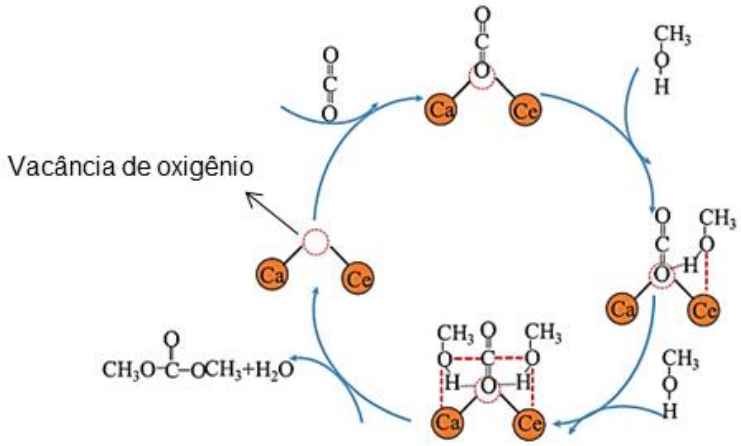


Figura 21. Proposta mecanística da síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol usando os óxidos mistos CeO_2 e CaO como catalisador. Fonte: adaptado de Liu *et al*., 2017.

O rendimento de DMC atingiu um valor máximo de 2,47 mmol g^{-1} quando o teor de Ca aumentou de 0 para 1,5% em massa e, a partir daí, diminuiu com o aumento no teor de Ca. Esse resultado está correlacionado com o aumento da concentração de Ce^{3+} (Fig. 22) na superfície e geração de vacâncias de oxigênio. A síntese de DMC foi realizada em reator de leito suspenso sob agitação mecânica contínua, nas condições reacionais: 1g de catalisador, 35 mL de CH_3OH, pressão de CO_2 (3 MPa), 140 °C e 3 h. Utilizou-se 1-propanol como padrão interno.

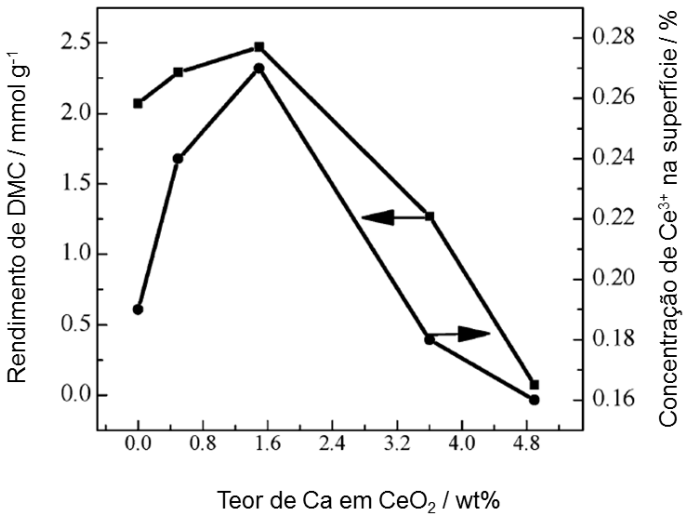


Figura 22. Correlação entre a concentração de Ce^{3+} (%), teor em massa de Ca em CeO_2 e rendimento de DMC. Fonte: adaptado de Liu *et al*., 2017.

Aresta *et al.* (2008) relataram que a adição de 3% de Al não modificou as propriedades superficiais do CeO_2 e não houve redução do Ce^{4+} para Ce^{3+}. O sistema apresentou bom rendimento de DMC proveniente da síntese a partir de metanol e CO_2, devido a não desativação do catalisador, comprovado por meio de reuso do mesmo. A interação do dopante com a superfície do catalisador foi estudada por meio de ^{27}Al-RMN.

Wada *et al*. (2013) estudaram os efeitos da adição de diferentes teores em massa de Cu (0,1; 0,3; 0,5 e 1%) ao CeO_2 na síntese de DMC nas seguintes condições reacionais: 120 °C, 1,3 MPa, 2 h e 0,95 mmol h^{-1} g cat^{-1} de catalisador e, compararam os mesmos após redução com hidrogênio. A adição de 0,1 % de Cu no CeO_2 aumentou em 2,3 vezes o rendimento de DMC em relação ao catalisador sem dopagem. A redução deste catalisador em H_2 a 400 °C foi eficaz para aumentar ainda mais o rendimento de DMC a uma razão de 1,6 vezes. Os autores concluíram que, além do uso do H_2, a adição de Cu acelerou a redução do cátion Ce^{4+} para Ce^{3+}, colaborando com o bom desempenho catalítico, mesmo em baixa temperatura de reação.

Sem dúvida a dopagem do CeO_2 com diferentes íons ocasiona a formação de defeitos estruturais do tipo vacâncias de oxigênio, o que torna os catalisadores mais ativos para a síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol.

2.4.4 CeO_2 nanoestruturado com diferentes morfologias

Recentemente, muitos autores têm relatado possíveis rotas mecanísticas na síntese direta de DMC utilizando catalisadores de CeO_2 nanoestruturados, na tentativa de mostrar que diferentes morfologias afetam a atividade catalítica do CeO_2 (WANG *et al*., 2015; GUAN *et al.*, 2010; ZHAO *et al*., 2016; MORAES *et al.*, 2015).

O CeO_2 possui três planos cristalinos (110), (111) e (100) (WANG *et al*., 2015) que são afetados pela sua morfologia (ZHAO *et al*., 2016; MORAES *et al.*, 2015). Por exemplo, CeO_2 na morfologia poliédrica expõe preferencialmente planos (111) e (100); na morfologia bastão (*rod)*, (110) e (111); na octaédrica (111) e na cúbica

(100) (CHANG *et al*., 2012). A Figura 23 apresenta as morfologias e os planos dos catalisadores de CeO_2, analisados via microscopia eletrônica de transmissão (MET).

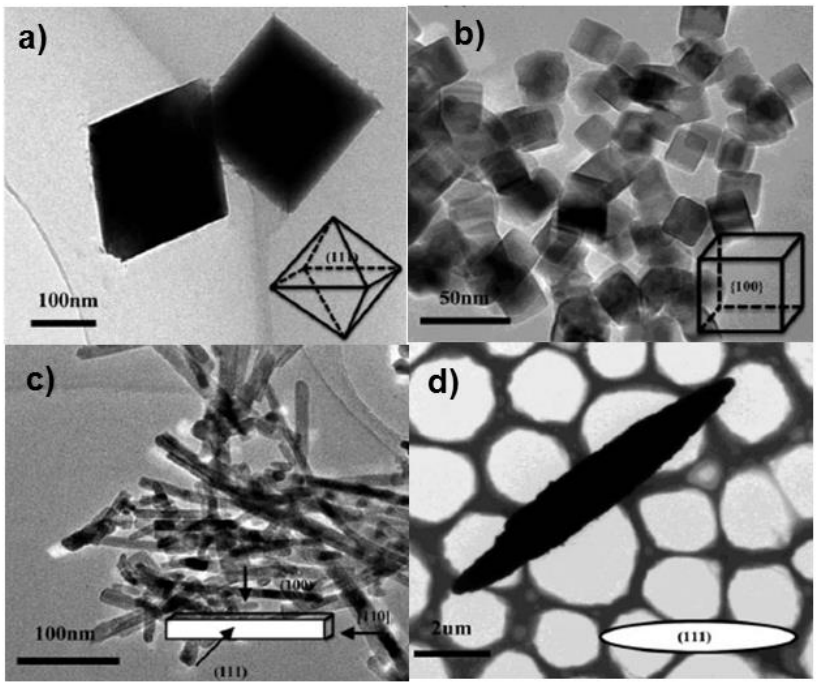


Figura 23. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de catalisadores de CeO_2 com diferentes morfologias: a) octaedro, b) cubo, c) bastão (*rod*) e d) bobina (*spindle*) respectivamente. Fonte: Wang *et al*., 2013.

O efeito da morfologia afeta diretamente a atividade catalítica do CeO_2. Wang *et al.* (2013) estudaram o efeito da morfologia dos nanocristais de CeO_2 na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol. As vacâncias de oxigênio e os sítios ácidos e básicos foram propostos como importantes para obtenção de um elevado rendimento de DMC.

As vacâncias de oxigênio na superfície do CeO_2 participam na ativação do oxigênio do CO_2 e também estabilizam nanopartículas de metais de transição dispersas sobre a sua superfície (CAMPBELL e PEDEN, 2005). A estabilidade e a energia de formação dessas vacâncias diferem entre a superfície e o *bulk* do CeO_2 e dependem dos planos expostos na superfície (GUAN *et al.*, 2010).

Wang *et al.* (2013) mostraram que o catalisador de CeO_2 com morfologia em bobina apresentou o maior rendimento, seguido por bastões, cubos e octaedros. O

rendimento de DMC para bobina foi de 1,4 mmol/g_{cat}, utilizando 15 mL de metanol, 5 MPa de CO_2, temperatura de reação de 140 °C, tempo reacional de 2 h e 0,1 g de catalisador. Os autores associaram o bom desempenho catalítico com os planos (111) expostos, vacâncias de oxigênio e sítios básicos e ácidos ativos.

P e Darbha (2016) também investigaram a influência da morfologia em CeO_2 nanoestruturados. Os catalisadores com morfologias de cubo, bastão, bobina e forma irregular, nomeados como Ce-C, Ce-R, Ce-S e Ce-N, respectivamente, foram preparados, caracterizados e estudados como catalisadores na síntese direta de DMC conduzida num reator de batelada.

Catalisador que apresentou melhores resultados de rendimento de DMC foi o Ce-S. Os autores correlacionaram a atividade catalítica com a presença de sítios básicos e ácidos, responsáveis pela formação de íons metóxidos e CH_3^+ a partir do metanol. As vacâncias de oxigênio (sítios básicos) atuaram como uma fonte para adsorver CO_2 (molécula com características ácidas).

A natureza, a força e a quantidade de sítios ácidos e básicos, presentes em catalisadores de CeO_2 nanoestruturados com diferentes morfologias, foram investigadas por meio da espectroscopia de infravermelho (IR) *in situ* combinada com o emprego de várias moléculas sondas (WU *et al*., 2015). A adsorção de piridina e acetonitrila mostrou a presença de sítios ácidos de Lewis (Ce cátions) relativamente fracos em todos os catalisadores com diferentes morfologias (octaédrica, cúbica e de bastões).

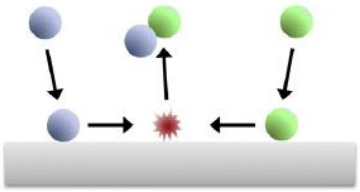
No estudo acima relatado, os sítios básicos foram identificados como grupo hidroxílico e oxigênio de rede superficial, ambos considerados bases de Lewis. A adsorção de CO_2 indicou que a força e quantidade de sítios básicos de Lewis variam significantemente com a morfologia, enquanto os sítios ácidos quase não variam.

O catalisador com morfologia de bastões apresentou mais vacâncias de oxigênio em sua superfície, influenciando a basicidade do catalisador. Além disso, impurezas provenientes do preparo hidrotérmico do catalisador, tais como Na (NaOH usado para obter as morfologias cúbica e de bastões) e P (fosfato para morfologia

octaédrica), podem influenciar consideravelmente nas propriedades ácidas e básicas, aumentando a acidez de Lewis e diminuindo a adsorção de CO_2 nos sítios básicos devido a diminuição de grupos hidroxilas na presença de Na.

O perfil e a cinética da reação foram investigados e comparados usando os catalisadores de CeO_2 comercial e CeO_2 nanoestruturado com morfologia de bastão. Marin *et al*. (2016) verificaram que a energia de ativação para a reação catalisada com CeO_2 comercial é maior que a do CeO_2 com morfologia nano-bastão, com valores de 117 e 65 kJ/mol, respectivamente. Verificou-se que temperaturas baixas favorecem a formação de DMC.

Segundo os autores, o mecanismo da reação é do tipo Langmuir-Hinshelwood, em que CO_2 e metanol adsorvem na superfície do catalisador em etapas separadas (Fig. 24), sendo a adsorção de CO_2 a etapa determinante e, portanto, quanto maior a área superficial do catalisador, mais CO_2 é adsorvido e maior a taxa de reação.



1	$CO_2 + * \rightleftharpoons CO_2^*$	$R = k\,[CO_2]\,[*]$
2	$MeOH + * \rightleftharpoons MeOH^*$	$R = k\,[MeOH]\,[*]$
3	$2MeOH^* + CO_2^* \rightleftharpoons DMC^* + H_2O^* + *$	$R = k\,[CO_2]\,[MeOH]^2\,[*]^3$
4	$DMC^* \rightleftharpoons DMC + *$	$R = k\,[MeOH]\,[*]\,[CO_2]^{1/2}$
5	$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O + *$	$R = k\,[MeOH]\,[*]\,[CO_2]^{1/2}$

Figura 24. Mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood para a síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol. (*) sítio ativo do catalisador. Fonte: adaptado de Marin *et al.,* 2016.

Chang *et al*. (2012) testaram catalisadores de CeO_2 nanoestruturados em diferentes morfologias (cubo e bastão) dopados com Ag em diferentes teores (1 e 3% em massa) na reação de oxidação de CO. Vale destacar que não há dados na

literatura até o momento para estes catalisadores na síntese direta de DMC. Os autores mostraram que as amostras dopadas são muito mais eficientes na ativação do oxigênio da superfície, criando vacâncias, promovendo a redução da superfície e melhorando a atividade catalítica do CeO_2 para reação redox que aqueles não dopados. Nesse contexto, CeO_2 nano-cubo dopado com Ag é o que gerou mais vacâncias.

A substituição de um átomo de cério (Ce^{4+}) por um dopante pode ocasionar vários efeitos nas propriedades do CeO_2, como mudanças na morfologia e na basicidade. Espera-se que a dopagem melhore o desempenho catalítico do óxido após a substituição. No entanto, nem sempre a dopagem aumenta a atividade catalítica do CeO_2. Zhao e Gorte (2004) mostraram que dopando CeO_2 com nióbio, samário, gadolínio ou tântalo, os catalisadores obtiveram menor atividade para a oxidação de n-butano que CeO_2 puro.

2.4.5 Influência de diferentes precursores de cério no preparo de catalisadores de CeO_2

Foi apresentado na seção 2.4.2 que existem diferentes métodos de preparo do catalisador a base de CeO_2. Estes podem influenciar na homogeneidade, tipo de fase cristalina e nas propriedades texturais, apontando a relevância do método de preparação (GUILLÉN-HURTADO, BUENO-LÓPEZ e GARCÍA-GARCÍA, 2011).

Gayen *et al.* (2005) investigaram a aplicação de diferentes precursores de cério, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, no preparo de catalisadores de CeO_2 dopados com Cu e Pd, via o método de combustão nos nitratos envolvendo oxalil di-hidrazina $[(NH_2)_2(NH)_2(CO)_2]$ como combustível. Os autores concluíram através de várias técnicas de caracterização que o precursor tem efeito no tamanho de cristalitos, apresentando tamanhos de 30-45 nm para $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e de 10-15 nm para $Ce(NO_3)_3.6H_2O$. Adicionalmente, a redutibilidade dos catalisadores foi maior para os preparados com o precursor $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, resultando em maior atividade catalítica para a reação de oxidação de CO.

Segundo Guillén-Hurtado, Bueno-López e García-García (2011), o precursor de Ce^{4+} [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$] permitiu melhor inserção do metal Zr na rede cristalina do CeO_2 preparado pelo método de coprecipitação comparado com o precursor de Ce^{3+} ($CeNO_3.6H_2O$), bem como propriedades físico-químicas melhoradas. A mobilidade do oxigênio no *bulk* dos óxidos mistos preparados por Ce^{4+} aumentou consideravelmente devido a maior quantidade de vacâncias de oxigênio.

Em contrapartida, Qi *et al.* (2012) mostraram que a redutibilidade do catalisador de CeO_2 dopado com diferentes teores de Cu (5, 15, 30 e 50 % em mol) sintetizados via método de coprecipitação com surfactante foi melhor com o precursor $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ que com o $(NH_4)_2Ce(NO_3)$. Isso se deve a maior quantidade de Ce^{3+} na superfície do catalisador, concentrado em menor área superficial, o que faz com que haja maior sinergia entre Ce^{3+} e espécies de Cu .

Conforme visto, diferentes métodos de preparo associados com distintos precursores de cério podem causar resultados diferenciados quanto ao tamanho de cristalitos, área superficial, redutibilidade e vacâncias de oxigênio. São poucos os trabalhos reportados na literatura que investigam tais diferenças, especialmente preparos hidrotérmicos para catalisadores nanoestruturados e dopados com diferentes metais de transição, tão pouco os aplicando na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol, tornando-se interessante um estudo nessa linha.

2.5 SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA

A reação direta entre metanol e CO_2, mesmo sendo uma das rotas mais interessantes para a produção de DMC do ponto de vista da química verde, possui algumas desvantagens. A água formada como subproduto pode acarretar em uma diminuição no rendimento de DMC decorrente da hidrólise do carbonato de dimetila e, possui equilíbrio desfavorável regido pela alta estabilidade termodinâmica do CO_2 (vide Figura 12).

Para evitar a hidrólise do produto de interesse e favorecer o deslocamento do equilíbrio, além de sistemas catalíticos eficientes, deve-se realizar a síntese em

condições com maiores pressões de CO_2 e/ou utilizar agentes desidratantes no meio reacional.

Existem na literatura várias estratégias relatadas de desidratação relatadas, com o objetivo de retirar a água do meio reacional. Dois tipos de sistemas de desidratação foram estudados: sistema de desidratação não reativo e sistema de desidratação reativo.

De acordo com Honda *et al.* (2014b), o sistema de desidratação não reativo é classificado em três tipos: sistema de fase gasosa, sistema de separação por membrana e sistema inorgânico absorvente. Já o de desidratação reativo significa que a mistura reacional é realizada utilizando reagentes de desidratação tais como compostos inorgânicos ou orgânicos que reagem com água. Esse sistema é classificado em dois tipos: sistema de desidratação não-catalítico e sistema de desidratação catalítico, ou seja, sem e com catalisadores, respectivamente. Esses sistemas estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Sistemas de desidratação não reativo e reativo para síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol. Fonte: adaptado de HONDA *et al*., 2014b.

Catalisador	Agente desidratante	PCO_2 (bar)	T(°C)	t (h)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	Referências
SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO NÃO REATIVO							
Cu–KF/MgSiO	Membrana híbrida de poliimida-sílica	4	330	SV=1480 h^{-1}	8,8	96	Li e Zhong, 2003
$Bu_2Sn(OMe)_2$	Peneira molecular	306	180	72	45	--	Choi *et al.,* 2002
SISTEMA DE DESIDRATAÇÃO REATIVO							
Sistema de desidratação não catalítico							
K_2CO_3	CH_3I	200 mmol	80	2	12,3	93	Fang e Fujimoto, 1996
$Ti(OBu)_4$	Trimetil fosfato (TMP)	25	550	20	2,9	--	Kizlink, 1995
CuCl	Diciclohexilcarbodiimida (DCC)	50	65	24	1,7	--	Aresta *et al*., 2005
Sistema de desidratação cataliticamente reativo							
CeO_2	Acetonitrila	5	150	48	8,9	65	Honda *et al*., 2009
CeO_2	Benzonitrila	10	150	86	47	78	Honda *et al.,* 2011
CeO_2	2-cianopiridina	50	120	12	94	96	Honda *et al.,* 2013

Desidratação simples do metanol antes da reação, para a retirada de água como contaminante; uso de moléculas orgânicas como agente desidratante; incorporação de uma unidade de desidratação contendo materiais inorgânicos (zeólitas) e uso de peneiras moleculares (agentes físicos) já foram testados para remoção seletiva de água na síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2 (BANSODE e URUKAWA, 2014).

O mais conveniente seria adicionar agentes físicos desidratantes não reativos, como membranas, no meio reacional, pois não há formação de subprodutos no sistema; no entanto é extremamente difícil a remoção de água por meios físicos em temperaturas elevadas, acima de 150 °C, usadas na síntese direta de DMC, devido à degradação desses materiais nesta temperatura (WANG *et al*., 2015).

Portanto, como método mais eficiente para remoção de água em condições extremas de pressão e temperatura, utilizam-se agentes químicos reativos tais como a 2-cianopiridina, que comparada com outros agentes citados na Tabela 4, é facilmente hidrolisada. Com isso, vários pesquisadores têm investigado a adição de 2-cianopiridina na síntese direta de DMC.

Tomishige *et al.* (2013; 2014a) foram os primeiros a relatarem o uso da 2-cianopiridina como agente/supressor químico de água na síntese direta de DMC em sistema do tipo batelada. Ao adicionar 2-cianopiridina, observou-se um aumento no rendimento de DMC com alta seletividade, devido à rápida hidrólise do supressor com formação de 2-picolinamida, picolinato de metila e amônia como subprodutos, conforme pode ser visto na Figura 25. A amônia pode reagir com DMC gerando o carbamato de metila.

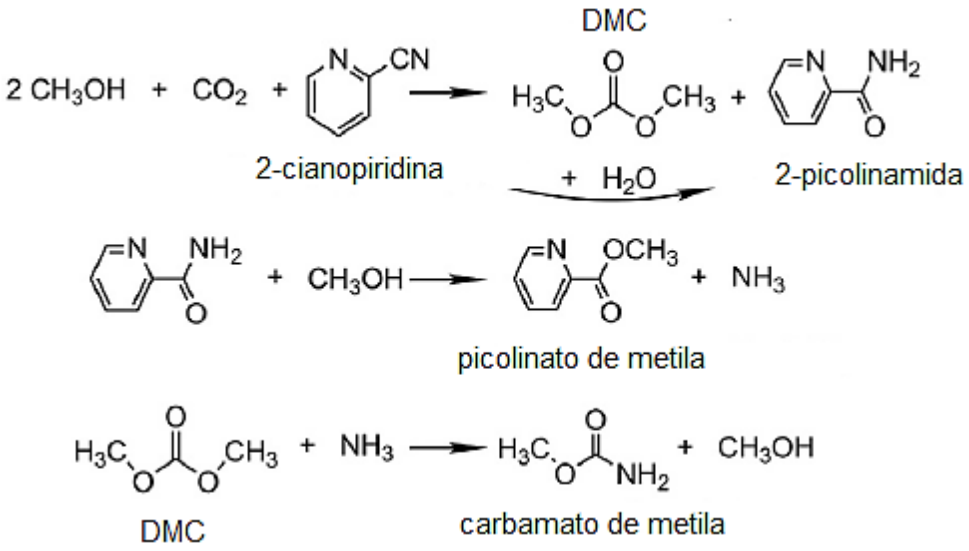
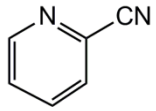
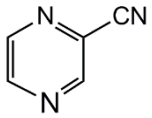
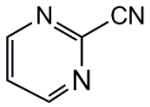
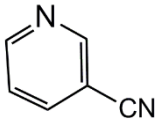
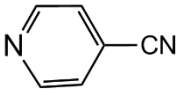
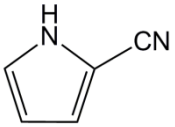
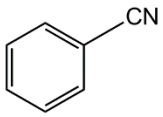


Figura 25. Esquema reacional do uso de 2-cianopiridina como agente desidratante na síntese direta de DMC a partir de metanol e CO_2, bem como os subprodutos gerados da hidrólise da 2-cianopiridina. Fonte: adaptado de Stoian *et al.*, 2017.

A combinação de CeO_2 e 2-cianopiridina foi primeiramente relatada por Honda *et al.* (2013). Este sistema se mostrou muito eficiente, pois o rendimento de DMC aumentou drasticamente. No entanto, não está claro, até agora, o motivo da estrutura química com o grupo ciano na posição 2 do anel de 6 membros mostrar comportamento destacado quando comparado com estruturas semelhantes. A Tabela 5 mostra uma investigação quanto as diferentes estruturas e posições do grupo nitrila no rendimento de DMC na síntese com CO_2 e metanol.

Tabela 5. Rendimento de DMC de acordo com a adição de reagentes com diferentes posições de grupos nitrilas. Condições reacionais: 0,34 g de CeO_2, 12 h, 120 °C, CH_3OH: nitrila: CO_2= 100 mmol: 50 mmol: 5MPa. Fonte: adaptado de Honda *et al*., 2013.

Grupo nitrila	Rendimento de DMC / %
--	0,32
	94
	91,2
	38,6
	2,06
	4,10
	2,94
	0,76

Com isso, o alvo de estudos quanto a supressores na síntese direta de DMC tem sido o uso da 2-cianopiridina, sobretudo o sistema 2-cianopiridina e o catalisador CeO_2, com investigações quanto ao efeito dos dois no deslocamento do equilíbrio da reação provocando aumento no rendimento de DMC (HONDA *et al*., 2014; WANG *et al*., 2015; STOIAN *et al*., 2017).

Adição de 2-cianopiridina na síntese direta de DMC com catalisadores de CeO_2 em diferentes morfologias (cubo, octaedro e bastão) foram testados por Wang *et al*. (2015) e foi observado que o rendimento de DMC aumentou com a adição do supressor com todos os catalisadores testados. O catalisador CeO_2 em morfologia de bastão com o plano (110) exposto exibiu excelente desempenho catalítico na hidrólise de 2-cianopiridina, acelerando a formação DMC de forma significativa.

Apesar da eficiência da 2-cianopiridina como agente desidratante na síntese de DMC, a sua desvantagem é a formação de subprodutos, como a geração de amônia proveniente da reação da 2-picolinamida com metanol, produzindo resíduos, o que vai contra os princípios da química verde, em que se aumenta o rendimento de DMC, mas geram inúmeros outros produtos de difícil aproveitamento ou reciclagem.

Pensando na reciclagem do supressor químico de água e na geração de nenhum ou menos resíduos, em trabalho realizado anteriormente pelo grupo, foi investigada a utilização do éster tricloroacetato de metila (TCLM) na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol (MARCINIAK e MOTA, 2017). A vantagem deste sistema é que a hidrólise do TCLM produz metanol e ácido tricloroacético como subprodutos, conforme mostra a Figura 26. O metanol pode favorecer o deslocamento do equilíbrio e aumentar o rendimento de DMC, já que é um dos reagentes da síntese. Já o ácido carboxílico pode ser separado do meio reacional e convertido novamente em éster, em um segundo reator, fazendo o processo mais sustentável.

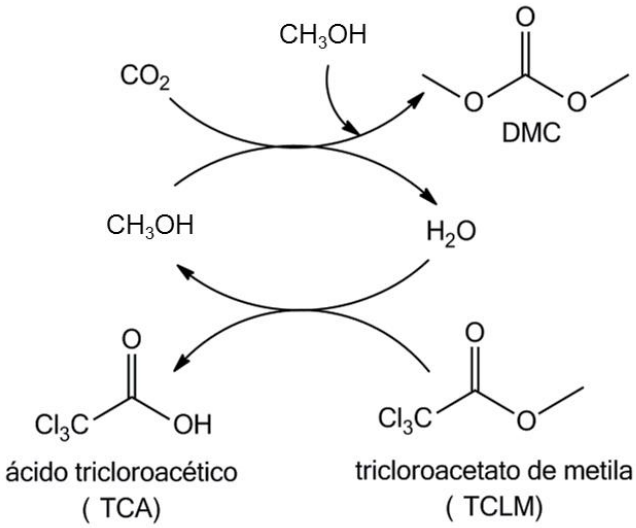


Figura 26. Esquema reacional para a síntese direta de DMC com éster tricloroacetato de metila como supressor químico de água. Fonte: adaptado de Marciniak e Mota, 2017.

Para obter mais informações quantitativas sobre a reatividade da hidrólise de TCLM e DMC, realizou-se um estudo cinético para obter os parâmetros de ativação. As reações foram realizadas em solução de água/THF (1:4) para total solubilidade dos reagentes e resina ácida Amberlyst-15 como catalisador (0,75 mmol de sítios ácidos). Excesso de água foi usado no teste reacional (razão molar 5:1).

As constantes de velocidade foram determinadas em quatro temperaturas diferentes e assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem devido ao excesso de CO_2. Os dados são apresentados na Tabela 6. Já os parâmetros de ativação foram calculados a partir das constantes cinéticas e são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6. Coeficientes de cinética de pseudo-primeira ordem para TCLM e DMC.

Temperatura / °C	Velocidade de reação k / 10^{-3} min^{-1}	
	TCLM	DMC
28	8,5 ± 0,5	2,5 ± 0,1
40	9,4 ± 0,5	3,3 ± 0,1
56	11,1 ± 0,7	4,1 ± 0,2
65	12,0 ± 0,5	4,7 ± 0,3

Tabela 7. Parâmetros de ativação do TCLM e DMC.

