



UnB - Universidade de Brasília
LabCat - Laboratório de Catálise



TESE DE DOUTORADO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Nome: Grace Ferreira Ghesti

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília

Abril de 2009



UnB - Universidade de Brasília
LabCat - Laboratório de Catálise



TESE DE DOUTORADO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Grace Ferreira Ghesti

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como parte do requisito
para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Silvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília

2009

“The important thing is this: to be able at any moment to sacrifice what we are, for what we could become.”

Charles Dubois

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Sílvia, por ter me aceitado mesmo depois de tantas coisas. Por ter me orientado, apoiado e defendido sempre. Tenho certeza que ela é o meu anjo da guarda. Ao Prof. Zeca pelas discussões, orientações e pela compreensão. Ambos foram os meus “pais na química”. Serei eternamente grata por tudo o que vocês fizeram por mim!

Outra pessoa que eu gostaria de agradecer por existir é o Julio, amigo, parceiro pelo apoio incondicional durante todo esse período que estive no Labcat assim como compreensão, longas conversas ao telefone e coketime. Não tenho palavras para agradecer tudo o que você fez e faz por mim!

Às meninhas, Flávia, Joina e Ana, por tudo! Sem vocês e sem as pessoas acima nada disso seria possível. Por isso, também agradeço por vocês existirem!

Agradeço à minha família por sempre me apoiar e por entender as minhas decisões. Às vezes estive ausente, mas tudo isso tem um sentido. À minha avó e à minha mãe em especial por sempre prepararem lanchinhos maravilhosos quando venho e por todo o suporte. Devo atenção a vocês. Amo vocês!

À Prof.^a Inês pelas dúvidas, espectros e discussões.

Aos meus amigos Andréia, Paty e Rafael pela amizade e reuniões. Jamais vou esquecer das nossas histórias e dos nossos momentos de descontração (lógico incluo o Julio também nessas histórias).

Às minhas amigas Ana Paula e Dani Dezordi: por terem me apoiado no trabalho e pelo companheirismo.

À família Labcat por tudo!!! Momentos inexplicáveis. Vou lembrar de vocês sempre com muito carinho. Foram momentos maravilhosos e “desesperadores” que passei com vocês.

Aos funcionários e professores da UnB.

Gostaria de agradecer também às pessoas especiais que deixei de citar. Vocês são muito especiais!!!

Reforçando tudo o que falei para não ficar tão repetitivo: OBRIGADA A TODOS POR VOCÊS EXISTIREM!!!

Esse trabalho recebeu auxílio financeiro da Universidade de Brasília (UnB), CNPq, Finatec e CT-PETRO/Finep para o desenvolvimento desta pesquisa.

Grace,
Abril de 2009.

RESUMO

Biodiesel pode ser definido como ésteres de cadeias longas derivados de ácidos graxos, oriundos de lipídios renováveis como óleo vegetal (soja, canola, girassol, mamona, etc.) ou gordura animal. Como fonte alternativa de combustível tem se tornado bastante atrativo em relação ao diesel fóssil. As reações de transesterificação e esterificação são os métodos mais utilizados e importantes para se produzir biodiesel. Neste trabalho, as reações de óleo de soja/etanol e do ácido oléico/etanol foram utilizadas para obtenção de ésteres/glicerol e ésteres/água, respectivamente. Com a finalidade de aumentar a conversão da reação, foram estudados catalisadores de diversos tipos, dentre eles básicos, ácidos, zeolíticos e ácidos de Lewis. Devido ao fato da reação catalisada por bases exigir muitos cuidados, a reação catalisada por ácidos tem sido uma alternativa bastante promissora. Considerando-se a corrosividade dos ácidos homogêneos comuns, um dos objetivos do presente trabalho foi estudar catalisadores ácidos ambientalmente recomendáveis. Estes catalisadores apresentam vantagens além de manterem sua atividade catalítica após serem reutilizados. Vários tipos de catalisadores foram preparados, caracterizados, testados e reutilizados na reação, dentre eles, zeólitas USY na sua forma protônica e modificadas com Ce, Ba e Sr. Além disso, um novo material, $(M[OSO_3C_{12}H_{25}]_x \cdot nH_2O)$, onde $M = Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm$ e Gd , o qual em diferentes condições reacionais apresentou excelentes resultados (taxas de reação = $57,4 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}$ para o material de Ce). Para os materiais zeolíticos, após cada ciclo de reação, os catalisadores foram analisados e uma correlação foi estabelecida entre a atividade catalítica e a perda de acidez. Um dos principais problemas encontrados no estudo ou na aplicação industrial do processo de produção de biodiesel é como medir a conversão de ésteres durante ou após a reação. Neste trabalho, uma nova equação para a quantificação e monitoramento da reação, correlacionando a espectroscopia Raman com a de RMN, e um novo método utilizando reflectância total atenuada horizontal (HATR/PLS) foram desenvolvidos.

ABSTRACT

Biodiesel is defined as esters of long chain fatty acids from renewable resources such as vegetable oils (soybean, rapeseed, sunflower, castor bean, etc.) or animal fat. It has been very attractive as an alternative fuel when compare to fossil diesel fuel. The transesterification and esterification reactions are the most important and used methods to produce biodiesel. At the present work, reactions involving soybean/ethanol and oleic acid/ethanol were used to obtain esters/glycerol and esters/water, respectively. In order to increase yield reaction, it was studied several types of catalysts, among them, basics, acids, zeolites and Lewis acids. Since reactions catalyzed by bases require much care, the reaction catalyzes by acids has presented as a very promising alternative. Considering the corrosivity of usual homogeneous acids, one of the goals of the present work was to study environmentally friend acid catalysts. As advantages, they can be separated from reagents without neutralization step, besides to keep the catalytic activity after reuses. Several types of catalysts were prepared, characterized, tested and reused on the reaction, among them, USY zeolites in the protonic form, and modified by Ce, Ba and Sr impregnation. Besides, a new material ($M[OSO_3C_{12}H_{25}]_x \cdot yH_2O$), as $M = Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm$ and Gd , which at different reaction conditions, showed excellent results (reaction taxes = $57.4 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}_{cat}^{-1}$ with Ce). For the zeolytic materials, after each reaction cycle, the catalysts were analyzed and a correlation was established between catalytic activity and acidity loss. One of the main problems found on the study or in the industrial application of production process of biodiesel is how to measure the esters yield during or after the reaction. On this work, a new equation to quantify and to monitor the reaction, correlating Raman and NMR spectroscopy, and a new method using horizontal attenuated total reflectance (HATR/PLS) were developed.

ÍNDICE

CAPA	
Folha de rosto.....	i
Folha de citação.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Índice.....	vi
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Figuras.....	xii
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	16
2. EXPERIMENTAL.....	32
2.1. Materiais.....	32
2.2. Preparação dos catalisadores.....	33
2.2.1. Síntese do <i>tris</i> -dodecilsulfato de cério (III) – Método 1.....	33
2.2.2. Síntese do <i>tris</i> -dodecilsulfato de terras-raras (TR[DS] ₃), <i>bis</i> - dodecilsulfato de alcalinos terrosos (MT[DS] ₂) e dodecilsulfato de alcalinos (MA[DS]) - Método 2.....	33
2.2.3. Preparação das zeólitas USY modificadas.....	34
2.3. Difração de raios X.....	34
2.4. Análise elementar.....	34
2.5. Medidas de FTIR.....	34
2.6. Espectroscopia de IV médio utilizando modelo HATR/PLS.....	35
2.7. Espectroscopia Raman.....	35
2.8. Análises térmicas.....	35
2.9. Medidas de acidez/basicidade.....	36
2.9.1. Adsorção de Piridina em fase gasosa.....	36
2.9.2. Adsorção de Piridina em fase líquida.....	36
2.9.3. Adsorção de CO ₂	36
2.10. Ensaio catalítico.....	37
2.10.1. Reação de transesterificação com as zeólitas USY.....	37
2.10.2. Reações de transesterificação e esterificação com o <i>tris</i> - dodecilsulfato de cério (III).....	37
2.10.3. Reações de transesterificação e esterificação com os catalisadores TR[DS] ₃ , MT[DS] ₂ e MA[DS].....	38
2.11. RMN de ¹ H e ¹³ C.....	38
2.11.1. Análise das Reações.....	38
2.12. Cromatografia gasosa.....	39
2.13. Medidas de CLAE.....	39
2.14. Metodologia utilizada na aplicação das espectroscopias Raman e RMN na quantificação de biodiesel.....	40
2.14.1. Preparação de misturas padrões de óleo de soja:biodiesel.....	40
2.14.2. Reações em condições de refluxo.....	40
2.14.3. Modelos FT-Raman/PLS.....	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.1. Aplicação da espectroscopia Raman na quantificação de biodiesel durante uma reação de transesterificação e sua correlação com métodos de RMN.....	42

3.1.1.	Métodos de RMN de ¹ H	42
3.1.2.	Modelos FT-Raman/PLS	45
3.1.3.	Correlação entre os métodos FT-Raman/PLS e RMN de ¹ H.....	45
3.2.	Potencialidade do modelo HATR/PLS na região do infravermelho médio no monitoramento e quantificação de biodiesel	48
3.3.	Investigação da atividade de zeólitas USY modificadas na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel.....	52
3.3.1.	Estudo da acidez	52
3.3.2.	Análise das amostras de biodiesel	52
3.3.3.	Ciclos catalíticos	53
3.4.	Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante <i>tris</i> -dodecilsulfato de cério (III) para reações de transesterificação e esterificação	60
3.4.1.	Atividade do <i>tris</i> -dodecilsulfato de cério (III).....	67
3.5.	Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante <i>tris</i> -dodecilsulfato de terras raras para reações de transesterificação e esterificação	76
3.5.1.	Atividade do <i>tris</i> -dodecilsulfato de terras raras.....	80
3.6.	Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante <i>bis</i> -dodecilsulfato de alcalinos terrosos para reações de transesterificação e esterificação	82
3.6.1.	Atividade do <i>bis</i> -dodecilsulfato de metais alcalinos terrosos	86
3.7.	Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante dodecilsulfato de metais alcalinos para reações de transesterificação e esterificação	89
3.7.1.	Atividade do dodecilsulfato de metais alcalinos.....	92
4.	CONCLUSÕES	95
5.	REFERÊNCIAS	97
	ANEXO A.....	102
	ANEXO B.....	112
	ANEXO C	124

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- AAS – espectroscopia de absorção atômica.
- AcO – acetato.
- AGLs – ácidos graxos livres.
- ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais.
- Cal-Ad – calorimetria e adsorção.
- CG – cromatografia gasosa.
- CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência.
- CPG – cromatografia de permeação em gel.
- DAG – diacilglicerol.
- DRX – difração de raios X.
- DS – dodecilsulfato.
- DSC – calorimetria exploratória diferencial.
- DTA – análise térmica diferencial.
- DTG – termogravimetria derivada.
- EFAL – Alumínio fora da rede.
- EtOH – etanol.
- FAEE – ésteres de etila de ácidos graxos.
- FAME – ésteres de metila de ácidos graxos.
- FID – detector de ionização de chama.
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier.
- FT-Raman – espectroscopia Raman com transformada de Fourier.
- GLY – glicerol.
- HATR – reflectância total atenuada horizontal.
- HCBD – hexacloro-1,3-butadieno.
- ICP-AES – espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.
- IV – infravermelho.
- IZA – International Zeolite Association.
- M – metais.
- MA – metais alcalinos.
- MA[DS] - dodecilsulfato de alcalinos.
- MAG – monoalquilglicerol.

M[DS]_x – x-dodecilsulfato de metais.
MetOH – metanol.
MT – metais alcalinos terrosos.
MT[DS]₂ - *bis*-dodecilsulfato de alcalinos terrosos.
Nd:YAG – Nd:Y₃Al₅O₁₂.
NIR – espectroscopia na região do infravermelho próximo.
PLS – Mínimos Quadrados Parciais.
PNPB – programa nacional de produção de biodiesel.
PROBODIESEL – programa de produção de biodiesel.
Py – piridina.
RMN – ressonância magnética nuclear.
SDS – dodecilsulfato de sódio.
TAG – triacilglicerol.
TG – termogravimetria.
TMS – tetrametilsilano.
TPD – termodessorção programada.
TR – terras-raras.
TR[DS]₃ - *tris*-dodecilsulfato de terras-raras.
USY – zeólita Y ultra-estável.
UV-VIS – ultravioleta-visível.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores reais de concentração de biodiesel (C_{EE}) e valores preditos pela Equação 3.2 assumindo-se (II) ou não (I) a equivalência dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril de misturas de óleo de soja e ésteres de etila.	44
Tabela 3.2: Valores preditos de C_{EE} pelo modelo FT-Raman/PLS 4 com o aumento do número de amostras em misturas padrões de óleo de soja e ésteres de etila de concentração conhecida tratadas como desconhecidas.	45
Tabela 3.3: Valores previstos pelo modelo HATR/PLS para misturas de óleo de soja e biodiesel (transesterificado).	49
Tabela 3.4: Valores previstos pelo modelo HATR/PLS para misturas de ácido oléico e biodiesel (esterificado).	50
Tabela 3.5: Número de sítios ácidos determinados por adsorção de piridina seguida de análises térmicas.	52
Tabela 3.6: Conversão catalítica das zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY na transesterificação de óleo de soja com etanol	53
Tabela 3.7: Conversão das zeólitas HUSY e Ce/USY em três ciclos catalíticos na reação de transesterificação.	55
Tabela 3.8: Conversão de biodiesel das zeólitas HUSY, Ba/USY e Sr/USY nos três ciclos catalíticos realizados para a transesterificação de óleo de soja com etanol.	57
Tabela 3.9: Bandas de FTIR das cadeias de alquilas do Ce[DS] ₃ e SDS.	61
Tabela 3.10: Análise elementar do Ce[DS] ₃ e do SDS determinado por medidas de CHNS e TG.	63
Tabela 3.11: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para produzir biodiesel usando uma razão molar de 1:6, 100 °C e 10% de Ce[DS] ₃ como catalisador.	70
Tabela 3.12: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para o Ce[DS] ₃ e outros catalisadores (razão molar 1:6 de óleo de soja:etanol, 80 °C e 1 h).	71
Tabela 3.13: Análise elementar dos catalisadores TR[DS] ₃ determinada por CHN.	77
Tabela 3.14: Valores teóricos e experimentais calculados para a quantidade de terra rara em cada material a partir da massa final obtida após análise por TG.	79
Tabela 3.15: Resultados de sítios ácidos teóricos e experimentais para os TR[DS] ₃	80
Tabela 3.16: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para os TR[DS] ₃	80
Tabela 3.17: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para os TR[DS] ₃ e outros catalisadores (razão molar 1:6, 80 °C e 1 h).	81
Tabela 3.18: Análise elementar dos catalisadores MT[DS] ₂ determinada por CHN.	83
Tabela 3.19: Valores teóricos e experimentais calculados para a quantidade de MT nos catalisadores a partir dos dados de análises térmicas para a formação dos resíduos correspondentes.	86
Tabela 3.20: Resultados de sítios ácidos teóricos e experimentais para os catalisadores.	86
Tabela 3.21: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para produzir biodiesel.	87
Tabela 3.22: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para os catalisadores MT[DS] ₂ e H ₂ SO ₄ na reação de esterificação (razão molar 1:6 de ácido oléico:etanol, 100 °C e 1 h).	87
Tabela 3.23: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para os catalisadores MT[DS] ₂ na reação de transesterificação e outros catalisadores (razão molar 1:6 de óleo de soja:etanol, 100 °C e 1 h).	88
Tabela 3.24: Análise elementar do catalisador Li[DS]: ¹ / ₂ H ₂ O determinada por CHNS e análises térmicas.	90
Tabela 3.25: Resultados de sítios ácidos teóricos e experimentais para os	

catalisadores.....	92
Tabela 3.26: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para produzir biodiesel.....	93
Tabela 3.27: Valores de taxas de reação obtidos para os catalisadores MA[DS] e outros catalisadores (razão molar 1:6 de ácido oléico:etanol, 100 °C e 1 h) na reação de esterificação do ácido oléico.....	93
Tabela 3.28: Valores de taxas de reação obtidos para os catalisadores MA[DS] e outros catalisadores (razão molar 1:6 de óleo de soja:etanol, 100 °C e 1 h) na reação de transesterificação do óleo de soja.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Modelo proposto para a estrutura de sítios de Brønsted em zeólitas. ⁷⁴	24
Figura 1.2: Estrutura da zeólita USY. ⁸¹	25
Figura 1.3: Curvas DTG obtidas em cadinhos fechados de Al e fluxo de N ₂ : (a) petrodiesel, (b) óleo de soja, e (c) biodiesel obtido por transesterificação. ¹¹⁷	26
Figura 1.4: Curvas DSC obtidas em cadinhos fechados de Al e fluxo de N ₂ : (a) biodiesel obtido por transesterificação e (b) petrodiesel. ¹¹⁷	26
Figura 1.5: Representação gráfica do número de artigos e patentes estimados desde 1992, usando a palavra-chave “biodiesel” na Web of Science ¹¹⁹ e no Esp@cenet. ¹²⁰	27
Figura 3.1: Espectros de RMN de ¹ H na região de 4,00-4,40 ppm: (a) óleo de soja puro; (b) mistura 40:60 (% , m/m) de óleo de soja:ésteres de etila; e (c) ésteres de etila puros.....	42
Figura 3.2: Espectros de RMN de ¹ H na região de 2,20-2,40 ppm: (a) éster de etila puro e (b) produto da reação de transesterificação após 2 h (* indica os sinais de RMN das espécies intermediárias).....	43
Figura 3.3: Conversão de biodiesel em uma reação de transesterificação em andamento determinada por quatro métodos: curva analítica, Equação 3.1, Equação 3.2 e FT-Raman/PLS.....	46
Figura 3.4: Esboço dos valores preditos pelo modelo de FT-Raman/PLS vs. Os valores preditos por curva analítica de RMN de ¹ H, Equação 3.1 e Equação 3.2 (R ² = 0,9974, 0,9847 e 0,9972, respectivamente).....	47
Figura 3.5: Espectros HATR de óleo de soja:biodiesel (transesterificado) de 0:100 (espectro vermelho) até 100:0% (espectro azul).....	48
Figura 3.6: Curva analítica do modelo HATR/PLS para misturas óleo de soja:biodiesel (transesterificado) (R ² = 0,9999).....	48
Figura 3.7: Curva analítica do modelo HATR/PLS para misturas ácido oléico:biodiesel (esterificado) (R ² = 0,9999).....	49
Figura 3.8: Espectros HATR de ácido oléico:biodiesel (esterificado) de 0:100 (espectro vermelho) até 100:0% (espectro azul).....	50
Figura 3.9: Curva analítica do modelo HATR/PLS para misturas ácido oléico:biodiesel (esterificado) (R ² =0,9991).....	51
Figura 3.10: Cromatogramas de CLAE para o primeiro ciclo reacional de transesterificação para as zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY.....	53
Figura 3.11: Quantidade de sítios ácidos entre as zeólitas HUSY e Ce/USY nos ciclos catalíticos.....	54
Figura 3.12: DRX: (a) mistura mecânica CeO ₂ /NH ₄ USY calcinada (* indica picos de CeO ₂), (b) Ce/USY e (c) HUSY.....	54
Figura 3.13: Cromatogramas dos ciclos reacionais da zeólita HUSY obtidos por CLAE.....	56
Figura 3.14: Cromatogramas dos ciclos reacionais da zeólita Ce/USY obtidos por CLAE.....	56
Figura 3.15: Espectros FT-Raman do biodiesel obtido por transesterificação com NaOH (espectro superior, linha sólida) e com a zeólita HUSY após o 1° ciclo (espectro inferior, linha pontilhada). A mesma concentração foi utilizada como comparação.....	57
Figura 3.16: Número de sítios ácidos das zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY nos ciclos catalíticos.....	58
Figura 3.17: Conversão das zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY nos ciclos catalíticos.....	59
Figura 3.18: Espectro de FTIR do (a) precursor SDS e do (b) catalisador <i>tris</i> -dodecilsulfato de cério (III).....	60
Figura 3.19: Padrões de DRX do (a) precursor SDS e do (b) catalisador <i>tris</i> -dodecilsulfato de cério (III).....	61

Figura 3.20: Estrutura lamelar com arranjo bicamada e empacotamento cabeça a cabeça e cauda a cauda.	62
Figura 3.21: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	64
Figura 3.22: Curvas DTG/DTA do SDS em ar sintético (~25 - 1000 °C) e em He (400 - 800 °C).	65
Figura 3.23: Curvas DTG/DTA do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ em He (~25 - 1000 °C) e em ar sintético (400 -800 °C).	66
Figura 3.24: Efeito da razão molar na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (100 °C/10% de catalisador/4 h).	68
Figura 3.25: Efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (razão molar 1:6/10% de catalisador/6 h).	68
Figura 3.26: Efeito do tipo de álcool e do tempo na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol (o) e etanol (□) catalisada por $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (razão molar 1:6/100 °C/10% de catalisador/1-6 h).	69
Figura 3.27: Efeito da quantidade de catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol usando 5 (o) e 10% (□) de $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (razão molar 1:6/100 °C/1-6 h).	72
Figura 3.28: Cromatograma do biodiesel obtido após o (a) primeiro e (b) terceiro ciclo de transesterificação com $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (razão molar 1:6/100 °C/10% de catalisador/6 h).	74
Figura 3.29: Esquema demonstrando a interação do catalisador com o óleo e sua atividade catalítica em ciclos reacionais.	74
Figura 3.30: Difrátogramas dos catalisadores de terras raras.	76
Figura 3.31: Espectro de FTIR do precursor SDS e dos catalisadores <i>tris</i> -dodecilsulfato de terras raras.	77
Figura 3.32: Espectro de RMN de ^1H do $\text{La}[\text{DS}]_3$ em DMSO- d_6 , sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	78
Figura 3.33: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Sm}[\text{DS}]_3$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	79
Figura 3.34: Difrátogramas dos catalisadores de alcalinos terrosos.	82
Figura 3.35: Espectros de FTIR dos catalisadores <i>bis</i> -dodecilsulfato de alcalinos terrosos.	83
Figura 3.36: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Mg}[\text{DS}]_2$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO- d_6 e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	84
Figura 3.37: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ca}[\text{DS}]_2$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	84
Figura 3.38: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Sr}[\text{DS}]_2$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	85
Figura 3.39: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ba}[\text{DS}]_2$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	85
Figura 3.40: Difrátogramas dos catalisadores de metais alcalinos.	89
Figura 3.41: Espectro de FTIR dos catalisadores MA[DS].	90
Figura 3.42: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Li}[\text{DS}]$ em DMSO, sinais em 0; 2,52 e 3,65 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	91
Figura 3.43: Espectro de RMN de ^1H do $\text{K}[\text{DS}]$ em DMSO, sinais em 0; 2,51 e 3,37	

ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	91
Figura 3.44: Espectro de RMN de ^1H do Cs[DS] em DMSO, sinais em 0; 2,51 e 3,58 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).	92

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

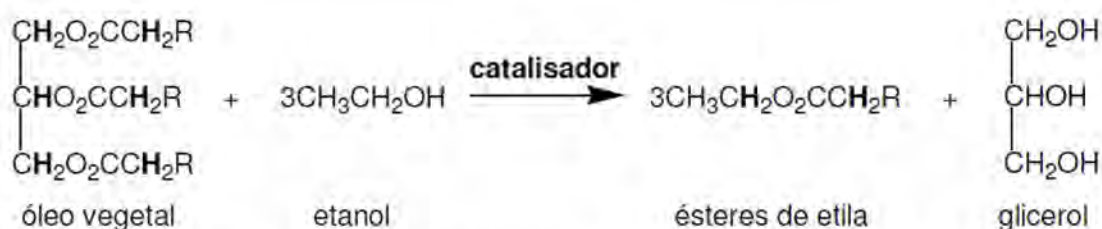
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A maior parte da energia consumida no mundo, com exceção das energias hidroelétrica e nuclear, provém de fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural.^{1,2} Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, é necessária a busca por fontes alternativas de energia.²

Biodiesel é definido pela ASTM (Sociedade Americana para Testes e Materiais) como um combustível composto de ésteres de cadeias longas de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal de acordo com as normas da ASTM D 6751.^{3,4} O biodiesel apresenta diversas vantagens quando comparado ao diesel derivado de petróleo (petrodiesel): é derivado de fontes renováveis; biodegradável; não-tóxico; apresenta baixa emissão de poluentes; alto ponto de fulgor; excelente lubrificação e pode ser usado puro ou misturado ao petrodiesel.^{3,5,6}

O uso de óleos vegetais como combustível é conhecido desde a Exposição de Paris em 1900.⁶ No entanto, em decorrência de sua alta massa molecular e viscosidade, seu uso direto em motores a diesel resultou em diversos problemas operacionais, tais como: baixa atomização; depósitos de carbono nos motores, devido à combustão incompleta; incrustamento nas paredes; problemas de lubrificação, etc.^{3,6,7} Além disso, outros problemas relacionados a toxicidade de alguns subprodutos oriundos da combustão direta de óleo ou gordura vegetal ou animal no motor devem ser levadas em consideração, como a acroleína que é gerada a qual é extremamente cancerígeno. Para resolver estes problemas, quatro soluções foram investigadas na literatura: transesterificação; pirólise; diluição com o diesel derivado do petróleo e microemulsão.^{3,6-14}

A reação de transesterificação é o método mais utilizado para a produção de biodiesel.^{3,6} Na transesterificação, o triacilglicerol (TAG), encontrado na gordura animal ou em óleos vegetais (por exemplo, soja,¹⁴⁻¹⁶ amendoim e castanhas,¹⁴ canola,³ etc.), reage com um álcool (por exemplo, metanol,¹⁴ etanol,¹⁴⁻¹⁶ etc.) na presença de um catalisador (por exemplo, NaOH,¹⁴⁻¹⁶ H₂SO₄,¹⁴ *lipase*,¹³ etc.) para formar ésteres e glicerol (GLY), Esquema 1.1.^{3,5-7,12,14}



Esquema 1.1: Esquema da reação de transesterificação entre um mol de TAG e três mol de etanol (relação estequiométrica), formando três mol de ésteres de etila ou biodiesel e um mol de GLY.^{3,5-7,12,14}

Catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem ser classificados como catalisadores de Brønsted e de Lewis, sendo que, em muitos casos, ambos os tipos de sítios podem estar presentes. No entanto, não é fácil avaliar a importância relativa dos dois tipos de sítios em uma determinada reação.²³

Quando catalisadores alcalinos homogêneos, como NaOH, KOH, Na₂CO₃, Ca(CH₃O)₂, NaCH₃O são utilizados na reação de transesterificação, a concentração de ácidos graxos livres (AGLs) e água na matéria-prima deve ser menor que 0,5% m/m (massa/massa) e 0,06% m/m, respectivamente.^{3,17} Quando grandes quantidades de AGLs estão presentes (por exemplo, em óleo bruto, óleo usado, etc.) ocorre a reação de saponificação e o catalisador é desativado. Diversos métodos foram reportados para contornar este problema, mas todos eles resultaram em complicações adicionais: perda de biodiesel, dificuldade de separação, alta demanda energética e emulsificação.¹⁸

Os mecanismos das reações catalisadas por base homogênea ou heterogênea são similares.²⁴ Primeiro o álcool reage com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada (Figura 1.1(1)). O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (Figura 1.1(2)), do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo é formado (Figura 1.1(3)). Este desprotona o catalisador e regenera a função alcóolica no diglicerídeo (Figura 1.1(4)) o qual agora está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol.¹²

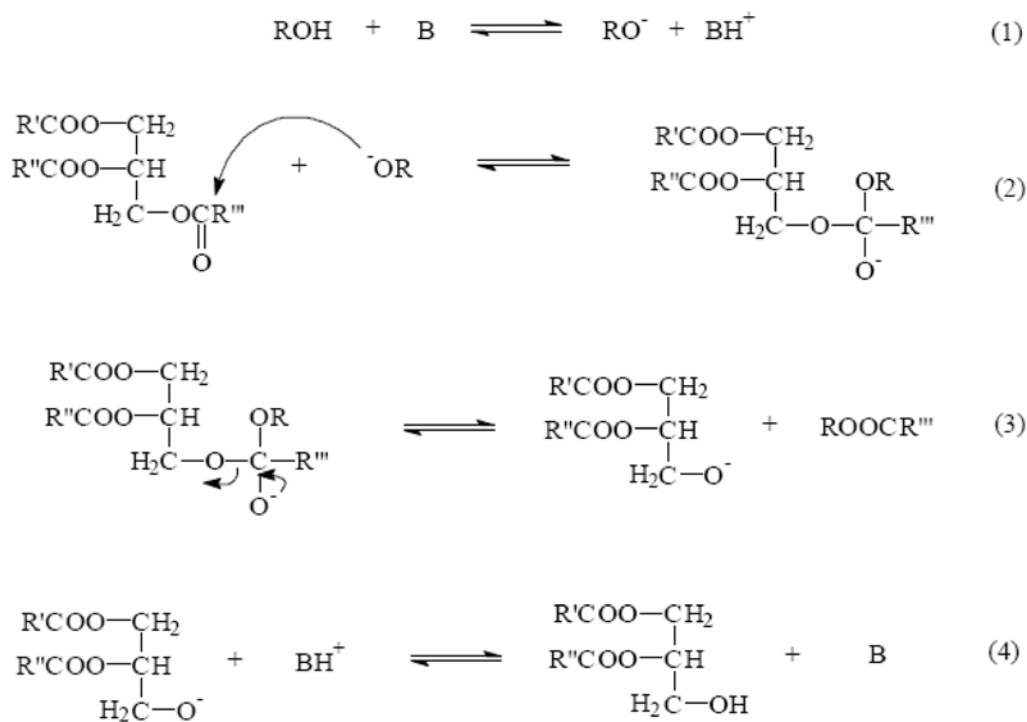


Figura 1.1: Mecanismo básico da reação de transesterificação.¹²

Gryglewicz²⁵ investigou a possibilidade de usar hidróxidos, óxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos para catalisar a reação em condição de refluxo. Ele observou que o hidróxido de sódio foi o mais ativo, o hidróxido de bário foi um pouco menos ativo e o metóxido de cálcio mostrou atividade média. A atividade do hidróxido de bário é devido à alta solubilidade em metanol. A ordem de reatividade é $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaO} < \text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ e esta está de acordo com a teoria básica de Lewis: os metóxidos de metais alcalinos terrosos são mais básicos que seus respectivos óxidos os quais são mais básicos que seus hidróxidos.

Yang e co-autores²⁶ apresentaram bons resultados na reação de transesterificação quando utilizaram ZnO com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ seguido de calcinação. Eles utilizaram temperatura de 65°C, em condição de refluxo, razão molar de 12:1 (metanol:óleo de soja) e 5% de catalisador (m/m) e apresentaram bons resultados. O SrO oriundo da decomposição térmica do $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ é provavelmente a principal espécie ativa no catalisador. No entanto, o catalisador usado não apresentou atividade sem que antes houvesse um tratamento prévio.

Leclercq e colaboradores²⁷ testaram o uso de uma hidrotalcita comercial $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do MgO na reação de transesterificação. Eles observaram que o MgO foi mais ativo que a hidrotalcita. Por outro lado, Cantrell et al.²⁸, obtiveram resultados satisfatórios usando hidrotalcitas calcinadas. Ainda, observaram que à medida que o conteúdo de Mg aumenta, mais ativo é o catalisador, a hidrotalcita com razão $\text{Al}:(\text{Mg} + \text{Al})$ igual a 0,25 foi 10 vezes mais ativa que o MgO.

Di Serio²⁹ ainda reportou que existem, pelo menos, quatro tipos de sítios básicos já identificados na superfície dos catalisadores MgO e hidrotalcitas calcinadas. Os sítios básicos mais fortes (super básicos) promovem a reação a uma temperatura mais baixa que a usual para catalisadores heterogêneos (100 °C) sem condição de refluxo. Ainda, correlacionou a atividade não somente com a basicidade do catalisador, mas também com a estrutura do catalisador.

Shumaker et al.³⁰ estudaram a transesterificação com metanol usando um catalisador de dupla camada de Li/Al calcinado, em condição de refluxo, por um curto período de tempo e baixas quantidades de catalisador. Todavia, o ciclo foi testado por três vezes e uma alta atividade foi observada para os mesmos, porém a lixiviação do lítio foi observada.

Vários catalisadores básicos suportados foram reportados na literatura: sódio ou potássio suportados numa matriz, normalmente alumina, usando diversos precursores e tratados a altas temperaturas de calcinação.³¹ Os mesmos apresentaram excelente atividade a temperaturas menores que as normalmente utilizadas, 60-63 °C.³²⁻³⁴

Zeólitas básicas (NaX) apresentaram performance indesejada na reação de transesterificação quando foram realizadas trocas iônicas com potássio e césio (KX, CsX). O material NaO/NaX, obtido a partir da impregnação de acetato de sódio ou azida de sódio na NaX e em seguida calcinado a 500 °C, apresentou excelente atividade. Porém, a lixiviação dos sítios ativos durante a reação prejudica sua reusabilidade, apresentando uma conversão inicial de 85,2% e de 48,7% após o reuso.³⁵

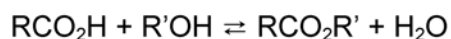
Zeólitas básicas microporosas contendo titânio, ETS-10 ou ETS-4, apresentaram resultados satisfatórios no primeiro ciclo de reação, 90%, porém quando as mesmas foram reutilizadas apresentaram conversão de 28%.³⁶⁻³⁷

Guanidinas e biguanidinas são bases fortes e sua basicidade está na faixa das bases inorgânicas comuns como os hidróxidos e os carbonatos. Gelbard e Vielfaure-Joly prepararam um material baseado em biguanidina suportada em poliestireno e obtiveram um catalisador extremamente ativo na reação de transesterificação, obtendo mais de 94% de conversão em 1 h a 70 °C com metanol. Foi observado que à medida que a quantidade de biguanidina era reduzida, em decorrência da lixiviação, sua atividade caía proporcionalmente.³⁸

As resinas aniônicas PA308, PA306, PA306s e HPA25, apresentaram bons rendimentos na reação de transesterificação com etanol a 60-100 °C. Porém sua atividade é reduzida à medida que ácido oléico é adicionado ao meio reacional. Porém este material pode ser regenerado facilmente. Sugere-se utilizar este catalisador em sistemas contínuos de produção os quais podem atingir bons resultados de conversão.³⁹⁻⁴⁰

A catálise enzimática é bastante seletiva e é aplicada a temperaturas moderadas apresentando altas conversões usando baixas razões molares óleo:álcool,¹³ mas em compensação é bastante cara, apresenta atividade variável e as impurezas da matéria-prima desativam estes catalisadores.¹⁹ Uma alternativa para o reuso deste material é a imobilização em um suporte, porém os altos custos ainda inviabilizam a utilização destas enzimas.²⁰

Os catalisadores ácidos de Brønsted têm sido atualmente usados como alternativa para os catalisadores básicos e enzimáticos, visto que podem ser utilizadas em ambas as reações de transesterificação e esterificação. Haas e co-autores²⁰ reportaram a produção de biodiesel em uma planta piloto usando a esterificação da borra ácida, oriunda do processo de refino do óleo de soja, com metanol (Esquema 1.2), onde o biodiesel obtido se enquadrava nas especificações da ASTM.



Esquema 1.2: Esquema da reação de esterificação entre um mol de ácido graxo e um mol de álcool (relação estequiométrica), formando um mol de biodiesel e um mol de água.³

No entanto, catalisadores ácidos de Brønsted requerem uma alta razão molar óleo:álcool e alta concentração do catalisador para alcançar conversões satisfatórias na reação de transesterificação, devido à reversibilidade da reação.^{14,22} Outros problemas relacionados são a corrosão e formação de subprodutos após a etapa de neutralização.¹⁹ O catalisador mais empregado recentemente é o H₂SO₄.