Parâmetros	TCLM	DMC
Ea / kJ mol^{-1}	8,0 ± 0,3	14,1 ± 1,0
$\Delta H^{\ddagger}$ / kJ mol^{-1}	5,4 ± 0,3	11,4 ± 1,0
$\Delta S^{\ddagger}$ / J mol^{-1} K	-243,5 ± 1,0	-233,3 ± 3,1
$\Delta G^{\ddagger(298K)}$ kJ mol^{-1}	26,1 ± 0,6	29,2 ± 1,9

Os resultados mostram claramente que o supressor TCLM é mais reativo à hidrólise do que o DMC, apresentando maior velocidade de reação e menor energia de ativação. O efeito de retirada de elétrons do grupo contendo R-Cl_3 aumenta a reatividade do grupo carbonila, enquanto que no DMC, os dois átomos de oxigênio podem liberar elétrons para a carbonila por meio da ressonância, diminuindo a reatividade em direção ao ataque nucleofílico. Isso mostra que o uso de TCLM como supressor químico de água depende de sua maior reatividade para a hidrólise, sendo um interessante caso de cinética que afeta o equilíbrio termodinâmico da reação desejada.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores de CeO_2 e os aplicar juntamente com diferentes supressores químicos de água na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Considerando um conjunto de metais de transição previamente elencado, determinar quais destes agem como promotores quando adicionados ao CeO_2;
- Determinar como estes elementos afetam a atividade e seletividade do CeO_2 na reação de interesse;
- Determinar qual o papel dos precursores de cério na síntese de CeO_2 e no comportamento catalítico dos catalisadores nanométricos;
- Determinar o efeito dos supressores químicos de água, 2-cianopiridina e tricloroacetato de metila, na presença de catalisadores de CeO_2;
- Estudo do efeito dos parâmetros reacionais no comportamento dos catalisadores.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.1.1 Síntese do CeO_2

O catalisador CeO_2 de referência foi sintetizado pelo método de precipitação. Em um erlenmeyer de 500 mL foram dissolvidos 31,9 g de nitrato amoniacal de cério $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ em 156 mL de água destilada, de forma que a solução possuísse a concentração de 0,4 mol L^{-1} de íons Ce^{4+}. Em seguida, hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado (26-32%) em excesso (92 mL) foi adicionado lentamente à solução com agitação vigorosa. A solução foi mantida sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente.

Após a formação do precipitado, a suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água destilada até pH neutro. Em seguida, o sólido de coloração amarelada foi calcinado em mufla a 500 °C por 1 hora a uma taxa de 10 °C min^{-1}, sem fluxo de ar, seguindo a metodologia de Letichevsky *et al*., 2005.

A temperatura de calcinação empregada foi definida com base no comportamento térmico do CeO_2 analisado por análise termogravimétrica (TGA) em equipamento SDT Q600. Foram utilizados, aproximadamente, 10 mg de amostra que foi submetida a uma etapa de aquecimento da temperatura ambiente a 1000 ºC à taxa de 20 ºC min^{-1}, em 100 mL min^{-1} de ar sintético. Oxalato de cálcio (CaC_2O_4) foi empregado como material de referência.

O resultado, que se encontra no Apêndice E, indicou que, em temperaturas inferiores a 400 ºC havia perda de massa relacionada à eliminação de espécies de nitratos referentes aos precursores da preparação do catalisador CeO_2, além de carbonatos ou algum composto orgânico residual. Para garantir total eliminação dos compostos acima citados, a temperatura de calcinação estabelecida foi de 500 ºC.

4.1.2 Síntese do CeO_2 dopado com metais de transição

Todos os catalisadores foram preparados a partir dos precursores $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e nitrato dos metais (Tab. 8), por meio do método de coprecipitação. Os nitratos foram diluídos em água destilada, de forma que a concentração da solução fosse de 0,4 mol L^{-1} de íons Ce^{4+} e de metal. Em seguida, NH_4OH concentrado (26-32%) em excesso (92 mL) foi adicionado lentamente à solução mantida sob vigorosa agitação. A solução ficou sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente. Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico sem purificação adicional. Devido o metal Cu complexar com amônia, este foi preparado com NaOH (0,4 mol L^{-1}) como agente precipitante.

Tabela 8. Sais e massa dos sais metálicos para preparação dos catalisadores de CeO_2 dopados com metais de transição.

Sal metálico	Massa de sal metálico / mg
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$	644,3
$Cu(NO_3)_2.H_2O$	191,6
$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	362,3
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	228,4
$Co(NO_3)_2.6H_2O$	251,7
$AgNO_3$	80,8

Após a formação do precipitado, a suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água destilada até pH neutro. Em seguida, o sólido foi calcinado em mufla a 500 °C por 1 hora a uma taxa de 10 °C min^{-1}, sem fluxo de ar.

4.1.3 Síntese do CeO_2 nanoestruturado com precursores de Ce (III e IV)

Os catalisadores foram preparados por meio do tratamento hidrotérmico utilizando como precursores o nitrato de cério III ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) e nitrato de cério IV [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$]. Os nitratos foram dissolvidos em água destilada (80 mL) de forma que as soluções ficassem com concentrações de 0,06 mol L^{-1} de íons Ce^{3+} ou Ce^{4+}.

Em seguida, 60 mL da solução de NaOH (6 mol L^{-1}) foi adicionada lentamente à solução salina sob vigorosa agitação. Após a formação do precipitado, a suspensão permaneceu sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente, e em seguida foi transferida para uma autoclave de aço inox com revestimento interno de teflon (Fig. 27) sob pressão autógena por 24 h na temperatura de 180 °C.

Figura 27. Autoclave para tratamento hidrotérmico.

Após o tratamento hidrotérmico o sólido foi centrifugado, lavado com água destilada até atingir pH neutro e seco em estufa a 80 °C por 16 h. O material obtido foi calcinado a 500 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 30 °C min^{-1} sob fluxo de 30 mL min^{-1} de ar sintético. A Figura 28 ilustra o caminho reacional para a síntese dos catalisadores. Os catalisadores foram nomeados de CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV).

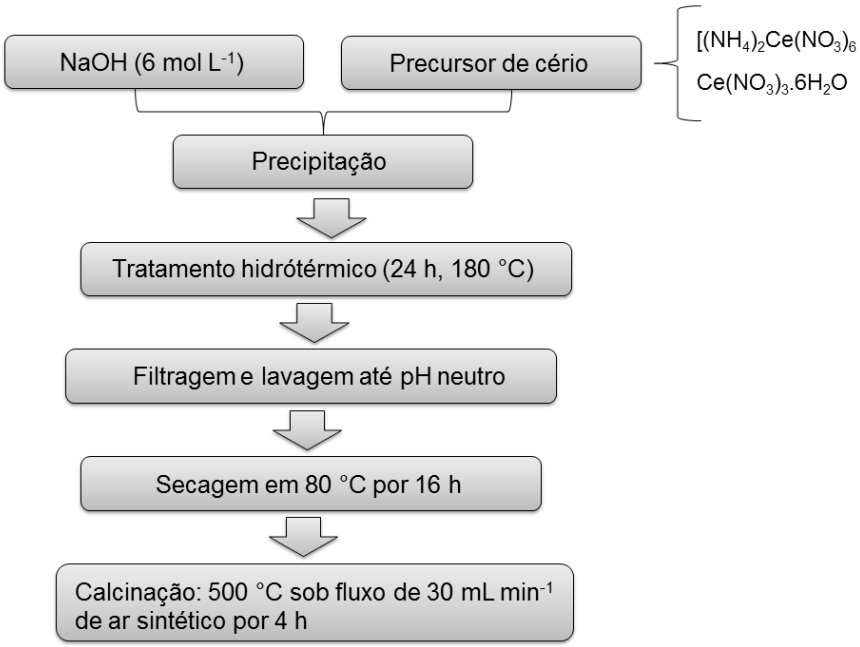


Figura 28. Fluxograma reacional da síntese dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados com diferentes precursores de cério.

4.1.4 Síntese do CeO_2 dopado com diferentes teores de Ag e Cu

Foram sintetizados os catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores (em massa) de Ag (0,02 e 0,5%) e Cu (0,02, 0,04, 0,1 e 0,5%) pelo método de impregnação a seco. Esse método tem sido empregado em nosso laboratório gerando catalisadores homogêneos (CHAGAS *et al*., 2018). Além disso, as soluções de nitrato de Cu^{2+} são azuis e o CeO_2, um sólido amarelado; essa diferença de coloração ajuda a espalhar a solução aquosa de nitrato de Cu na superfície do óxido.

Os nitratos $Cu(NO_3)_2.2,5H_2O$ e $AgNO_3$ foram empregados como precursores e suas soluções gotejadas no suporte de CeO_2 até seu ponto úmido. Após a impregnação da solução dos nitratos de Cu e Ag, os sólidos foram secos durante 20 horas em estufa a temperatura de 100 °C e calcinados a 500 °C por 4 h a uma taxa de 10 °C min^{-1}, em fluxo de 30 mL min^{-1} de ar sintético. A Figura 29 ilustra o esquema da síntese dos catalisadores pelo método de impregnação a seco.

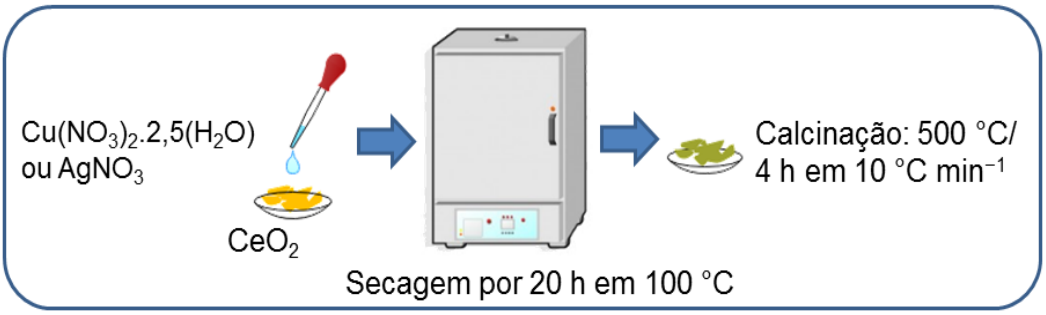


Figura 29. Esquema da síntese dos catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores de Ag e Cu pelo método de impregnação a seco.

4.1.5 Resumo do preparo dos catalisadores

A Tabela 9 abaixo apresenta um resumo geral de todos os catalisadores sintetizados neste trabalho, bem como nomenclatura, método de preparo e descrição do método.

Tabela 9. Resumo dos catalisadores sintetizados neste trabalho e quais métodos de preparo utilizados.

Catalisador	Teor de metal /% em massa	Método de preparo	Descrição do método
CeO_2	0	Precipitação	Sem secagem, calcinação a 500 °C por 1h sem fluxo de ar (A)
Co/Ce	0,58	Coprecipitação	(A)
Zn/Ce	0,39	Coprecipitação	(A)
Mo/Ce	0,50	Coprecipitação	(A)
Fe/Ce	0,50	Coprecipitação	(A)
Ag/Ce	0,02	Coprecipitação	(A)
Cu/Ce	0,49	Coprecipitação	(A)
0,02Cu/Ce	0,02	Impregnação a seco	Com secagem (100 °C), calcinação a 500 °C por 4h sob fluxo de ar (B)
0,04Cu/Ce	0,04	Impregnação a seco	(B)
0,1Cu/Ce	0,1	Impregnação a seco	(B)
0,5Cu/Ce	0,5	Impregnação a seco	(B)
0,02Ag/Ce	0,02	Impregnação a seco	(B)
0,5Ag/Ce	0,5	Impregnação a seco	(B)
CeO_2-N (III)	0	Hidrotérmico	Com secagem (80 °C), calcinação a 500 °C por 4h sob fluxo de ar (C)
CeO_2-N (IV)	0	Hidrotérmico	(C)

4.2 TESTE CATALÍTICO

Os testes catalíticos com os catalisadores sintetizados foram realizados em reator de batelada modelo Parr® ($P_{máx}$= 3000 psi, $T_{máx}$= 275 °C) com volume de 100 mL e agitação magnética em aproximadamente 600 rpm (Fig. 30). Foram adicionados 15 mL (0,370 mol) de metanol e 100 mg de catalisador. Em seguida, o reator foi pressurizado com 50 bar de CO_2 à temperatura ambiente; na sequência, a temperatura do sistema foi elevada para 170 °C, permanecendo por 3 h nesta condição.

Figura 30. Reator de batelada modelo Parr® (Pmáx= 3000 psi, Tmáx= 275 °C) com volume de 100 mL e agitação magnética.

Ao fim da reação, o reator foi resfriado até a temperatura de 14 °C, atingindo pressão final de 20 bar, quando então foi realizada a coleta de uma amostra da fase gasosa. Um saco de coleta (*bag)* de polipropileno SKC SamplePro® (Fig. 31) foi utilizado para a coleta da amostra gasosa; ele possui válvula com encaixe de septo para amostragem de seringa e capacidade para 1 litro de gás, além de boa estabilidade para gases como CO, CO_2, CH_4, SF_6 e compostos de enxofre. Este procedimento foi particularmente utilizado nas reações com os catalisadores de Cu, sintetizados pelo método de impregnação a seco devido à época de aquisição da *bag*.

Figura 31. Esquema utilizado para coleta do gás após os testes catalíticos.

Após despressurização, a fase líquida foi separada do catalisador em uma centrífuga Novatecnica modelo NT 810, numa rotação de 2500 rpm em 10 minutos. Uma alíquota de 100 µL da solução, juntamente com 50 µL de 1-propanol usado como padrão, foi diluída em 1-butanol para posterior análise.

Os produtos da reação foram identificados utilizando cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (MS). Utilizou-se um cromatógrafo Agilent modelo 6850 acoplado a um detector de massas Agilent modelo 5973 com ionização de impacto de elétrons a 70 eV, no módulo varredura (*scan*). Hélio (0,7 mL min^{-1}) foi usado como gás de arraste com razão de divisão (*split*) de 1:50 e a coluna utilizada foi HP-5 MS, 5% fenil metil siloxano, com 30m x 250 µm x 0,25 µm de dimensões. A temperatura do forno foi aumentada de 34 °C para 200 °C a 30 °C/min durante a análise.

Para a identificação dos produtos da fase líquida, foram injetados 0,2 µL da solução de 1-butanol contendo padrão interno, conforme descrito anteriormente. Já para a identificação de produtos na fase gasosa, foram injetados 0,8 mL do gás coletado pela *bag*. A presença de DMC foi verificada por meio de fragmentos característicos de ionização em 45 e 59 m/z.

Determinou-se o número de mols para a fase gasosa, considerando a mesma curva de calibração da fase líquida. Pela concentração dada pela curva e volume da seringa (0,8 mL) tem-se o número de mols da análise obtido para cada produto referente ao volume da seringa injetado na pressão de 1 atm e na temperatura ambiente (25 °C). No entanto, para a calibração, utilizou-se 0,2 µL de solução para injeção de cada concentração (injeção automática) enquanto que para o gás injetou-se 0,8 mL (injeção manual). Com isso, determinou-se o nº de mols caso fosse injetado 0,2 µL de gás por meio da Equação (1).

$$x = \frac{n° \; de \; mols \; (análise).\, 0{,}2x10^{-6}L}{0{,}0008L} \qquad (1)$$

Para determinar o número de mols da solução gasosa do reator, quando esta foi coletada pela *bag*, utilizou-se a pressão de 20 atm (reator resfriado) e na

temperatura de 12 °C (285 K). Considerando a equação dos gases ideais, além do volume de gás no copo do reator de aproximadamente 85 mL; determinou-se o novo volume utilizando as mesmas condições da seringa na análise em 1 atm e 25 °C (298 K), por meio da Equação (2).

$$\frac{P_a V_a}{T_a} = \frac{P_r V_r}{T_r} \qquad (2)$$

em que *a* significa análise e *r*, reator. Com isso, o novo volume é de 1,78 L.

Portanto, levando em consideração o novo volume, o nº de mols é determinado pela Eq. (3) abaixo.

$$y = \frac{n° \; de \; mols \; (análise).1{,}78L}{0{,}0008L} \qquad (3)$$

A definição de seletividade específica do produto (S_p) é a razão entre o número de mols de carbono (C) consumidos para sintetizar o produto (p) pela soma de mols de carbono consumidos para sintetizar os produtos (p_n) [Eq. (4)]. A conversão de metanol (X_{CH3OH}) foi definida como a razão entre o número de mols de carbono consumido para sintetizar os compostos e o número de mol de metanol introduzido na alimentação [Eq. (5)] e o rendimento de DMC (produto de interesse) como número de mols de DMC por número de mol de catalisador [Eq. (6)].

$$S_P\% = \frac{n^{\circ} \; de \; mols \; de \; C \; consumido \; para \; sintetizar \; produto \; p}{n^{\circ} \; total \; de \; mols \; de \; C \; consumido \; *}.100 \qquad (4)$$

$$* \; n^{\circ} \; total \; de \; mols \; de \; C \; consumido = \sum mols \; de \; C \;\; consumido \; para \; sintetizar \; p_n$$

$$X_{CH_3OH}\% = \frac{n^{\circ} \; total \; de \; mols \; de \; C \; consumido}{n^{\circ} \; de \; mols \; inicial \; de \; C}.100 \qquad (5)$$

$$R = \frac{mmol \; DMC}{mmol \; catalisador} \qquad (6)$$

Não foi realizado tratamento estatístico de dados de teste catalítico, mas vale salientar que todos os testes foram realizados em duplicatas com estudo de reprodutibilidade usando o catalisador de CeO_2 de referência.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1 Análise química

A determinação do teor metálico dos catalisadores de céria dopados foi conduzida por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado (ICP-OES), utilizando um equipamento Horiba Scientific, Ultima 2. Ácido sulfúrico concentrado foi adicionado às amostras, as quais foram submetidas à secagem entre 250 °C e 300 °C. O resíduo foi redissolvido em ácido clorídrico a 20% e transferido para um balão volumétrico.

4.3.2 Área específica

A técnica de adsorção/dessorção de N_2 foi empregada a fim de obter informações sobre a textura e área específica dos sólidos. A área específica dos catalisadores foi determinada via adsorção de N_2 a -196 °C, em um equipamento ASAP modelo 2420 da Micromeritics® utilizando aproximadamente 600 mg de catalisador. Para tal, as amostras foram secas em estufa a 100 ºC por um período de 16 h e, em seguida, submetidas a tratamento *in situ* sob vácuo (menor que 10^{-5} atm) a 350 ºC por 2 horas. Para o cálculo da área específica pelo pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) foram considerados os valores de quantidade de gás adsorvido entre 0,1 e 0,3 de pressão relativa.

4.3.3 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados.

As fases cristalinas presentes nos catalisadores foram analisadas por meio de um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex com radiação CuKα (λ=1,5418 Å), operando a 30 kV e 15 mA. As análises foram efetuadas variando o ângulo de difração na faixa de 10 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 10 s.

Utilizou-se a Equação de Scherrer (7) para o cálculo aproximado do tamanho de cristalito (d) com base nos valores de FWHM (largura meia altura).

$$d = \frac{k.\lambda}{\beta.cos\theta} \qquad (7)$$

em que *d* é o tamanho médio do cristalito; *k*: constante de proporcionalidade, que depende da forma do cristalito (0,9); λ: comprimento de onda utilizado na análise, θ: representa o ângulo de difração em radianos e β é a largura à meia altura do pico (FWHM em radiano).

4.3.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS UV-Vis)

A técnica foi utilizada a fim de identificar o estado de coordenação das espécies dos óxidos sintetizados. As análises foram realizadas em equipamento Varian Cary 500, equipado com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Martins. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, compreendendo, dessa forma, as regiões do visível e do ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético.

O equipamento fornece os valores de absorbância *versus* comprimento de onda, os quais são corrigidos por meio da subtração do espectro de DRS da amostra de referência ($BaSO_4$) e, em seguida, transformados em valores de refletância. Para apresentar os espectros, a função Schuster-Kubelka-Munk (SKM) foi empregada e está expressa na Equação (8) abaixo.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2.R} \qquad (8)$$

em que R é a refletância.

4.3.5 Reação de desidratação e desidrogenação de isopropanol

Os catalisadores foram pré-tratados da seguinte forma: as amostras foram secas a 130 ° C durante 30 min sob fluxo de N_2 (30 mL min^{-1}) e reduzidas sob fluxo de 50% H_2/N_2 (50 mL min^{-1}) a 500 °C (10 °C min^{-1}) por 1 h. Em seguida, os catalisadores foram oxidados sob fluxo de ar sintético (30 mL min^{-1}) a 500 °C por 30 min. As medidas de atividade foram realizadas em um reator de leito fixo a 1 atm e 200 °C utilizando 200 mg de catalisador diluído em 1000 mg de carbeto de silício (SiC). As concentrações de reagentes e produtos foram analisadas usando CG em linha (Agilent 6850) equipado com detector FID.

4.3.6 Termodessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD de CO_2)

A dessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD-CO_2) foi realizada em um equipamento AutoChem II 2920 Micromeritics. Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento de secagem a 130 °C com fluxo de gás inerte (N_2 ou He) a 30 mL min^{-1} por 30 min e redução a 500°C por uma hora, sob fluxo de H_2-N_2 com vazão de 30 mL min^{-1} em reator de quartzo com 200 mg de amostra. Posteriormente, foi realizada uma purga com N_2 com vazão de 30 mL min^{-1} em 500 °C por 10 min. Em seguida, a amostra foi calcinada a 500 °C com ar sintético com vazão de 30 mL min^{-1} por 10 min, seguida de uma nova purga com N_2 com vazão de 30 mL min^{-1} em 500 °C por 10 min.

A adsorção de CO_2 foi realizada à temperatura ambiente, passando-se um fluxo contínuo de CO_2 a 20 mL min^{-1} por 1h. Em seguida, a dessorção foi conduzida pelo aquecimento da amostra de 25 até 500 °C, numa taxa de 20 °C min^{-1}, e permanecendo nessa condição por 30 min sob fluxo de He de 50 mL min^{-1}. Os perfis foram decompostos em curvas gaussianas para quantificar os sítios básicos fracos, médios e fracos. Curva de temperatura até 127 °C foi considerado como sítio básico fraco, entre 127 e 307 °C, médio; e acima de 307 °C, sítios fortes (DE LIMA *et al.*, 2017).

4.3.7 Redução à temperatura programada (TPR- H_2)

A redutibilidade dos catalisadores foi estudada pela técnica de redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H_2). O consumo de hidrogênio foi acompanhado por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). Os perfis de redução foram normalizados a partir das massas das amostras e da intensidade do sinal para o H_2. A técnica de redução à temperatura programada foi realizada em uma unidade AutoChem II 2920 Micromeritics.

Primeiramente, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento de secagem a 130 °C com fluxo de gás inerte (N_2 ou He) a 30 mL min^{-1} por 30 min. Logo após a secagem as amostras passaram por uma etapa de redução a 500°C por uma hora, sob fluxo de 10% H_2-N_2 com vazão de 30 mL min^{-1} em reator de quartzo com 150 mg de amostra, sendo posteriormente realizada uma purga com N_2 com vazão de 30 mL min^{-1} em 500 °C por 10 min.

Em seguida, a amostra foi calcinada a 500 °C com ar sintético com vazão de 30 mL min^{-1} por 10 min, seguida de uma nova purga com N_2 nas mesmas condições e resfriadas até a temperatura ambiente. O objetivo deste tratamento é para eliminar carbonatos presentes nas amostras.

Para a análise de TPR, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de uma mistura 10% H_2/N_2 (30 mL min^{-1}) durante 30 min. A taxa de aquecimento utilizada tanto para o pré-tratamento quanto para a redução foi de 10 °C min^{-1}.

4.3.8 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

A ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foi utilizada para avaliar a presença de vacâncias de oxigênio nos óxidos e identificar íons de metais de transição e seus respectivos estados de oxidação. Trata-se de uma técnica espectroscópica na qual a radiação, na frequência das micro-ondas, produzida numa válvula osciladora, é absorvida por íons, moléculas ou átomos que possuem elétrons

com *spins* desemparelhados (espécies paramagnéticas), quando estes são submetidos a um campo magnético produzido por eletroímãs (CATTANI, 1995). A Figura 32 exemplifica componentes básicos da técnica. Espécies com *spins* não desemparelhados (diamagnéticas) não são detectadas por EPR.

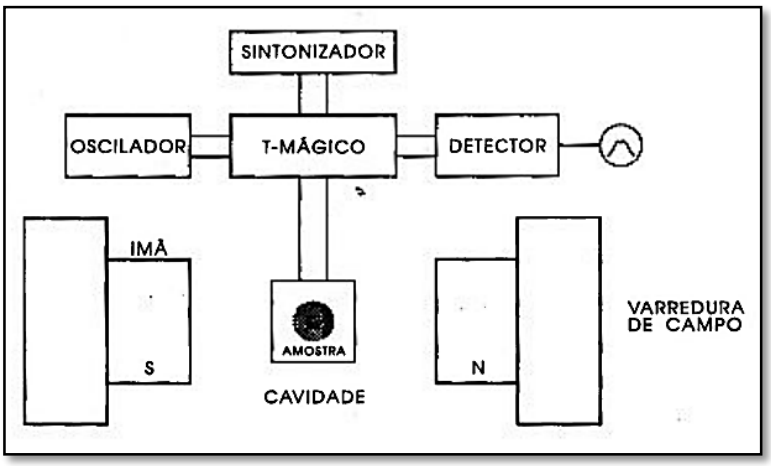


Figura 32. Exemplificação dos componentes básicos da técnica de EPR. Fonte: Cattani, 1995.

As amostras foram reduzidas na temperatura de reação (170 °C) utilizada na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol. Para redução, as amostras foram primeiramente secas a 130 °C por 30 min usando argônio (40 mL min^{-1}) em reator de vidro, e então foram reduzidas com 50% de H_2/Ar (80 mL min^{-1}) a 170 °C (10 °C min^{-1}) por 1 h. Por fim, a amostra foi passivada com argônio (40 mL min^{-1}) em temperatura ambiente por 1 h para evitar a oxidação dos catalisadores em uma atmosfera de argônio mais pesada que o ar.

As análises foram realizadas em equipamento Bruker ESP 300E operando na banda X (9,79 GHz) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A análise foi realizada em reator de vidro devidamente fechado para evitar contato da amostra com o ar atmosférico. A Figura 33 apresenta uma imagem do equipamento em operação.

Figura 33. Aparato para análise de EPR das amostras reduzidas.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente usando uma potência de micro-ondas de 20 mW, modulação de amplitude de 5 G e modulação de frequência de 100 kHz. Sinais na região de alto campo com valores de g correspondentes ao elétron livre (2,0024) foram simulados usando a rotina de rotação fácil do software MATLAB e o fator-g calculado por meio da Equação (9).

$$g = \frac{h.\nu}{\mu_B.B} \qquad (9)$$

em que *h* é a constante de Planck, μ_B é o magneton de Bohr, *B* o campo magnético e υ a frequência da radiação empregada.

4.3.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para estudo da morfologia dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados sintetizados a partir de diferentes precursores de cério foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises foram feitas em um microscópio de emissão de campo Tecnai G2-F20 da FEI operando a 200 kV. A preparação das amostras foi realizada por meio da dispersão do material em pó em álcool isopropílico, sendo a suspensão submetida ao ultrassom por alguns minutos. Em seguida, duas gotas da suspensão foram depositadas numa grade com filme de carbono com diâmetro entre 2 e 3 nm.

4.3.10 Espectroscopia Raman

Para a confirmação estrutural dos catalisadores sintetizados empregou-se a espectroscopia Raman. Os espectros foram obtidos por meio do equipamento de modelo Horiba Jobin Yvon HR800 UV com detector CCD a -70 ° C, equipado com um laser He-Ne (632,84 nm). Os padrões foram coletados entre 100 e 1000 cm^{-1}.

4.4 ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS

Com o catalisador de CeO_2 dopado com 0,02% de Cu (catalisador com melhor atividade catalítica), foram realizados testes catalíticos variando os parâmetros temperatura e tempo de reação, com o objetivo de estudar o efeito de cada parâmetro e verificar o rendimento de DMC na síntese direta a partir de CO_2 e metanol. A Tabela 10 apresenta os dados com os parâmetros a serem variados.

Tabela 10. Valores de temperatura e tempo para estudo do efeito de parâmetros no rendimento de DMC. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 100 mg de catalisador e 50 bar de CO_2 inicial.

Reação	Temperatura / °C	Tempo / h
1	170	3
2	170	6
3	170	12
4	170	24
5	140	3
6	200	3

4.5 USO DE SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA

Parte 1. Realizou-se um estudo de comparação usando a 2-cianopiridina como supressor químico de água e os catalisadores de CeO_2 e CeO_2 dopado com Ag. Para isso, foram utilizadas as condições reacionais descritas na seção 4.2, no entanto, acrescentou-se 75 e 100 mmol de supressor à mistura reacional. A Figura 34 exemplifica o procedimento descrito.