Di Serio e co-autores reportaram que os catalisadores ácidos de Brønsted são mais ativos principalmente na reação de esterificação enquanto que os catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos na reação de transesterificação. Um bom exemplo é o acetato de chumbo (ácido de Lewis) o qual apresenta excelente desempenho na transesterificação enquanto que o *p*-toluenosulfônico (ácido de Brønsted) apresenta melhor rendimento na esterificação. A baixa atividade do acetato de chumbo é justificada pela formação de água durante a reação, a qual desativa o catalisador.²³

Schuchardt e colaboradores reportaram o mecanismo da reação de transesterificação numa reação catalisada por ácido, Figura 1.2. a qual está representado para um monoglicerídeo. No entanto, ele pode ser estendido para o diglicerídeo e o triglicerídeo. A protonação do grupo acila do éster, Figura 1.2(I), leva a um carbocátion, (II), o qual, depois de um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico, (III), que elimina glicerol para formar um novo éster, (IV), e regenera o catalisador H⁺.¹²

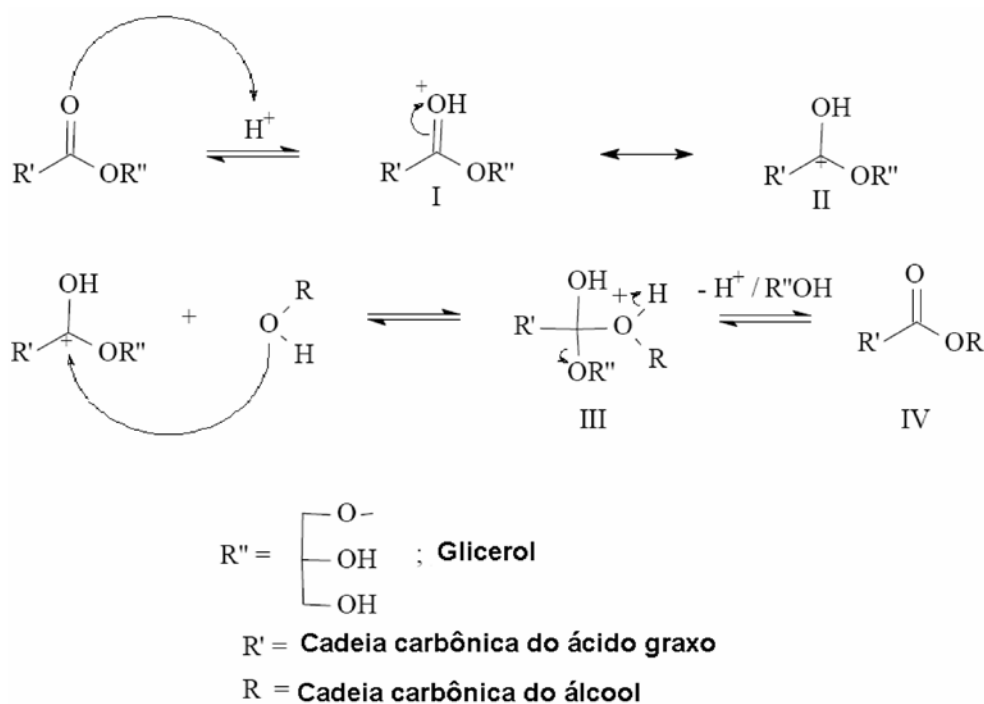


Figura 1.2: Mecanismo ácido da reação de transesterificação.¹²

A formação de espécies mais eletropositivas também ocorre com catalisadores ácidos de Lewis homogêneos e heterogêneos na primeira etapa da reação Figura 1.2(I). Neste caso, a etapa determinante depende da força do catalisador ácido de Lewis. Se a força dos sítios ácidos for bastante alta, a dessorção do produto não é favorecida determinando uma velocidade mais devagar da reação. Sendo assim, foi observado que há uma faixa ótima de força de acidez dos sítios de Lewis para melhor desempenho na reação de transesterificação e ainda foi observado que os catalisadores ácidos fortes de Lewis são menos ativos na reação de transesterificação.²³

Sabendo-se que as cinéticas das reações de transesterificação e de esterificação são elevadas usando-se catálise básica e ácida, respectivamente, a síntese de novos materiais que sejam ativos em ambas as reações é de extrema importância.

A utilização de catalisadores heterogêneos aplicados a produção de biodiesel pode reduzir os custos de produção e assim, o biodiesel pode se tornar competitivo com o diesel do ponto de vista econômico.²³

Bournay e co-autores reportaram o emprego de catalisadores heterogêneos em escala industrial. O primeiro foi uma mistura de óxidos de zinco e alumínio aplicados a tecnologia Hesterfip-H, a qual opera a 200-250 °C e não requer etapa de recuperação de catalisador e lavagem posterior após reação. O único problema desta tecnologia é o custo elevado e a necessidade de uma matéria-prima previamente purificada.⁴¹

Lopez et al. testou a atividade de vários catalisadores ácidos na transesterificação da triacetina com metanol a 60 °C onde foi obtido a seguinte ordem de reatividade: H_2SO_4 > Amberlyst – 15 (resina ácida poliestirenosulfúrico) > zircônia sulfatada (SZ) > Naflon NR 50 (resina ácida sulfônica de alcanos perfluorinados) > zircônia com tungstênio (WZ) > ácido fosfórico suportado (SPA) > zeólita beta > ETS – 10 protonada. A baixa acidez da zeólita beta ocorre em decorrência da limitação de difusão da triacetina dentro dos poros da zeólita, sendo assim, somente os sítios ativos são aqueles que estão na superfície externa. No caso da zeólita ETS – 10, sua atividade é baixa em função da força dos sítios ácidos ser baixa.⁴¹

A baixas temperaturas, a atividade do catalisador ácido na transesterificação é normalmente reduzida e para obter uma boa razão de reação, é necessário aumentar a temperatura de reação (>170°C).⁴¹⁻⁴⁶

Catalisadores ativos na reação de esterificação e estáveis podem ser preparados a partir da carbonização incompleta de produtos naturais como açúcar, amido, celulose e sua sulfonação sucessiva. O catalisador de açúcar apresenta atividade superior na esterificação do ácido oléico que os ácidos sólidos, pois apresenta alta concentração de sítios ácidos na superfície. Foi encontrado que o catalisador de açúcar mantém sua atividade catalítica (93%) mesmo após 50 ciclos de reuso. Este catalisador apresenta também altas conversões (90 % depois de 15 horas a 80 °C) quando utilizados óleos usados para a transesterificação (AGL's conc = 27,8% m/m).⁴⁶⁻⁴⁷

Furuta et al. avaliou a zirconia com tungstênio suportado em alumina (WZA), zircônia sulfatada suportada em alumina (SZA) e óxido de estanho sulfatado (STO) na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol a 200 – 300 °C e na reação de esterificação do ácido n-octanóico com metanol a 175 – 200 °C. WZA foi o catalisador mais ativo na transesterificação seguido do SZA e do STO. Na esterificação, no entanto, a ordem de atividade foi a inversa: STO > SZA > WZA.⁴⁹ Este mesmo pesquisador testou o TiO_2/ZrO_2 (11% m/m de Ti) e Al_2O_3/ZrO_2 (2,6% m/m de Al) nas mesmas reações e os mesmos apresentaram uma boa performance.⁵⁰ Bons resultados nestas mesmas reações também foram reportados por Lacombe et

al. com catalisadores suportados em zirconia ou alumina.⁵¹

Wang et al. reportou o sulfato férrico como um bom catalisador na esterificação dos AGLs contidos em óleos usados. Este catalisador após a calcinação a 460 °C, para remover as substâncias orgânicas adsorvidas, pode ser reutilizado apresentando a mesma performance. Mas, ainda não está claro se o sulfato férrico é um catalisador homogêneo ou heterogêneo.⁵²

Acetato de Zinco é um bom catalisador para a reação de transesterificação e recentemente Di Serio et al. observaram que este pode ser usado para catalisar a esterificação e transesterificação de óleos com alta concentração de AGLs.⁵³⁻⁵⁵ Ainda, ZnO apresentou bons resultados na reação de transesterificação.⁵⁶

Li e Xie reportaram altas conversões de triacilglicerídeos (96%) na reação de transesterificação com etanol, em refluxo após 26 h de reação usando zinco metálico e iodo como catalisador.⁵⁷

Alcóxidos de titânio mostraram boa atividade como catalisadores homogêneos na reação de transesterificação. Os catalisadores mais estáveis com TiO_2/SiO_2 foi proposto para a reação de transesterificação. O catalisador preparado a partir da impregnação do alcóxido de titânio em sílica (TiO_2/SiO_2) e a silicalita de titânio (TS-1) depois de 24 h de reação a 200 °C apresentou boa conversão e não foi observado lixiviação de íons Ti.⁵⁸

Os óxidos mistos de zinco, titânio e alumina ou óxidos mistos de bismuto, titânio e alumina apresentam resultados similares ao óxido de titânio suportado em alumina.⁵⁹

Catalisadores baseados no fosfato de vanadila ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) são bastante ativos na transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir biodiesel mesmo apresentando baixa área superficial. Os resultados de caracterização/reactividade mostraram que a atividade dos catalisadores está estritamente relacionado as características de superfície/estrutura dos catalisadores.⁶⁰

Cianidas de metais duplos Fe-Zn são catalisadores promissores na reação de transesterificação por apresentarem alta conversão. Estes catalisadores são ácidos de Lewis, hidrofóbicos e insolúveis.⁶¹

O desenvolvimento e uso de novos catalisadores ácidos de Lewis está aumentando em decorrência das leis ambientais que têm sido aplicadas aos processos industriais. Estes catalisadores ajudam a transformar importantes reações químicas em processos ambientalmente recomendáveis. Quando os catalisadores ácidos de Lewis convencionais são usados, uma etapa adicional é freqüentemente necessária para remover o aduto ácido-base formado entre produtos e catalisadores. Este processo geralmente leva à degradação do catalisador e a geração de resíduos químicos. Por outro lado, os catalisadores ácidos de Lewis ambientalmente indicados não são corrosivos, não requerem etapa de neutralização para sua separação do meio, são mais seletivos e podem ser reutilizados.⁴¹

Centros metálicos combinados a moléculas surfactantes têm sido descritos como fortes ácidos de Lewis e catalisadores bastante ativos em diversas reações: condensação aldólica, abertura de anel regioseletivamente, adição de Michael, Diels-Alder e esterificação.⁶³⁻⁶⁷ Estes materiais, chamados na literatura de catalisadores ácidos de Lewis/surfactante combinados,^{63,65,67} são também estáveis em água (bifílicos) e capazes de realizar reações orgânicas em água.

Compostos de cério são vastamente utilizados em diversas reações⁶⁸⁻⁷⁰ e têm sido reportados como materiais ativos para reações de esterificação.⁷¹⁻⁷²

Uma grande classe de catalisadores, os aluminossilicatos, está dentre os poucos materiais catalíticos que combinam excelente atividade em reações ácidas catalisadas com uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Na família dos aluminossilicatos, as estruturas cristalinas microporosas tridimensionais (*i.e.*, zeólitas) são significativamente mais ativas que as estruturas bidimensionais (*i.e.*, argilas) ou amorfas (*i.e.*, sílica-alumina) em função de suas cavidades e maior área superficial.⁷³

Zeólitas são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO₄ (T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P...) unidos entre si através de átomos de oxigênio compartilhados.⁷³ A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que o rodeia. As zeólitas apresentam a seguinte fórmula geral: $xM_{2/n}O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$, onde M é um cátion que pode pertencer ao grupo 1 ou 2 da tabela periódica ou pode ser um cátion orgânico, n é a valência do cátion e w representa água adsorvida nos poros da zeólita.⁷³ Os sistemas de canais dessas peneiras moleculares produzem sólidos com área superficial e volume dos poros muito grandes, que são capazes de adsorver grandes quantidades de hidrocarbonetos. Este fato combinado com a possibilidade de gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades das zeólitas produz um catalisador singular, que por si só pode ser considerado um microreator.⁷⁴

Um aperfeiçoamento do modelo de sílica-aluminas sugere que o oxigênio da ponte hidroxila, responsável pelo sítio de Brønsted, está conectado tanto ao Si quanto ao Al como descrito na Figura 1.1.⁷⁵

As ligações Al-O e Si-O tornam-se praticamente equivalentes devido a um reajuste global das ligações em todo o cristal. O aumento de acidez provocado pela introdução de Al pode ser explicado pelo aumento da coordenação do átomo de oxigênio e pela transferência de densidade eletrônica do átomo de H para o O induzido pelo aumento de eletronegatividade na vizinhança do grupo OH. Um aumento no tamanho da ligação do grupo OH corresponde a um aumento da força ácida do próton. Evidências da formação da ponte Al(OH)Si são fornecidas por espectroscopia no infravermelho da região das hidroxilas, onde se observa que a introdução de Al na estrutura provoca o aparecimento de uma banda com menor frequência de vibração que a do grupo silanol.

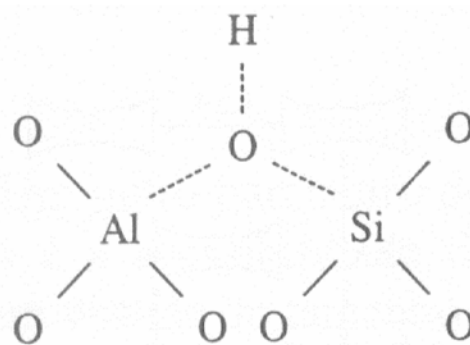


Figura 1.1: Modelo proposto para a estrutura de sítios de Brønsted em zeólitas.⁷⁵

Além disso, observou-se que o número de grupos hidroxilas encontrados em menor frequência corresponde, exatamente, ao número de átomos de Al na estrutura da zeólita. Cálculos quânticos têm mostrado convincentemente que as ligações Si-O, Al-O e O-H apresentam um caráter altamente covalente.^{73,75} A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais:

- i. alta área superficial e capacidade de adsorção;⁷⁶
- ii. propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;⁷³
- iii. estrutura que permite a criação de sítios ativos (*e.g.*, sítios ácidos de Brønsted, sítios ácidos de Lewis, etc.) dentro dos canais e cavidades, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (vide Figura 1.2);⁷⁷
- iv. tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;⁷⁸
- v. uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma⁷⁹⁻⁸⁰ (*i.e.*, seletividade de reagentes, de produtos e de estados de transição).⁸¹

Em função de suas características, as zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais.⁸²⁻⁸⁵ A substituição de catalisadores ácidos líquidos por zeólitas e outros sólidos ácidos requer o melhor conhecimento possível de suas propriedades ácidas e básicas, visto que, a atividade catalítica desses catalisadores depende de suas propriedades ácidas e dos tipos de sítios disponíveis.⁸⁶⁻⁸⁹ Diversas técnicas (FTIR,⁹⁰⁻⁹² TPD,⁹³⁻⁹⁵ RMN,⁹⁶ microcalorimetria em fase gasosa,^{97,98} Cal-Ad (Calorimetria e Adsorção)⁹⁹⁻¹⁰² etc.), utilizando diversas moléculas prova (NH₃, piridina, CO, isopropilamina, N₂, óxido de trietilfosfina, etc.), têm sido usadas para determinar a natureza, força, distribuição e número de sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos.

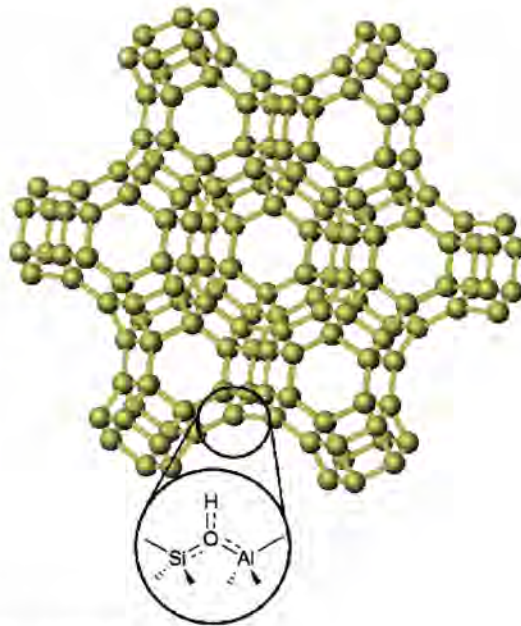


Figura 1.2: Estrutura da zeólita USY.⁸²

A termodessorção programada (TPD) e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) são provavelmente os métodos mais utilizados para caracterizar a acidez de catalisadores.¹⁰³⁻¹⁰⁸ Para materiais porosos, como as zeólitas, a dessorção de piridina é limitada pela difusão molecular,⁹⁵ o que torna a análise cinética mais complexa. No entanto, evidências de que piridina é uma molécula prova adequada para medir a acidez de zeólitas e é capaz de fornecer análises quantitativas dos sítios ácidos por TPD são descritas na literatura.^{93-95,109-111} A termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) são ferramentas valiosas para caracterizar perfis de TPD de catalisadores heterogêneos.⁹⁴

A alta área superficial específica das zeólitas e suas propriedades de troca-iônica permitem que sua rede cristalina seja usada para gerar centros básicos ativos na estrutura zeolítica (*e.g.*, troca-iônica com sais de metais alcalinos, etc.)¹¹² ou como suporte para espécies básicas (*e.g.*, hidróxidos, cátions ou óxidos básicos, etc.).²³ O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel por transesterificação pode eliminar alguns dos custos adicionais de processos associados a catalisadores homogêneos (*e.g.*, corrosão, neutralização, decomposição do catalisador, etc.).

O biodiesel produzido pela reação de transesterificação apresenta propriedades similares as do diesel derivado de petróleo (por exemplo, número de cetano, viscosidade, massa molecular, densidade, etc)¹¹³⁻¹¹⁶ e nenhuma modificação no motor a diesel é necessária.¹¹⁷ As Figuras 1.3 e 1.4 mostram uma comparação entre óleo de soja, biodiesel e diesel, usando respectivamente curvas de termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)¹¹⁸, onde pode se observar grandes similaridades entre o biodiesel e o petrodiesel e suas diferenças quando comparados com o óleo de soja.