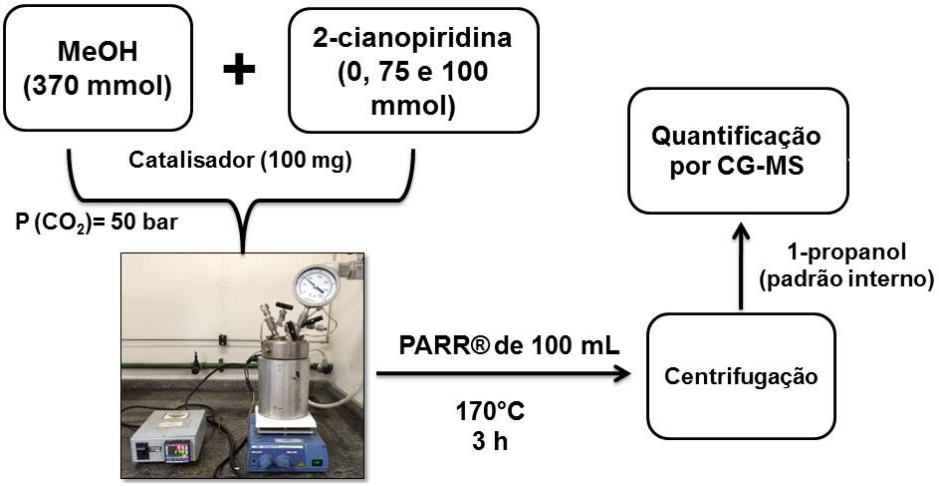


Figura 34. Procedimento experimental para o estudo do uso da 2-cianopiridina como supressor químico de água.

Parte 2. Com os catalisadores CeO_2 e 0,02Cu/Ce e com os melhores parâmetros estudados na seção 4.4; foram realizadas reações de síntese do DMC a partir de CO_2 e metanol usando 2-cianopiridina e o éster tricloroacetato de metila como supressores químicos para avaliar a eficiência dos mesmos na desidratação da água presente como subproduto da síntese de interesse.

As condições reacionais utilizadas foram: 140 °C, 0,1g de catalisador, 3 h, 50 bar de CO_2,15 mL de MeOH e razão molar MeOH:supressor de 2:0,1 (370 mmol e 19 mmol). Devido o ácido tricloroacético, produto resultante da hidrólise do TCLM, possuir elevada acidez (pKa = 0,77) e ser altamente corrosivo em aço inox, utilizou-se um revestimento de Teflon® no reator e Na_2CO_3 para neutralizar o ácido gerado e assim evitar degradação do mesmo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho de tese foram organizados em quatro tópicos. O primeiro trata da seleção de catalisadores de CeO_2 dopados com metais de transição para a síntese de DMC via metanol e CO_2; o segundo é referente ao desempenho na reação de interesse e caracterização dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce; o terceiro trata do comportamento e caracterização do CeO_2 dopado com diferentes teores de Cu e no quarto tópico catalisadores de CeO_2 nanoestruturados são avaliados na síntese em questão.

5.1 SELEÇÃO DE CATALISADORES DE CeO_2 DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO PARA A SÍNTESE DE DMC VIA METANOL E CO_2

Foram sintetizados catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais de transição para a realização do *screening*, ou seja, identificação dos catalisadores mais promissores para a síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol. A Figura 35 mostra os catalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação e calcinados a 500 °C.

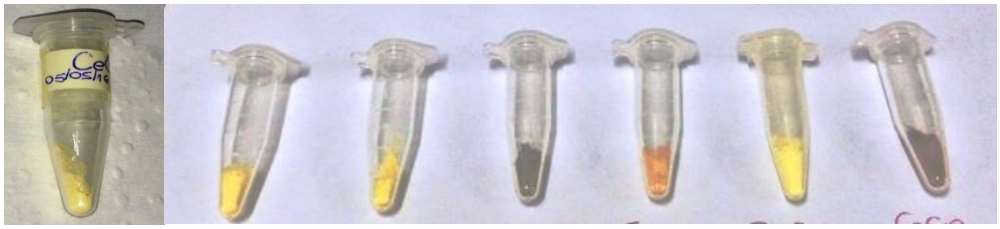


Figura 35. Catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais de transição sintetizados pelo método de coprecipitação. Da esquerda para a direita: CeO_2, Ag/Ce, Mo/Ce, Cu/Ce, Fe/Ce, Zn/Ce e Co/Ce.

O catalisador CeO_2 se apresenta como um sólido amarelo pálido devido às transferências de carga $Ce^{4+} \rightarrow O^{-2}$ (RAO e MISHRA, 2003). Observou-se que apenas os catalisadores dopados com os metais Cu, Fe e Co apresentaram mudança na coloração.

Os resultados dos testes catalíticos preliminares com os catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais (Ag, Co, Zn, Mo, Fe e Cu) são mostrados na

Tabela 11. Vale destacar que todos os catalisadores sintetizados apresentaram valores reais de composição química, medidos pela análise de ICP, próximos aos valores nominais, com exceção de Ag, cujo teor de metal foi menor devido à complexação com NH_4OH.

Tabela 11. Desempenho catalítico dos catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais e teor de metal dopante (nominal e real). Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 170 °C, 50 bar de CO_2 inicial, 3 h e 100 mg de catalisador.

Catalisador	Teor de metal nominal / %	Teor de metal real / %	Rendimento / $mmol_{DMC}\ mmol_{cat}^{-1}$
CeO_2	0	0	0,50
Co/Ce	0,50	0,58	0,69
Zn/Ce	0,50	0,39	0,76
Mo/Ce	0,50	0,50	0,78
Fe/Ce	0,50	0,50	0,86
Ag/Ce	0,50	0,02	1,04
Cu/Ce	0,50	0,49	0,95

Conforme os resultados, a adição de dopantes provocou, de modo geral, aumento no rendimento de DMC em relação ao CeO_2 de referência. Isso exibe o efeito promotor dos metais na síntese. As variações mais significativas foram observadas para os catalisadores com Ag e Cu, com aumento no rendimento num fator de 2,1 e 2, respectivamente. Destaca-se que a Ag com o menor teor de metal gerou o maior rendimento.

5.2 CeO_2 e Ag/Ce

5.2.1 Caracterização dos catalisadores

5.2.1.1 Área específica

A análise pelo método BET mostra que a área específica do CeO_2 aumentou após a adição de 0,02% em massa de Ag, passando de 52 $m^2\ g^{-1}$ (CeO_2) para 76 m^2

g^{-1} (Ag/Ce), o que implica em mais sítios ativos disponíveis para a reação com este catalisador dopado. Segundo Jampaiah *et al.* (2013) e Kang, Sun e Li (2012), esse aumento da área específica do CeO_2 dopado pode estar associado à inibição do crescimento das partículas causado pela interação entre o CeO_2 e o dopante, no caso a Ag.

5.2.1.2 Difração de raios X (DRX)

DRX é uma técnica de caracterização que determina a estrutura cristalina da amostra. O difratograma de raios X do CeO_2 de referência apresenta estrutura cristalina do tipo fluorita com picos de difração característicos nos ângulos 28,5°, 33,1°, 47,5°, 56,4°, 59,1°, 69,4°, 76,7°, 79,1° e 88,6° correspondente aos planos indexados na Figura 36 (LETICHEVSKY *et al*., 2005; QU *et al*., 2013).

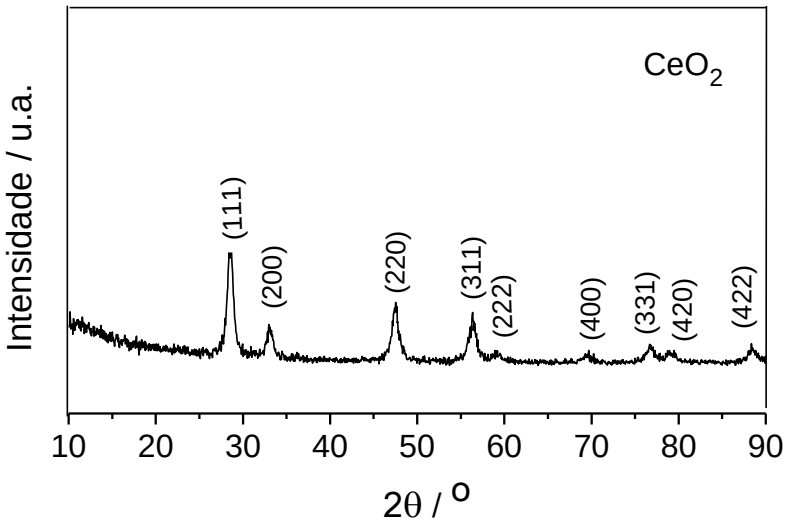


Figura 36. Difratograma de raios X do CeO_2 de referência.

O perfil de difração de raios X do catalisador de CeO_2 dopado com Ag (Ag/Ce) é semelhante ao da CeO_2 mostrado acima. Na Figura 37, a reflexão de maior intensidade do Ag/Ce é comparada com a do CeO_2 de referência. Neste caso, os difratogramas estão representados na faixa de 25 até 36°.

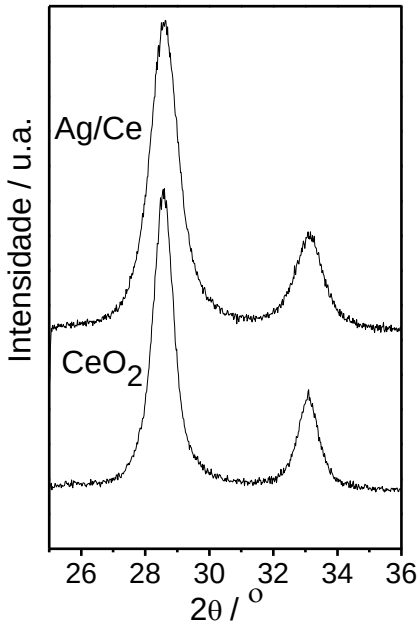


Figura 37. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce.

Conforme pode ser observado, não ocorreu deslocamento das reflexões em 28,5° e 33,1°, fato que poderia indicar inserção de Ag na rede cristalina do CeO_2. Além disso, nenhuma reflexão relativa à prata foi observada (QU *et al*., 2013). Sem dúvida, este resultado está associado com o baixo teor de metal presente na amostra.

Entretanto, observa-se um pequeno alargamento nas reflexões após a dopagem com Ag, o que sugere uma diminuição do tamanho médio de cristalito do catalisador. Isto foi confirmado por meio da Equação de Scherrer, considerando o pico mais intenso na direção (111) em 28,5°, com base nos valores de largura a meia altura (FWHM). Os resultados mostram que o tamanho médio de cristalito diminuiu ligeiramente de 11 nm (CeO_2) para 8 nm (Ag/Ce), o que está de acordo com o visto por Kang, Sun e Li (2012).

5.2.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 38 exibe os espectros Raman dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce. Ambos catalisadores mostraram uma forte banda de absorção em torno de 465 cm^{-1}, relacionada com o modo vibracional de estiramento simétrico dos átomos de

oxigênio em torno dos cátions Ce^{4+}. Este é o único modo Raman permitido com simetria F_{2g} em óxidos metálicos com estrutura cristalina do tipo fluorita (GAMARRA *et al.,* 2007; YEN *et al*., 2012).

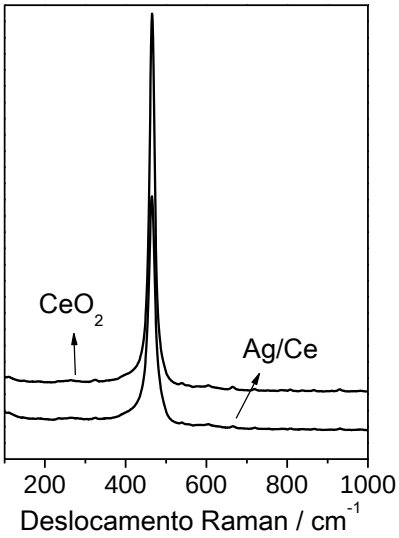


Figura 38. Espectros Raman dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce.

Não foram observadas bandas em aproximadamente 560 e 615 cm^{-1} correspondente ao modo LO (longitudinal óptico) relacionado ao relaxamento simétrico e a geração de vacâncias (KANG, SUN e LI, 2012; ZONETTI *et al*., 2014), bem como nenhuma alteração na estrutura vibracional do CeO_2 (YEN *et al.,* 2012) ou presença de bandas vibracionais relacionada à Ag.

Contudo, nota-se que a intensidade da banda F_{2g} diminui ao adicionar Ag como dopante, o que, de acordo com Gamarra *et al.* (2007) e Qi *et al*. (2012), se deve a diversos fatores, como a diminuição do tamanho de cristalito, defeitos estruturais e distorção da rede cristalina.

5.2.1.4 Redução à Temperatura Programada (TPR-H_2)

Foi verificado na seção anterior que, apesar do baixo teor de Ag usado na dopagem do catalisador CeO_2, alguma alteração pode ter ocorrido na estrutura do

óxido hospedeiro após a dopagem. A Figura 39 mostra os perfis da redução à temperatura programada com H_2 correspondentes ao CeO_2 e Ag/Ce.

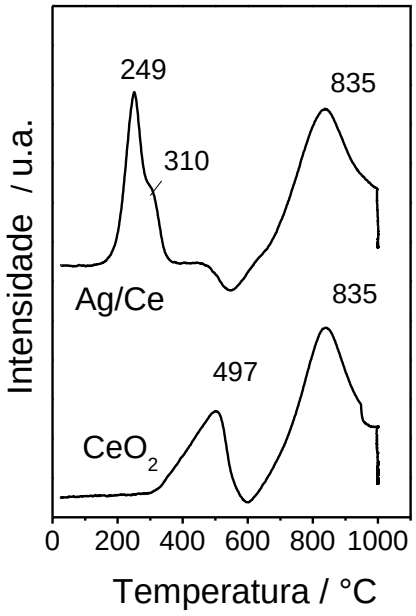


Figura 39. Perfis de TPR-H_2 dos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce.

São observados dois picos. O primeiro, em baixa temperatura, é referente à redução dos oxigênios da superfície; isto é, abstração dos oxigênios superficiais formando as vacâncias aniônicas, e o segundo pico, em alta temperatura, é associado à redução parcial do *bulk* (LETICHEVSKY *et al*., 2005; DE LIMA *et al.,* 2017). O pico negativo em aproximadamente 600 °C, observado no caso do catalisador dopado, é, segundo Perrichon *et al*. (1994), formado a partir da redução de carbonatos no *bulk*.

De acordo com Rao e Mishra (2003), quanto maior é a remoção do oxigênio da rede via redução, maior é a mobilidade de oxigênio na superfície do catalisador. A redução *bulk* ocorre em temperaturas mais altas do que a redução superficial do CeO_2 devido a difusão do H_2 no interior do óxido.

Comparando os perfis pode-se observar o deslocamento do pico relacionado à redução superficial para temperatura mais baixa (497 para 249 °C) quando Ag é adicionada ao CeO_2. Assim, pode-se inferir que a dopagem com Ag melhorou a

redutibilidade do CeO_2. A temperatura do pico associada à redução dos cátions Ce^{4+} no *bulk* manteve-se constante (835 ºC) após a adição do dopante, indicando que a Ag, como esperado, se encontra na superfície do óxido. Vale salientar que, o primeiro pico de redução para Ag/Ce apresenta um ombro em 310 °C, podendo sugerir que as espécies Ag têm dois tipos de interação com a CeO_2, ou segundo Liu *et al.* (2017), que estes picos representam espécies de oxigênio próximas à Ag (249 °C) e mais afastadas à Ag (310 °C), respectivamente.

5.2.1.5 Termodessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD de CO_2)

É sabido que CeO_2 apresenta sítios ácidos e básicos na sua superfície, no entanto este óxido é conhecido pela sua forte basicidade. O TPD de CO_2 foi utilizado para avaliar esta propriedade nos catalisadores CeO_2 e Ag/Ce. Os resultados estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 12. Número de sítios básicos fracos + médios (B_{w+m}) e sítios básicos fortes (B_s) para os catalisadores CeO_2 e Ag/Ce.

Catalisador	$B_{(w+m)}$ ($\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$)	B_s ($\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$)
CeO_2	125	46
Ag/Ce	140	58

Quando Ag é adicionada ao CeO_2, o número de sítios básicos aumenta, com destaque no número de sítios básicos fortes que teve um aumento de 46 para 58 $\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$. De fato, o CeO_2 é conhecido por sua basicidade e esta propriedade parece estar associada à sua atividade catalítica na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol.

Um aumento na basicidade pode explicar a maior atividade catalítica do Ag/Ce, pois sítios básicos fortes são responsáveis pela ativação de metanol transformando-o em grupos metóxidos, sendo também necessários para a formação do hemicarbonato, gerado a partir da reação de CO_2 com metóxidos (DI COSIMO *et al.*, 1998; ALMUSATEER, 2009; AOUISSI *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2011; KABRA *et al.*, 2016).

A adição de Ag ao CeO_2, mesmo em baixo teor, aumenta de forma significativa o rendimento de DMC. A presença da Ag promove não só a basicidade, mas também a redução do CeO_2. A maior redutibilidade está associada a maior labilidade do oxigênio. Com a formação de metóxidos há a geração de hidrogênios que podem abstrair o oxigênio da rede do CeO_2 gerando vacâncias aniônicas. Estas se comportam como sítios básicos fortes e podem favorecer a geração do DMC (MCFARLAND e METIU, 2013).

De acordo com De Lima *et al.* (2017) a adição de Ag não resulta em formação de vacâncias adicionais, sugerindo que a Ag não entra na rede do CeO_2 e portanto, a geração de vacâncias ocorra apenas pelo aumento da redutibilidade deste óxido. Como a síntese em estudo ocorre à baixa temperatura, este efeito não deve ser muito significativo. Neste caso, o aumento do número de sítios básicos fortes após a adição da Ag ao CeO_2, talvez tenha papel preponderante.

5.2.2 Subprodutos

Além de DMC, dimetóximetano (DMM), formaldeído (FMD) e formiato de metila (FM) foram observados como produtos da reação de síntese direta de DMC. Os valores de rendimento de DMC, conversão de metanol e seletividades se encontram na Tabela 13.

Tabela 13. Rendimento de DMC, conversão de metanol e seletividade dos produtos (DMM, FM e FMD) gerados na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol, na fase líquida. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, pressão inicial de 50 bar de CO_2, 3 h, 100 mg de catalisador e 170 °C.

Catalisador	Rendimento /$mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$	Conversão MeOH /%	Seletividade /%			
			DMC	DMM	FM	FMD
CeO_2	0,50	0,87	12	72	16	0
Ag/Ce	1,04	0,52	68	4	11	17

A adição de Ag ao CeO_2 provoca um aumento da seletividade para DMC em mais de 5 vezes e uma diminuição importante nas seletividades de DMM e FM. Ela também provoca uma certa queda da conversão e aumento da seletividade para FMD.

No esquema da Figura 40 pode-se observar o mecanismo de síntese de DMC, FM e DMM baseado na literatura. O sistema relativo ao DMC foi discutido na revisão bibliográfica. Já com relação a FM e DMM observa-se que inicialmente ocorre a formação do formaldeído via desidrogenação. Espécies metóxidos são adsorvidas nos sítios ácidos e os sítios básicos fortes abstraem o hidrogênio destas gerando formaldeído (INUI *et al*., 2004; LUI e IGLESIAS, 2004). Este reage com o grupo metóxido gerando o hemiacetal. Este intermediário pode reagir novamente com grupos metóxidos sintetizando DMM ou com o hidrogênio oriundo da desidrogenação sintetizando o FM (ZHANG *et al*., 2007; ZHANG *et al.,* 2008).

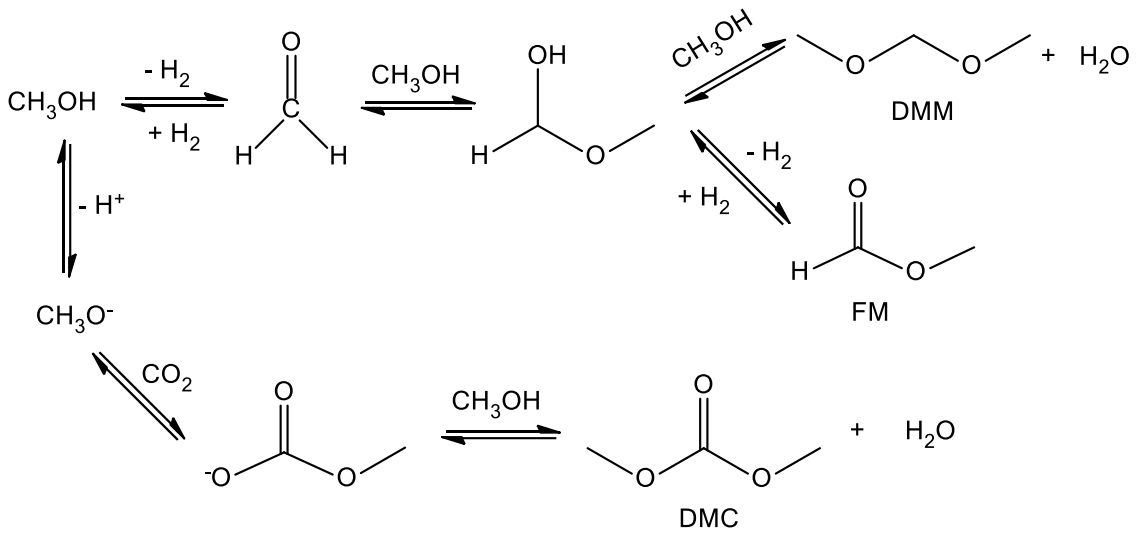


Figura 40. Proposta de esquema reacional da formação de todos os produtos envolvidos na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol. Fonte: elaboração própria baseada em Di Cosimo *et al*., 2000 e Inui *et al*., 2004.

O comportamento do catalisador de Ag, ou seja, a maior seletividade para DMC apresentada por este catalisador está relacionada à sua maior basicidade e vacâncias aniônicas. De fato, o metanol se adsorve nos sítios ácidos e tem o hidrogênio da hidroxila abstraído por uma base forte. Os grupos metóxidos ficam adsorvidos em sítios ácidos e interagem com o CO_2 formando DMC. A menor formação de DMM e FM significa a menor geração de FMD.

Em resumo os grupos metóxidos tendem a reagir mais com o CO_2 do que com outros grupos básicos para extração de um segundo hidrogênio que geraria

FMD e a seguir DMM e FM. É conhecido que o CO_2 interage (tem afinidade) com as vacâncias aniônicas do CeO_2 (LIU *et al.*, 2017; ZONETTI *et al.*, 2011). Os resultados mostram que a reação dos grupos metóxidos com o CO_2, supostamente adsorvido nas vacâncias, é prevalente em relação à geração de formaldeído.

Considerando que a formação de FMD pode também ocorrer via oxidação desidrogenativa, que segue o mecanismo redox de Mars Van Krevelen, na qual ocorre redução do óxido (MARS e KREVELEN, 1954), pode-se sugerir que o catalisador Ag/Ce também se reduz durante a reação via este processo, gerando mais vacâncias de oxigênio (MCFARLAND e METIU, 2013; WU *et al.*, 2015). Industrialmente, formaldeído é produzido a partir da oxidação do metanol e catalisadores mais comuns são à base de Ag metálico (KRALJ, 2010).

5.2.3 Uso do supressor 2-cianopiridina

A reação de CO_2 e metanol para produzir DMC forma água como subproduto. Além de poder promover a desativação do catalisador, a água presente no meio desfavorece o equilíbrio termodinâmico da reação. Devido a isso, foi investigado o efeito da adição da 2-cianopiridina como agente desidratante na síntese direta de DMC. Comparou-se o seu desempenho diante de ambos os catalisadores: CeO_2 e Ag/Ce.

Foram realizados testes variando a quantidade molar da 2-cianopiridina. Os resultados da conversão da 2-cianopiridina; ou seja, o quanto esta foi hidrolisada, e o rendimento de DMC antes e após a adição do supressor químico de água em diferentes concentrações se encontram na Tabela 14.

Sob condições eficazes de desidratação, nota-se que o rendimento de DMC na presença de ambos os catalisadores é dependente da quantidade molar de 2-cianopiridina. As altas conversões para a hidrólise mostram que a molécula de 2-cianopiridina é facilmente quebrada nas condições reacionais estabelecidas, gerando todos os subprodutos citados anteriormente (vide Figura 25) e observados por análise em CG-MS neste trabalho.

Tabela 14. Conversão da 2-cianopiriridina e rendimento de DMC para os catalisadores CeO_2 e 0,02Ag/Ce para diferentes quantidades molar do supressor químico de água. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 100 mg de catalisador, 170 °C, 3 h e 50 bar inicial de CO_2.

2-cianopiridina / mmol	Hidrólise da 2-cianopiridina / %		Rendimento / $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$	
	CeO_2	Ag/Ce	CeO_2	Ag/Ce
0	0	0	0,50	2,00
75	98	99	14,31	4,75
100	97	98	18,05	10,28

É comprovado que sem a adição de 2-cianopiridina o rendimento de DMC para ambos os catalisadores foi igual ou menor que 2 $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$. Entretanto, ao adicionar o supressor na presença de CeO_2 há um aumento significativo do rendimento sendo este muito menos significativo na presença do CeO_2 dopado com Ag.

De acordo com Honda *et al.* (2013, 2014b), supressores químicos de água, tais como a 2-cianopiridina, são facilmente hidrolisados na presença de catalisadores como o CeO_2, fazendo com que o rendimento de DMC aumente devido ao deslocamento de equilíbrio ocasionado pela hidrólise.

Este estudo comprovou que a reação se dá em duas etapas, sendo a primeira a formação de DMC e a segunda, a reação entre a 2-cianopiridina e a água produzida na primeira etapa. A hidrólise da 2-cianopiridina gera como subprodutos a 2-picolinamida, que ao reagir com uma molécula de metanol produz o picolinato de metila e amônia; esta última, ao reagir com DMC produz o carbamato de metila, reduzindo assim o rendimento deste produto. A Figura 41 representa o esquema reacional das etapas citadas.

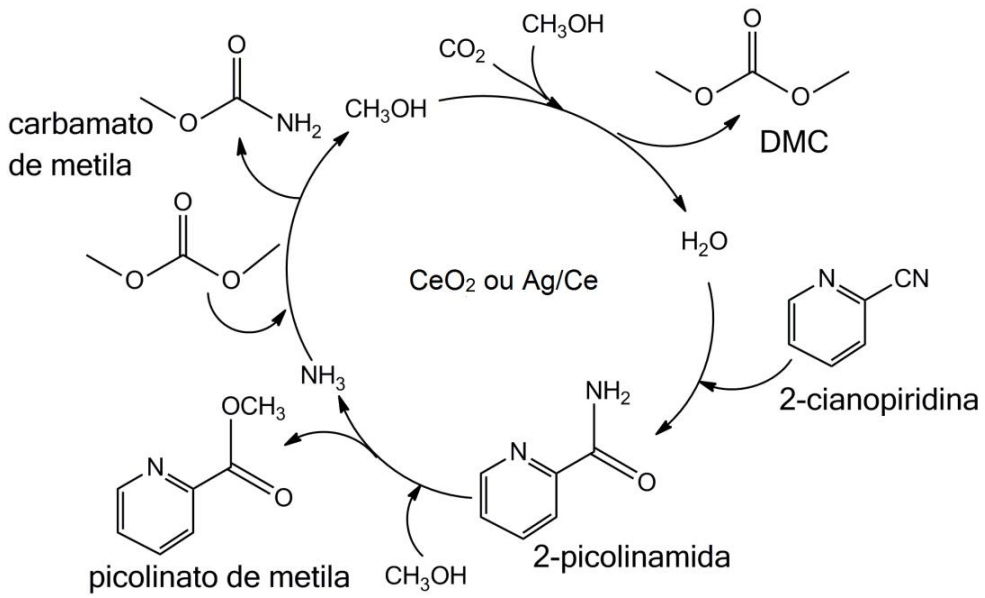


Figura 41. Esquema reacional da formação de subprodutos da hidrólise da 2-cianopiridina como supressor químico de água na síntese direta de DMC a partir de CO_2 e metanol com CeO_2 ou Ag/Ce como catalisador.

No entanto, nota-se que a Ag limitou a formação de DMC na presença da 2-cianopiridina, o que pode sugerir a possível complexação da Ag, um ácido de Lewis, com a 2-picolinamida formada após a rápida hidrólise da 2-cianopiridina. Stoian, Medina e Urakawa (2018) relataram o envenenamento da superfície do catalisador CeO_2 com a 2-picolinamida. A Figura 42 apresenta o possível esquema reacional entre a 2-picolinamida e o catalisador Ag/Ce.