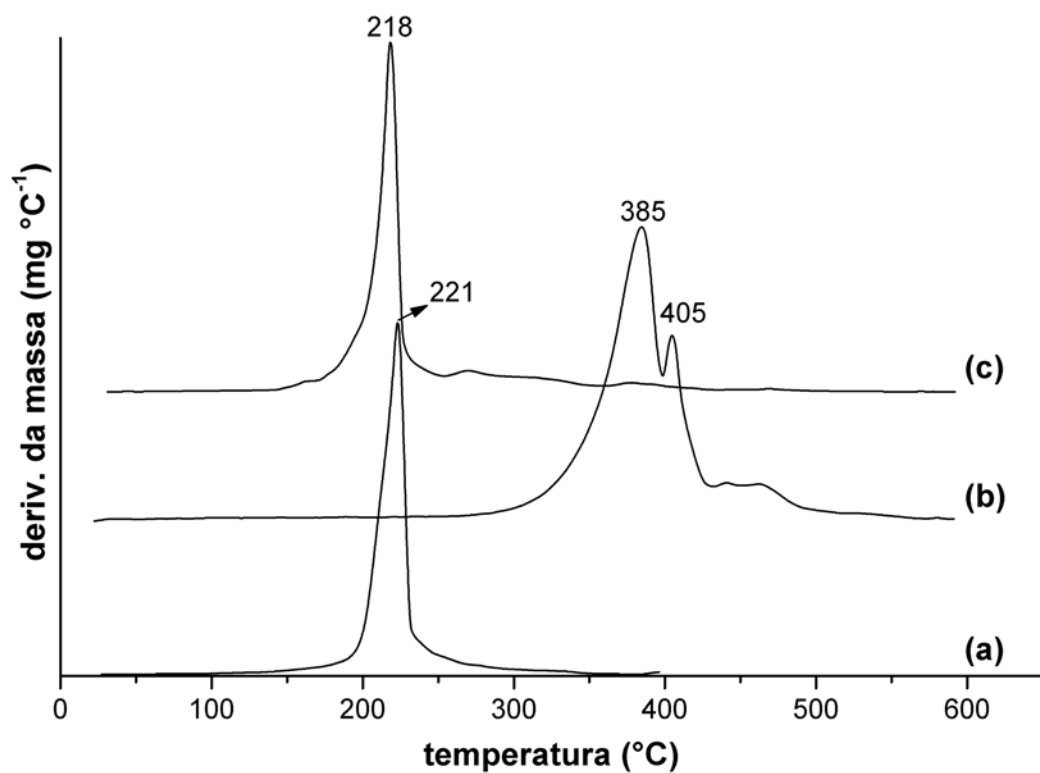


Figura 1.3: Curvas DTG obtidas em cadinhos fechados de Al e fluxo de N_2 : (a) petrodiesel, (b) óleo de soja, e (c) biodiesel obtido por transesterificação.¹¹⁸

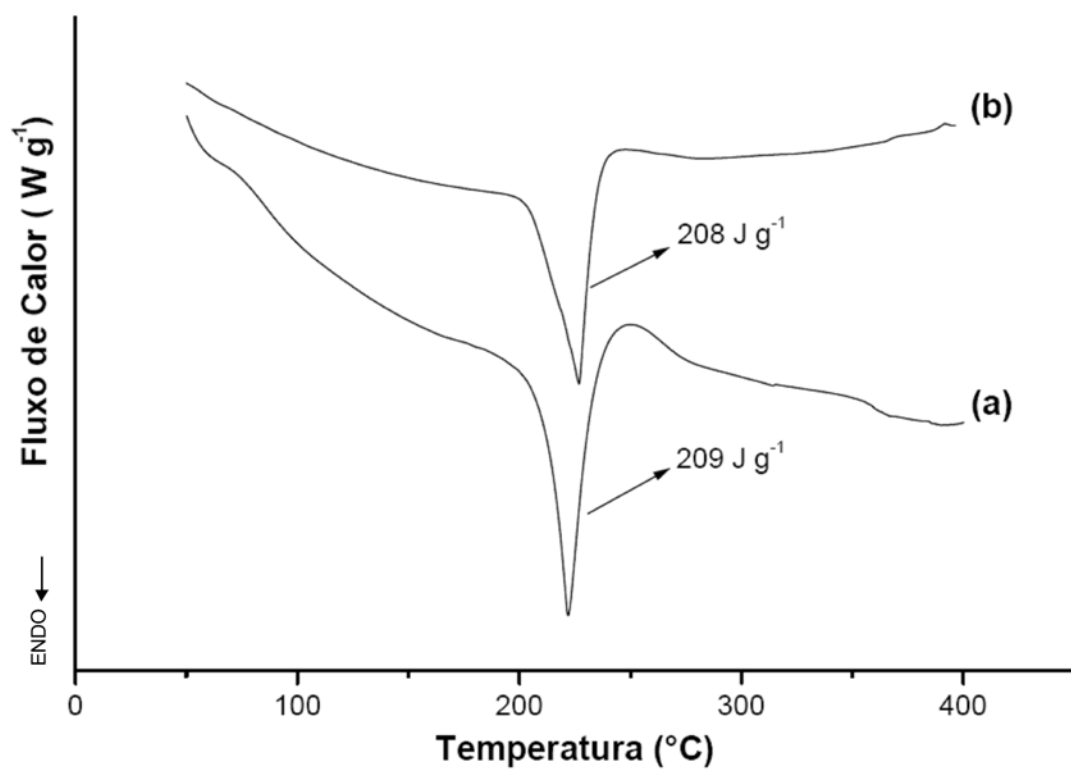


Figura 1.4: Curvas DSC obtidas em cadinhos fechados de Al e fluxo de N_2 : (a) biodiesel obtido por transesterificação e (b) petrodiesel.¹¹⁸

No Brasil, o etanol é mais barato que o metanol devido à sua grande produção a partir da cana-de-açúcar. Desta forma, o biodiesel produzido com etanol (ésteres de etila de ácidos graxos ou FAEE, sigla referente à abreviação em inglês) pode ser considerado um verdadeiro combustível renovável. O problema relacionado com o etanol está relacionado com a dificuldade de separação do glicerol, uma vez que ele é mais solúvel em etanol que em metanol. Além disso, quando se compara a reatividade do metóxi com a do etóxi, pode-se observar que a primeira espécie é mais reativa (por estabilizar menos a carga negativa), sendo assim sua velocidade de reação. Ainda, quando se fala de metanol comparado com etanol, deve-se levar em consideração a toxicidade do metanol comparada com o etanol, assim como sua dificuldade de manuseio (ponto de ebulição muito baixo) e seu alto custo aqui no Brasil.

Em 2003, o Governo Brasileiro iniciou os seus próprios programas de produção de biodiesel (PROBIODIESEL e PNPB), que têm por objetivo estimular o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel e implementar a produção sustentável e o uso do biodiesel, respectivamente.¹¹⁹ O desenvolvimento e otimização de métodos para a produção de biodiesel no Brasil e em outros países têm motivado um grande número de artigos e patentes nesta área do conhecimento, Figura 1.5.¹²⁰⁻¹²¹

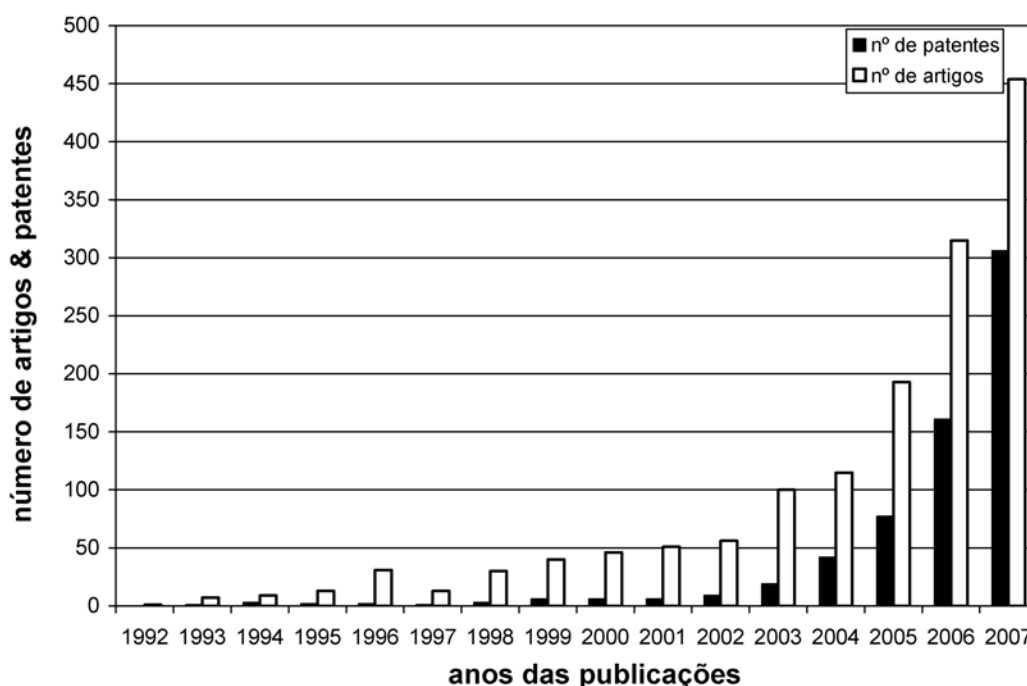


Figura 1.5: Representação gráfica do número de artigos e patentes estimados desde 1992, usando a palavra-chave “biodiesel” na Web of Science¹²⁰ e no Esp@cenet.¹²¹

Na Figura 1.5, grande parte destas pesquisas são no campo de catálise heterogênea para produção de biodiesel e que estas vêm aumentando ao longo dos anos. Isso porque, os melhores

catalisadores devem apresentar diversas qualidades como: catalisar reação de transesterificação e esterificação, não desativar na presença de água, ser estável, não apresentar alto teor lixiviação (de preferência nenhum), ser ativo a baixas temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$), apresentar alta seletividade e, acredita-se que resultados positivos serão provavelmente atingidos nos próximos anos se as pesquisas mantiveram o mesmo ritmo que apresenta hoje.⁵³

Os procedimentos analíticos reportados na literatura para a determinação da qualidade e monitoramento da produção de biodiesel¹²² incluem métodos cromatográficos (por exemplo, CG,¹²³ CLAE,¹²⁴ cromatografia de permeação em gel (CPG),^{122,125} etc.), e métodos espectroscópicos (por exemplo, RMN,^{5,16} IV próximo (em inglês NIR),^{6,126} IV médio (em inglês FTIR)¹⁵ e recentemente, FT-Raman.¹²⁷

Técnicas espectroscópicas são rápidas e fáceis de serem adaptadas às análises de rotina em processos industriais quando comparadas aos extensivos métodos cromatográficos.^{122,128} Além disso, permitem análises não-destrutivas das amostras. RMN é uma das técnicas mais importantes na investigação e identificação de estruturas de compostos químicos e da dinâmica de sistemas moleculares em quase todas as áreas da química.^{129,130} RMN de ^1H é uma técnica ideal para o monitoramento de reações químicas, visto que pequenas quantidades de amostra fornecem um espectro quantitativo com informações significativas relacionadas à substância de interesse no meio reacional.¹³¹ Os primeiros estudos envolvendo a análise de biodiesel por RMN de ^1H foram direcionados para a determinação da conversão da reação de transesterificação com metanol⁶ e etanol.^{16,132} Estes estudos foram expandidos recentemente, com a utilização de RMN de ^1H e ^{13}C , para elucidar aspectos relacionados à cinética e ao mecanismo da produção de biodiesel.^{126,131,133} O mecanismo da reação de transesterificação para produzir biodiesel a partir de TAGs segue a seguinte seqüência de reações reversíveis:¹³⁴

- (1) Conversão do TAG em diacilglicerol (DAG) e ésteres de ácidos graxos;
- (2) Conversão do DAG em monoacilglicerol (MAG) e ésteres de ácidos graxos;
- (3) Conversão do MAG em GLY e ésteres de ácidos graxos.

Morgenstern e co-autores¹³¹ calcularam, a partir da velocidade inicial de formação de ésteres de metila de ácidos graxos (em inglês, FAME), uma energia de ativação de $27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a etapa determinante da velocidade de reação (DAG para MAG) no mecanismo de múltiplas etapas proposto por Freedman e co-autores.¹³⁴ Isto pode ser comprovado por RMN de ^{13}C , a qual fornece informações sobre a distribuição da posição do grupo alquila do triacilglicerol (TAG) dos óleos vegetais.¹³⁵ Jin e co-autores¹³³ usaram espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C para identificar a posição dos isômeros de DAGs e MAGs formados durante a reação de transesterificação. Eles reportaram que o mecanismo de metanólise ocorre preferencialmente de *sn*-1,3-DAGs para o *sn*-1-MAGs. Estes resultados mostraram como a espectroscopia de RMN pode ser aplicada em

todas as etapas de produção de biodiesel.

Alternativamente, o emprego de técnicas espectroscópicas vibracionais (NIR, FTIR, e Raman) no monitoramento do controle de qualidade tem crescido rapidamente devido às suas diversas qualidades: rápida medição; fácil manuseio; precisão; exatidão; reprodutibilidade; possibilidade de medição *in situ* através de sondas de fibra óptica, etc.^{122,136} Por exemplo, a espectroscopia de IV é usada para analisar o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) em óleos^{137,138} e a espectroscopia Raman é extensivamente usada na indústria farmacêutica,¹³⁹ de polímeros¹⁴⁰ e apresenta grande potencial na produção de biodiesel. Análises de regressão uni e multivariadas também são muito utilizadas no desenvolvimento de modelos de calibração baseados em dados de espectroscopia vibracional.¹⁴¹⁻¹⁴³ Todos os estudos encontrados na literatura que descrevem o uso de técnicas espectroscópicas vibracionais no monitoramento e quantificação da produção de biodiesel empregam métodos de regressão. O trabalho reportado por Knothe⁵, primeiro artigo relatando a análise espectroscópica de uma reação de transesterificação de óleo vegetal, descreve o uso de uma sonda de fibra óptica na região do infravermelho próximo na quantificação e determinação da qualidade do biocombustível. A principal diferença encontrada entre o óleo de soja e seus respectivos ésteres de metila foram à formação de bandas intensas entre 4425 e 4430 cm^{-1} e 6005 cm^{-1} . Essas regiões foram estudadas para a quantificação de biodiesel e de impurezas (glicerol e metanol) através do método dos mínimos quadrados parciais (em inglês, PLS), apresentando excelentes resultados para ambas as regiões espectrais. Em um segundo artigo,¹²⁶ Knothe aplicou os modelos de calibração construídos em seu primeiro artigo para monitorar uma reação de transesterificação em andamento e correlacionou, com bons resultados, com a espectroscopia de RMN de ^1H .

Como os espectros de FTIR do óleo vegetal e do biodiesel correspondente são quase idênticos, Zagonel e co-autores¹⁵ desenvolveram um modelo FTIR/PLS baseado no deslocamento da banda de C=O de 1746 cm^{-1} (TAG's) para 1735 cm^{-1} (ésteres de etila) para monitorar a etanolise do óleo de soja. Os resultados obtidos foram correlacionados com análises de CPG ($R^2 = 0,9837$).

Recentemente, nosso grupo de pesquisa reportou¹²⁷ as vantagens da espectroscopia Raman na quantificação de ésteres de etila em misturas com óleo de soja. O espectro Raman do óleo de soja e seus correspondentes ésteres de etila mostraram diversas diferenças: (i) uma banda intensa em 2932 cm^{-1} (ν_{CH_2}) referente ao éster de etila, enquanto que no espectro do óleo de soja aparece apenas um ombro; (ii) o deslocamento da banda $\nu_{\text{C=O}}$ de 1748 cm^{-1} (óleo de soja) para 1739 cm^{-1} (ésteres de etila); e (iii) bandas em 861 ($\nu_{\text{R-C=O}}$ e $\nu_{\text{C-C}}$) e 372 cm^{-1} ($\delta_{\text{CO-O-C}}$), referente ao éster de etila. O espectro Raman apresenta boa definição dos picos e menos sobreposições quando comparado com os espectros de FTIR e NIR devido à polarizabilidade e como consequência, a análise quantitativa se torna mais simples e clara.^{144,145} Os dados de 63

espectros de 21 amostras (medidas em triplicata) foram usados e, a partir de numerosas correlações e métodos de regressão testados, os modelos FT-Raman/PLS na região do estiramento CH ($3100 - 2740 \text{ cm}^{-1}$) mostraram os melhores resultados de predição: (i) $R^2 = 0,9994$ para o modelo usando 21 amostras (médias dos 63 espectros), modelo 4 (notação utilizada na referência)¹²⁷; e (ii) $R^2 = 0,9993$ para o modelo usando todos os 63 espectros medidos como dados, modelo 5.¹²⁷

O principal objetivo deste trabalho é investigar a atividade de catalisadores zeolíticos e novos ácidos de Lewis em ciclos de transesterificação de óleo de soja e esterificação do ácido oléico com etanol para a produção de ésteres de etila (biodiesel). As amostras utilizadas foram zeólitas USY na forma protônica e modificadas com cério, bário e estrôncio, além de $M[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $M = \text{Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm e Gd}$. Estes últimos são novos catalisadores ácidos de Lewis combinados com surfactante sintetizados em nosso laboratório. Para a caracterização da estrutura, acidez e basicidade foram utilizadas as seguintes técnicas: DRX, TG-TPD, adsorção gasosa de piridina e CO_2 e técnicas de FTIR. Já a análise do biodiesel produzido foi realizada por cromatografia gasosa (CG-FID), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), espectroscopia Raman e RMN.

Finalmente, o estudo do trabalho já publicado por nosso grupo¹²⁷ foi estendido, onde os modelos FT-Raman/PLS construídos foram utilizados para monitorar e quantificar uma reação de transesterificação em andamento entre óleo de soja e etanol. Os resultados obtidos foram correlacionados com três métodos de RMN de ^1H , dois já reportados na literatura por outros autores^{16,132} e uma nova proposta no presente estudo. Ainda será reportado um novo método, utilizando reflectância total atenuada horizontal (HATR/PLS) para a medida da conversão de óleo de soja e ácido oléico em biodiesel.

EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, Vetec, 38%;
- Ácido oléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, Vetec;
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , Vetec, 95%;
- Bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , JT Baker, 99,9%;
- Brometo de potássio, KBr, Merck, 99,5%;
 - Pré-tratamento: 100 °C por 24 h.
- Cicloexano, C_6H_{12} , Vetec, 99%;
 - Pré-tratamento: destilado sobre P_2O_5 (Merck) e armazenado sobre peneira molecular 3A (Aldrich).
- Cloreto de cálcio dihidratado, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99,5%;
 - Pré-tratamento: 100 °C por 24 h.
- Cloreto de cério heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%;
- Cloreto de estrôncio, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%;
- Cloreto de sódio, NaCl, Vetec, 99,5%;
- Clorofórmio deuterado, CDCl_3 , Cambridge Isotope Laboratories, 98%;
- Dodecilsulfato de sódio, $\text{NaOSO}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ou SDS, Aldrich, 98%;
- Eicosano, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, Aldrich, 99 %;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Vetec, 99,8%;
 - Pré-tratamento: peneira molecular 3A (Aldrich) por pelo menos 24 h.
- Hexano, C_6H_{14} , Vetec, 95%;
- Hidreto de cálcio, CaH_2 , Merck, 98%;
- Hidróxido de sódio, NaOH, Vetec, 99%;
- Metanol, CH_3OH , Vetec, 99,8%;
 - Pré-tratamento: peneira molecular 3A (Aldrich) por pelo menos 24 h.
- Nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Carlo Erba, 98%;
- Nitrato de cério hexahidratado, $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba, 98%;
- Nitrato de lantânio hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,999%;
- Cloreto de samário hexahidratado, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,999%;
- Nitrato de gadolínio hexahidratado, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,9%;
- Cloreto de cálcio, CaCl_2 , Merck, 98%;
- Sulfato de lítio hidratado, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%;
- Cloreto de magnésio hexahidratado, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%;
- Cloreto de potássio, KCl, QM, 99,5%;
- Sulfato de cério hexahidratado, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Wako, 98%;

- Óleo de soja refinado, Soya™;
- Peneira molecular 3A, Aldrich;
- Pentóxido de fósforo, P₂O₅, Merck, 98%;
- Piridina, C₅H₅N, Vetec, 99,5 %;
 - Pré-tratamento: destilada sobre CaH₂ e depois armazenada sobre peneira molecular 3A;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, MgSO₄·7H₂O, Vetec, 98%;
 - Pré-tratamento: seco a 300 °C por 4 h.
- Tetrametilsilano (TMS), (CH₃)₄Si, 0,03% em CDCl₃, Aldrich;
- Zeólita USY (CBV 500) na forma amoniacal (NH₄USY) obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 2,6, área específica = 750 m² g⁻¹, parâmetro de cela unitária = 24,53 e 0,2 % em massa de Na₂O.