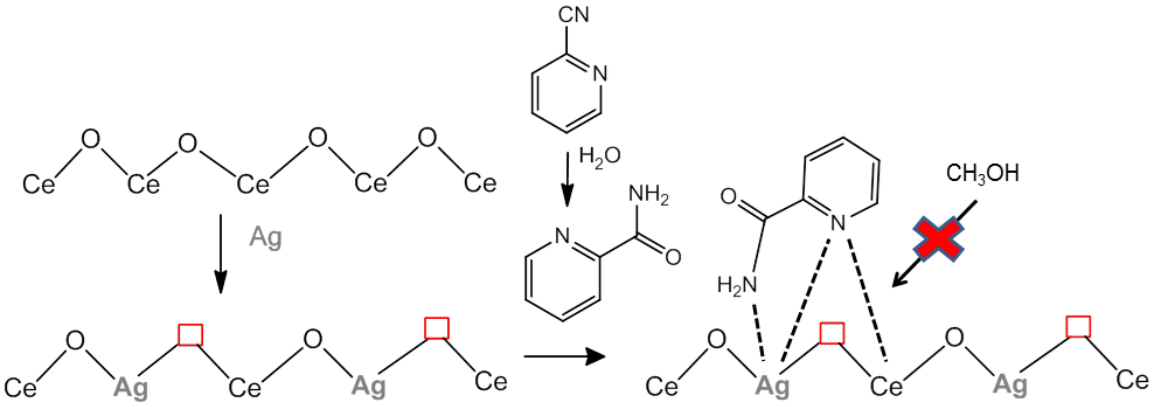


Figura 42. Esquema reacional mostrando a possível complexação da 2-picolinamida com o catalisador Ag/Ce.

Considerando o esquema reacional mostrado na Figura 42 acima, sugere-se que a Ag no CeO_2, reduz este gerando vacâncias de oxigênio, conforme visto por meio do TPR-H_2, e como a Ag apresenta caráter de um ácido forte de Lewis, a mesma complexa com os nitrogênios presentes nos grupos CN e no anel, por estes serem bases de Lewis, bloqueando de tal forma os sítios ativos do catalisador. A basicidade do átomo de N é mais forte que a do átomo de O na superfície, de tal forma, a Ag liga preferencialmente com o N (TAMURA *et al*., 2017).

Com isso, é proposto neste estudo que o emprego de 2-cinopiridina e o catalisador Ag/Ce faz com que haja a formação de um complexo que inibe a reação, bloqueando os sítios ativos e evitando a etapa de mecanismo de formação dos grupos metóxidos (primeira etapa da síntese de DMC).

5.3 CeO_2 DOPADO COM DIFERENTES TEORES DE Cu

5.3.1 Teste catalítico

Como os metais de transição Ag e Cu em teores de 0,02 e 0,5% em massa, respectivamente, sintetizados via método de coprecipitação, foram os que apresentaram melhores resultados nos testes catalíticos preliminares com os catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes metais (vide Tab. 10); os mesmos foram testados igualando seus teores em 0,02 e 0,5%, na busca do catalisador mais promissor na síntese de DMC. Entretanto, o método de síntese utilizado neste caso foi impregnação a seco. Os catalisadores não apresentaram uma mudança de coloração significativa, com exceção dos com teores de 0,5%, que apresentaram uma pequena mudança para cinza escuro. Os resultados dos testes catalíticos estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15. Rendimento de DMC para catalisadores de CeO_2 dopados com diferentes teores de Ag e Cu sintetizados pelo método de impregnação a seco e teor nominal de metal dopante. Condições reacionais: 170 °C, 50 bar de CO_2 inicial, 3 h e 100 mg de catalisador.

Catalisador	Teor de metal dopante / %	Rendimento / $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$
CeO_2	0	0,50
0,02Cu/Ce	0,02	2,26
0,5Cu/Ce	0,5	1,01
0,02Ag/Ce	0,02	2,00
0,5Ag/Ce	0,5	1,06

Observa-se que todos os catalisadores dopados apresentaram valores de rendimento de DMC maiores que o CeO_2. Porém, o catalisador 0,02Cu/Ce mostrou ser o mais promissor para a síntese de DMC, apresentando rendimento ligeiramente maior (2,26 $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$) comparado à Ag (2,00 $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$). Adicionalmente, o catalisador CeO_2 dopado com Ag (sintetizado via coprecipitação) não apresentou bons resultados quando o supressor químico de água, 2-cianopiridina, foi adicionado no meio reacional.

Com isso, avaliou-se o desempenho do catalisador CeO_2 com Cu na reação em estudo variando o teor do mesmo em 0,02; 0,04; 0,1 e 0,5 % em massa. Os resultados de desempenho e rendimento de DMC são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Rendimento de DMC, teor de Cu, conversão de metanol e seletividade de produtos sobre catalisadores à base de Cu-CeO_2. Condições reacionais: 170 °C, 50 bar de CO_2 inicial, 3 h e 100 mg de catalisador.

Catalisador	Teor de Cu / %	Rendimento / $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$	Conversão MeOH / %	Seletividade / %		
				DMC	DMM	FM
CeO_2	0	0,50	0,86	12	73	15
0,02Cu/Ce	0,02	2,26	0,90	82	5	13
0,04Cu/Ce	0,04	2,35	1,23	60	27	13
0,1Cu/Ce	0,1	1,19	1,20	33	18	49
0,5Cu/Ce	0,5	1,02	0,70	66	10	24

A adição de baixa concentração de Cu (0,02 e 0,04%) ao CeO_2 aumenta o rendimento de DMC em quatro vezes. No entanto, quando se emprega concentrações mais altas deste metal esse efeito é menos relevante. Nas condições reacionais utilizadas, o DMM foi o principal produto sobre o CeO_2. Como indicado no esquema da Figura 40, a formação deste produto envolve a oxidação ou desidrogenação do metanol em formaldeído, com a subsequente acetalização.

Por outro lado, ao aumentar a concentração de Cu, a seletividade a formiato de metila tende a aumentar. Essa tendência concorda com os resultados relatados por Wada *et al.* (2013) e seus catalisadores de Cu-CeO_2 na síntese direta de DMC. O catalisador com 0,1% de Cu mostrou um decaimento na seletividade a DMC, sendo este teor de Cu intermediário entre os catalisadores com baixa e alta concentração (0,02 e 0,5%), que apresentaram a melhor seletividade. Isto pode estar relacionado com partículas de Cu sendo depositadas na superfície do CeO_2 a partir deste teor.

Para melhor compreender o efeito do Cu no comportamento catalítico do CeO_2, os catalisadores com dopagem de 0,02 e 0,5% de Cu foram investigados em mais detalhes, por meio de caracterizações especificas, e comparados ao CeO_2 de referência.

5.3.2 Caracterização

5.3.2.1 Área específica e composição química

Os resultados de área específica pelo método BET e da composição química dos elementos estão apresentados na Tabela 17. Por meio dos valores obtidos, verifica-se que a área específica do CeO_2 se manteve praticamente inalterada após a dopagem com maior e menor concentração de Cu, o que não influencia significativamente no desempenho catalítico.

Tabela 17. Área específica (A) e teor de Cu dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce.

Catalisador	Teor de Cu / %	A / $m^2\ g^{-1}$
CeO_2	0	52
0,02Cu/Ce	0,02	57
0,5Cu/Ce	0,5	56

5.3.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores de CeO_2 e CeO_2 dopados com Cu nos teores 0,02 e 0,5% em massa se encontram na Figura 43. Ambos catalisadores apresentaram estrutura cristalina do tipo fluorita do CeO_2, com picos de difração característicos correspondentes aos planos indexados no gráfico.

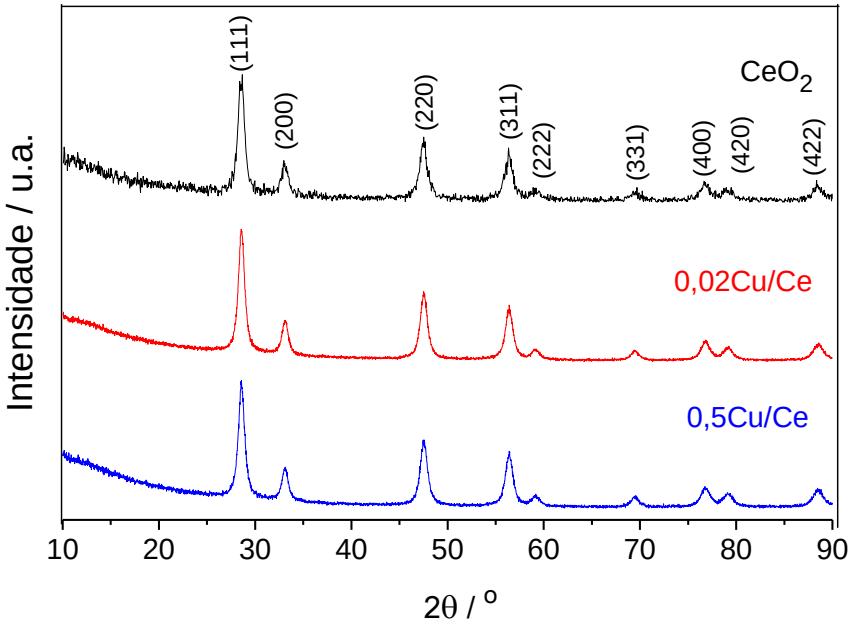


Figura 43. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce.

Diferentemente do catalisador de CeO_2 dopado com Ag, visto anteriormente, não se observa nos difratogramas de CeO_2 dopado com baixo e alto teor de Cu nenhum alargamento do pico na direção (111), relacionado a uma possível diminuição do tamanho de cristalito do catalisador. Conforme mostrado na Tabela

18, não houve mudança significativa no tamanho médio de cristalito entre os catalisadores, sendo este determinado pela Equação de Scherrer.

Tabela 18. Tamanho médio de cristalito dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce.

Catalisadores	2θ / °	FWHM / °	Tamanho de cristalito / nm
CeO_2	28,66	0,7525	10,9
0,02Cu/Ce	28,50	0,7576	10,8
0,5Cu/Ce	28,52	0,7371	11,1

A ausência de picos de difração em 35,5° e 38,8°, associados aos planos de CuO (002) e CuO (111), pode ser devida ao baixo teor de metal dopante indetectável pela técnica de DRX. Além disso, possivelmente pelo mesmo motivo citado acima não foi observado o deslocamento das reflexões do CeO_2, resultado da formação de óxidos mistos.

YANG *et al.* (2009) sintetizaram óxidos mistos CuO-CeO_2 pelo método hidrotérmico variando o teor de Cu em 1, 5, 10 e 15% e obtiveram picos de difração típicos de CeO_2 para todas as amostras, enquanto as fases de CuO não foram detectadas para o catalisador contendo 1% de Cu devido ao baixo teor. Quando o teor de Cu aumentou para 5%, os picos típicos de CuO apareceram e as intensidades aumentaram com o aumento do teor. Isso indica a sensibilidade de detecção dos picos relacionados ao CuO com baixo teor.

5.3.2.3 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS UV-Vis)

A técnica de refletância difusa na região do UV-Vis pode identificar os estados de oxidação e a coordenação de diferentes íons metálicos por meio das transições eletrônicas (ALVES, 2018). Os espectros de refletância difusa UV-Vis (análise não quantitativa) dos catalisadores estão mostrados na Figura 44.

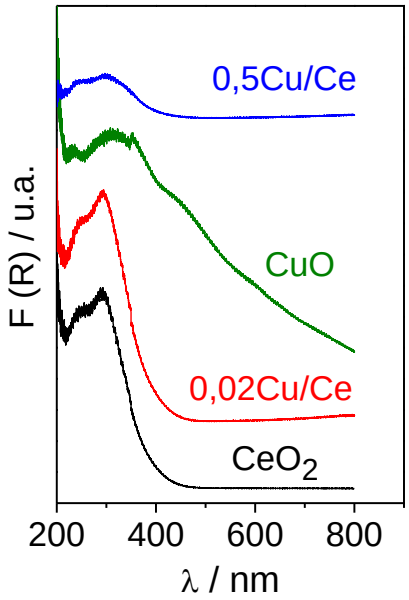


Figura 44. Espectros de DRS UV-Vis dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce.

Observa-se que os catalisadores 0,02Cu/Ce e CeO_2 mostram espectros na região do ultravioleta (200 a 400 nm) similares entre si. Duas bandas de absorção a 241 e 291 nm podem ser observadas e foram atribuídas a transições de transferência de carga: $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ e $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$, respectivamente (AYASTUY *et al*., 2010; YU *et al*., 2011; RAO *et al*., 2010).

O espectro de 0,5Cu/Ce exibe uma banda larga em torno de 311 nm. Considerando os espectros de CuO e CeO_2, esta banda larga pode estar associada não somente à transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ do CuO (AYASTUY *et al*., 2010; AGUILA *et al*., 2013), mas também às absorções de CeO_2. As bandas de absorção de 0,5Cu/Ce e CuO padrão são muito semelhantes. Isso indica a presença de espécies de CuO na superfície do catalisador.

Os valores de *band gap* dos catalisadores foram determinados pelo método gráfico por meio dos coeficientes linear e angular das curvas de $[F(R).h\upsilon]^{1/2}$ *versus* $h\upsilon$ (Apêndice B), em que *F(R)* é a função de Schuster-Kubelka-Munk. A *band gap* do material é a razão do coeficiente linear pelo coeficiente angular. Os valores de *band gap* estimados estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19. Valores de *band gap* dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce calculados por meio do método gráfico a partir dos espectros de DRS UV-Vis.

Catalisador	Band gap (eV)
CeO_2	2,67
0,02Cu/Ce	2,55
0,5Cu/Ce	2,28

O valor de *band gap* dos catalisadores reduz gradualmente com o aumento da concentração de Cu, passando de 2,67 eV (CeO_2) para 2,55 eV para CeO_2 dopado com 0,02% do metal, o que indica uma melhora nas propriedades eletrônicas com aumento da condutividade elétrica do óxido, tornando o material com características metálicas.

De fato, a adição de CuO, um semicondutor do tipo p com *band gap* de 1,2 eV, em CeO_2, cria um novo nível de energia (dopante) entre as bandas de valência e condução, resultando em uma menor energia do O^{2-} (2p) para Cu^{2+} (3d), conforme esquematizado na Figura 45. Estas modificações nas transições eletrônicas explicam porque a cor do CeO_2 muda de amarelo para cinza escuro à medida que Cu em maior teor é incorporado.

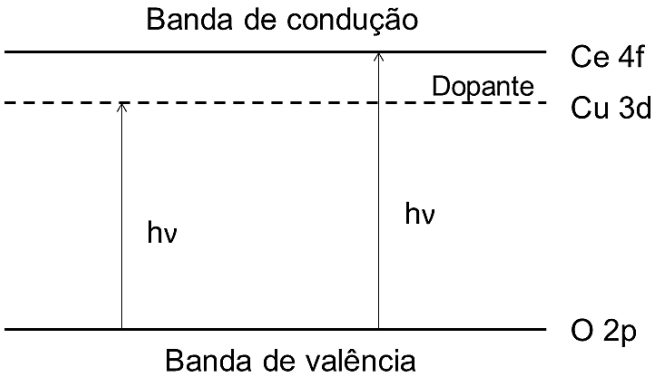


Figura 45. Esquema da diminuição da energia de *band gap* causada pela presença do dopante Cu^{2+} na estrutura do CeO_2. Fonte: adaptado de Yue e Zhang, 2009.

Os resultados, em geral, mostram que o Cu pode estar inserido na rede do catalisador CeO_2 na forma de íons Cu^{2+}, melhorando suas propriedades eletrônicas

por meio do decaimento da *band gap*. Se houve ou não a inserção da espécie Cu^{2+} na rede do CeO_2, isto só será confirmada por meio da técnica de EPR, que será apresentada nos próximos tópicos.

5.3.2.4 Redução à temperatura programada (TPR-H_2)

A Figura 46 exibe os perfis de TPR-H_2 dos catalisadores. Em todos os perfis são observados dois picos, em que o primeiro, em baixa temperatura, é referente à redução do CeO_2, isto é, redução dos cátions Ce^{4+} da camada mais externa (redução superficial) para Ce_2O_3 [Equação (10)].

O segundo pico, em alta temperatura, é devido à redução parcial da camada mais interna (*bulk*) do CeO_2 para Ce_2O_3 (LETICHEVSKY *et al*., 2005; DE LIMA *et al*., 2017; ANSARI *et al*., 2016). O pico negativo em aproximadamente 600 °C para os catalisadores dopados é formado a partir da redução de carbonatos no *bulk* (PERRICHON *et al*., 1994).

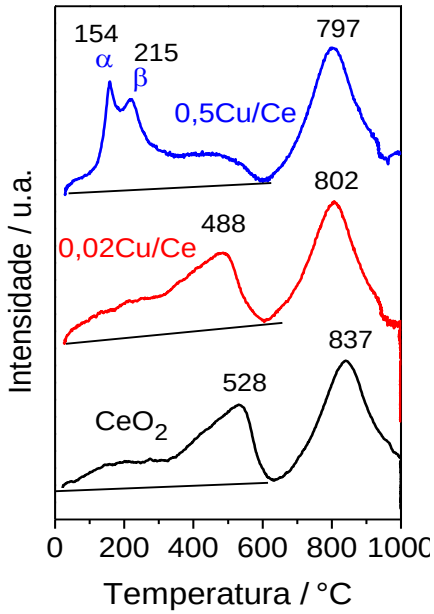


Figura 46. Perfis de TPR-H_2 dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce e região da quantificação do consumo de H_2.

$$2CeO_2 + H_2 -> Ce_2O_3 + H_2O \qquad (10)$$

De acordo com a Figura 46, o perfil do catalisador CeO_2 mostra dois picos largos: um com máximo a 528 °C e outro a 837 °C. Com uma possível incorporação de Cu^{2+}, a tendência geral é o deslocamento do pico relacionado à redução superficial para temperaturas menores. Em 0,02Cu/Ce, ambos os picos mudam para temperaturas mais baixas. Além disso, o consumo de H_2 do primeiro pico aumenta em torno de 10% em comparação ao CeO_2 (636 $\mu molg^{-1}$). Esses resultados mostram que a espécie de Cu facilita a redução do CeO_2.

O aumento da área do pico pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre o Cu e o óxido de cério por meio da formação de uma solução sólida Ce-O-Cu; ou seja, entrada do Cu na rede do CeO_2, que pode criar distorção estrutural e vacâncias de oxigênio (YEN *et al*., 2012; ANSARI *et al*., 2016). A dopagem do CeO_2 com cobre facilita a redução do catalisador, como mostra o TPR.

Quando CeO_2 é dopado com maior quantidade de Cu (0,5%), nota-se a presença de dois ombros α e β. Para Ansari *et al.* (2016), esses ombros correspondem à redução das espécies de Cu superficiais, isto é, $CuO \rightarrow Cu_2O$ (pico β) e $Cu_2O \rightarrow Cu^o$ (pico α).

Apesar de apresentar uma maior redução à baixa temperatura, a quantidade de consumo de H_2 para o primeiro pico do catalisador 0,5Cu/Ce é muito semelhante ao do 0,02Cu/Ce (641$\mu molg^{-1}$). Já o consumo de H_2 associado à redução dos cátions Ce^{4+} no *bulk* manteve-se constante (em torno de 915 $\mu molg^{-1}$) para todos os catalisadores, mesmo com o aumento da quantidade de dopante. Assim, a presença do Cu metálico promoveu a redução da superfície do CeO_2 em temperaturas muito mais baixa que os demais.

Os resultados de DRS UV-Vis e TPR sugerem que no caso de maior concentração de Cu, CuO e CeO_2 parecem ser as espécies mais importantes. Na baixa concentração de Cu, os perfis de TPR sugerem uma interação entre este metal e o CeO_2 com a possível geração de vacâncias de oxigênio.

5.3.2.5 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

Os óxidos CuO e CeO_2 apresentam a mesma estrutura cristalina cúbica de face centrada, mas com ambiente de coordenação diferente, sendo octaédrica para CeO_2 e quadrado planar para CuO, conforme pode ser visto pela Figura 47. Segundo Maciel *et al*. (2012), o Cu pode se apresentar junto com o CeO_2 na forma de *clusters* de CuO; CuO e solução sólida de CuO e CeO_2.

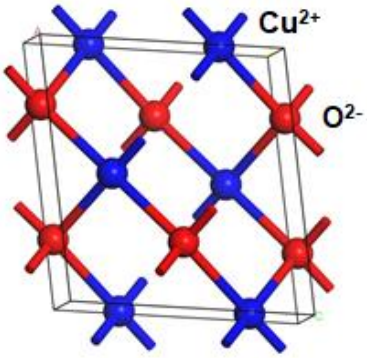


Figura 47. Estrutura cristalina do CuO. Fonte: Software BIOVIA Materials Studio, 2017.

No caso da formação de óxidos mistos, devido à diferença de tamanho entre os raios iônicos do Ce^{4+} (r = 0,101 nm) e Cu^{2+} (r= 0,073 nm), é de se esperar que os íons Cu^{2+} não se encaixem adequadamente nas posições padrões do cério na rede cristalina do CeO_2, o que pode acarretar a formação de distorções estruturais com geração de tensão na rede e, consequentemente, favorecer a formação de vacâncias de oxigênio (WANG *et al*., 2011). Mas, o que de fato favorece a formação de vacâncias é o diferente grau de oxidação.

Com o intuito de obter informações relacionadas à possível formação de vacâncias de oxigênio e identificar íons de metais de transição e seus respectivos estados de oxidação, utilizou-se a técnica de ressonância paramagnética de elétrons (EPR). As medidas de EPR fornecem informações importantes quanto a natureza química das espécies de Cu inseridas ou não na rede cristalina do CeO_2 buscando informações complementares às outras técnicas.

Neste estudo foram obtidos espectros à temperatura ambiente para os catalisadores em seus estados oxidados e reduzidos a 170 °C (temperatura da reação em estudo). Os resultados são apresentados na Figura 48.

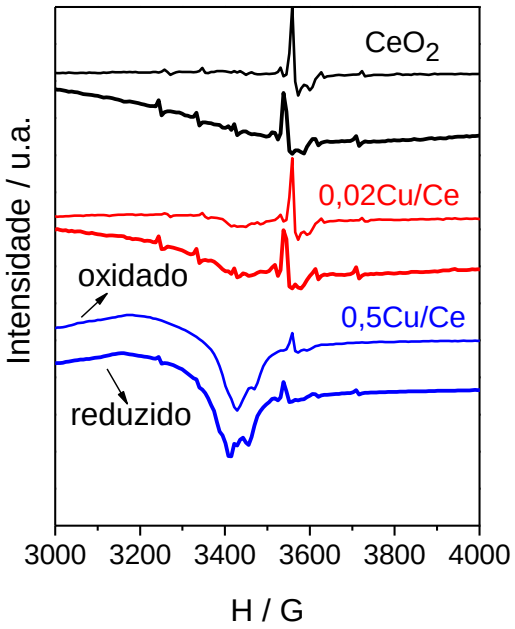


Figura 48. EPR dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce em seus estados oxidados e reduzidos a 170 °C.

É possível evidenciar diferenças nos espectros para as amostras oxidadas e reduzidas. Nos espectros reduzidos de CeO_2 e 0,02Cu/Ce observa-se um sinal largo sobreposto aos sinais paramagnéticos (sinal em aproximadamente 3400 G), que está associado ao aumento do número de vacâncias devido à redução das amostras.

A Figura 49 exibe os espectros de EPR de CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce nos seus estados reduzidos, evidenciando melhor a região de interesse. Todos os três catalisadores mostraram dois sinais paramagnéticos relacionados com Ce^{3+}, que podem ser atribuídos a elétrons desemparelhados (O^{2-} e O^{-}) e íons Ce^{3+} estabilizados por defeitos na rede, respectivamente (ELSALAMONY *et al.*, 2013).

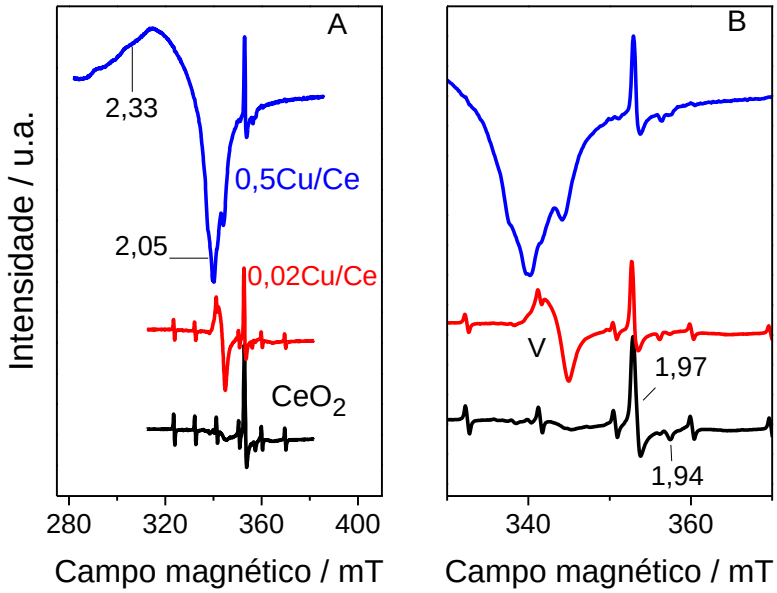


Figura 49. (A) Espectros de EPR dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce (amostras reduzidas), (B) escala amplificada do mesmo espectro.

O espectro de EPR do 0,02Cu/Ce mostra um sinal V de alta intensidade associado às vacâncias isoladas de oxigênio (centros paramagnéticos isolados). O catalisador CeO_2 apresenta sinal paramagnético isolado correspondente às vacâncias de oxigênio, mas com intensidade muito menor em relação ao 0,02Cu/Ce. Já o espectro de 0,5Cu/Ce exibe sinais intensos relacionados ao componente mononuclear de Cu^{2+} (picos com divisão de hiperfinos).

Os valores do fator g, calculados por meio da Equação (8) (vide seção 4.3.8), estão dispostos na Tabela 20. De acordo com Moog *et al.* (2014), estes valores são característicos do número de coordenação e da simetria do sítio local.

Tabela 20. Valores de g identificados nos espectros de EPR dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce reduzidos a 170 °C.

Catalisador	Sinal Ce^{3+}		Sinal Cu^{2+}		Sinal V	
	$g_{perpendicular}$	$g_{paralelo}$	$g_{perpendicular}$	$g_{paralelo}$	$g_{perpendicular}$	$g_{paralelo}$
CeO_2	1,97	1,94				
0,02Cu/Ce	1,97	1,94			2,04	2,02
0,5Cu/Ce	1,97	1,94	2,05	2,33		

A presença de vacâncias no catalisador 0,02Cu/Ce sugere que o Cu^{2+} substituiu o Ce^{4+} na rede do CeO_2, gerando vacâncias (MCFARLAND e METIU, 2013), como exemplificado na Figura 50. Em contraste, o espectro de 0,5Cu/Ce mostra a presença de Cu^{2+} que está associado ao óxido de cobre (CuO) na superfície do CeO_2. No entanto, não é possível inferir a existência de vacâncias de oxigênio ou inserção de Cu na rede do CeO_2 no catalisador 0,5Cu/Ce devido ao sinal largo, referente à espécie Cu^{2+}, se sobrepor. Estes resultados são consistentes com os dados de TPR e DRS UV-Vis citados anteriormente.

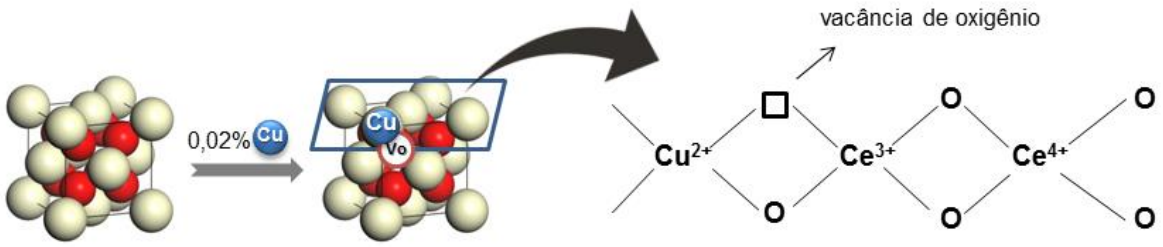


Figura 50. Representação da formação de vacâncias de oxigênio (Vo) em 0,02Cu/Ce após a entrada de Cu^{2+} na rede do CeO_2.

5.3.2.6 Termodessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD de CO_2)

O número de sítios básicos obtidos via TPD de CO_2 dos catalisadores é mostrado na Tabela 21. As curvas de deconvolução para determinação dos sítios básicos fortes, médios e fracos estão apresentadas no Apêndice C.

Tabela 21. Número de sítios básicos fracos + médios (B_{w+m}) e sítios básicos fortes (B_s) obtidos via TPD de CO_2.

Catalisador	$B_{(w+m)}$ $\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$	B_s $\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$
CeO_2	150	14
0,02Cu/Ce	152	22
0,5Cu/Ce	147	27

Todos os catalisadores exibem quase o mesmo número de sítios básicos fracos + médios, enquanto o número de sítios básicos fortes aumenta à medida que a concentração de Cu também aumenta.

Os sítios básicos fortes são responsáveis pela ativação do metanol transformando-o em espécies metóxidos e consequentemente na formação do hemicarbonato e DMC por meio da reação de CO_2 com as espécies metóxidos (DI COSIMO *et al*., 1998; ALMUSATEER, 2009; AOUISSI *et al*., 2010; LEE *et al*., 2011; KABRA *et al*., 2016). Porém, um aumento no número de sítios básicos fortes no catalisador, como mostrou a Tabela 20, não favoreceu a atividade catalítica do CeO_2 dopado com maior concentração de Cu na síntese de DMC, ou seja, outras propriedades foram relevantes para tal resultado.

Segundo Metiu *et al.* (2012) e Wu *et al.* (2015), quando o átomo de oxigênio é removido da superfície de um óxido; ou seja, ocorre a redução do mesmo, há geração de vacâncias aniônicas de oxigênio, que possuem forte caráter básico e parecem estar associadas com a maior atividade catalítica à formação de DMC, como no caso do 0,02Cu/Ce. Vale destacar que durante as análises de TPD de CO_2 não foi considerada a quantificação dos sítios básicos das vacâncias, pois as amostras analisadas estavam oxidadas e não reduzidas.

5.3.2.7 Reações de conversão do isopropanol a propeno e acetona

A Tabela 22 apresenta as taxas de formação de propeno e acetona após desidratação e desidrogenação de isopropanol, respectivamente (Figura 51). A conversão de isopropanol foi empregada como reação modelo para determinar as propriedades ácidas e básicas do catalisador (CHAGAS *et al.,* 2018).

Tabela 22. Taxas de formação de propeno ($r_{propeno}$) e acetona ($r_{acetona}$) a partir da conversão de isopropanol a 200 ° C.

Catalisador	$r_{propeno}$ µmol g_{cat}^{-1} min^{-1}	$r_{acetona}$ µmol g_{cat}^{-1} min^{-1}
CeO_2	9	198
0,02Cu/Ce	9	244
0,5Cu/Ce	4	344

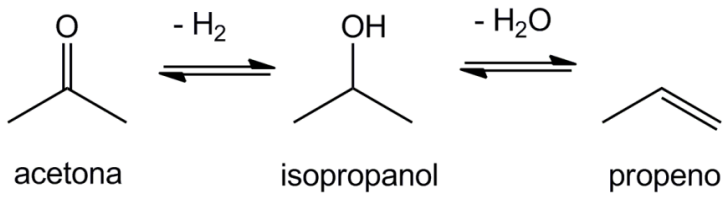


Figura 51. Conversão de isopropanol. A desidratação ao propeno está associada às propriedades ácidas, enquanto a desidrogenação à acetona está relacionada com as propriedades básicas.

Todos os catalisadores mostraram baixa atividade para a desidratação do isopropanol, o que é consistente, pois o CeO_2 é conhecido pela sua baixa acidez. A adição de Cu ao CeO_2 favoreceu a desidrogenação, conforme visto com o aumento da taxa de formação da acetona para os catalisadores 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce, e o que está de acordo com o aumento da basicidade visto nos resultados de TPD de CO_2.

Segundo Védrine (2015), a geração de propeno pode ocorrer por meio de três mecanismos diferentes: 1) mecanismo por eliminação E1: passa pela etapa de formação de carbênio por meio da adsorção do grupo OH em sítio de BrØnsted (ácido forte); 2) mecanismo E2: abstração simultânea de espécies OH e βH por um par de sítios fortes ácidos e básicos e 3) mecanismo Ec1: emprega pares de ácidos médios/fracos e sítios básicos fortes. Inicialmente, o próton da hidroxila do isopropanol é abstraído por um sítio básico gerando uma espécie de alcóxido. Depois disso, um sítio básico abstrai um átomo β-H do alcóxido adsorvido no sítio ácido produzindo propeno e água.

Já a desidrogenação do isopropanol em óxidos também requer um par de sítios ácidos médio/fracos e sítios básicos fortes de Lewis. Depois disso, um sítio básico abstrai o hidrogênio da hidroxila formando uma espécie alcóxido. Então o α-H do alcóxido é abstraído por outro sítio básico forte produzindo o aldeído/cetona.

De fato, na desidratação muitos mecanismos são possíveis usando diferentes sítios. Além disso, o mecanismo da desidrogenação é considerado por Védrine (2015), concertado, ou seja, ocorre por uma ação associada e simultânea dos sítios ácidos e básicos (abstração dos hidrogênios). Assim, as taxas de desidrogenação e desidratação podem não medir a basicidade e acidez diretamente, respectivamente. Os resultados obtidos com esta reação modelo devem ser vistos com cautela.

Com relação à basicidade, vale destacar que o hidrogênio formado na desidrogenação pode reduzir o Cu^{2+} a Cu metálico e consequentemente mais acetona pode ser gerada com o catalisador com maior concentração de Cu (0,5Cu/Ce) via desidrogenação por metal (CUNNINGHAM *et al*., 1986; RIOUX e VANNICE, 2002). A razão dos valores da taxa de desidrogenação dos catalisadores de Cu (1,4), comparada com a razão do número de sítios básicos fortes destes catalisadores (1,2), apresentam certa diferença, mostrando o papel da desidrogenação por metal. Mas, de modo geral, os resultados confirmam o TPD de CO_2 e a esperada baixa acidez do CeO_2.

5.3.3 Subprodutos da síntese de DMC via CO_2 e metanol e estudo do efeito da temperatura e tempo

Com a coleta da fase gasosa pós-reação foi possível analisar os produtos formados nesta fase e quantificar o número de mols de cada produto por meio de curva de calibração e cálculos de conversão utilizando a Equação de Clapeyron dos gases ideais ($\mathrm{PV = nRT}$) como uma aproximação.

Sabe-se que, pela equação dos gases ideais e pelo programa Hysys®, 0,119 mol de CO_2 está possivelmente em seu estado supercrítico, o que o torna um ótimo solvente, e 0,05 mol de CO_2 encontra-se no estado gasoso; e 0,342 mol de metanol está no estado líquido e 0,03 mol em estado gasoso nas condições de operação

deste estudo (170 °C e 100 bar), relatando que a mesma ocorre preferencialmente no estado líquido.

Com isso, foi realizada a somatória do número de mols quantificados na fase líquida e gasosa e então, as seletividades e conversão foram determinadas pelas Equações (4) e (5). Não foi observada a formação de produto distinto em ambas as fases.

Dimetóximetano e formiato de metila foram observados como subprodutos da reação de síntese direta de DMC nas duas fases consideradas do meio reacional. Tanto a síntese de DMM quanto de FM estão relacionadas com a reação do formaldeído (não observado para os catalisadores com Cu), formado a partir da oxidação ou desidrogenação do metanol (ZHANG *et al*., 2007; ZHANG *et al*., 2008) (vide Fig. 40).

O efeito do tempo e temperatura de reação usando 0,02Cu/Ce como catalisador é mostrado na Figura 52. Pode-se observar na Fig. 52a que a seletividade ao DMC diminui com o tempo, enquanto a seletividade ao DMM aumenta para períodos mais longos, sugerindo que um produto é formado em função do outro.

Este resultado pode ser explicado pelas limitações termodinâmicas na formação de DMC. No início, o DMC é formado mais rapidamente que DMM e, devido a isso, sua seletividade é alta (acima de 80%). A produção de DMM requer primeiramente a formação de formaldeído (Fig. 40), proveniente da oxidação ou desidrogenação do metanol. No entanto, o aumento da concentração de água, fruto da própria geração de DMC e do DMM, deve limitar a formação do primeiro que é severamente limitado pela termodinâmica (presença de água), resultando na diminuição da sua seletividade em tempos mais longos e favorecendo o DMM.

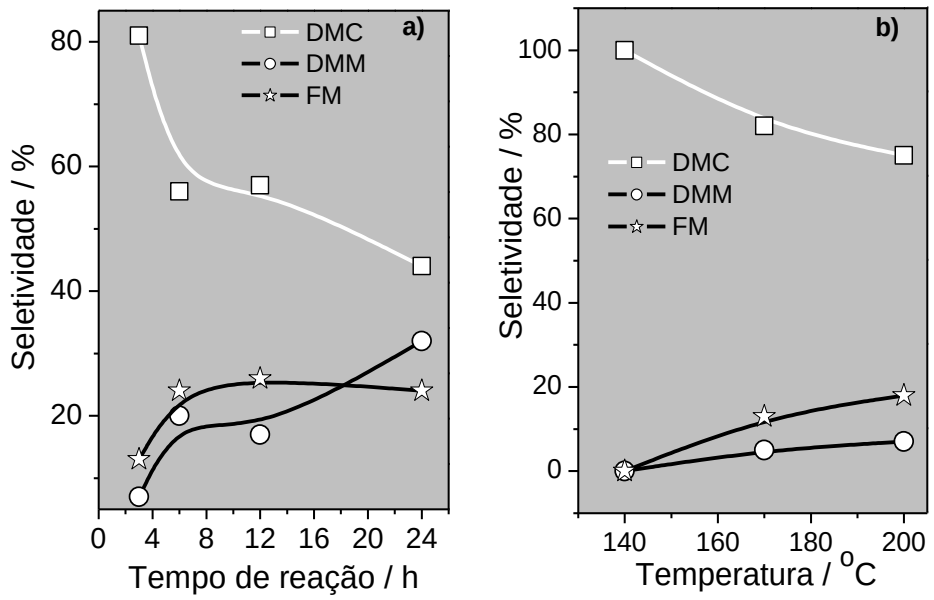


Figura 52. (a) Efeito do tempo de reação na síntese de DMC para o catalisador 0,02Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 170 °C e 100 mg de catalisador; (b) Efeito da temperatura na síntese de DMC para o catalisador 0,02Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h e 100 mg de catalisador.

A Figura 52b mostra que a seletividade para o DMC é maior em temperaturas mais baixas, consistente com a exotermicidade da reação. Com isso, 100% de DMC foi observado a 140 °C. O aumento da temperatura diminui a seletividade ao DMC, favorecendo a geração de subprodutos, principalmente o FM, produzido a partir do formaldeído e que não parece ser cineticamente favorecido em temperaturas mais baixas.

Após este estudo foram escolhidos os parâmetros de 140 °C e 3 h para comparar o desempenho catalítico, em termos de conversão de metanol (X_{CH3OH}) e seletividade para DMC, DMM e FM, dos três catalisadores: CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 53.

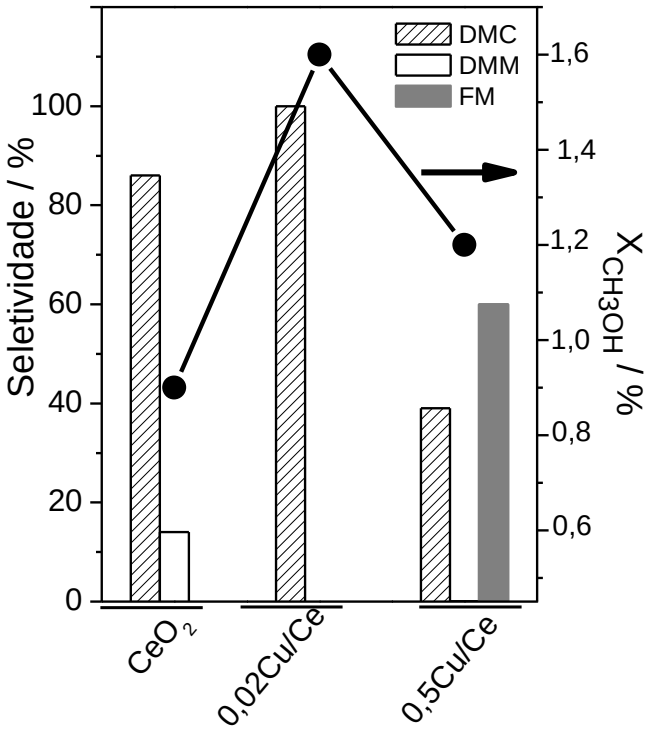


Figura 53. Desempenho catalítico de CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar de CO_2 inicial, 140 °C, 3 h e 100 mg de catalisador.

Foi observada a formação de dimetil éter (DME) na fase gasosa coletada para o catalisador CeO_2. A seletividade a este composto foi menor que 1%, sendo formado a partir da desidratação do metanol.

Conforme o gráfico da Figura 53, o catalisador CeO_2 exibe alta seletividade ao DMC. Este óxido apresenta sítios básicos fortes (Tabela 21), que possivelmente promovem a formação de espécies metóxidos e a adsorção de CO_2 (ARESTA *et al.,* 2010; ARESTA *et al*., 2015). No entanto, este catalisador também gera DMM. Este produto ocorre devido à oxidação do metanol a formaldeído e sua reação adicional com o metanol. O formaldeído pode ser sintetizado por desidrogenação ou desidrogenação oxidativa do metanol, em ambos os casos os sítios básicos fortes participam da etapa limitante destas reações (DE LIMA *et al.,* 2017).

Os resultados mostram que a dopagem de CeO_2 com 0,02% de Cu leva a um catalisador muito seletivo, com 100% de seletividade para DMC a 140 °C. Este catalisador apresenta um número maior de sítios básicos fortes que o CeO_2 (Tab.

21), além de apresentar vacâncias de oxigênio, que estão associadas à forte basicidade (METIU *et al*., 2012).

No caso do catalisador 0,5Cu/Ce, o maior número de sítios básicos fortes comparados ao CeO_2 parece também favorecer a formação de formaldeído a 140 °C, inibindo a adsorção de CO_2 e, consequentemente, gerando DMM e FM a baixas temperaturas. A discussão desenvolvida para o catalisador de Ag parece ser aqui também adequada. Sem dúvida, há uma prevalência da reação da espécie metóxido com o CO_2, este adsorvido nas vacâncias de oxigênio, conforme mostra o mecanismo da Figura 17, proposto por Wada *et al.* (2013); gerando portanto o DMC em detrimento da formação do aldeído que geraria DMM e FM.

A maior seletividade para o formiato de metila para o catalisador 0,5Cu/Ce pode ser explicada pelo estado de oxidação do Cu neste catalisador. Os resultados de TPR e EPR indicaram a formação de CuO na superfície do CeO_2, que pode ser parcialmente reduzido a Cu metálico nas condições de reação, favorecendo etapas de desidrogenação (geração de formaldeído), de primordial importância na via mecanística para a síntese do formiato de metila.

5.3.4 Supressores químicos de água

A reação do CO_2 com o metanol gera água como subproduto. A Figura 12 mostra a termodinâmica da reação, que tem ΔG positivo de 26 kJ/mol, sendo não espontânea e fortemente limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Portanto, baixas conversões de metanol são geralmente obtidas se nenhum agente desidratante for adicionado ao meio para deslocar o equilíbrio.

Com isso, estudou-se a síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol com os catalisadores CeO_2 e 0,02Cu/Ce, usando 2-cianopiridina (2-CP) e tricloroacetato de metila (TCLM) como agentes desidratantes ou também conhecidos como supressores químicos de água. Os resultados de rendimento de DMC, conversão de metanol e seletividade para diferentes subprodutos gerados para ambos os catalisadores se encontram nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23. Efeito do supressor químico de água na formação de DMC a partir de CO_2 e metanol sobre o catalisador CeO_2. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 100 mg de catalisador, 140 °C, razão molar metanol e supressor de 2:0,1.

Supressor	Rendimento /$mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$	Conversão MeOH /%	Seletividade /%		
			DMC	DMM	FM
--	1,6	0,9	86	14	0
2-CP	12,8	4,1	100	0	0
TCLM	33,1	11,7	94	4	2

Tabela 24. Efeito do supressor químico de água na formação de DMC a partir de CO_2 e metanol sobre o catalisador 0,02Cu/Ce. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 100 mg de catalisador, 140 °C, razão molar metanol e supressor de 2:0,1.

Supressor	Rendimento /$mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$	Conversão MeOH /%	Seletividade /%		
			DMC	DMM	FM
--	2,3	1,6	100	0	0
2-CP	14,5	5,0	100	0	0
TCLM	35,7	14,0	80	19	1

O uso de TCLM levou ao maior rendimento de DMC em comparação com 2-CP para ambos catalisadores CeO_2 e 0,02Cu/Ce. No entanto, a seletividade para DMC foi de 94% para CeO_2 e 80% para 0,02Cu/Ce, com formação de DMM e FM. A produção de ambos os produtos pode ser explicada pela formação de ácido tricloroacético na hidrólise do TCLM (vide Fig. 26). A acetilação é uma reação catalisada por ácido e favorecida pela presença de um ácido forte no meio, o que conduz a geração de DMM e FM devido ao ácido tricloroacético existente no meio reacional.

O bom desempenho do TCLM como agente desidratante para a síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol pode ser atribuído à sua reatividade em relação à hidrólise (MARCINIAK e MOTA, 2017). Em experimentos de controle da hidrólise de TCLM e 2-CP a 65 °C e 2 h, usando Amberlyst-15 como catalisador ácido, 2-CP não foi convertido, enquanto o TCLM apresentou cerca de 82% de conversão.

A diferença de reatividade pode explicar os melhores resultados encontrados com o TCLM como supressor químico de água em comparação com o 2-CP. Além disso, a remoção de água pelo TCLM pode aumentar o número de vacâncias de oxigênio, resultando em um catalisador mais ativo. A adição deste possivelmente favorece, não só a termodinâmica, mas também a cinética da reação.

Deve-se ressaltar que a razão molar de metanol para o supressor foi de apenas 10% do valor estequiométrico devido à reduzida quantidade de reagentes. A principal intenção dos experimentos foi comparar os dois agentes desidratantes.

Estudos recentes (HONDA *et al*., 2014a; P e DARBHA, 2016; STOIAN *et al*., 2017) mostraram que o uso combinado de CeO_2 e 2-cianopiridina leva a altos rendimentos de DMC. No entanto, a hidrólise do grupo nitrila gera 2-picolinamida e outros subprodutos, que são um pouco difíceis de reconverter na nitrila original.

O uso de TCLM, além de proporcionar maiores rendimentos de DMC em comparação com 2-CP, oferece a vantagem da potencial recuperação do ácido gerado após a hidrólise que pode ser reciclado para o éster, tornando todo o processo mais sustentável.

Não foi estudada neste trabalho a recuperação do ácido tricloroacético formado, mas foi realizada a detecção deste por meio de estudos analíticos, com curva potenciométrica após a neutralização da fase líquida no final da reação com a base padronizada de NaOH (0,1 mol L^{-1}) e 4 % p/v da amostra reacional. As curvas se encontram no Apêndice D.

O uso inédito do sistema catalisador de CeO_2 dopado com Cu e tricloroacetato de metila parece ser promissor na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol, sendo que a adição de agente desidratante é necessária para alterar o equilíbrio da reação para alcançar alta conversão. Ademais, a formação do metanol oriundo da hidrólise do éster, mostrou ser essencial para o aumento no rendimento de DMC, provocando uma ativação do catalisador $Cu_xCe_{1-x}O_{2-y}$, conforme mostra o esquema reacional da Figura 54.

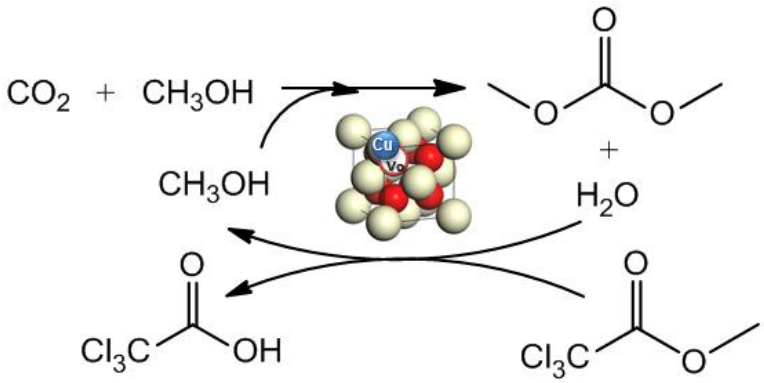


Figura 54. Esquema reacional para a síntese de DMC empregando o supressor químico de água TCLM sobre o catalisador 0,02Cu/Ce.

5.4 CeO_2 NANOESTRUTURADO COM PRECURSORES DE Ce (III e IV)

A Tabela 25 apresenta os resultados dos testes catalíticos para CeO_2 nanoestruturado preparado com diferentes precursores de Ce (III e IV), tendo como referência o catalisador CeO_2 sintetizado via precipitação.

Tabela 25. Produção de DMC dos catalisadores baseados em CeO_2. Condições reacionais: volume de metanol, pressão inicial de CO_2, temperatura, tempo de reação, massa de catalisadores, 15 mL, 50 bar, 170 °C, 3 h e 100 mg de catalisador, respectivamente.

Catalisador	Rendimento / $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$
CeO_2	0,50
CeO_2-N (IV)	4,50
CeO_2-N (III)	2,21

Pode-se observar que ambos os catalisadores nanoestruturados apresentaram maiores rendimentos de DMC que o CeO_2 de referência. O catalisador CeO_2-N (IV) teve um aumento de cerca de nove vezes no rendimento de DMC. A literatura relata o aumento da atividade catalítica com o uso de CeO_2 nanoestruturado e relacionando-a com o aumento da basicidade de acordo com os planos cristalográficos expostos (WU *et al*., 2015).

Na Tabela 26 são apresentados os valores de seletividade para todos os produtos formados na fase líquida, bem como a conversão de metanol para os catalisadores nanoestruturados.

Tabela 26. Desempenho catalítico dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados. Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 170 °C e 100 mg de catalisador.

Catalisador	Conversão MeOH / %	Seletividade / %		
		DMC	DMM	FM
CeO_2	0,86	12	73	15
CeO_2-N (IV)	1,51	96	4	0
CeO_2-N (III)	0,71	95	5	0

Observa-se que o catalisador CeO_2-N (IV) apresentou a maior conversão de metanol com alta seletividade a DMC. Estes resultados destacam o efeito promotor do precursor de cério na atividade catalítica deste óxido na síntese de DMC. Apesar dos catalisadores nanos apresentarem alta seletividade a DMC, com valores acima de 90%, pode-se notar uma diminuição na conversão de metanol ao se utilizar o $Ce(NO_3)_3$ na síntese do CeO_2.

5.4.1 Caracterização

5.4.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os perfis de difração de raios X dos catalisadores CeO_2 de referência, CeO_2-N (IV) e CeO_2-N (III) são apresentados na Figura 55. Foi observado que todos os difratogramas possuem estrutura cristalina do tipo fluorita com reflexões características nos ângulos 28,5°, 33,1°, 47,5°, 56,4°, 59,1°, 69,4°, 76,7° e 79,1° correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (331), (400) e (420) do CeO_2, respectivamente.

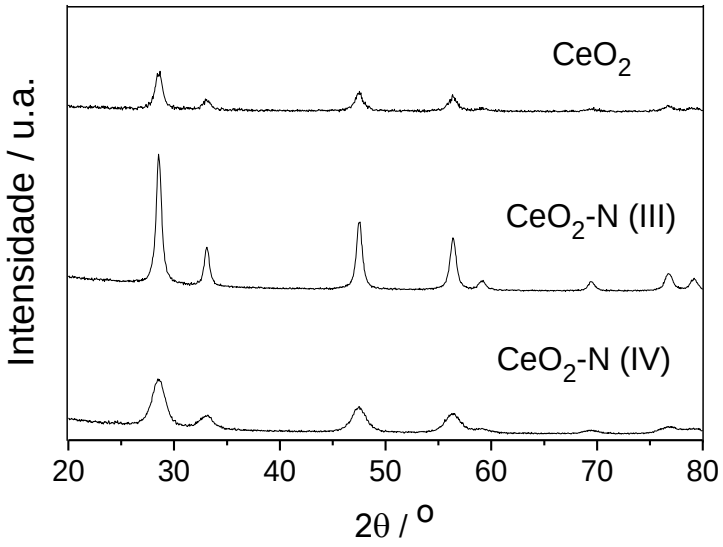


Figura 55. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2, CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV).

Quando se compara os catalisadores de CeO_2 preparados com diferentes precursores de Ce, observa-se uma diminuição da intensidade dos picos de difração, indicando que houve perda de cristalinidade no caso do CeO_2-N (IV) em relação ao CeO_2-N (III). O catalisador CeO_2 de referência, sintetizado pelo método de precipitação, apresentou baixa cristalinidade quando comparado com catalisadores nanos (RADOVIĆ *et al.,* 2014).

Os picos mais largos para o catalisador CeO_2-N (IV) estão relacionados com o menor tamanho de cristalito. De fato, o catalisador preparado com o nitrato de cério amoniacal gera o menor tamanho de cristalito, enquanto que o outro preparado com nitrato ceroso gera o maior tamanho (Tabela 27).

Tabela 27. Tamanho médio de cristalito determinado pela Equação de Scherrer considerando o pico mais intenso na direção (111).

Catalisadores	2θ / °	FWHM / °	Tamanho de cristalito / nm
CeO_2	28,66	0,7525	11
CeO_2-N (IV)	28,53	1,3543	6
CeO_2-N (III)	28,54	0,5517	15

5.4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados estão apresentadas na Figura 56. No catalisador CeO_2-N (III) (Fig. 56a) observa-se uma predominância de pequenos cubos, que variam de tamanho de partícula de 8 a 20 nm com distância interplanar de 2,7 Å, correspondentes ao plano (200) ou (100) (Fig. 56b). Também foi observado o plano (111) referente à distância interplanar de 3,2 Å, mas menos exposto que os demais planos.

A microscopia do catalisador CeO_2-N (IV) foi realizada em colaboração com a aluna de doutorado da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Adriana Felix de Lima (2019). Na microscopia referente ao catalisador CeO_2-N (IV) (Fig. 56c), as partículas revelaram ser menores que as de cubo e com morfologia similar a nanopoliedros, assim como proposto por Mai *et al.* (2005). Isto está de acordo com o resultado obtido por DRX, em que foram observadas reflexões mais alargadas para o catalisador CeO_2-N (IV) devido ao tamanho do cristalito.

Por meio da transformada de Fourier, verificou-se a presença dos planos (100), (111) e (110), e tamanho de partículas que variam de 5 a 8 nm, com distância interplanar de 1,9 Å para o plano (110), 2,7 Å e 3,1 Å para os planos (100) e (111), respectivamente. Observou-se uma predominância de exposição do plano (111) para CeO_2-N (IV).

Verificou-se que os catalisadores nanoestruturados sintetizados neste trabalho apresentaram tamanho de cristalito semelhante ao tamanho da partícula, sendo estes então monocristais (PRAJAPATI e RAJPUROHIT, 2017).

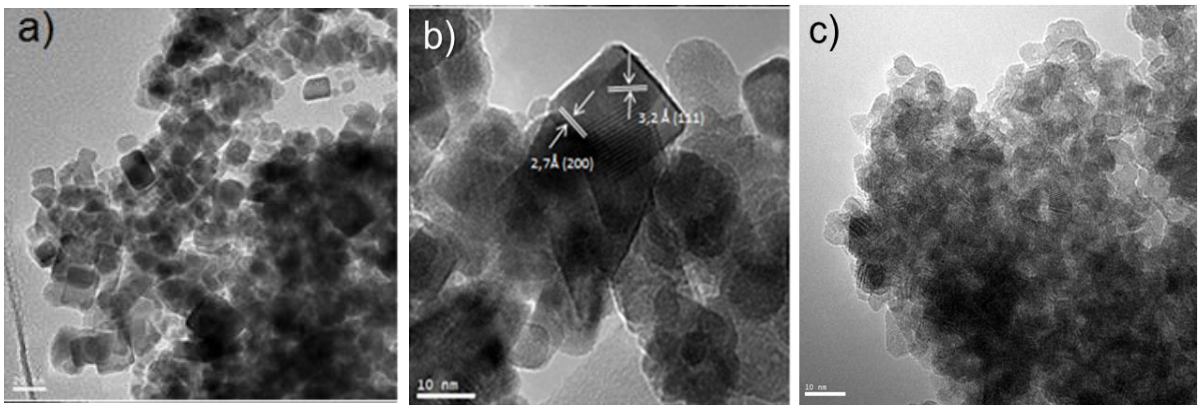


Figura 56. Micrografias dos catalisadores: a) CeO_2-N (III) e c) CeO_2-N (IV) contendo imagens de alta resolução e transformadas de Fourier da região indicada pela seta; b) imagem ampliada do catalisador CeO_2-N (III) evidenciando os planos.