2.2. Preparação dos catalisadores

2.2.1. Síntese do *tris*-dodecilsulfato de cério (III) – Método 1

Dissolveu-se 5,8853 g (0,015 mol) de dodecilsulfato de sódio em 100 mL de água destilada (solução 1) e 13,0275 g (0,044 mol) de CeNO₃·6H₂O em 100 mL de água destilada (solução 2). Adicionou-se a solução 1 a um balão resfriado em banho de gelo e logo depois adicionou-se a solução 2. Manteve-se sob agitação por 30 min e filtrou-se. O precipitado foi lavado com água destilada gelada e seco em um dessecador. A fórmula molecular do catalisador pode ser representada por Ce[OSO₃(CH₂)₁₁CH₃]₃ ou Ce[DS]₃.¹⁴⁶ Para todas as reações, o catalisador foi ativado em mufla a 100 °C por 4 h.

2.2.2. Síntese do *tris*-dodecilsulfato de terras-raras (TR[DS]₃), *bis*-dodecilsulfato de alcalinos terrosos (MT[DS]₂) e dodecilsulfato de alcalinos (MA[DS]) - Método 2

Os catalisadores de *tris*-dodecilsulfato de terras-raras (III), *bis*-dodecilsulfato de alcalinos terrosos (II) e dodecilsulfato de alcalinos (I) foram sintetizados seguindo os seguintes procedimentos: (i) 0,015 mol do precursor de cada metal foi completamente dissolvido em 50 mL de água destilada à temperatura ambiente e, posteriormente aquecido a 60°C em banho-maria; (ii) 0,01 mol de dodecilsulfato de sódio foi adicionado a 50 mL de água destilada e dissolvido a 60 °C em banho-maria; (iii) a solução de SDS foi transferida a um balão de fundo redondo de 250 mL, resfriado em banho de gelo e em seguida adicionou-se a solução do precursor e agitou-se por 30 min. O precipitado formado foi filtrado, lavado duas vezes com água destilada fria e seco em um dessecador contendo CaCl₂ anidro. No caso do cério, este procedimento de síntese¹⁴⁶ produziu um material mais puro (Conversão de 97,9%) e com atividade catalítica superior ao procedimento anterior.¹⁴⁷

2.2.3. Preparação das zeólitas USY modificadas

A zeólita USY na forma protônica (HUSY) foi obtida por calcinação em condições estáticas do material de origem (NH₄USY) em um forno a 550 °C (10 °C min⁻¹) por 8 h. Já as zeólitas Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY foram preparadas por impregnação em fase líquida. Adicionou-se a zeólita NH₄USY a uma solução de nitrato de cério, nitrato de bário ou cloreto de estrôncio contendo a quantidade necessária para preparar o catalisador com 5% de CeO₂ ou com 15% de BaO ou SrO, em peso. A suspensão foi então aquecida a 80 °C, mantida sob agitação até à secura e depois o sólido restante foi calcinado nas mesmas condições utilizadas para obter a zeólita HUSY.

2.3. Difração de raios X

Difração de raios X (DRX) foi obtida a 2° min⁻¹ com um difratômetro da Rigaku, modelo D/MAX-2A/C com radiação CuK_α a 40 kV e 20 mA.

Para a manipulação dos difratogramas foi utilizado o programa Origin (Microcal, versão 5.0).

2.4. Análise elementar

Análises de carbono, hidrogênio e enxofre foram realizadas em equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHNS.

2.5. Medidas de FTIR

Espectros de FTIR foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Brüker Equinox 55 equipado com um detector de DTGS. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr (128 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹).

As razões Si/Al da rede das zeólitas USY foram calculadas utilizando-se a equação abaixo.¹⁴⁸

$$x = 3,857 - 0,00621w_{DR} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.1)$$

para $0,1 < x < 0,3$, onde w_{DR} é o modo de vibração na região entre 570 e 600 cm⁻¹ relativo às ligações externas dos anéis condensados de seis membros e $x = [1 + (Si/Al)]^{-1}$.

Para manipulação dos espectros foram utilizados os programas OPUS (Brüker, versão 3.1) e Origin versão 8.0.

2.6. Espectroscopia de IV médio utilizando modelo HATR/PLS

Os espectros de HATR/PLS foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55 (Brüker) usando um acessório da PIKE com superfície de ZnSe e ângulo de incidência de 45° (4 cm⁻¹ de resolução e 128 varreduras). Um total de 6 amostras foram preparadas, pesando-se diversas misturas de óleo de soja:biodiesel (transesterificado) e de ácido oléico:biodiesel (esterificado), variando de 0 até 100% de biodiesel (m/m). As misturas foram agitadas por 3 min antes do espectro ser coletado. Para as análises multivariadas, utilizou-se o método PLS-1 com validação cruzada.

O método PLS relaciona os dados espectrais com as concentrações dos constituintes, desde que os dados espectrais possam ser decompostos em suas variações comuns, e dessa forma, os dados de concentração podem ser usados. Isso gerará dois conjuntos de vetores e dois conjuntos de *scores* correspondentes: um para os dados espectrais e outro para a concentração dos materiais e, assim, o processo ocorre em um único passo, pois decompõe os dados, espectrais e de concentração, simultaneamente.

As vantagens desse método são: (i) utiliza somente um passo para realizar a decomposição e a regressão; (ii) as calibrações são mais robustas, fazendo com que o conjunto de calibração reflita a faixa de variabilidade esperada nas amostras desconhecidas; (iii) pode ser usado em misturas bastante complexas; (iv) prediz amostras com contaminantes; (v) apresenta uma predição superior; e (vi) é o método menos restritivo. Porém, os cálculos são mais lentos e os modelos são mais abstratos (difíceis de serem interpretados).¹⁴⁹

Para manipular os espectros e realizar as análises quantitativas pelo método PLS-1 foi utilizado o programa OPUS. Para a obtenção das figuras foi utilizado o programa Origin versão 8.0.

2.7. Espectroscopia Raman

Espectros de FT-Raman foram adquiridos em um módulo Brüker FRA 106/S acoplado a um espectrômetro Bruker Equinox 55 usando uma cubeta de quartzo de 1 cm com uma superfície de espelho na direção do espalhamento (128 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹). A excitação (Nd:YAG) e a potência do laser foram de 1064 nm e 250 mW, respectivamente, e o sinal foi detectado por um detector de Ge resfriado por N₂ líquido.

Para manipular os espectros foram utilizados os programas OPUS e Origin versão 8.0.

2.8. Análises térmicas

As curvas de TG/DTG/DTA e de TG-TPD foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999%), He (99,999%) ou N₂ (99,999%) como gás de purga (100 mL min⁻¹). As análises foram realizadas da temperatura ambiente (~26 °C) até 1000 °C

a uma razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A manipulação das curvas de análise térmica foi feita com os programas Universal Analysis (TA Instruments, versão 3.1E) e Origin versão 8.0.

2.9. Medidas de acidez/basicidade

2.9.1. Adsorção de Piridina em fase gasosa

A adsorção de piridina em fase gasosa foi realizada simultaneamente para ambas as amostras de acordo com procedimento reportado por nosso grupo.¹⁴⁹ Cadinhos de platina carregados com as zeólitas (~20 mg) foram enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e inseridos em um reator de vidro (fabricado no laboratório) adaptado a um forno tubular (Modelo F21135, Thermolyne). Os catalisadores foram desidratados em N_2 anidro (100 mL min^{-1}) a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h, resfriados a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e depois permitiu-se que piridina gasosa diluída em N_2 passasse pelas amostras por 1 h. Por fim, manteve-se a temperatura a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de N_2 por 1 h para remover a piridina fisicamente adsorvida. Após o experimento, as amostras foram analisadas por TG-TPD e FTIR. Os valores determinados desta forma foram idênticos aos obtidos para amostras ativadas em reator de vidro ($300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h/vácuo}$), manipuladas em câmara seca (N_2) e submetidas à adsorção em fase líquida de piridina diluída em cicloexano. Estes resultados evidenciaram que a exposição das amostras ao ar antes das medidas de TG-TPD e FTIR não influenciou os resultados reportados.

2.9.2. Adsorção de Piridina em fase líquida

As medidas de acidez foram realizadas por adsorção líquida de piridina.¹⁰² Numa câmara inerte, 0,50 g do catalisador seco ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$) e 50 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um balão fechado de fundo redondo. O balão foi adaptado a uma bureta automática (Metrohm, modelo 665 Dosimat) e um excesso de solução de piridina $0,1\text{ mol L}^{-1}$ foi vagarosamente adicionado ao sistema para assegurar que todos os sítios fossem titulados. Após 1 h sob agitação constante, uma alíquota de 1 mL foi removida da solução, centrifugada para remover o catalisador e colocada em uma cubeta de quartzo de 1 cm. A absorbância singular de piridina a 251 nm foi medida com um espectrofotômetro UV-Visível da Beckman (Modelo DU 650). Com posse dos dados de absorbância, pôde-se calcular a concentração de piridina em solução através de uma curva analítica e, conseqüentemente, a quantidade de piridina adsorvida pelo catalisador. O experimento de adsorção foi conduzido à temperatura ambiente ($\sim 26\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2.9.3. Adsorção de CO_2

A adsorção de CO_2 foi realizada em um reator de vidro fabricado no laboratório. O catalisador foi adicionado ao reator ($\sim 0,2\text{ g}$), desidratado em vácuo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h, resfriado a

100 °C em vácuo e depois permitiu-se que CO₂ passasse pela amostra por 1 h. Por fim, manteve-se a temperatura a 100 °C em vácuo por 1 h. Após o fim do experimento, as amostras foram analisadas por TG-TPD.

2.10. Ensaio catalíticos

2.10.1. Reação de transesterificação com as zeólitas USY

A atividade catalítica foi testada na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Os catalisadores foram ativados em mufla a 550°C por 8 h.

As reações de transesterificação ocorreram em uma autoclave de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon[®]. Este sistema foi acoplado ao seu respectivo aquecedor, regulador de temperatura e agitação. A razão molar utilizada para as reações foi de 1:30 de óleo de soja para cada parte de etanol e 0,001 mol de catalisador. O sistema foi mantido a 200 °C sob agitação constante (1000 rpm) e pressão autógena (~20 bar) por 24 h. Ao final desta etapa, o produto foi resfriado à temperatura ambiente e os catalisadores recuperados mediante filtração. Já o produto filtrado, foi lavado com uma solução 5% de NaCl e seco com sulfato de magnésio anidro.

Os catalisadores recuperados foram novamente calcinados 550 °C (10 °C min⁻¹) por 8 h para serem reutilizados nos ciclos seguintes. Para este experimento realizaram-se três ciclos catalíticos completos para cada amostra.

2.10.2. Reações de transesterificação e esterificação com o *tris*-dodecilsulfato de cério (III)

A atividade catalítica do *tris*-dodecilsulfato de cério (III) foi testada nas reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico. As reações foram realizadas em mini-reatores de 5 ou 10 mL¹⁴⁹ contendo 1,00 g de óleo de soja (ou ácido oléico) e a quantidade necessária de álcool anidro para reações com razão molar igual a 1:30, 1:15 e 1:6 (substrato:álcool). Os catalisadores foram ativados em mufla (EDG, model 3P-S) a 100 °C por 4 h com diferentes quantidades de catalisador (5% e 10% m/m em relação ao substrato). O sistema foi agitado a 100°C por quatro diferentes tempos de reação (1, 2, 4 e 6 h). Cada reação foi realizada em condições idênticas para reproduzir uma reação contínua. Os outros parâmetros estudados foram o tipo de álcool (metanol e etanol) e a temperatura (60 °C, 80 °C, e 100 °C). Após a reação, cada amostra foi resfriada a temperatura ambiente, centrifugada para remover o catalisador, lavada três vezes com solução de NaCl (5%, m/m) e seca com sulfato de magnésio. Quando NaOH e H₂SO₄ foram usados como catalisadores, as amostras foram neutralizadas com soluções de HCl (0,5% m/m) e NaHCO₃ (10% m/m), respectivamente. O álcool residual foi removido sob pressão reduzida em um rotoevaporador a 70 °C. As amostras foram mantidas a

baixa temperatura (10 °C) para as subseqüentes análises por RMN e/ou CG-FID. O sistema de reação usado neste trabalho foi extensivamente testado para garantir que as condições de reação escolhidas (*i.e.*, temperatura de reação acima do ponto de ebulição dos alcoóis utilizados) fossem estáveis e uma boa reprodutibilidade foi encontrada (desvio padrão menor que 1%).¹⁴⁹

2.10.3. Reações de transesterificação e esterificação com os catalisadores TR[DS]₃, MT[DS]₂ e MA[DS]

A atividade catalítica dos catalisadores de dodecilsulfato foi testada nas reações de transesterificação do óleo de soja e na esterificação do ácido oléico. As reações foram realizadas em mini-reatores de 5 mL¹⁴⁹ contendo 1,00 g de óleo de soja (ou ácido oléico) e a quantidade necessária de etanol anidro para reações com razão molar igual a 1:6 (substrato:álcool). Os catalisadores foram ativados em mufla (EDG, model 3P-S) a 100 °C por 4 h com 10% m/m de catalisador em relação ao substrato. O sistema foi agitado a 100°C por 1 h. Após a reação, cada amostra foi resfriada a temperatura ambiente, centrifugada para remover o catalisador, lavada três vezes com solução de NaCl (5%, m/m) e seca com sulfato de magnésio. O álcool residual foi removido sob pressão reduzida em um rotoevaporador a 70 °C. As amostras foram mantidas a baixa temperatura (10 °C) para as subseqüentes análises por RMN e/ou CG-FID.

2.11. RMN de ¹H e ¹³C

Os experimentos de RMN foram conduzidos em um espectrofotômetro Mercury Plus NMR da Varian equipado com sondas de 5 mm (ATB ou SW) a 7,05 T e usando CDCl₃ ou DMSO-d₆ como solventes. Espectros de ¹H (300 MHz) foram obtidos com duração de pulso de 4,9 μs ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,00 s (1,36 s quando usado DMSO-d₆) e 32 varreduras (8 e 16 varreduras quando usando D₂O e DMSO-d₆, respectivamente). Os espectros foram referenciados ao TMS ($\delta = 0,0$ ppm). Espectros de ¹³C (75,46 MHz) foram obtidos usando duração de pulsos de 6,1 μs ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,00 s e 3000 varreduras (24000 varreduras quando usando D₂O). Os espectros foram referenciados ao CDCl₃ ($\delta = 77,0$ ppm) ou 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio (DSS, $\delta = 0,0$ ppm) para soluções de DMSO-d₆.

O tratamento dos dados obtidos por RMN foram realizados pelos programas SpecManager (ACD/Labs, versão 4.0) e OPUS. As figuras foram obtidas pelo Origin versão 8.0.

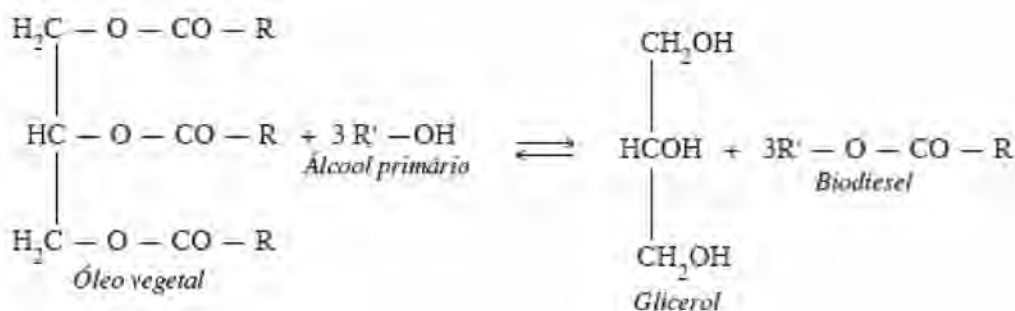
2.11.1. Análise das Reações

Para a reação de transesterificação, a conversão de ésteres de metila e de etila foram determinados por RMN de ¹H, usando as equações propostas por Knothe¹²⁶ e Ghesti e co-autores,¹⁴⁷ respectivamente. Na equação de Knothe, o número de hidrogênios glicéricos das moléculas de triacilgliceróis foram corrigidos de 5 para 4 (Equação 2.2), visto que os sinais em

4,10-4,35 ppm estão associados somente aos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril.^{147,131}

$$\%C_{MF} = 100 \left(\frac{4xI_{ME}}{(4xI_{ME} + 9xI_{TAG})} \right) \quad (2.2)$$

onde, I_{TAG} = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril em 4,10-4,35 ppm e I_{ME} = integração dos hidrogênios da metoxila em 3,60-3,70 ppm. O número 9 está relacionado com os três grupos $-OCH_3$ gerados de uma molécula de triacilglicerol, vide Esquema 2.1.



Esquema 2.1: Reação de transesterificação com álcool primário.¹³²

2.12. Cromatografia gasosa

A formação de oleato de etila foi determinada por CG usando eicosano como padrão interno.¹⁴⁹ As amostras foram analisadas por CG-FID (Shimadzu, modelo GC-17A) com uma coluna de polimetilsiloxano CBPI PONA-M50-042 da Shimadzu (100 m x 0,25 mm x 0,5 μ m). Para cada análise, 2 μ L de amostra foram injetadas na coluna e a programação de temperatura do forno apresentou as seguintes condições: início a 60 °C por 3 min, seguido de rampa a 5 °C min^{-1} até 180 °C por 5 min e rampa de 10 °C min^{-1} até 250 °C por 25 min. O tempo total de corrida para cada amostra foi de 64 min.

2.13. Medidas de CLAE

A conversão das reações foi monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um cromatógrafo da Shimadzu modelo CTO-20A com detector UV-VIS no comprimento de onda de 205 nm, equipado com coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). O volume de injeção foi de 10 μ L e uma vazão de 1 mL min^{-1} foi usado em todos os experimentos. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C e as amostras foram dissolvidas em 2-propanol/hexano (5:4, v:v). Um gradiente linear de 100% de metanol para 50% de metanol e 50% da mistura 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 15 min foi empregado. A análise quantitativa dos espectros foi feita utilizando-se a soma das áreas dos picos normalizados de ésteres de etila (FAEEs), entre 4,9 e 8,7 min, e triacilgliceróis (TAGs), acima de 8,8 min.¹²⁴

2.14. Metodologia utilizada na aplicação das espectroscopias Raman e RMN na quantificação de biodiesel

2.14.1. Preparação de misturas padrões de óleo de soja:biodiesel

A síntese do biodiesel padrão foi realizada em um balão de 50 mL de fundo redondo contendo 20,00 g de óleo de soja, 6,34 g de etanol anidro (razão molar 1:6 de óleo para álcool) e 0,20 g de NaOH (1% em massa em relação a massa do óleo). O sistema foi mantido a 80 °C em condição de refluxo por 90 min. Logo após, o produto foi resfriado à temperatura ambiente, lavado várias vezes com soluções de HCl (0,5% m/m) e NaCl (5% m/m) e seco com sulfato de magnésio anidro. As massas molares do biodiesel (292,03 g mol⁻¹ para os ésteres de metila e 306,06 g mol⁻¹ para os ésteres de etila) e óleo de soja (872,05 g mol⁻¹) foram calculados segundo Ghesti e co-autores.¹²⁷

A qualidade dos ésteres de etila foi analisada por RMN de ¹H e ¹³C e por CG-FID. Como nenhum contaminante significativo foi observado, os produtos foram considerados 100% ésteres de etila.

Seis misturas de óleo de soja:ésteres de etila (0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20 e 100:0%) foram preparadas pesando-se a matéria-prima utilizada (óleo de soja) e o biodiesel produzido.

2.14.2. Reações em condições de refluxo

As reações de transesterificação foram realizadas em balão de fundo redondo de 50 mL a 100 °C em sistema de refluxo. No total, seis reações (2, 6, 10, 14, 18 e 22 h) foram realizadas sob as mesmas condições a fim de reproduzir uma reação contínua de 22 h. Para cada uma, 10,00 g de óleo de soja, 15,85 g de etanol anidro (razão molar de 1:30 óleo para álcool) e 1,00 g de catalisador (10% m/m de óleo) foram usadas. Após a reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, centrifugado para remover o catalisador, lavado três vezes com solução de NaCl (5% m/m) e seco com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, o álcool residual foi removido em um rotoevaporador a 70°C e mantido em geladeira para posterior análise por FT-Raman e RMN. As condições de reação acima citadas foram determinadas como ideais para este tipo de catalisador de acordo com Ghesti e co-autores.¹⁴⁹

2.14.3. Modelos FT-Raman/PLS

Os espectros de FT-Raman foram obtidos como descritos na seção 2.7. Os modelos FT-Raman/PLS construídos para quantificação foram resumidos na introdução e já foram reportados anteriormente.^{149,127} Para a análise multivariada, utilizou-se o método PLS-1 (OPUS-NT Quant software, da Bruker).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aplicação da espectroscopia Raman na quantificação de biodiesel durante uma reação de transesterificação e sua correlação com métodos de RMN

3.1.1. Métodos de RMN de ^1H

A quantificação de biodiesel por RMN pode ser feita utilizando simples equações,¹³² a partir de uma curva analítica,¹⁶ ou usando um padrão interno, como, por exemplo, acetona.¹³¹ A quantificação de ésteres de etila por RMN de ^1H é um pouco mais complexa do que a quantificação de ésteres de metila em decorrência da sobreposição dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril do óleo de soja e dos hidrogênios do grupo $-\text{OCH}_2$ dos ésteres de etila no biodiesel. A Figura 3.1 mostra o espectro de RMN de ^1H de 4,0 a 4,4 ppm do óleo de soja puro (dois duplos dupletos), ésteres de etila puros (quarteto) e uma mistura 40:60 (% m/m) de óleo de soja:ésteres de etila. Podem-se observar as dificuldades que seriam provocadas pela sobreposição dos picos numa conversão parcial da reação de transesterificação. Para solucionar este problema, dois métodos foram propostos na literatura: (i) Neto e co-autores¹⁶ prepararam uma curva analítica; e (ii) Silva¹³² utilizou uma equação. Nos parágrafos seguintes, estes dois métodos serão descritos e uma terceira alternativa será apresentada no presente trabalho.

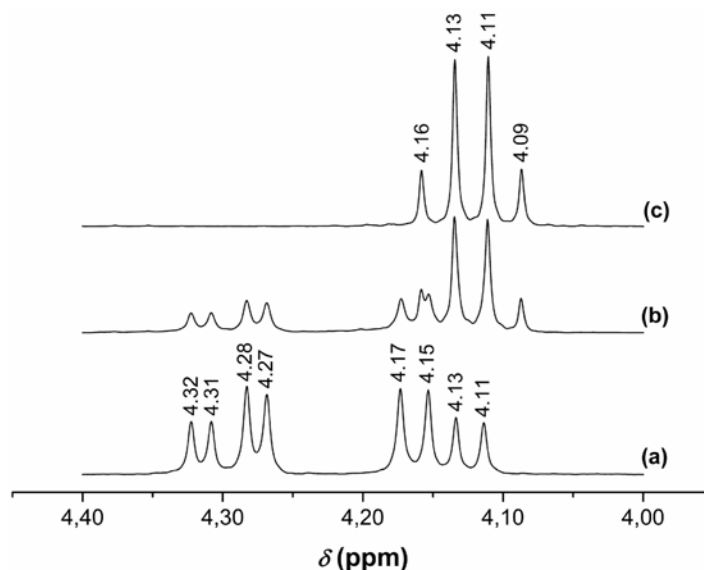


Figura 3.1: Espectros de RMN de ^1H na região de 4,00-4,40 ppm: (a) óleo de soja puro; (b) mistura 40:60 (% m/m) de óleo de soja:ésteres de etila; e (c) ésteres de etila puros.

Para esclarecer os métodos que serão descritos, as notações seguintes serão utilizadas: (i) I_{TAG} = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril em 4,25-4,35 ppm; (ii) I_{TAG+EE} = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril e dos hidrogênios do grupo etóxi $-\text{OCH}_2$ sobrepostos em 4,10-4,20 ppm; e (iii) $I_{\alpha-\text{CH}_2}$ = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo α -acil no óleo de soja e nos ésteres de etila em 2,20-2,40 ppm.

A curva analítica foi construída plotando-se as concentrações conhecidas das misturas padrões de óleo de soja e ésteres de etila (vide parte experimental, seção 2.13.1) vs. as razões I_{TAG}/I_{TAG+EE} . Valores de 0 e 1 foram atribuídos ao éster de etila puro e ao óleo de soja puro na razão I_{TAG}/I_{TAG+EE} , respectivamente. O coeficiente de correlação (R^2) obtido foi 0,9867.

A equação proposta por Silva¹³² e apresentada a seguir (Equação 3.1) foi aplicada às mesmas misturas padrões preparadas de óleo de soja e éster de etila para determinar a conversão de óleo de soja em biodiesel (C_{EE}):

$$\%C_{EE} = 100 \left(\frac{(I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{I_{\alpha-CH_2}} \right) \quad (3.1)$$

A regressão linear dos valores preditos pela Equação 3.1 vs. os valores reais mostrou um fator de correlação de $R^2 = 0,9977$. No entanto, durante as análises dos espectros de RMN de 1H ,¹⁴⁹ observou-se que compostos intermediários são formados durante a reação de transesterificação.¹³³ Estes compostos persistem no biodiesel obtido, mesmo após as etapas de purificação, provocando assim uma sobreposição entre os sinais dos hidrogênios dos grupos -OH das espécies intermediárias (MAGs e DAGs) e os sinais dos hidrogênios relativos ao grupo $\alpha-CH_2$ em 2,20-2,40 ppm¹⁵² (Figura 3.2). A presença das moléculas de mono- e diacilgliceróis também são observadas entre 3,50 e 3,80 ppm.¹⁵² Para que os valores integrados de $I_{\alpha-CH_2}$ pudessem ser usados na Equação 3.1, todos os espectros tiveram que passar por processos de deconvolução e subtração para garantir resultados confiáveis.

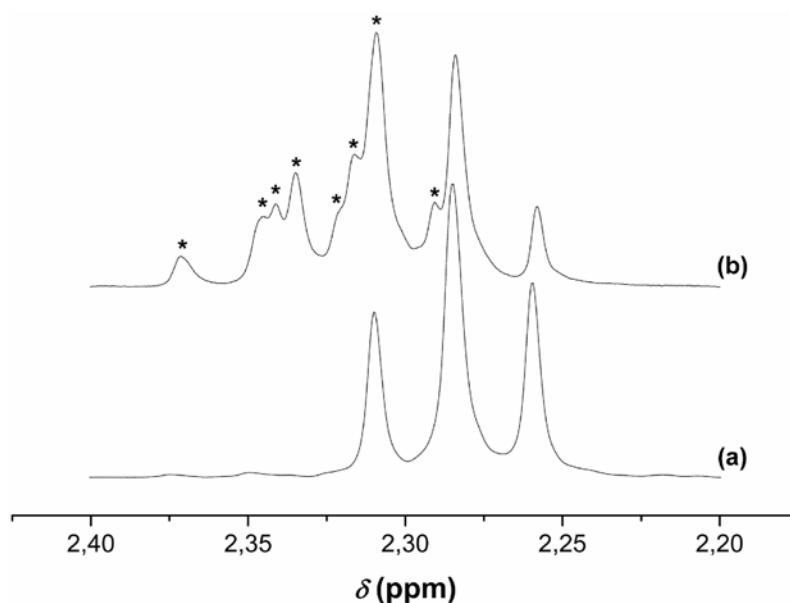


Figura 3.2: Espectros de RMN de 1H na região de 2,20-2,40 ppm: (a) éster de etila puro e (b) produto da reação de transesterificação após 2 h (* indica os sinais de RMN das espécies intermediárias).

Para evitar estes procedimentos extensivos e exaustivos, uma nova equação foi proposta no presente trabalho (Equação 3.2), onde os hidrogênios metilênicos dos grupos α -acil não são levados em consideração:

$$\%C_{EE} = 100 \left(\frac{4(I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{4(I_{TAG+EE} - I_{TAG}) + 6(2I_{TAG})} \right) \quad (3.2)$$

É possível observar que a equação acima pode ser simplificada para $\%C_{EE} = 100 \times [(I_{TAG+EE} - I_{TAG}) / (I_{TAG+EE} + 2I_{TAG})]$. Porém, para facilitar as explicações seguintes, a mesma foi deixada em sua forma original. Os números 4 e 6 na Equação 3.2 estão relacionados com os quatro hidrogênios metilênicos do grupo gliceril presentes nas moléculas de TAG e com os seis hidrogênios (OCH₂) formados em três moléculas de ésteres de etila, respectivamente. Os números de hidrogênios glicerídicos assinalados em 4,35-4,10 ppm foram obtidos da literatura.^{131,133,135} A diferença (I_{TAG+EE} - I_{TAG}) na Equação 3.2 está relacionada com a formação dos ésteres de etila, pois corresponde à diferença entre a combinação da área integrada da superposição entre os hidrogênios metilênicos do grupo gliceril das moléculas de TAGs e dos hidrogênios do grupo -OCH₂ das moléculas de ésteres de etila em 4,10-4,20 ppm (I_{TAG+EE}) e a área integrada dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril em 4,25-4,35 ppm (I_{TAG}).

Para simplificar a Equação 3.2, as áreas relacionadas aos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril em 4,25-4,35 ppm e 4,10-4,20 ppm foram consideradas iguais (Figura 3.1), *i.e.*, 2I_{TAG}. Embora isto não seja exatamente verdade, visto que a razão entre as duas áreas é igual a 0,98 ao invés de 1,00, os valores obtidos pela Equação 3.2 para as misturas padrões de óleo de soja e ésteres de etila, considerando as áreas dos hidrogênios equivalentes ou não, foram bastante similares (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Valores reais de concentração de biodiesel (C_{EE}) e valores preditos pela Equação 3.2 assumindo-se (II) ou não (I) a equivalência dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril de misturas de óleo de soja e ésteres de etila.

Valores reais	C _{EE} (% m/m)	
	Valores preditos I	Valores preditos II
0,00	0,00	0,63
20,45	20,64	21,19
40,39	42,46	42,90
59,85	60,62	60,94
79,62	76,80	77,00
100,00	100,00	100,00

De fato, o gráfico da concentração de biodiesel predita pela Equação 3.2 vs. a concentração real usando ambos os valores calculados da Tabela 3.1 resultaram no mesmo coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9983$).

3.1.2. Modelos FT-Raman/PLS

Como mencionado anteriormente, os modelos FT-Raman/PLS apresentaram uma excelente capacidade de predição quando aplicados a misturas padrões de óleo de soja e ésteres de etila de concentrações conhecidas, tratadas como desconhecidas.¹²⁷ Os dois modelos FT-Raman/PLS descritos na introdução (modelos 4 e 5, notação utilizada na referência)¹²⁷ foram aplicados a uma reação de transesterificação em andamento, catalisada por $Ce[DS]_3$ e resultados similares foram obtidos. No entanto, quando comparados com os valores preditos obtidos pelos métodos de RMN de 1H , o modelo 4 apresentou melhores resultados que o modelo 5. Normalmente, análises multivariadas necessitam de um grande número de amostras para construir modelos de calibração confiáveis (pelo menos 20 amostras para cada componente). No entanto, os artigos de Knothe usando NIR/PLS⁵ e Zagonel¹⁵ usando FTIR/PLS apresentaram resultados satisfatórios quando aplicados a uma reação de transesterificação em andamento, utilizando poucas amostras em seus modelos. No presente trabalho, o aumento do número de amostras nos modelos FT-Raman/PLS provocaram um aumento na capacidade de predição e linearidade dos modelos (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Valores preditos de C_{EE} pelo modelo FT-Raman/PLS 4 com o aumento do número de amostras em misturas padrões de óleo de soja e ésteres de etila de concentração conhecida tratadas como desconhecidas.

Valores reais de C_{EE} (%, m/m)	Valores preditos de C_{EE} (m/m %)		
	6 amostras ($R^2 = 0,9990$)	11 amostras ($R^2 = 0,9991$)	21 amostras ($R^2 = 0,9997$)
0,00	3,73	3,71	0,52
20,01	25,91	25,72	21,88
49,82	51,23	51,34	50,28
79,69	80,52	80,42	80,64
100,00	99,64	99,18	99,31

3.1.3. Correlação entre os métodos FT-Raman/PLS e RMN de 1H

Artigos da literatura que reportaram o uso de técnicas espectroscópicas na determinação do conteúdo de biodiesel em reações de transesterificação foram correlacionados com outras técnicas para a validação de seus resultados. Knothe¹²⁶ correlacionou os resultados obtidos por

espectroscopia NIR com duas equações de RMN de ^1H , obtendo boa concordância. Neto e co-autores¹⁶ correlacionaram suas curvas analíticas com medidas de viscosidade, obtendo um valor de $R^2 = 0,9981$. Zagonel e co-autores¹⁵ utilizaram a cromatografia (GPC) para validar seus métodos de FTIR/PLS, obtendo um valor de $R^2 = 0,9837$. A Figura 3.3 exibe a aplicação do modelo 4 de FT-Raman/PLS e os métodos de RMN de ^1H (curva analítica, Equação 3.1 e Equação 3.2) numa reação de transesterificação em andamento. Os resultados obtidos para os quatro métodos (um de FT-Raman/PLS e três de RMN de ^1H) mostraram uma boa correlação entre eles, indicando a sua mútua validação.

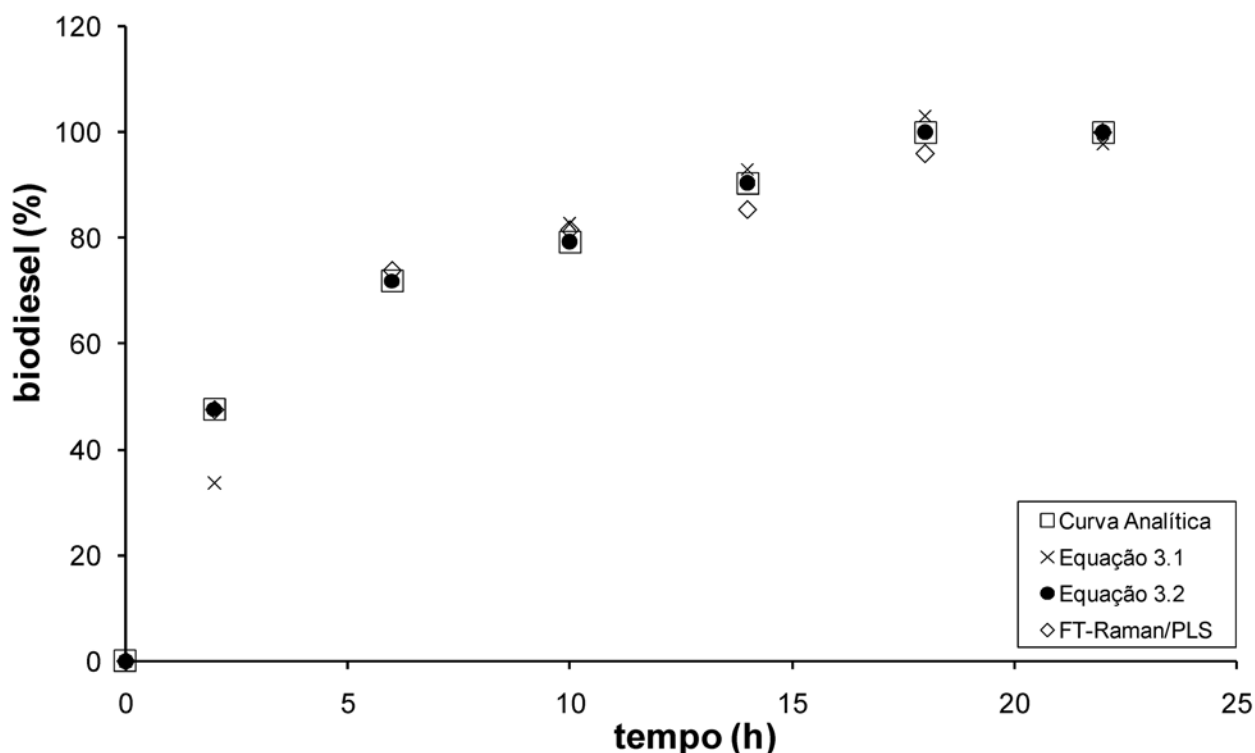


Figura 3.3: Conversão de biodiesel em uma reação de transesterificação em andamento determinada por quatro métodos: curva analítica, Equação 3.1, Equação 3.2 e FT-Raman/PLS.

De fato, o ajuste linear entre as medidas de FT-Raman e todos os métodos de RMN testados (*i.e.*, curva analítica, Equação 3.1 e Equação 3.2) mostraram valores de R^2 iguais a 0,9974, 0,9847 e 0,9972, respectivamente (Figura 3.4). A diferença observada entre os valores de conversão de biodiesel determinados pela Equação 3.1 e pelos outros métodos após 2 h de reação está associada com a dificuldade de integração produzida pela sobreposição dos sinais dos intermediários glicéricos (MAG's e DAG's) e do α -acil CH_2 .