5.4.1.3 Área específica

As áreas específicas dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados preparados com os precursores de Ce (IV e III) se encontram na Tabela 28. Observa-se que ao fazer a troca do precursor $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ pelo $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, a área do óxido diminuiu pela metade. Naturalmente menor o tamanho de partícula, maior será a área superficial específica. Não foi realizada a microscopia do CeO_2 de referência neste trabalho, mas sabe-se que este óxido, quando preparado via precipitação, apresenta morfologia do tipo esférica com tamanho de partícula entre 10 e 20 nm (LEE, LEE e CHOI, 2005).

Tabela 28. Área específica (A) dos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados.

Catalisador	A / m^2 g^{-1}
CeO_2	52
CeO_2-N (IV)	101
CeO_2-N (III)	58

Esses resultados estão compatíveis com os observados por Qi *et al*. (2012), em que catalisador sintetizado a partir de precursor de Ce (IV) apresentou menor tamanho de cristalito e maior área superficial comparado com o catalisador sintetizado a partir do precursor $Ce(NO_3)_3.6H_2O$.

5.4.1.4 Termodessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2)

Os resultados de TPD de CO_2 para os catalisadores de CeO_2 nanoestruturados preparados com diferentes precursores de cério se encontram na Tabela 29.

Tabela 29. Número de sítios básicos fracos + médios (B_{w+m}) e sítios básicos fortes (B_s) para os catalisadores de CeO_2 nanoestruturados.

Catalisador	$B_{(w+m)}$ $\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$	B_s $\mu mol_{CO2}\ g^{-1}$
CeO_2	150	12
CeO_2-N (IV)	63	57
CeO_2-N (III)	44	23

Ao considerar os sítios básicos fortes (B_s), capazes de dessorver o CO_2 em temperaturas acima de 307 °C, torna-se claro o efeito preponderante do precursor de cério no número de sítios. Um aumento na basicidade do catalisador explica a maior atividade catalítica de CeO_2-N (IV), sobretudo dos sítios básicos fortes, que são responsáveis pela ativação do metanol transformando-o em espécies metóxidos, além de serem necessários para a formação do hemicarbonato, através da reação de CO_2 com as espécies metóxidos (DI COSIMO *et al*., 1998; ALMUSATEER, 2009; AOUISSI *et al*., 2010; LEE *et al.,* 2011; KABRA *et al.,* 2016).

5.4.1.5 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

No estudo de ressonância paramagnética de elétrons (EPR), foram obtidos espectros à temperatura ambiente (amostras oxidadas) e reduzidas na temperatura de 450 °C com H_2, nas mesmas condições de tratamento citadas no item 4.3.8, para os catalisadores nanoestruturados CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV). Este estudo foi realizado em colaboração com a Adriana Felix de Lima (2019). Os resultados são apresentados na Figura 57.

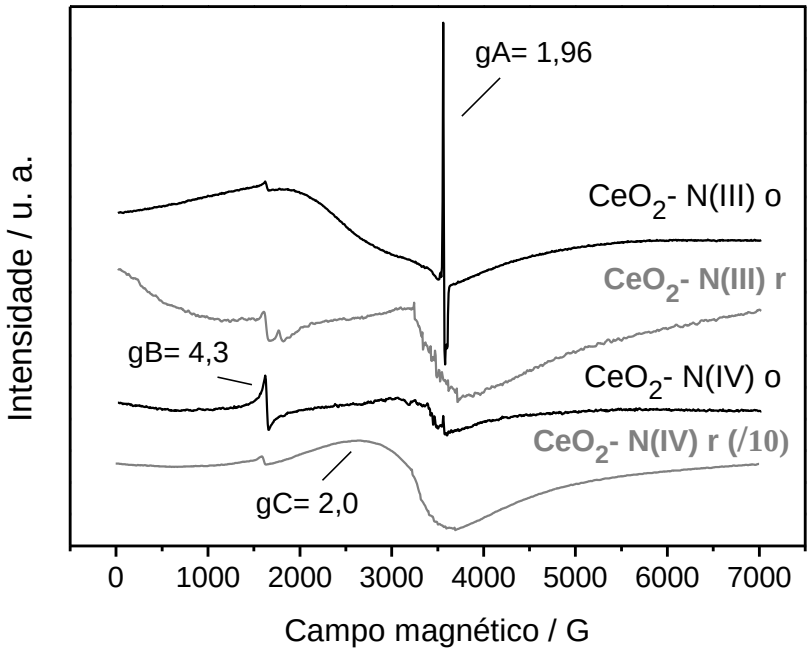


Figura 57. Espectros de EPR dos catalisadores CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV) oxidados (o) e reduzidos (r).

Observa-se a existência de dois tipos de sinais nos espectros: paramagnéticos em gA= 1,96, que são sinais mais estreitos, atribuídos a elétrons desemparelhados e aos íons Ce^{3+} e, sinais mais largos em gC= 2,0 entre 2000 e 3000 G associados ao ordenamento ferromagnético de vacâncias isoladas de oxigênio. O sinal em gB = 4,3 está relacionado à presença de espécies Fe^{3+} (ZHANG *et al.*, 2010; MOOG *et al.,* 2014) e se deve à alguma impureza do material.

O catalisador CeO_2-N (III) oxidado apresenta o sinal paramagnético, porém após a sua redução apenas um sinal de ordenamento ferromagnético é observado, indicando que a redução aumentou a quantidade de vacâncias isoladas de oxigênio. Os espectros de EPR de ambos catalisadores reduzidos mostram este sinal amplo em gC= 2,0.

Na medida em que o ordenamento ferromagnético aumenta, esse é deslocado para campos mais baixos. Para o catalisador CeO_2-N (IV) reduzido, este sinal está deslocado para campo mais baixo comparado ao mesmo sinal para CeO_2-N (III); logo sugere-se que há uma maior concentração de vacâncias de oxigênio no catalisador CeO_2-N (IV).

Do ponto de vista da atividade catalítica, o catalisador cujo precursor é o Ce^{4+} se destaca comparado ao sintetizado com Ce^{3+} e isto está associado com a maior concentração de vacâncias de oxigênio intrínsecas em catalisadores que apresentam partículas menores, o que é o caso do CeO_2-N (IV).

De acordo com o mecanismo de formação do DMC, quanto mais vacâncias de oxigênio estão presentes no catalisador, mais CO_2 supostamente será adsorvido nessas (WADA *et al*., 2013), e como há espécies metóxidos sendo geradas a partir dos sítios básicos fortes, que abstraem o hidrogênio do metanol, estas reagem com o CO_2 gerando DMC.

Segundo com Wang *et al.* (2013), a atividade catalítica na superfície do catalisador é maior quando o plano (111) está exposto, sendo este mais estável e mais ativo para a síntese direta de DMC devido ao maior número de sítios básicos e vacâncias de oxigênio presentes, o que está de acordo com os dados vistos por MET, TPD de CO_2 e EPR.

5.4.1.6 Redução à temperatura programada (TPR-H_2)

Os perfis de TPR-H_2 correspondentes aos catalisadores de CeO_2 nanoestruturados com diferentes precursores de cério se encontram no gráfico da Figura 58.

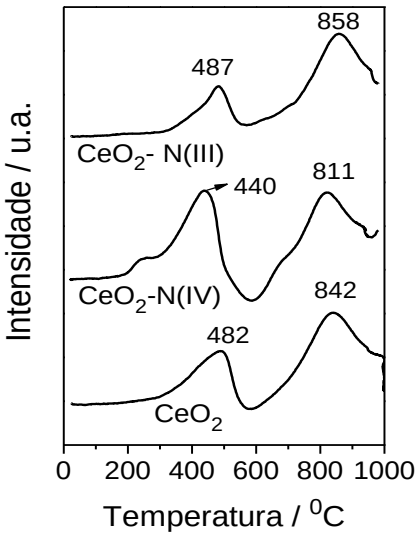


Figura 58. Perfis de TPR-H_2 dos catalisadores CeO_2, CeO_2-N (III) e CeO_2-N (IV).

Observa-se que as reduções de todos os óxidos mostram duas regiões bem definidas, sendo a primeira, em temperatura mais baixa, em torno de 480 °C, associada à redução dos oxigênios superficiais da rede do CeO_2, e a segunda, em alta temperatura (~850 °C) referente à redução do interior das partículas (*bulk*), como já citado anteriormente (vide seção 5.2.1.2).

A redução em alta temperatura (*bulk*) não mostrou alterações muito significativas para ambos os catalisadores comparados entre si e com CeO_2 de referência. No entanto, observa-se que o catalisador CeO_2-N (IV) diminuiu a temperatura de redução das camadas mais externas (superficial) para 440 °C, aumentando consequentemente a mobilidade de oxigênio nesse material e gerando vacâncias aniônicas.

Abassi *et al.* (2011) sugere que, diminuir o tamanho das partículas do CeO_2 para escala nano leva a um aumento no número de sítios mais reativos disponíveis, produzindo mais Ce^{3+} devido à criação de vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela alta atividade do catalisador. Isto possivelmente determinou com que o CeO_2-N (IV) tivesse uma maior atividade e seletividade a DMC ligada a alta concentração de vacâncias, maior área específica e maior basicidade, associados à formação de espécies metóxidos.

Não foi possível utilizar os supressores empregando os catalisadores nanos.

5.5 DISCUSSÃO

A Tabela 30 apresenta o conjunto dos catalisadores mais promissores identificados nesta tese para a síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol.

Tabela 30. Rendimento de DMC (R, $mmol_{DMC}$ $mmol_{cat}^{-1}$), número de sítios básicos fortes (B_s, μmol_{CO2} g^{-1}), área específica (A, m^2 g^{-1}), conversão de metanol (X, %) e seletividade (%). Condições reacionais: CH_3OH 15 mL, 50 bar inicial de CO_2, 3 h, 170 °C e 100 mg de catalisador.

Catalisador	R	B_s	A	X	Seletividade			
					DMC	DMM	FM	FMD
Ag/Ce	1,04	58	76	0,52	68	4	11	17
0,02Cu/Ce	2,26	22	57	0,90	82	5	13	0
CeO_2-N (IV)	4,50	57	101	1,51	96	4	0	0

De fato, as modificações introduzidas no preparo do CeO_2 resultaram de modo geral em aumento de rendimento do produto de interesse e melhoria na seletividade do mesmo. Uma hipótese seria que estas modificações estão voltadas para o aumento da basicidade, seja a basicidade propriamente dita ou a gerada pela presença das vacâncias de oxigênio.

Analisando os dados da Tabela 29 verifica-se que o catalisador de Cu apresenta baixa concentração de sítios básicos fortes, menor que o catalisador a base de Ag, mas desempenho superior a esta. Isto indica a importância das vacâncias presentes no catalisador 0,02Cu/Ce oriundas da entrada de Cu na rede do CeO_2 na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol.

O catalisador de Ag mostrou ser o menos efetivo para a síntese de DMC que os demais catalisadores. Este mostrou alta concentração de sítios básicos fortes e boa redutibilidade. Segundo De Lima *et al.* (2017) a adição de Ag não resulta em formação de vacâncias adicionais. Os resultados sugerem que a Ag não entra na rede do CeO_2. Assim, a geração de vacâncias ocorreria pelo aumento da redutibilidade deste óxido. Porém, como a reação ocorre à baixa temperatura este efeito não deve ser muito significativo. Neste caso específico, o aumento do número

de sítios básicos fortes, fruto da adição da Ag ao CeO_2, talvez tenha papel preponderante.

Observa-se que o catalisador mais promissor para a síntese de interesse é o CeO_2-N (IV), apresentando maior rendimento, resultado da alta seletividade a DMC e também alta conversão de metanol superior aos demais. Portanto, a presença de vacâncias intrínsecas, provenientes de suas partículas pequenas (defeitos), destaca-se por contribuir eficientemente para o mecanismo de formação do DMC, onde possivelmente o CO_2 é adsorvido nas vacâncias (WADA *et al*., 2013).

Neste trabalho, três formas diferentes de geração de vacâncias de oxigênio foram identificados no CeO_2: a) por meio da adição de Ag, o que promoveu a redução do catalisador; b) entrada do Cu^{2+} na rede do CeO_2, substituindo o Ce^{4+} e finalmente c) vacâncias intrínsecas em nanopartículas.

Não foi possível realizar a quantificação da concentração de vacâncias existentes no conjunto de catalisadores da Tabela 29, mas é possível sugerir que o número de vacâncias nestes catalisadores segue a seguinte ordem: CeO_2-N (IV) >> 0,02Cu/Ce >> Ag/Ce. Esta ordem se correlaciona diretamente com o rendimento na síntese de DMC.

A síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol é limitada pela termodinâmica e pelo deslocamento de equilíbrio causado pela água coproduzida (Fig. 12). A baixa conversão de metanol é geralmente obtida se nenhum agente desidratante for adicionado ao meio. Portanto, foi estudado neste trabalho o uso inédito do éster TCLM como sequestrante de água e comparado com a 2-CP, sendo esta um agente eficiente de acordo com a literatura, empregando 0,02Cu/Ce como catalisador.

O uso do éster, além de proporcionar maior conversão de metanol (14 %) em comparação com a 2-CP (5%), oferece a vantagem da potencial recuperação do ácido tricloroacético gerado após a hidrólise que pode ser reciclado para o éster, tornando todo o processo mais sustentável. Já a hidrólise do grupo nitrila gera 2-picolinamida e outros subprodutos, que são um pouco difíceis de reconverter na nitrila original.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho mostra diferentes formas de interferir nas propriedades físico-químicas do CeO_2 visando o aumento da geração de DMC a partir de metanol e CO_2. Foram estudados os seguintes procedimentos: A adição de metais que promovem a redutibilidade do óxido em questão, substituição do Ce^{4+} por metal de transição na rede cristalina do CeO_2 gerando vacâncias de oxigênio e finalmente, alterações na textura e forma das partículas deste óxido que resultam também na criação de vacâncias aniônicas. Foi analisada também a adição de supressores ao sistema reacional.

Este estudo foi conduzido dividindo os catalisadores em 4 grupos: 1) catalisadores dopados com metais de transição; 2) CeO_2 dopado com Ag; 3) CeO_2 dopado com diferentes teores de Cu e 4) CeO_2 nanoestruturado com precursores de Ce (III e IV).

Quanto ao primeiro grupo e de forma geral, todos os catalisadores dopados com metais de transição (Mo, Cu, Fe, Zn, Co e Ag) apresentaram melhores rendimentos a DMC que o CeO_2 de referência. Os catalisadores com Ag e Cu obtiveram os melhores resultados que os demais metais, especialmente aquele com baixo teor de Ag (0,02%).

O catalisador Ag/Ce mostrou maior seletividade a DMC e maior rendimento em relação ao CeO_2 sem dopagem. Este comportamento foi associado à sua maior concentração de sítios básicos fortes e redutibilidade que resulta na formação de vacâncias durante a reação. Entretanto, na presença do supressor 2-cianopiridina, esse mostrou ser menos ativo na reação que o CeO_2 de referência devido a um possível bloqueio nas vacâncias de oxigênio, dificultando a adsorção de CO_2 e metanol nos sítios ativos do catalisador dopado.

Já a presença de baixo teor de Cu (0,02% em massa) no CeO_2 promoveu um ligeiro aumento da redutibilidade. Foi verificado via EPR à inserção do Cu na rede da céria, gerando vacâncias aniônicas. Estas vacâncias se comportam como sítios

básicos fortes o que vem a promover a reação de geração do DMC. Apesar de não haver consenso sobre o mecanismo reacional da síntese direta de DMC, é sabido que a basicidade e a acidez da superfície dos catalisadores são parâmetros relevantes. Além disso, há ainda a possibilidade, que parece bastante relevante. Da adsorção preferencial do CO_2 nas vacâncias aniônicas gerando espécie ativa para a condensação com o metanol ou grupos metóxidos.

A morfologia dos nanocatalisadores, obtidos por MET, sintetizados a partir de dois diferentes precursores de cério, mostrou ser distinta. O CeO_2-N (IV) apresentou partículas de forma poliédrica com tamanho em torno de 6 nm. Já o catalisador CeO_2-N (III) mostrou uma morfologia cúbica com tamanho de partículas entre 8 e 20 nm. Além disso, observou-se que o primeiro catalisador é mais ativo e seletivo ao DMC que o segundo e que o CeO_2 de referência, sendo ambos nanocatalisadores muito mais ativos que o CeO_2. O melhor desempenho catalítico do catalisador de CeO_2-N (IV) está associado à maior presença de vacâncias de oxigênio e número de sítios básicos fortes, que são primordiais para o mecanismo de reação.

Em comparação com a 2-cianopiridina, um agente desidratante tradicional utilizado em conjunto com o catalisador CeO_2, o éster TCLM exibiu um rendimento de DMC duas vezes superior usando 0,02 Cu/Ce como catalisador. O melhor resultado pode estar associado à maior reatividade do TCLM com a água, que além de deslocar o equilíbrio da reação com a remoção da água, pode ter aumentado o número de vacâncias de oxigênio, tornando o catalisador mais ativo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos posteriores são listadas a seguir:

- Teste com supressores usando catalisadores nanos;

- Adição de promotores aos catalisadores nanos;

- Quantificação das vacâncias de oxigênio;

- Teste de estabilidade do catalisador CeO_2-N (IV), por meio do reuso, sendo este o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico na síntese de DMC;

- Realização da análise de XPS *in situ* da redução dos catalisadores com o intuito de se verificar a alteração dos elementos na superfície dos catalisadores causada pela redução e verificar a formação de vacâncias de oxigênio;

- Utilização da técnica de TGA antes e após as reações com supressores, para analisar a possível adsorção dos mesmos nos sítios ativos dos catalisadores de CeO_2 dopados com Ag e Cu e também verificar formação de carbonatos;

- Teste de recuperação do supressor TCLM;

- Reação com membranas como agentes desidratantes em fluxo contínuo ou batelada;

- Considerando os dados de Hysis®, sugerir dados teóricos com CO_2 supercrítico e a presença de vacâncias;

- Emprego de técnicas de IV *in situ* para acompanhar a reação nas condições operando na superfície do catalisador;

- Estudar a termodinâmica da reação nas condições reacionais utilizadas neste trabalho.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

1) *Synthesis of dimethyl carbonate using CeO_2 doped by Ag* – 15th International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU);

2) *$AgCeO_2$ na síntese de carbonato de dimetila a partir de CO_2 e metanol* – 19º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCAT);

3) *$AgCeO_2$ na síntese de carbonato de dimetila a partir de CO_2 e metanol* – VII Encontro da Escola Brasileira de Química Verde;

4) *Ceria doped with Cu for dimethyl carbonate synthesis from CO_2 and methanol* – 16th ICCDU;

5) *Synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol: effect of different precursors in the preparation of CeO_2 nanoparticle* – 17th ICCDU (trabalho submetido);

6) *Papel das vacâncias de oxigênio em catalisadores nanos na síntese de DMC a partir de CO_2 e metanol* – 20º CBCAT (trabalho em andamento);

7) Artigo publicado: *Synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol over CeO_2: Role of copper as dopant and the use of methyl trichloroacetate as dehydrating agent* – Journal of catalysis, v. 371, p. 88-95, 2019.

8) Artigo em andamento: *Effect of different cerium precursors in CeO_2 nanoparticle catalyst and the role of oxygen vacancies in the dimethyl carbonate synthesis by CO_2 and methanol.*

9) *Síntese de carbonato de dimetila a partir de CO_2 e metanol empregando CeO_2 dopado com Ag* – 8ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ. Foi recebida menção honrosa por este trabalho apresentado pela aluna de IC na época, Roberta Machado Oliveira.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, Z.; HAGHIGHI, M.; FATEHIFAR, E.; RAHEMI, N. **Comparative synthesis and physicochemical characterization of CeO_2 nanopowder via redox reaction, precipitation and sol–gel methods used for total oxidation of toluene.** Asia-pacific Journal of Chemical Engineering, DOI: 10.1002/apj, 2011.

ALIBABA.COM: Global Trade Starts here. **Best Price of Dimethyl Carbonate Solvent $C_3H_6O_3$ for Sale**. Disponível em: < https://www.alibaba.com/product-detail/Best-Price-of-Dimethyl-Carbonate-Solvent_60690775664.html?spm=a2700.7724857.normalList.58.17da191dXywr4F> Acesso em 30 out. 2018.

ALMUSAITEER, K. **Synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from methanol and CO_2 over Rh-supported catalysts.** Catal. Commun. v. 10, p. 1127-1131, 2009.

ANSARI, A. A.; LABIS, J.; ALAM, M.; RAMAY, S. M.; AHMAD, N.; MAHMOOD, A. **Influence of copper ion doping on structural, optical and redox properties of CeO_2 nanoparticles.** J. Eletroceram. v. 36, p. 150-157, 2016.

ANWAR, M. N.; FAYYAZ, A.; SOHAIL, N. F.; KHOKHAR, M. F.; BAQAR, M.; KHAN, W. D.; RASOOL, K.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S. **CO_2 capture and storage: A way forward for sustainable environment.** Journal of Environmental Management, v. 226, p. 131–144, 2018.

AOUISSI, A.; AL-DEYAB, S. S.; AL-OWAIS, A.; AL-AMRO, A. **Reactivity of Heteropolytungstate and Heteropolymolybdate Metal Transition Salts in the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and CO_2.** Intern. J. Mol. Sci. v. 11, p. 2770–2779, 2010.

ARESTA, M; DIBENEDETTO, A. **Utilisation of CO_2 as a chemical feedstock: opportunities and challenges.** Dalton Trans., p. 2975–2992, 2007.

ARESTA, M; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. **Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO_2 to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO_2.** Chem. Rev., v. 114, p. 1709−1742, 2014.

ARESTA, M; DIBENEDETTO, A.; DUTTA, A. **Energy issues in the utilization of CO_2 in the synthesis of chemicals: The case of the direct carboxylation of alcohols to dialkyl-carbonates.** Catalysis Today, v. 281, p. 345–351, 2017.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; FRACCHIOLLA, E.; GIANNOCCARO, P.; PASTORE, C.; PÁPAI, I.; SCHUBERT, G. **Mechanism of Formation of Organic Carbonates from Aliphatic Alcohols and Carbon Dioxide under Mild Conditions Promoted by Carbodiimides: DFT Calculation and Experimental Study**. J. Org. Chem., v. 70, p. 6177-6186, 2005.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; PASTORE, C.; ANGELINI, A.; ARESTA, B.; PÁPAI, I. **Influence of Al_2O_3 on the performance of CeO_2 used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethyl carbonate and the elucidation of the reaction mechanism.** Journal of Catalysis, v. 269, p. 44–52, 2010.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; PASTORE, C.; CUOCCI, C.; ARESTA, B.; COMETA, S.; DE GIGLIO, E. **Cerium (IV) oxide modification by inclusion of a hetero-atom: A strategy for producing efficient and robust nano-catalysts for methanol carboxylation.** Catalysis Today, v.137, p. 125–131, 2008.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A.; PÁPAI, I. **Reaction Mechanisms in the Direct Carboxylation of Alcohols for the Synthesis of Acyclic Carbonates.** Top Catal., v. 58, p. 2–14, 2015.

ASAHI KASEI CHEMICAL CORPORATION: **Construction of validation plant for DRC process to produce DPC, a monomer of PC.** Disponível em: <https://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/news/2014/e150119.html> Acesso em 14 jul. 2017.

ASHOK, J.; ANG, M. L.; KAWI, S. **Enhanced activity of CO_2 methanation over Ni/CeO_2-ZrO_2 catalysts: Influence of preparation methods.** Catalysis Today, v. 281, p. 304-311, 2017.

AYASTUY, J. L.; GURDANI, A.; GONZALEZ-MARCOS, M. P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. **Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 1232-1244, 2010.

BALLIVET-TKATCHENKO, D.; SOROKINA, S. **Capítulo 10: Linear organic carbonates, 2003**. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-017-0245-4_10#citeas> Acesso em 30 out. 2018.

BANSODE, A.; URAKAWA, A. **Continuous DMC Synthesis from CO_2 and Methanol over a CeO_2 Catalyst in a Fixed Bed Reactor in the Presence of a Dehydrating Agent.** ACS Catal*.,* v. 4, p. 3877−3880, 2014.

BIAN, J.; XIAO, M.; WANG, S. J.; LU, Y.X.; MENG, Y.Z. **Novel application of thermally expanded graphite as the support of catalysts for direct synthesis of DMC from CH_3OH and CO_2.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 334, p. 50–57, 2009.

BLOMEN, E.; HENDRIKS, C.; NEELE, F. **Capture technologies: Improvements and Promising Developments.** Energy Procedia, v. 1, p. 1505–1512, 2009.

BUSINESS WIRE. **Global Dimethyl Carbonate Market 2017-2015**. Disponível em: <https://www.businesswire.com/news/home/20180212005686/en/Global-Dimethyl-Carbonate-Market-2017-2025---Market> Acesso em 11 jan. 2019.

BUSTAMANTE, F.; ORREGO, A. F.; VILLEGAS, S.; VILLA, A. L. **Modeling of Chemical Equilibrium and Gas Phase Behavior for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO_2 and Methanol.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 8945-8956, 2012.

CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. **Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces**. Science, v. 309, p. 713-714, 2005.

CAPDEVILA-CORTADA, M., VILE, G., TESCHNER, D., PEREZ-RAMIREZ, J., LOPEZ, N. **Reactivity descriptors for ceria in catalysis.** Applied Catalysis B: Environmental, v.197, p. 299–312, 2016.

CENTER FOR CLIMATE AND ENERGY SOLUTIONS, 2015. Disponível em: https://www.c2es.org/content/cop-21-paris/. Acesso em: 11 out. 2018.

CHAGAS, L. H.; MATHEUS, C. R. V.; ZONETTI, P. C.; APPEL, L. G. **Butadiene from ethanol employing doped *t*-ZrO_2.** Molecular catalysis, v. 458, p. 272-279, 2018.

CHANG, S.; LI, M.; HUA, Q.; ZHANG, L.; MA, Y.; YE, B.; HUANG, W. **Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–CeO2 interaction in Ag/CeO2 catalysts and their influence on the catalytic activity**. Journal of Catalysis, v. 293, p.195–204, 2012.

CHEMICAL ENGINEERING: **“Separation processes - Supercritical CO_2: a green solvent”.** 2010. Disponível em: <http://www.chemengonline.com/supercritical-co2-a-green-solvent/?printmode=1> Acesso em 13 out. 2018.

CHEN, L.; WANG, S.; ZHOU, J.; SHEN, Y.; ZHAO, Y.; MA, X. **Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over CeO_2 versus over ZrO_2: comparison of mechanisms.** RSC Adv., v. 4, p. 30968–30975, 2014.

CHOI, J.; HE, L.; YASUDA, H.; SAKAKURA, T. **Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol**. Green Chemistry, v. 4, p. 230–234, 2002.

CHU, X.; CHUNG, W.; SCHIMIDT, L. D. **Sintering of sol-gel-prepared submicrometer particles studied by transmission electron microscopy.** Communications of the American Ceramic Society, v. 46, p. 2115-2118, 1993.

COONEY, G.; LITTLEFIELD, J.; MARRIOTT, J.; SKONE, T. J. **Evaluating the climate benefits of CO_2 enhanced oil recovery using life cycle analysis.** Environ. Sci. Technol., v. 49, p. 7491-7500, 2015.

CUNNINGHAM, J.; AL-SAYYED, G. H.; CRONIN, J. A.; FIERRO, J. L. G.; HEALY, C.; HIRSCHWALD, W.; ILYAS, M.; TOBIN, J. P. **Surface Synergisms between Copper and Its Oxides**. Journal of Catalysis, v. 102, p. 160-171, 1986.

D'ANGELO, A. M.; WU, Z.; OVERBURY, S. H.; CHAFFEE, A. L. **Cu-Enhanced Surface Defects and Lattice Mobility of Pr-CeO_2 Mixed Oxides.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 120 (49), p. 27996–28008, 2016.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; MARTINEZ HUERTA, M. V.; FIERRO, J. L. G. **Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides**. Applied Catalysis A: General, v. 337, p. 86-96, 2008.

DE GROOT, F. F. T.; LAMMERINK, R. R. G. J.; HEIDEMANN, C.; VAN DER WERFF, M. P. M.; GARCIA, T. C.; VAN DER HAM, L. A. G. J.; VAN DER BERG, H. **The industrial production of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide**. Chemical Engineering Transactions, v. 39, p. 1561-1566, 2014.

DELLEDONE, D.; RIVETTI, F.; ROMANO, U. **Developments in the production and application of dimethyl carbonate.** Applied Cat. A: General, v. 221, p. 241-251, 2001.

DE LIMA, A. F. F. **Estudo do comportamento de catalisadores nanoestruturados nas reações de transformação do etanol.** Trabalhos não publicados, 2019.

DE LIMA, A. F. F.; ZONETTI, P. C.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G. **The first step of the propylene generation from renewable raw material: Acetone from ethanol employing CeO_2doped by Ag.** Catalysis Today, v. 279, p. 252–259, 2017.

DI COSIMO, J. I.; 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. 178, p. 499–510, 1998.

ELSALAMONY, R. A.; EL-HAFIZ, D. R. A.; EBIAD, M. A.; MANSOUR, A. M.; MOHAMED, L. S. **Enhancement of hydrogen production via hydrogen peroxide as an oxidant.** RSC Advances, v. 3, p. 23791-23800, 2013.

FANG, S.; FUJIMOTO, K. **Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base.** Applied Catalysis A: General, v. 142, p. L1-L3, 1996.

GALLETTI, C.; DJINOVÍC, P.; SPECCHIA, S.; BATISTA, J.; LEVEC, J.; PINTAR, A.; SPECCHIA, V. **Influence of the preparation method on the performance of Rh catalysts on CeO_2 for WGS reaction**. Catalysis Today, v. 176, p. 336-339, 2011.

GAMARRA, D.; MUNUERA, G.; HUNGRÍA, A. B.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; CONESA, J. C.; MIDGLEY, P. A.; WANG, X. Q.; HANSON, J. C.; RODRÍGUEZ, J. A.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. **Structure-Activity Relationship in Nanostructured Copper-Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts.** Journal Phys. Chem. C., v. 111, p. 11026-11038, 2007.

GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. **The non-innocent role of cerium oxide in heterogeneous catalysis: A theoretical perspective.** Catalysis Today, v. 253, p. 20–32, 2015.

GARCIA-HERRERO, I.; CUÉLLER-FRANCA, R. M.; ENRÍQUEZ-GUTIÉRREZ, V. M.; ALVAREZ-GUERRA, M.; IRABIEN, A.; AZAPAGIC, A. **Environmental Assessment of Dimethyl Carbonate Production: Comparison of a Novel Electrosynthesis Route Utilizing CO_2 with a Commercial Oxidative Carbonylation Process.** ACS Sustainable Chem. Eng., v. 4, p. 2088-2097, 2016.

GAYEN, A.; BAIDYA, T.; PRAKASH, A. S.; RAVISHANKAR, N.; HEDGE, M. S.; **Influence of cerium precursor on the size and solid solubility of transition metals in combustion synthetized $Ce_{1-x}M_xO_{2-\tau}$ (M=Cu, Pd) nano-crystallites: Enhancement of redox properties and catalytic activity.** Indian Journal of Chemistry, v. 44A, p. 34-48, 2005.

GUAN, Y.; HENSEN, E. J. M.; LIU, Y.; ZHANG, H.; FENG, Z.; LI, C. **Template-Free synthesis of sphere, rod and prism morphologies of CeO_2 oxidation catalysts.** Catal. Lett., v. 137, p. 28–34, 2010.

GUILLÉN-HURTADO, N.; BUENO-LÓPEZ, A.; GARCÍA-GARCÍA, A. **Surface and structural characterisation of coprecipitated $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 \geq x \leq 1$) mixed oxides.** Journal of Materials Sci, v. 47, p. 3204–3213, 2012.

HIRANO, M.; KATO, E. **Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium (IV) Oxide Powders.** Communications of the American Ceramic Society, v. 82, p. 786-788, 1999.

HONDA, M.; KUNO, S.; SONEHARA, S.; FUJIMOTO, K.; SUZUKI, K.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Tandem Carboxylation-Hydration Reaction System from Methanol, CO_2 and Benzonitrile to Dimethyl Carbonate and Benzamide Catalyzed by CeO_2.** ChemCatChem, v. 3, p. 365 – 370, 2011.

HONDA, M.; SUZUKI, M.; NOORJAHAN, B.; FUJIMOTO, K.; SUZUKI, K.; TOMISHIGE, K. **Low pressure CO_2 to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration.** Chem. Commun., p. 4596–4598, 2009.

HONDA, M.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; NAKAO, K.; SUZUKI, K.; TOMISHIGE, K. **Organic carbonate synthesis from CO_2 and alcohol over CeO_2 with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies.** Journal of Catalysis, v. 318, p. 95–107, 2014 (a).

HONDA, M.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; SONEHARA, S.; SUZUKI, K.; FUJIMOTO, K.; TOMISHIGE, K. **Ceria-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide into Dimethyl Carbonate with 2-Cyanopyridine.** ChemSusChem, v. 6, p. 1341 – 1344, 2013.

HONDA, M.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Catalytic CO_2 conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system.** Catal. Sci. Technol., v. 4, p. 2830–2845, 2014 (b).

HONDA, M.; TAMURA, M.; NAKAO, K.; SUZUKI, K.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Direct cyclic carbonate synthesis from CO_2 and diol over carboxylation/hydration cascade catalyst of CeO_2 with 2‑Cyanopyridine**. ACS Catalysis, v. 4, p. 1893−1896, 2014.

IKEDA, Y.; ASADULLAH, M.; FUJIMOTO, K.; TOMISHIGE, K. **Structure of the Active Sites on H_3PO_4/ZrO_2 Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide**. J. Phys. Chem. B, v. 105, p. 10653-10658, 2001.

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, p.147–156, 2004.

INTERGOVERNMENTAL PAINEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Carbon dioxide capture and storage, 2005. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf> Acesso em 22 abr. 2017, 17h12.

JAMPAIAH, D.; TUR, K. M.; IPPOLITO, S. J.; SABRI, Y. M.; TARDIO, J.; BHARGAVA, S. K.; REDDY, B. M. **Structural characterization and catalytic evaluation of transition and rare earth metal doped ceria-based solid solutions for elemental mercury oxidation.** RSC Advances, v. 3, p. 12963-12974, 2013.

JIA, B.; TSAU, J.; BARATI, R. **A review of the current progress of CO_2 injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs**. Fuel, v. 236, p. 404-427, 2019.

JUNIOR CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2002. 573 p.

KABRA, S. K.; TURPEINEN, E.; KEISKI, R. L.; YADAV, G. D. **Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A thermodynamic and experimental study.** Journal of Supercritical Fluids, v. 117, p. 98–107, 2016.

KANG, Y.; SUN, M.; LI, A. **Studies of the Catalytic Oxidation of CO Over Ag/CeO_2 Catalyst**. Catal Lett, v. 142, p. 1498-1504.

KELLER, N.; REBMANN, G.; KELLER, V. **Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 317, p. 1-18, 2010.

KIM, K.; HAN, J. W. **Mechanistic study for enhanced CO oxidation activity on (Mn, Fe) co-doped CeO_2 (111).** Catalysis Today, v. 293–294, p. 82–88, 2017.

KHORSHIDI, Z.; HO, M. T.; WILEY, D. E. **Techno-economic study of biomass co-firing with and without CO_2 capture in an Australian black coal-fired power plant.** Energy Procedia, v. 37, p. 6035-6042, 2013.

KRAJL, A. K. **Silver and oxide hybrids of catalysts during formaldehyde production.** Energy, v. 35, p. 2528-2534, 2010.

KUMAR, P.; SRIVASTAVA, V. C.; GLÄSER, R.; WITH, P.; MISHRA, I. M. **Active ceria-calcium oxide catalysts for dimethyl carbonate synthesis by conversion of CO_2.** Powder Technology, v. 309, p. 13–21, 2017a.

KUMAR, P.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M. **Dimethyl carbonate synthesis by transesterification of propylene carbonate with methanol: Comparative assessment of Ce-M (M= Co, Fe, Cu and Zn) catalysts.** Renewable Energy, v. 88, p. 457 – 464, 2016.

KUMAR, P.; WITH, P.; SRIVASTAVA, V. C.; GLÄSER, R.; MISHRA, I. M. **Efficient ceria-zirconium oxide catalyst for carbon dioxide conversions: Characterization, catalytic activity and thermodynamic study.** Journal of Alloys and Compounds, v. 696, p. 718-726, 2017b.

KUMAR, P.; WITH, P.; SRIVASTAVA, V. C.; GLÄSER, R.; MISHRA, I. M. **Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 2943–2947, 2015.

LA, K. W.; JUNG, J. C.; KIM, H.; BAECK, S.; SONG, I. K. **Effect of acid–base properties of $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts on the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A TPD study of $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 269, p. 41–45, 2007.

LAGUNA, O. H.; CENTENO, M. A.; BOUTONNET, M.; ODRIOZOLA, J. A. **Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 106, p. 621–629, 2011.

LEE, H. J.; PARK, S.; SONG, I. K.; JUNG, J. C. **Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over $Ga_2O_3/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ Catalysts: Effect of Acidity and Basicity of the Catalysts.** Catal. Lett., v. 141, p. 531–537, 2011.

LEE, J-S.; LEE, J-S.; CHOI, S-C.; **Synthesis of nano-sized ceria powders by two-emulsion method using sodium hydroxide.** Materials Letters, v. 59, p. 395-398, 2005.

LEINO, E.; MAKI-ARVELA, P.; ETA, V.; KUMAR, N.; DEMOISSON, F.; SAMIKANNU, A.; LEINO, A.; SHCHUKAREV, A.; MURZIN, D. Y.; MIKKOLA, J. **The influence of various synthesis methods on the catalytic activity of cerium oxide in one-pot synthesis of diethyl carbonate starting from CO_2, ethanol and butylene oxide.** Catalysis Today, v. 210, p. 47-54, 2013.

LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C. A.; DE AVILLEZ, R. R.; DA SILVA, M. I. P.; FRAGA, M. A.; APPEL, L. G. **Obtaining CeO_2–ZrO_2 mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 58, p. 203–210, 2005.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. **An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, A.; PU, Y.; LI, F.; LUO, J.; ZHAO, N.; XIAO, F. **Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO_2 over Fe–Zr mixed oxides.** Journal of CO_2 Utilization, v. 19, p. 33–39, 2017.

LI, C.; LIU, X.; LU, G.; WANG, Y. **Redox properties and CO_2 capture ability of CeO_2 prepared by a glycol solvothermal method.** Chinese Journal of Catalysis, v. 35, p.1364–1375, 2014.

LI, C.; ZHONG, S. **Study on application of membrane reactor in direct synthesis DMC from CO_2 and CH_3OH over Cu–KF/MgSiO catalyst**. Catalysis Today, v. 82, p. 83–90, 2003.

LI, H.; ZHANG, G.; WANG, Y.; ZHANG, S. **Transesterification of ethylene carbonate with methanol over Zn-La mixed oxide catalysts.** Journal of Fuel Chemistry Technoly, v. 46(8), p. 977–984, 2018.

LIN, F.; ALXNEIT, I.; WOKAUN, A. **Structural and chemical changes of Zn-doped CeO_2 nanocrystals upon annealing at ultra-high temperatures.** Cryst. Eng. Comm., v. 17, p. 1646–1653, 2015.

LIU, H.; IGLESIA, E. **Effects of support on bifunctional methanol oxidation pathways catalyzed by polyoxometallate Keggin clusters.** Journal of Catalysis, v. 223, p.161–169, 2004.

LIU, J.; LI, Y.; ZHANG, J.; HE, D. **Glycerol carbonylation with CO_2 to glycerol carbonate over CeO_2 catalyst and the influence of CeO_2 preparation methods and reaction parameters.** Applied Catalysis A: General, v. 513, p. 9-18, 2016.

LIU, M.; WU, X.; LIU, S.; GAO, Y.; CHEN, Z.; MA, Y.; RAN, R.; WENG, D. **Study of Ag/CeO_2 catalysts for naphthalene oxidation: Balancing the oxygen availability and oxygen regeneration capacity.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 219, p. 231–240, 2017.

MA, L.; WANG, D.; LI, J.; BAI, B.; FU, L.; LI, Y. **Ag/CeO_2 nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 148-149, p. 36-43, 2014.

MA, Y.; GAO, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; TIAN, Z.; LIU, Y.; HO, J. C.; QU, Y. **Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis.** Surface Science Reports, v. 73, p.1-36, 2018.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. F.; HIROOKA, M. I.; BELGACEM, M. N.; ASSAF, J. M. **Effect of nature of ceria support in CuO/CeO_2 catalyst for PROX-CO reaction.** Fuel, v. 97, p. 245–252, 2012.

MAI, H-X.; SUN, L-D.; ZHANG, Y-W.; SI, R.; FENG, W.; ZHANG, H-P.; LIU, H-C.; YAN, C-H. **Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes.** J. Phys. Chem. B, v. 109, p. 24380-24385, 2005.

MALONEY, J. O. **Perry´s chemical engineers´ handbook**. United States of America: McGraw-Hill, 2008, 2655 p.

MARCINIAK, A. A.; MOTA, C. J. A. **Methyl Trihaloacetic Esters as Efficient and Sustainable Water Suppressors in the Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO_2.** Chemistry Select, v. 2, p. 1808-1811, 2017.

MARIN, C. M.; LI, L.; BHALKIKAR, A.; DOYLE, J. E.; ZENG, X. C.; CHEUNG, C. H. **Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts.** Journal of Catalysis, v. 340, p. 295–301, 2016.

MARKET WATCH. **Dimethyl Carbonate Market 2018 Industry Manufacturers Profiles, Leading, Regions, Future Scope of Top Leaders and Demand by Forecast to 2023.** Disponível em: < https://www.marketwatch.com/press-release/dimethyl-carbonate-market-2018-industry-manufacturers-profilesleading-regionsfuture-scope-of-top-leaders-and-demand-by-forecast-to-2023-2018-12-26> Acesso em 08 jan. 2019.

MARS, P.; KREVELEN, D. W. V. **Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts.** Special Supplement to Chemical Engineering Science, v. 8, p. 41-59, 1954.

MASUI, T.; FUJIWARA, K.; MACHIDA, K.; ADACHI, G. **Characterization of Cerium (IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles.** Chem. Mater., v. 9, p. 2197-2204, 1997.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. **Catalysis by Doped Oxides.** Chem. Rev., v. 113, p. 4391−4427, 2013.

METIU, H.; CHRÉTIEN, S.; HU, Z.; LI, B.; SUN, X. **Chemistry of Lewis Acid−Base Pairs on Oxide Surfaces.** J. Phys. Chem. C., v. 116, p. 10439−10450, 2012.

MOOG, I.; FERAL-MARTIN, C.; DUTTINE, M.; WATTIAUX, A.; PRESTIPINO, C.; FIGUEROA, S.; MAJIMEL, J.; DEMOURGUES, A. **Local organization of Fe^{3+} into nano-CeO_2 with controlled morphologies and its impact on reducibility properties.** Journal of Materials Chemistry A, v. 2, p. 20402-20414, 2014.

MORAES, T. S.; NETO, R. C. R.; RIBEIRO, M. C.; MATTOS, L. V.; KOURTELESIS, M.; LADAS, S.; VERYKIOS, X.; NORONHA, F. B. **The study of the performance of PtNi/CeO_2–nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol.** Catalysis Today**,** v. 242, p. 35–49, 2015.

MULLINS, D. R. **The surface chemistry of cerium oxide**. Surface Science Reports, v. 70, p. 42–85, 2015.

NORONHA, F. B.; DURÃO, M. C.; BATISTA, M. S.; APPEL, L. G. **The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction.** Catalysis Today, v. 85, p. 13-21, 2003.

OZAWA, M.; OKOUCHI, T.; HANEDA, M. **Three way catalytic activity of thermally degenerated Pt/Al_2O_3 and Pt/CeO_2–ZrO_2 modified Al_2O_3 model catalysts.** Catalysis Today, v. 242, p. 329-337, 2015.

P, U.; DARBHA, S. **Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol over CeO_2 catalysts of different morphologies.** J. Chem. Sci., v. 128, n. 6, p. 957–965, 2016.

PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.** 2. ed. New York: 2003.

PENG, W. C.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. **Recent progress in phosgene-free methods for synthesis of dimethyl carbonate.** Pure Appl. Chem**.**, v. 84, p. 603-620, 2012.

PERIÓDICOS DA CAPES. Disponível em: < http://www.periodicos.capes.gov.br/> Acesso em 13 fev. 2019.

PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; BERGERET, G.; FRETY, R.; TOURNAYAN, L. **Reduction of Ceria with Different Textures by Hydrogen and their Reoxidation by Oxygen.** J. Chem. Soc. Faraday Trans., v.90, p. 773-781,1994.

PRAJAPATI, A. R.; RAJPUROHIT, S. R. **Formation and application of single crystal material**. Indian J. Sci. Res., v. 17 (2), p. 53-59, 2017.

PUBCHEM-Open Chemistry Database. **Carbon Dioxide.** Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/carbon_dioxide#section=Top>. Acesso em 18 dez. 2018.

PYO, S-H.; PARK, J. H.; CHANG, T-S.; HATTI-KAUL, R. **Dimethyl carbonate as a green chemistry**. Curr. Opin. Green Sust. Chem., v. 5, p. 61-66, 2017.

QI, L.; YU, Q.; DAI, Y.; TANG, C.; LIU, L.; ZHANG, H.; GAO, F.; DONG, L. **Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO_2 catalysts for CO oxidation.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 119-120, p. 308– 320, 2012.

QU, Z.; YU, F.; ZHANG, X.; WANG, Y.; GAO, J. **Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO_2 catalysts for CO oxidation**. Chem. Eng. J., v. 229, p. 522-532, 2013.

RADOVIĆ, M.; STOJADINOVIĆ, B.; TOMIĆ, N.; GOLUBOVIĆ, A.; MATOVIĆ, B.; VELJKOVIĆ, I.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. **Investigation of surface defect states**

in CeO_2-y nanocrystals by Scanning−tunneling microscopy/spectroscopy and ellipsometry. J. Appl. Phys., v. 116, p. 234305-1 - 234305-8, 2014.

RAO, G. R., MISHRA, B. G. **Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials.** Bulletin of the Catalysis Society of India, v. 2, p. 122-134, 2003.

RAO, K. N.; BHARALI, P.; THRIMURTHULU, G.; REDDY, B. M. **Supported copper–ceria catalysts for low temperature CO oxidation.** Catalysis Communications, v. 11, p. 863–866, 2010.

RIDUAN, S. N.; ZHANG, Y. **Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions.** Dalton Trans., v. 39, p. 3347–3357, 2010.

RIOUX, R. M.; VANNICE, M. A. **Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts.** Journal of Catalysis, v. 216, p. 362–376, 2003.

RUBIAN EXTRATOS, **O CO_2 supercrítico: avanços tecnológicos em prol do ambiente.** Disponível em: < http://www.rubian.com.br/services/fluidos-pressurizados/> Acesso em 12 out. 2018.

SAADA, R.; KELLICI, S.; HEIL, T.; MORGAN, D.; SAHA, B. **Greener synthesis of dimethyl carbonate using a novel ceria–zirconia oxide/grapheme nanocomposite catalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 168-169, p.353–362, 2015.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.; SAITO, Y.; SAKO, T. **Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: catalysis and mechanism.** Polyhedron Journal, v. 19, p. 573-576, 2000.

SANTOS, B. A. V.; PEREIRA, C. S. M.; SILVA, V. M. T. M.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. **Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO_2 over CeO_2 at high pressure conditions.** Applied Catalysis A: General, v. 455, p. 219– 226, 2013.

SCHÄFFNER, B.; SCHÄFFNER, F.; VEREVKIN, S.; BÖRNER, A. **Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis.** Chem. Rev., v. 110, p. 4554–4581, 2010.

SHANG, H.; ZHANG, X.; XU, J.; HAN, Y. **Effects of preparation methods on the activity of CuO/CeO_2 catalysts for CO oxidation.** Front. Chem. Sci. Eng., v. 11(4), p. 603–612, 2017.

Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG): **Emissões do setor de mudança de uso da terra, 2017.** Disponível em: <http://seeg.eco.br/wp-content/uploads/2017/08/Relatorios-Seeg-2017_MUT_final.pdf> Acesso em 12 out. 2018.

STOIAN, D.; BANSODE, A.; MEDINA F.; URAKAWA, A. **Catalysis under microscope: Unraveling the mechanism of catalyst de- and re-activation in the continuous dimethyl carbonate synthesis from CO_2 and methanol in the presence of a dehydrating agent.** Catalysis Today, v. 283, p. 2-10, 2017.

SUIB, S. L. **New and Future Developments in Catalysis: Activation of Carbon Dioxide**. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=oxPCJFoXLYwC&oi=fnd&pg=PR1&dq=New+and+Future+Developments+in+Catalysis,+polycarbonates&ots=Su_HiPBFQK&sig=o61kMhbnfwOYlDBjLnHBcCG_Fug#v=onepage&q&f=false> Acesso em 01 ago. 2017.

TALEBIAN, S. H.; MASOUDI, R.; TAN, I. M.; ZITHA, P. L. J. **Foam assisted CO_2-EOR: A review of concept, challenges, and future prospects.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 120, p. 202–215, 2014.

TAMBOLI, A. H.; CHAUGULE, A. A.; KIM, H. **Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol.** Chemical Engineering Journal, v. 323, p. 530–544, 2017.

TAMURA, M.; HONDA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Direct conversion of CO_2 with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts.** J. Chem. Technol. Biotechnol., v. 89, p. 19–33, 2014.

TAMURA, M.; ITO, K.; HONDA, M.; NAKAGAWA, Y.; SUGIMOTO, H.; TOMISHIGE, K. **Direct copolymerization of CO_2 and diols**. Scientific Reports, v.6:24038, p. 1-9, 2016.

TAMURA, M.; TOMISHIGE, K. **Redox Properties of CeO_2 at Low Temperature: The Direct Synthesis of Imines from Alcohol and Amine.** Angew. Chem., v.127, p. 878 –881, 2015.

TAMURA, M.; SATSUMA, A.; SHIMIZU, K. **CeO_2-catalyzed nitrile hydration to amide: reaction mechanism and active sites**. Catal. Sci. Technol., v.3, p. 1386-1393, 2013.

TAN, H.; WANG, Z.; XU, Z.; SUN, J.; XU, Y.; CHEN, Q.; CHEN, Y.; GUO, G. **Review on the synthesis of dimethyl carbonate.** Catalysis Today, v. 316, p. 2-12, 2018.

TIAN, D.; ZENG, C.; WANG, H.; CHENG, X.; ZHENG, Y.; XIANG, C.; WEI, Y.; LI, K.; ZHU, X**. Effect of transition metal Fe adsorption on CeO2 (110) surface in the methane activation and oxygen vacancy formation: A density functional theory study.** Applied Surface Science, v. 416, p. 547–564, 2017.

TOMISHIGE, K.; FURUSAWA, Y.; IKEDA, Y.; ASADULLAH, M.; FUJIMOTO, K. **CeO_2–ZrO_2 solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide.** Catalysis Letters, v. 76, n. 1–2, p. 71-74, 2001.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH: **Global Dimethyl Carbonate Market: Snapshot.** Disponível em: < https://www.transparencymarketresearch.com/dimethyl-carbonate-market.html> Acesso em 30 out. 2018.

TRINSEO: **Third Quarter 2014 Earnings Summary.** Disponível em: <https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1519061/000119312514411234/d820751dex992.htm> Acesso em 14 jul. 2017.

TRUFFAUL, L.; YAO, Q. W.; WEXLER, D.; NEVIRKOVETS, I. P.; KONSTANTINOV, KONSTANTIN.; DEVERS, T.; NIGHTINGALE, S. **Synthesis and Characterization of Fe Doped CeO_2 Nanoparticles for Pigmented Ultraviolet Filter Applications.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 11, p. 4019-4028, 2011.

VÉDRINE, J. C. **Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview.** Res. Chem. Intermed. v. 41, p. 9387-9423.

WADA, S.; OKA, K.; WATANABE, K.; IZUMI, Y. **Catalytic conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate using reduced copper-cerium oxide catalysts as low as 353 K and 1.3 MPa and the reaction mechanism.** Frontiers in chemistry, v.1, p. 1-8, 2013.

WANG, J.; ZHANG, B.; SHEN, M.; WANG, J.; WANG, W.; MA, J.; LIU, S.; JIA, L. **Effects of Fe-doping of ceria-based materials on their microstructural and dynamic oxygen storage and release properties.** J. Sol-Gel Sci. Technol., v. 58, p. 259-268, 2011.

WANG, S.; ZHAO, L.; WANG, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, G.; MA, X.; GONG, J. **Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO_2 with methanol.** Nanoscale, v. 5, p. 5582–5588, 2013.

WANG, S.; ZHOU, J-J.; ZHAO, S-Y.; ZHAO, Y-J.; MA, X-B. **Enhancements of dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide: The in situ hydrolysis of 2-cyanopyridine and crystal face effect of ceria.** Chinese Chemical Letters, v. 26, p.1096–1100, 2015.

WU, Z., MANN, A. K. P., LI, M., OVERBURY, S. H. **Spectroscopic Investigation of Surface-Dependent Acid–Base Property of Ceria Nanoshapes.** J. Phys. Chem. C., v. 119, n.13, p. 7340–7350, 2015.

XIE, S.; BELL, A. T. **An *in situ* Raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia.** Catalysis Letters, v. 70, p. 137–143, 2000.

YAMAMOTO, T.; MOMIDA, H.; HAMADA, T.; UDA, T.; OHNO, T. **First-principles study of dielectric properties of cerium oxide**. Thin Solid Films, v. 486, p. 136 – 140, 2005.

YANG, C.; BEBENSEE, F.; NEFEDOV, A.; WÖLL, C.; KROPP,T.; KOMISSAROV, L.; PENSCHKE, C.; MOERER, R.; PAIER, J.; SAUER, J. **Methanol adsorption on monocrystalline ceria surfaces.** Journal of Catalysis, v. 336, p. 116–125, 2016.

YANG, S.; LI, B.; ZHENG, J.; KANKALA, R. K. **Biomass-to-methanol by dual-stage entrained flow gasification: Design and techno-economic analysis based on system modeling**. Journal of Cleaner Production, v. 205, p. 364-374, 2018.

YANG, W.; LI, D.; XU, D.; WANG, X. **Effect of CeO_2 preparation method and Cu loading on CuO/CeO_2 catalysts for methane combustion.** Journal of Natural Gas Chemistry, v. 18, p. 458-466, 2009.

YEN, H.; SEO, H.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. **Tailored Mesostructured Copper/Ceria Catalysts with Enhanced Performance for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature.** Angew. Chem. Int. Ed., v. 51, p. 12032-12035, 2012.

YOSHIDA, Y.; ARAI, Y.; KADO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. **Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO_2 with methanol and ethanol over CeO_2 catalysts.** Catalysis Today, v. 115, p. 95–101, 2006.

YU, Q.; WU, X.; YAO, X.; LIU, B.; GAO, F.; WANG, J.; DONG, L. **Mesoporous ceria–zirconia–alumina nanocomposite-supported copper as a superior catalyst for simultaneous catalytic elimination of NO–CO.** Catalysis Communications, v. 12, p. 1311–1317, 2011.

YUE, L.; ZHANG, X. **Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO_2 nanoparticles.** Journal of Alloys and Compounds, v. 475, p.702-705, 2009.

ZHANG, M.; XIAO, M.; WANG, S.; HAN, D.; LU, Y.; MENG, Y. **Cerium oxide-based catalysts made by template-precipitation for the dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol.** Journal of Cleaner Production, v. 103, p. 847-853, 2015.

ZHANG, Y; BELL, A. T. **The mechanism of dimethyl carbonate synthesis on Cu-exchanged zeolite Y.** Journal of Catalysis, v. 255, p.153–161, 2008.

ZHANG, Y; DRAKE, I. J.; DE SMIT, E; BELL, A. T. **Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite.** Journal of Catalysis, v. 251, p.443–452, 2007.

ZHANG, Z.; HAN, D.; WEI, S.; ZHANG, Y. **Determination of active site densities and mechanisms for soot combustion with O_2 on Fe-doped CeO_2 mixed oxides**, Journal of Catalysis, v. 276, p. 16-23, 2010.

ZHAO, S.; WANG, S.; ZHAO, Y.; MA, X. **An *in situ* infrared study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over well-shaped CeO_2.** Chinese Chemical Letters, v. 28, p. 65–69, 2017.

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, p. 29-34, 2011.

ZONETTI, P. C.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G. **The $Ni_xCe_{0.75}Zr_{0.25-x}O_2$ solid solution and the RWGS.** Applied Catalysis A: General, v. 475, p. 48–54, 2014.