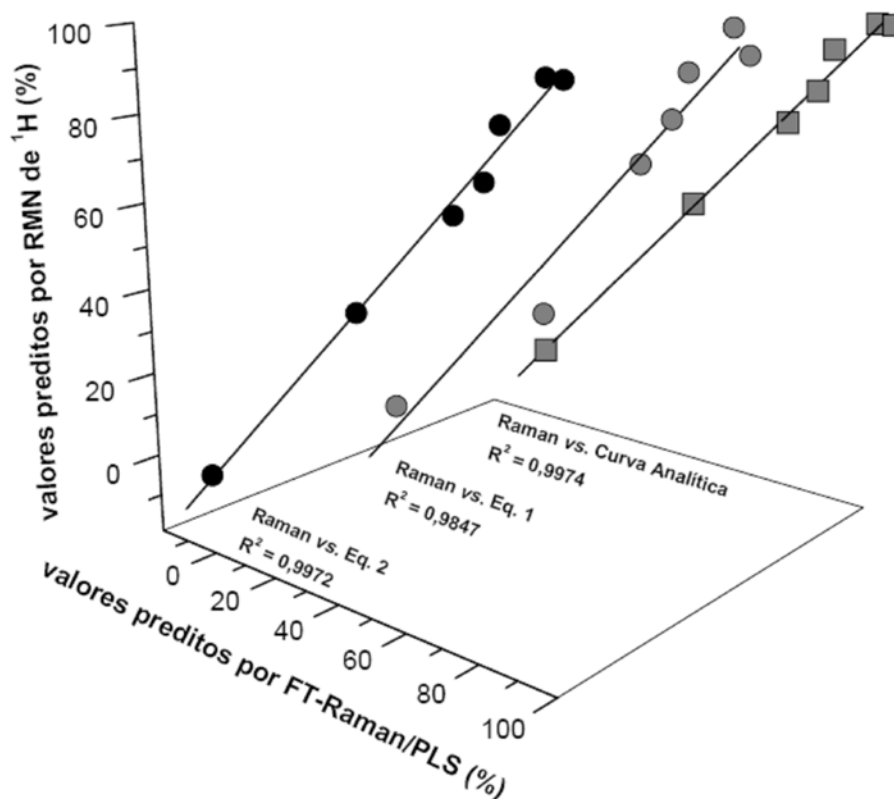


Figura 3.4: Esboço dos valores preditos pelo modelo de FT-Raman/PLS vs. Os valores preditos por curva analítica de RMN de ^1H , Equação 3.1 e Equação 3.2 ($R^2 = 0,9974$, $0,9847$ e $0,9972$, respectivamente).

Os modelos FT-Raman/PLS são uma alternativa bastante atrativa para o monitoramento da síntese do biodiesel devido a suas qualidades inerentes e seu baixo custo quando comparado com outras técnicas, incluindo RMN. No entanto, os métodos de RMN de ^1H , que especialmente envolvem equações simples, são mais facilmente adaptados às reações de metanólise e etanólise de outros óleos vegetais. Em resumo, todos os métodos descritos aqui foram satisfatoriamente correlacionados um com o outro e com outros métodos reportados na literatura, evidenciando e reforçando o seu potencial para o monitoramento da síntese e qualidade do biodiesel.

3.2. Potencialidade do modelo HATR/PLS na região do infravermelho médio no monitoramento e quantificação de biodiesel

Os espectros de HATR antes e após transesterificação apresentaram pequenas diferenças em toda região espectral. No entanto, a região estrutural (662 a 1408 cm^{-1}) apresentou as maiores diferenças (Figura 3.5), resultando em um modelo HATR/PLS com curva analítica de $R^2 = 0,9999$ (Figura 3.6). A Tabela 3.3 mostra os valores previstos pelo modelo.

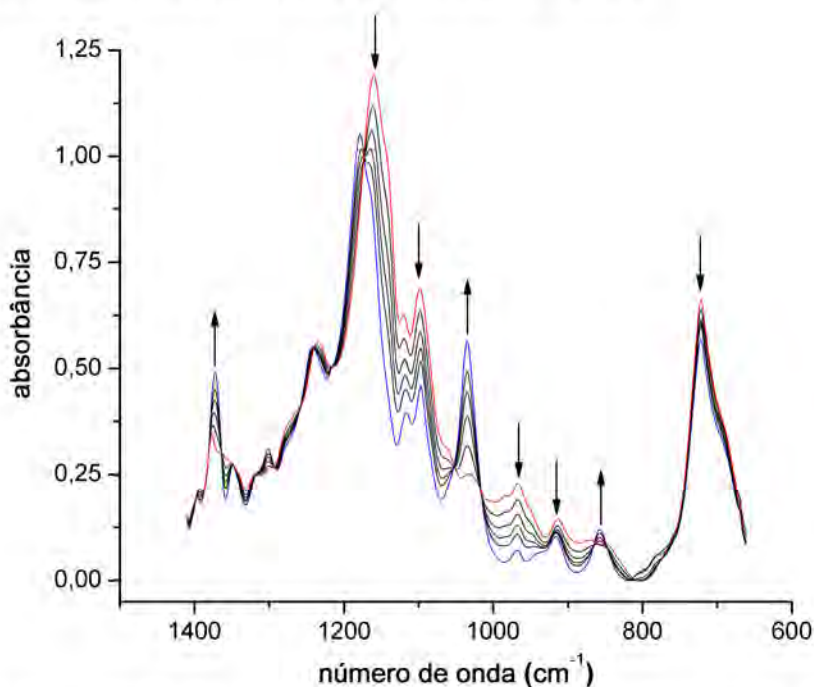


Figura 3.5: Espectros HATR de óleo de soja:biodiesel (transesterificado) de 0:100 (espectro vermelho) até 100:0% (espectro azul).

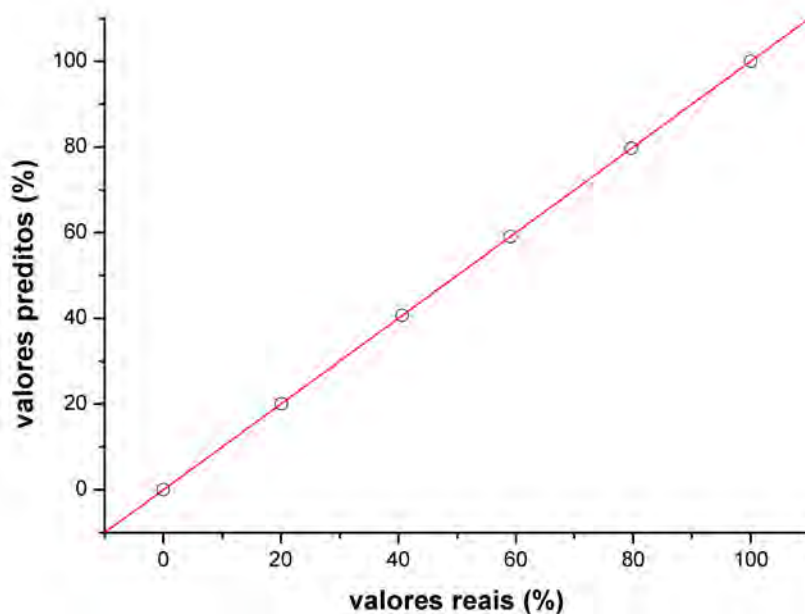


Figura 3.6: Curva analítica do modelo HATR/PLS para misturas óleo de soja:biodiesel (transesterificado) ($R^2 = 0,9999$).

Tabela 3.3: Valores previstos pelo modelo HATR/PLS para misturas de óleo de soja e biodiesel (transesterificado).

Valores reais (m/m %)	Valores previstos (m/m %)
20,10	20,08
40,65	40,74
59,11	58,90
79,72	77,60

Para a reação de esterificação, o modelo HATR/PLS apresentou um valor de R^2 igual a 0,9999 para a curva analítica (Figura 3.7) utilizando toda região espectral (4000 a 600 cm^{-1}), vide Figura 3.8. A Tabela 3.4 apresenta os valores previstos para o modelo.

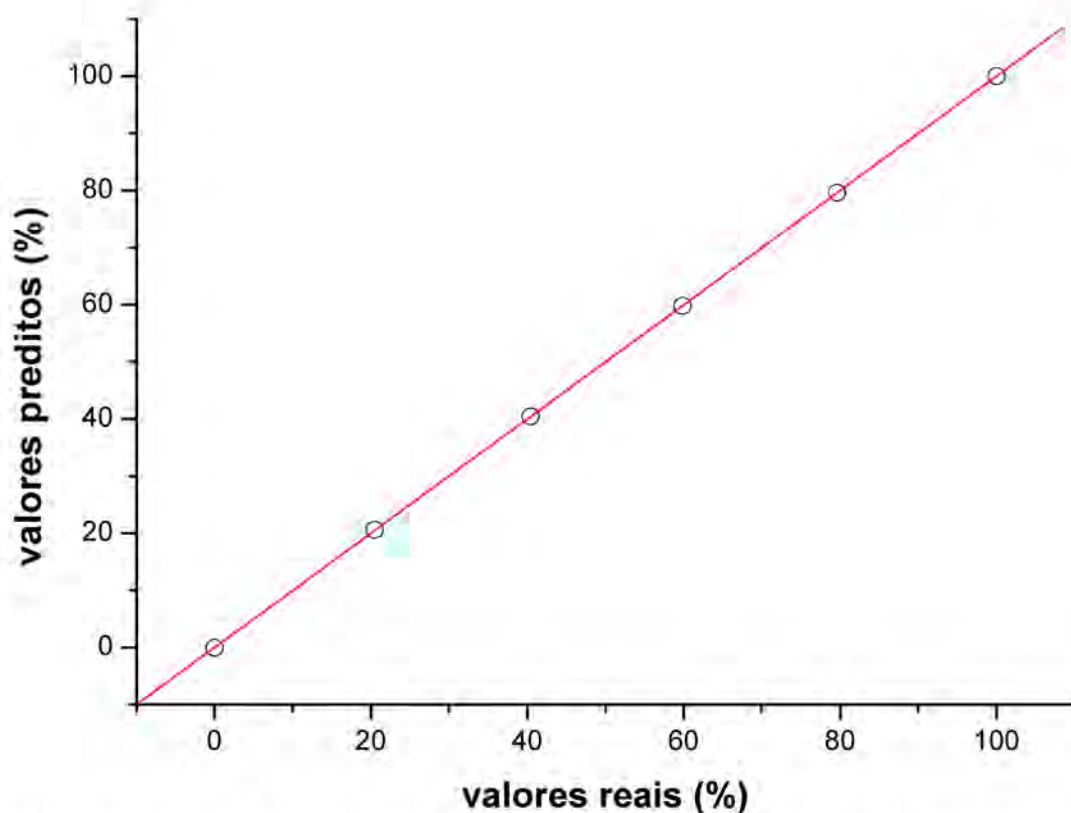


Figura 3.7: Curva analítica do modelo HATR/PLS para misturas ácido oléico:biodiesel (esterificado) ($R^2 = 0,9999$).

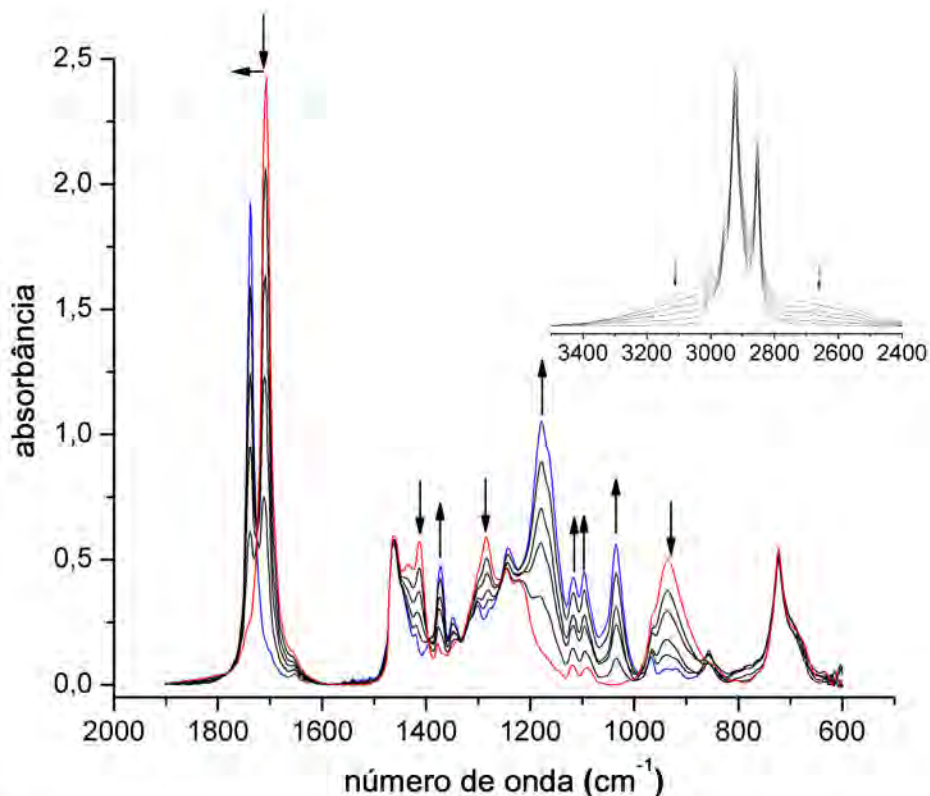


Figura 3.8: Espectros HATR de ácido oléico: biodiesel (esterificado) de 0:100 (espectro vermelho) até 100:0% (espectro azul).

Tabela 3.4: Valores previstos pelo modelo HATR/PLS para misturas de ácido oléico e biodiesel (esterificado).

Valores reais (m/m %)	Valores preditos (m/m %)
20,45	20,58
40,39	40,13
59,85	59,33
79,62	79,59

Ótimos resultados também foram obtidos para este modelo ao restringir a região espectral para a banda do grupo C=O, onde uma correlação de 0,9991 foi encontrada, como mostrado na Figura 3.9. Foi feito este levantamento, pois Zagonel e co-autores¹⁵ reportaram o uso de FTIR/OS, onde a região C=O era utilizada para determinar a conversão de uma reação de transesterificação. Como no espectro da esterificação a diferença na região C=O entre o ácido

oléico e o éster é maior que da transesterificação realizou-se os testes para esta região. O resultado observado se encontra na Figura 3.9.

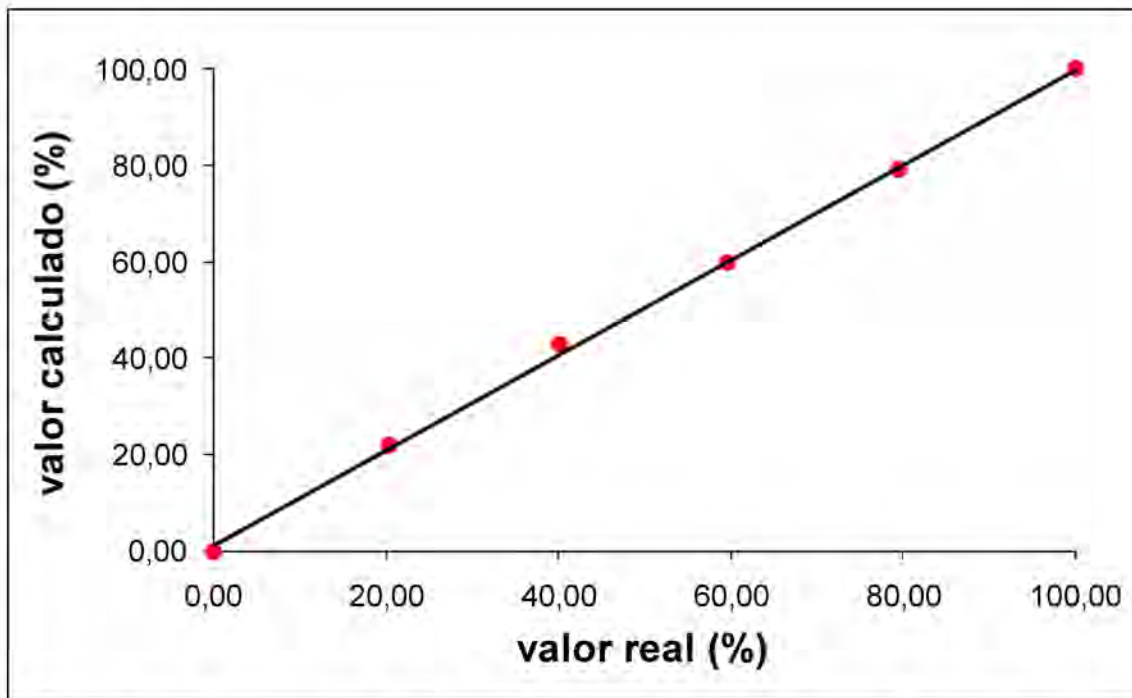


Figura 3.9: Curva analítica do modelo HATR/PLS para misturas ácido oléico:biodiesel (esterificado) ($R^2=0,9991$)

3.3. Investigação da atividade de zeólitas USY modificadas na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel

3.3.1. Estudo da acidez

Na determinação do número total de sítios ácidos dos catalisadores zeolíticos a partir das curvas de TG-TPD, os dados foram normalizados para 1 g e a subtração dos resultados referentes às amostras após adsorção de piridina foram subtraídas das amostras antes da adsorção. Somente as moléculas de piridina dessorvidas acima de 300 °C foram consideradas quimicamente adsorvidas. Os resultados mostraram que as zeólitas Ba/USY e Sr/USY apresentaram uma interação maior com os sítios ácidos da zeólita HUSY, levando à formação sítios básicos, fato este verificado através da adsorção de CO₂ (Tabela 3.5).

Tabela 3.5: Número de sítios ácidos determinados por adsorção de piridina seguida de análises térmicas.

Amostra	n _{Py} (mmol/g) ^a	n _{CO₂} (mmol/g) ^a
HUSY	0,88	-
Ce/USY	0,78	-
Ba/USY	0,67	0,12
Sr/USY	0,57	0,04

^anúmero de sítios determinado por análise térmica entre 300 e 1000°C.

Simultaneamente, os resultados indicam ainda que a zeólita Ba/USY apresentou uma menor redução dos sítios ácidos da zeólita HUSY, usada como material de partida, do que a zeólita Sr/USY (Tabela 3.5). Embora isso possa significar uma melhor distribuição das espécies de Sr na zeólita HUSY, o número de sítios básicos encontrados para a zeólita Ba/USY foi três vezes maior que o valor encontrado para a Sr/USY. Resultado este que reflete a diferença de basicidade entre estes dois elementos, *i.e.*, BaO > SrO. A análise estrutural dos catalisadores por DRX mostrou que não houve perda de cristalinidade de ambos os materiais após os procedimentos de impregnação e calcinação. De fato, a determinação da razão Si/Al da rede por FTIR mostrou que as amostras impregnadas com Ba (Si/Al = 3,6) e Sr (Si/Al = 3,2) apresentaram uma maior estabilidade quanto a desaluminização quando comparadas com a zeólita HUSY (Si/Al = 5,2). A banda no espectro de FTIR utilizada para calcular a razão Si/Al intra-reticular (entre 570 e 600 cm⁻¹), é considerada a banda mais sensível à estrutura da zeólita Y.