APÊNDICE A

Cromatogramas

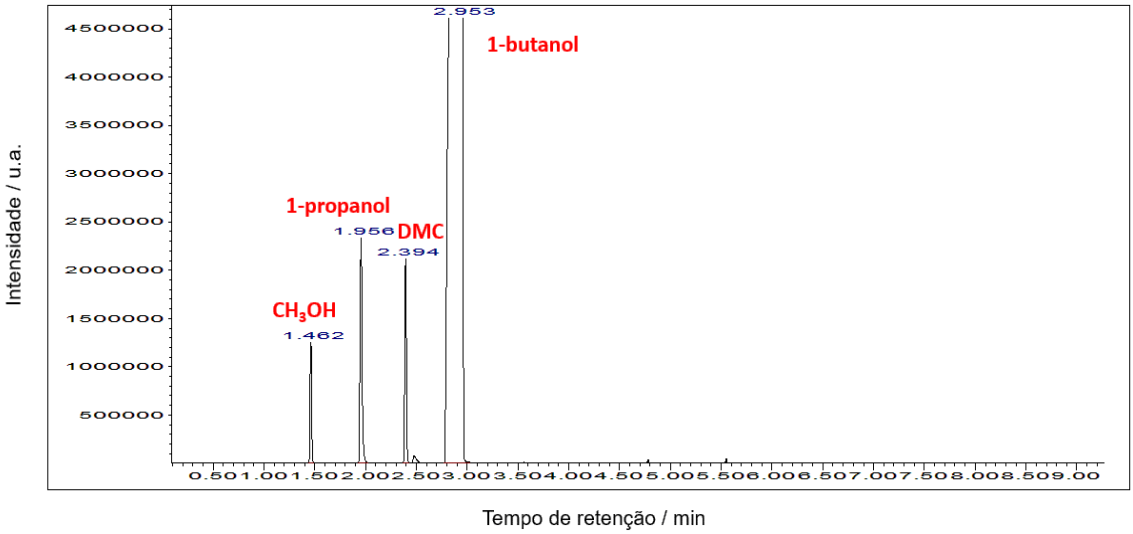


Figura A1. Cromatograma típico dos produtos P.A. Sendo o 1-butanol o solvente para análise em CG-MS e 1-propanol o padrão interno.

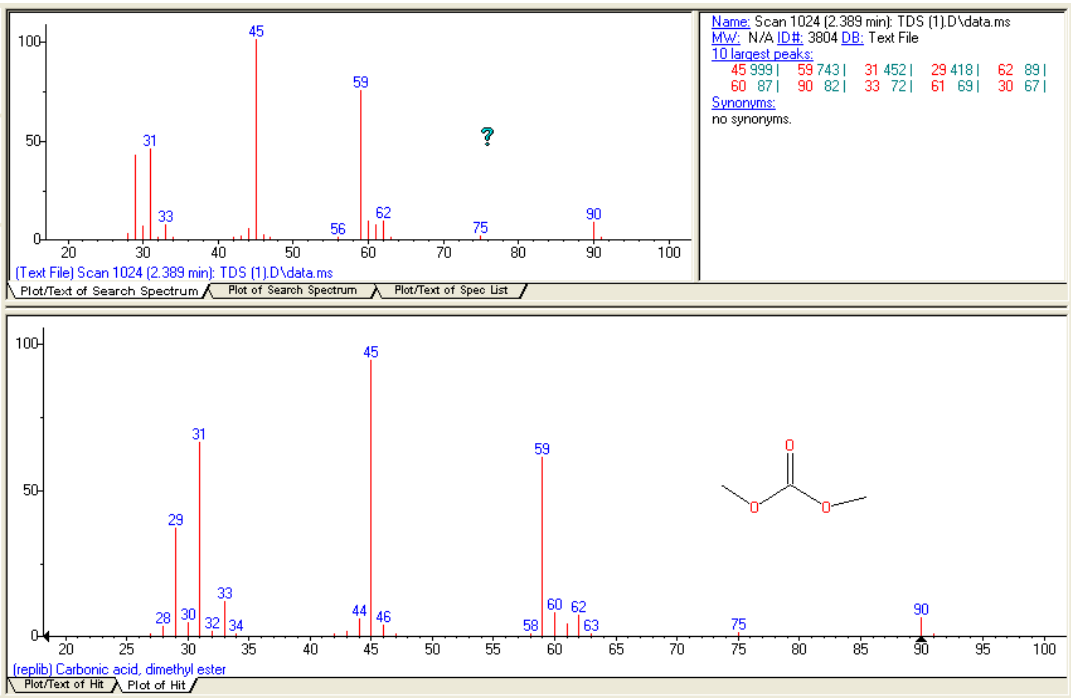


Figura A2. Fragmentos dados pela espectrometria de massas para o DMC.

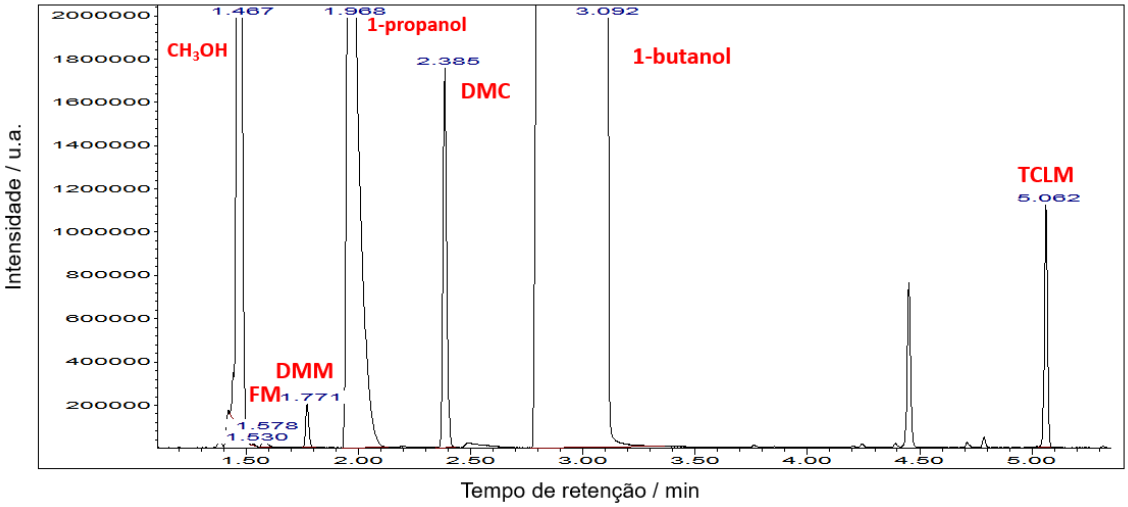


Figura A3. Cromatograma da análise da fase líquida com supressor TCLM. Condições reacionais: 50 bar inicial de CO_2, 140 °C, 100 mg de 0,02Cu/Ce e 3h.

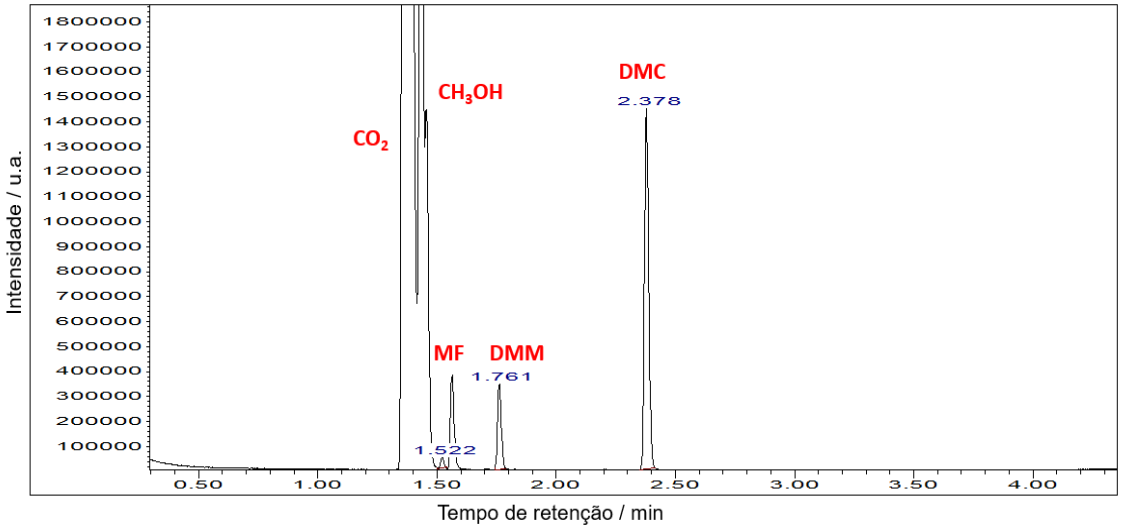


Figura A4. Cromatograma da análise da fase gasosa com o supressor TCLM. Condições reacionais: 50 bar inicial de CO_2, 140 °C, 100 mg de 0,02Cu/Ce e 3h.

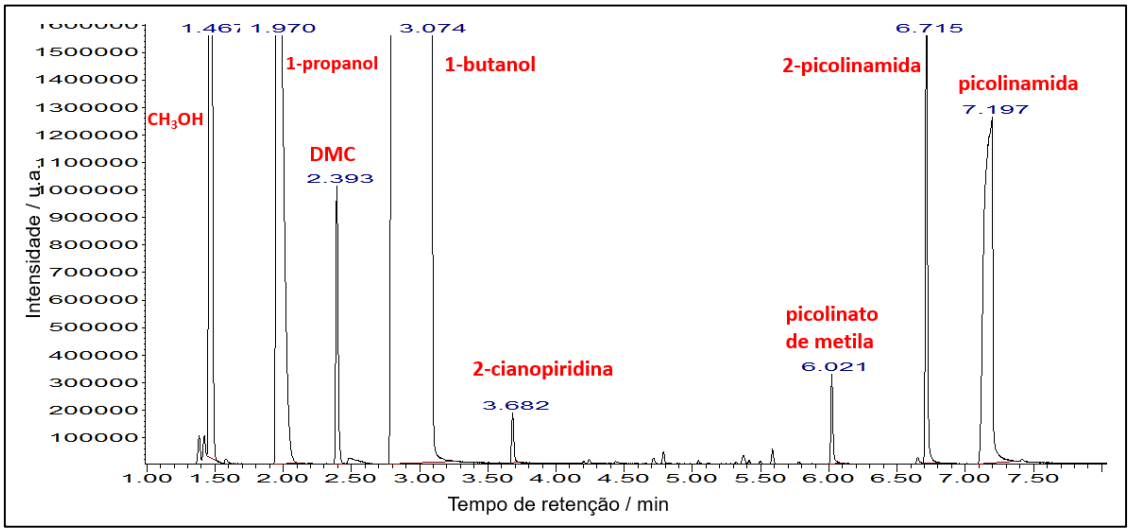


Figura A5. Cromatograma da análise da fase líquida com o supressor 2-cianopiridina. Condições reacionais: 50 bar inicial de CO_2, 140 °C, 100 mg de 0,02Cu/Ce e 3h.

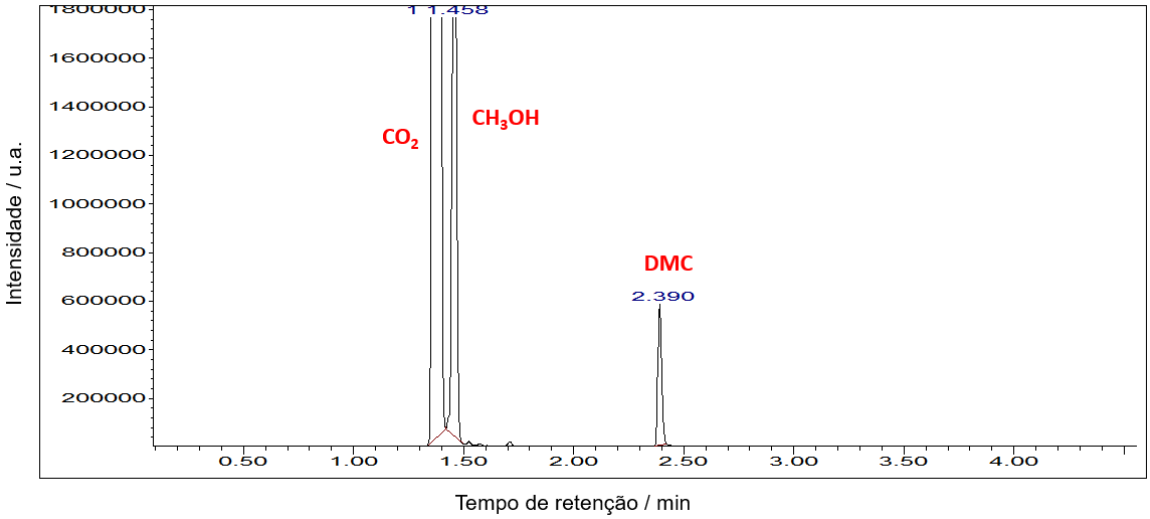


Figura A6. Cromatograma da análise da fase gasosa pós reação com o supressor 2-cianopiridina. Condições reacionais: 50 bar inicial de CO_2, 140 °C, 100 mg de 0,02Cu/Ce e 3h.

APÊNDICE B

Cálculo de estimação da *band gap* dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce.

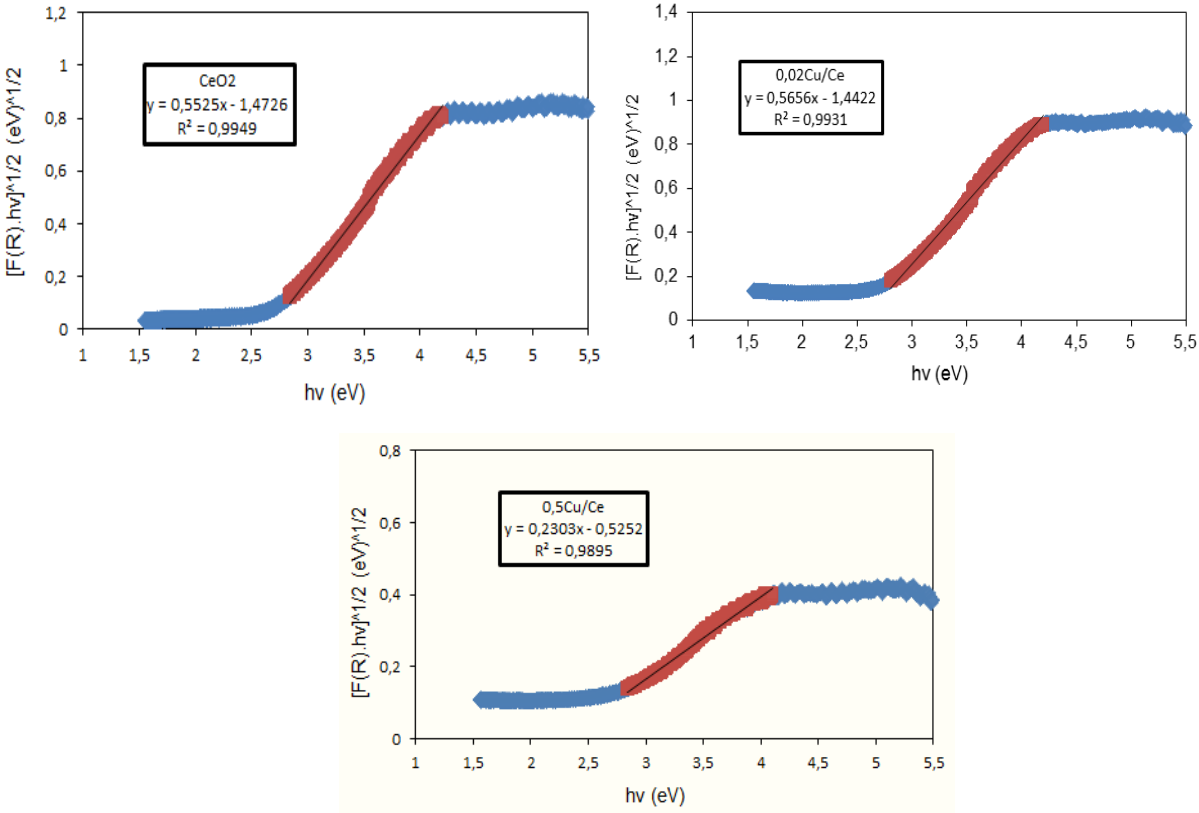


Figura B1. Gráfico de (F(R).hυ)^1/2 *versus* hυ para o cálculo de estimação da *band gap* dos catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce.

APÊNDICE C

TPD de CO_2

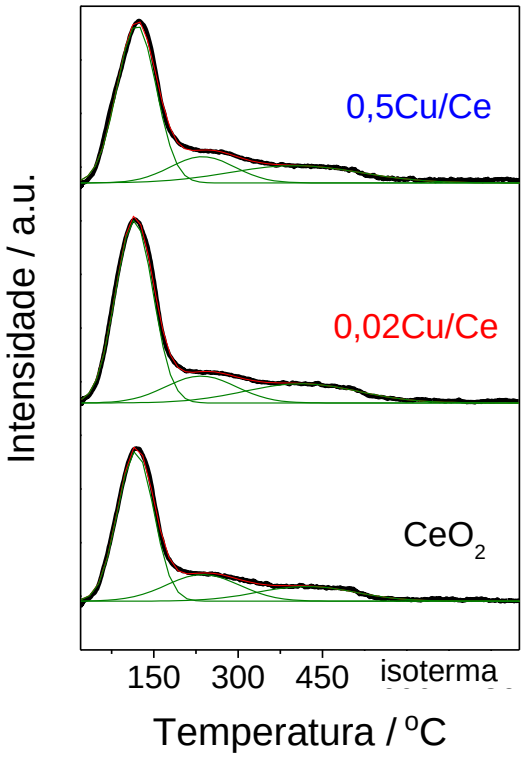


Figura C1. Curvas de deconvolução do TPD de CO_2 para os catalisadores CeO_2, 0,02Cu/Ce e 0,5Cu/Ce para determinação do número de sítios básicos fracos, médios e fortes.

APÊNDICE D

Quantificação do ácido tricloroacético (TCA)

Utilizou-se a titulação potenciométrica com solução padronizada de NaOH (0,09781mol L^{-1}) e 4 %p/v da amostra reacional, realizada com os catalisadores CeO_2 e 0,02Cu/Ce, para quantificar o ácido TCA. Com isso, obtém-se a concentração de TCA por meio de $C_1V_1=C_2V_2$. Os valores de concentração final de TCA determinados pela curva e sua derivada, encontra-se na Tabela D1.

Tabela D1. Valores de concentração de TCA e conversão do éster tricloroacetato de metila a TCA determinados pela titulação potenciométrica.

Amostra	[TCA] / mol L^{-1}	[TCA] / %p/v	Conversão éster* à TCA / %
CeO_2	0,1614	2,63	17
0,02Cu/Ce	0,1812	2,96	15

*Concentração inicial de éster: 1,076 mol L^{-1}.

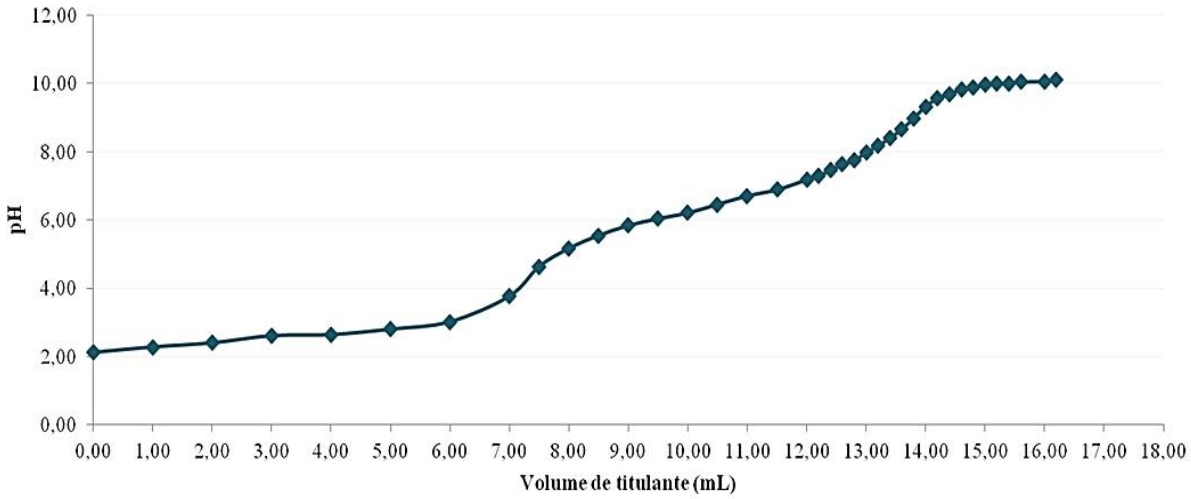


Figura D1. Gráfico da curva potenciométrica para o catalisador CeO_2.

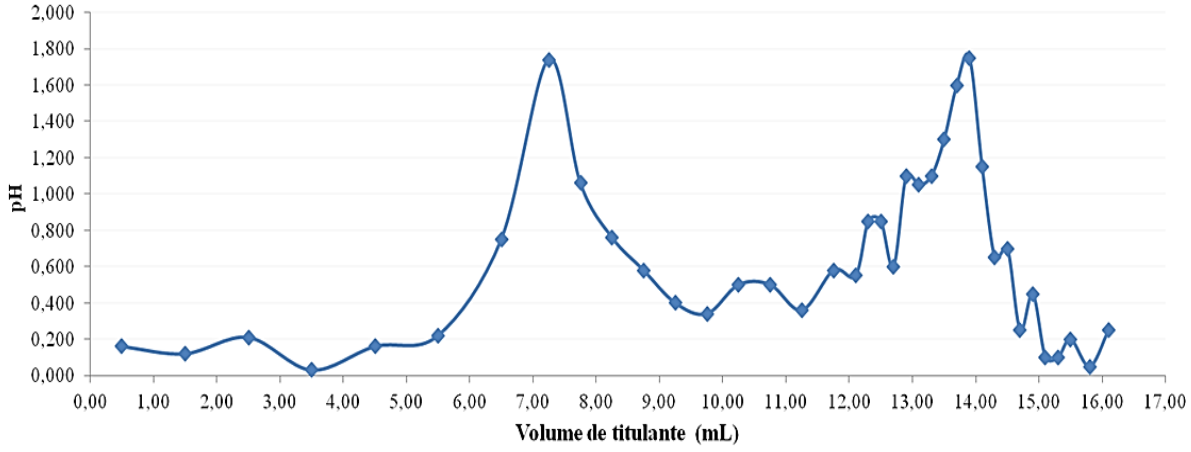


Figura D2. Gráfico da primeira derivada da curva potenciométrica para o catalisador CeO_2.

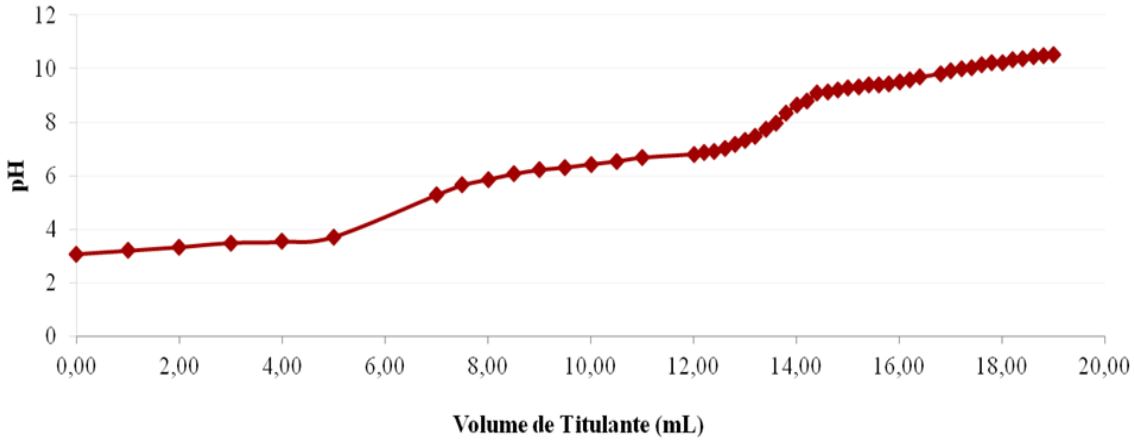


Figura D3. Gráfico da curva potenciométrica para o catalisador 0,02Cu/Ce.

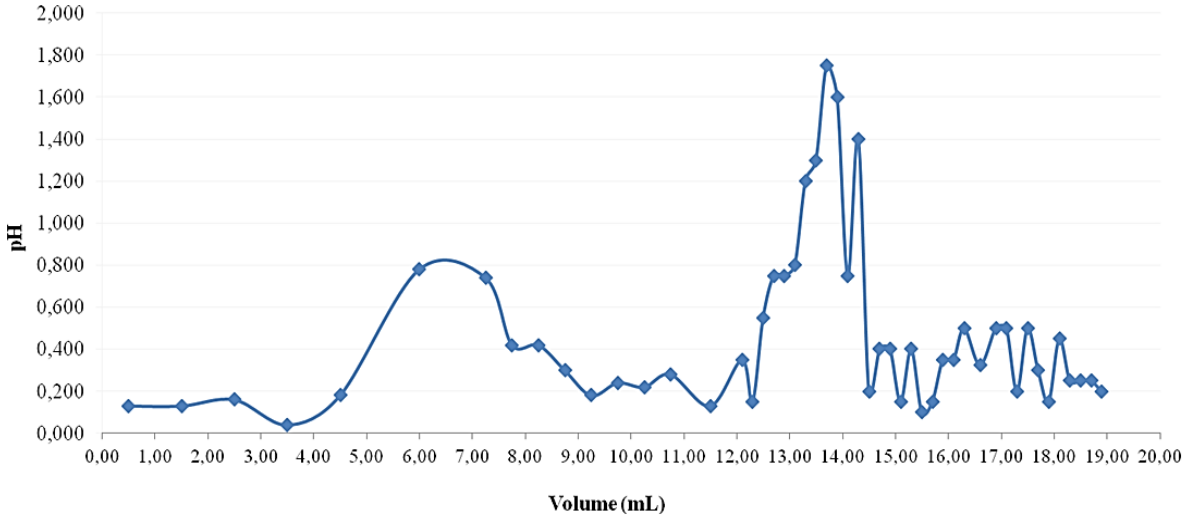


Figura D4. Gráfico da primeira derivada da curva potenciométrica para o catalisador 0,02Cu/Ce.

APÊNDICE E

Análise termogravimétria simultânea (TGA)

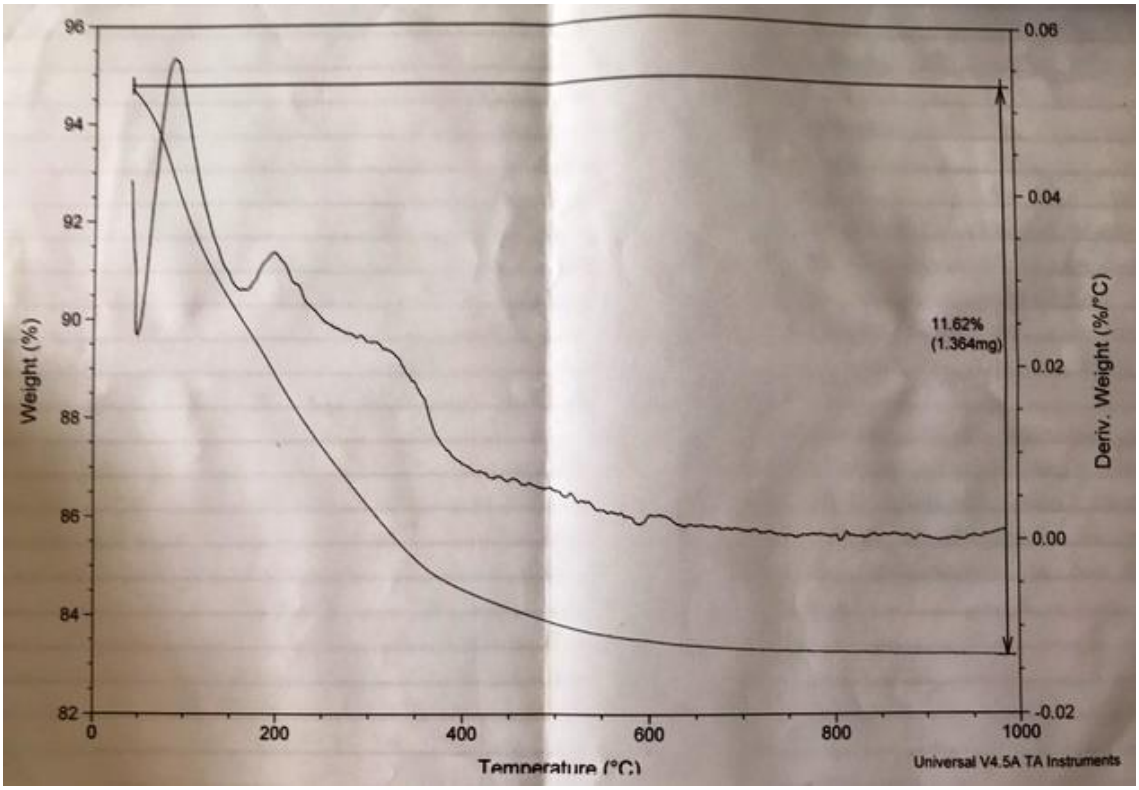


Figura E1. Perfil de perda de massa de material orgânico do CeO_2 sintetizado pelo método de precipitação e perfil de DTA (derivada), que representa a diferença de temperatura entre o catalisador e a amostra de referência.