3.3.2. Análise das amostras de biodiesel

Para comparar os resultados de acidez e basicidade obtidos, todas as zeólitas tiveram suas atividades catalíticas testadas na transesterificação do óleo de soja com etanol para obtenção de

ésteres de etila (biodiesel). A determinação da conversão foi realizada por CLAE, utilizando um método reportado por Holčapek e co-autores,¹²⁴ onde a análise dos cromatogramas permite uma rápida determinação da conversão. A Figura 3.10 exibe os cromatogramas de CLAE obtidos para as reações de transesterificação com as zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY.

Após avaliar a conversão de biodiesel em reação de 24 h para as quatro amostras, temos que a HUSY e a Ce/USY oferecem os melhores resultados (Tabela 3.6). As zeólitas foram reutilizadas em mais dois ciclos reacionais a fim de se investigar a eficiência destes catalisadores quanto ao reuso.

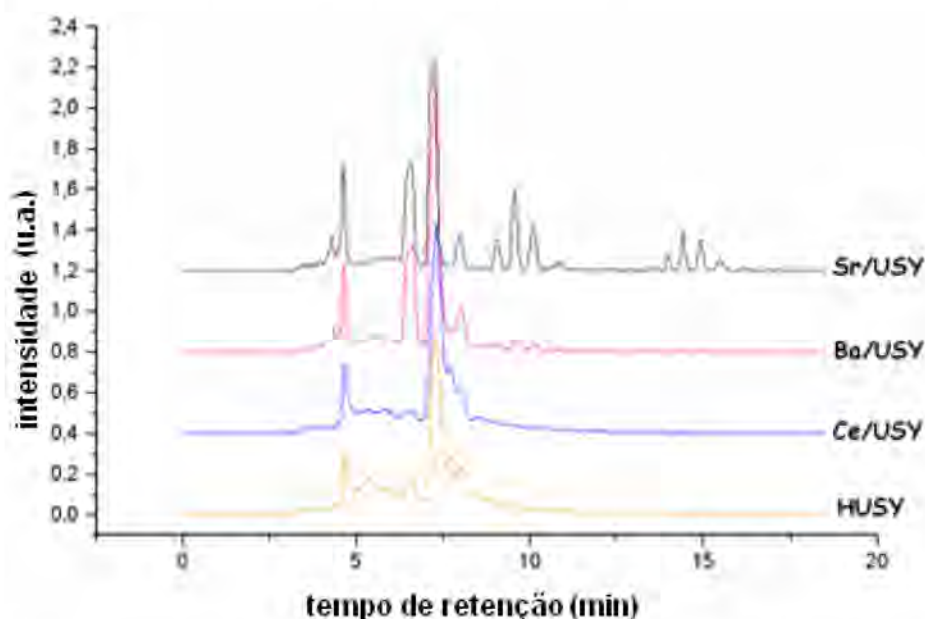


Figura 3.10: Cromatogramas de CLAE para o primeiro ciclo reacional de transesterificação para as zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY.

Tabela 3.6: Conversão catalítica das zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY na transesterificação de óleo de soja com etanol .

	Branco ^a	HUSY	Ce/USY	Ba/USY	Sr/USY
Conversão (% v/v)	49,7	99,7	99,8	97,3	68,6

^areação realizada nas mesmas condições, mas sem o catalisador.

3.3.3. Ciclos catalíticos

Os resultados das análises por TG-TPD após adsorção de piridina mostraram uma redução dos sítios ácidos após cada ciclo reacional tanto para a HUSY quanto para a Ce/USY. No entanto, a Ce/USY apresentou uma maior estabilização dos sítios após os ciclos catalíticos e tratamentos térmicos intermediários (Figura 3.11) devido à alta distribuição dos átomos de cério na estrutura zeolítica, o que pode ser comprovado através da análise estrutural por DRX (Figura 3.12).

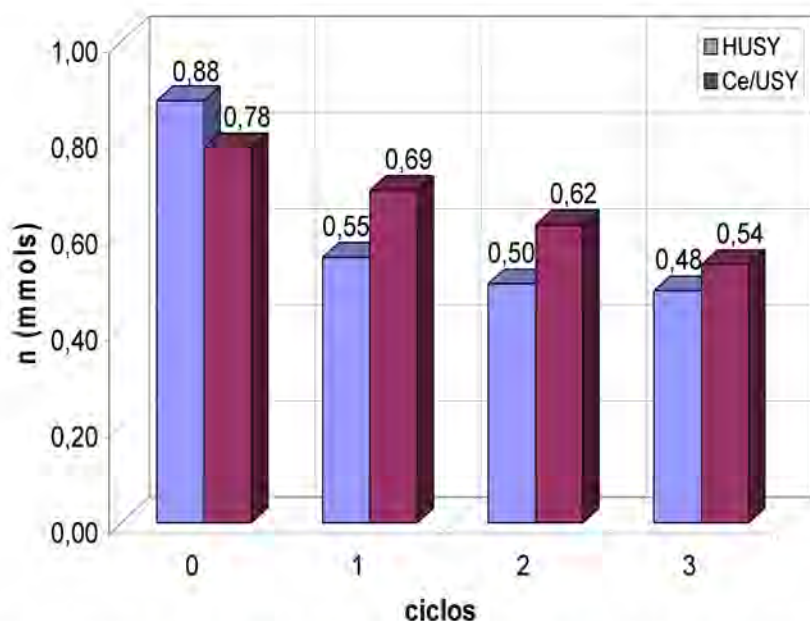


Figura 3.11: Quantidade de sítios ácidos entre as zeólitas HUSY e Ce/USY nos ciclos catalíticos.

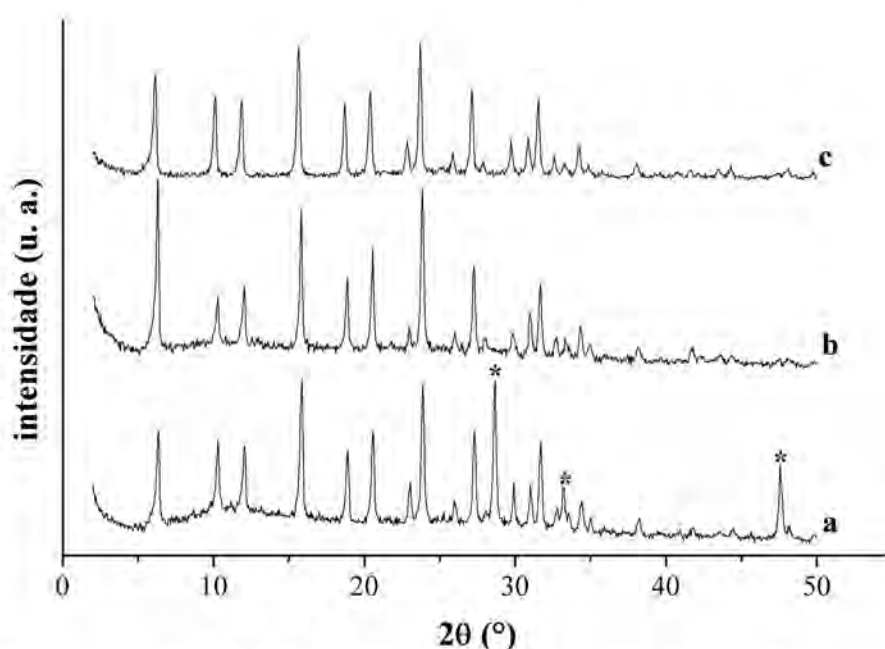


Figura 3.12: DRX: (a) mistura mecânica $\text{CeO}_2/\text{NH}_4\text{USY}$ calcinada (* indica picos de CeO_2), (b) Ce/USY e (c) HUSY.

Com exceção de um aumento no sinal de fundo do espectro da Ce/USY, entre 5 e 15°, não foram observadas modificações significativas nas intensidades dos picos. Nas condições utilizadas para ativação do material, observou-se por DRX que o nitrato de cério é completamente transformado em óxido de cério. A ausência de picos de óxido de cério no espectro de DRX da amostra Ce/USY (Figura 3.12, espectro b) está relacionada com a alta dispersão das partículas de CeO_2 na superfície da zeólita.¹⁵³ Para comparação, uma mistura mecânica entre CeO_2 e a zeólita

NH₄USY nas mesmas proporções utilizadas para preparar a Ce/USY foi cuidadosamente preparada e ativada nas mesmas condições que a Ce/USY. O difratograma de DRX da amostra citada acima (mistura CeO₂/HUSY) mostrou picos em 29, 33 e 48°, todos pertencentes ao CeO₂ (picos marcados com um asterisco na Figura 3.12, espectro a).

Tanto a zeólita HUSY quanto a Ce/USY apresentaram alta conversão de biodiesel nos três ciclos reacionais após 24 h de reação (Tabela 3.7).

Tabela 3.7: Conversão das zeólitas HUSY e Ce/USY em três ciclos catalíticos na reação de transesterificação.

Ciclos	Branco ^a	Conversão HUSY (% v/v)	Conversão Ce/USY (% v/v)
1	49,7	99,7	99,8
2	-	97,9	99,6
3	-	96,4	99,5

^aReação realizada nas mesmas condições, mas sem o catalisador.

Foi observado que o método CLAE utilizado para analisar a conversão apresentou baixa detecção de diacilgliceróis (DAGs) e monoacilgliceróis (MAGs).¹²⁴ Sendo assim, a conversão reportada aqui levou em conta apenas as áreas dos picos dos triacilgliceróis e ésteres de etila. No entanto, até o momento, os resultados obtidos estão sendo corroborados por análises de RMN de ¹H. Uma análise mais profunda dos produtos obtidos também está sendo realizada por CG-MS. Entretanto, os espectros de CLAE (Figuras 3.13 e 3.14) dos três ciclos reacionais de ambas as amostras evidenciam que o uso de zeólitas ácidas leva a uma distribuição de produtos diferente da obtida por catálise homogênea ácida ou básica. O biodiesel obtido com as zeólitas apresenta um pico a mais em ~7,5 min e a intensidade do pico em ~6,5 min no 1° ciclo reacional de ambas as zeólitas é bastante inferior à intensidade do biodiesel obtido por catálise homogênea. Além disso, a análise por FT-Raman do biodiesel obtido do 1° ciclo da zeólita HUSY (Figura 3.15) mostra um espectro diferente aos dos ésteres de etila obtidos por transesterificação convencional com NaOH¹²⁷ indicando, principalmente, a redução de bandas relacionadas às ligações duplas C=C e C=O (setas na Figura 3.15). Esta observação pode estar diretamente relacionada com o pico observado no cromatograma de CLAE. Sabe-se que o oxigênio molecular reage em condições brandas com duplas ligações de óleos vegetais.¹⁵⁴ Desse modo, nas condições reacionais utilizadas neste trabalho (200°C e ~20 bar), essa reação pode ser favorecida. Em adição, o espectro Raman do produto obtido sem catalisador apresenta apenas uma pequena redução das bandas relacionadas às duplas ligações C=C e C=O quando comparado ao espectro da HUSY. Desta forma, pode-se atribuir estas mudanças à presença dos sítios mais ácidos dos catalisadores a temperaturas elevadas, visto que, o pico em 7,5 min reduz de intensidade no 2° e 3° ciclos, enquanto que o pico em ~6,5 min aumenta.

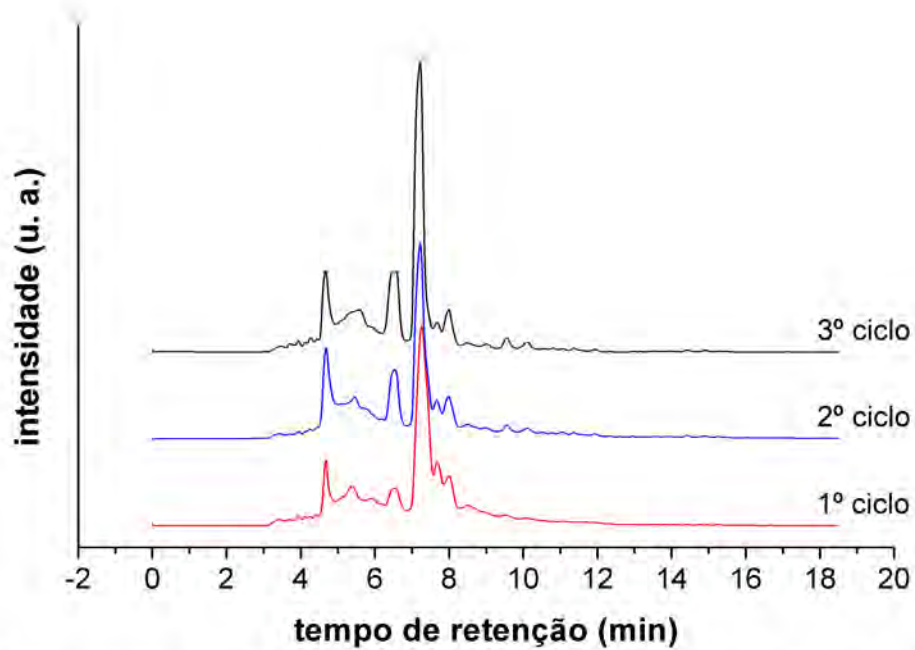


Figura 3.13: Cromatogramas dos ciclos reacionais da zeólita HUSY obtidos por CLAE.

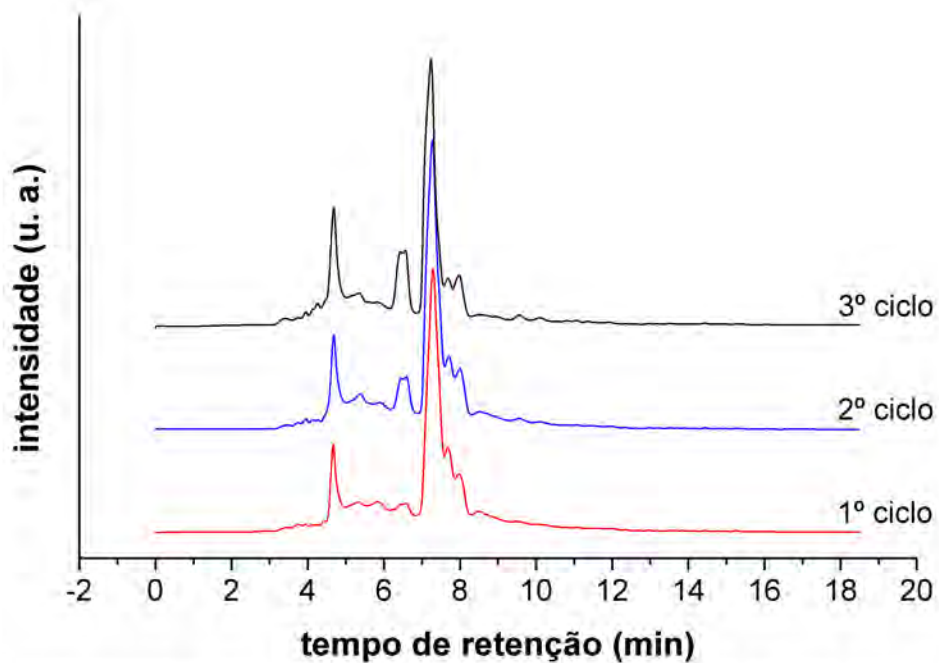


Figura 3.14: Cromatogramas dos ciclos reacionais da zeólita Ce/USY obtidos por CLAE.

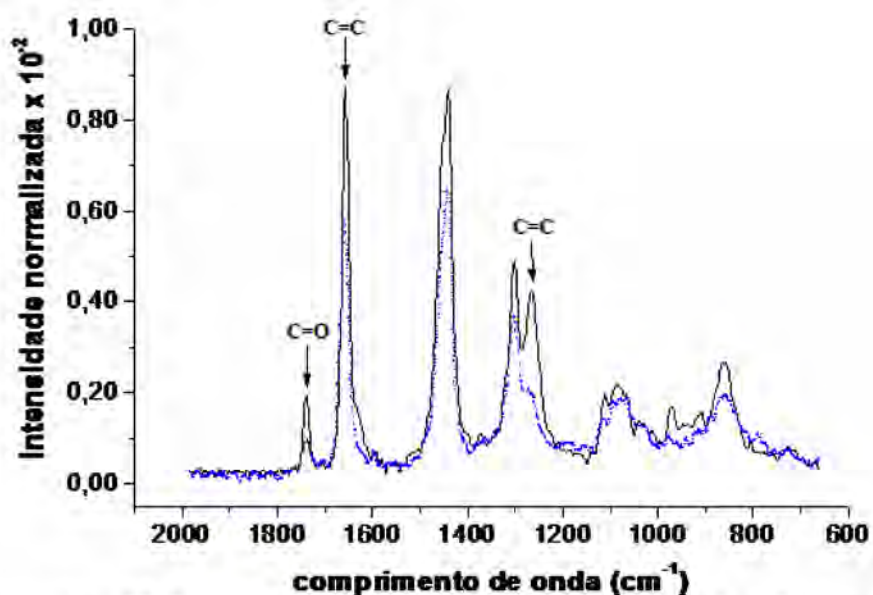


Figura 3.15: Espectros FT-Raman do biodiesel obtido por transesterificação com NaOH (espectro superior, linha sólida) e com a zeólita HUSY após o 1° ciclo (espectro inferior, linha pontilhada). A mesma concentração foi utilizada como comparação.

Fica evidente ao analisar os cromatogramas de CLAE para as zeólitas que a Sr/USY apresenta uma quantidade superior de triacilgliceróis (picos acima de 8,8 min).¹²⁴ Além disso, pode-se observar que o biodiesel obtido com a Ba/USY apresenta uma distribuição diferente da obtida para a Sr/USY, mas similar ao obtido para as zeólitas HUSY e Ce/USY, *i.e.*, formação de um pico em ~7,5 min e redução do pico em ~6,5 min. Essas variações de intensidade não foram observadas para o biodiesel obtido com a zeólita Sr/USY. Uma análise inicial do produto por espectroscopia Raman mostrou que o biodiesel obtido pela Ba/USY também apresentou uma redução das bandas relacionadas às duplas ligações C=C.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados de conversão das zeólitas Ba/USY e Sr/USY nos três ciclos catalíticos realizados.

Tabela 3.8: Conversão de biodiesel das zeólitas HUSY, Ba/USY e Sr/USY nos três ciclos catalíticos realizados para a transesterificação de óleo de soja com etanol.

Ciclo	% FAEE – HUSY	% FAEE – BA/USY	% FAEE - Sr/USY
1°	99,7	97,3	68,6
2°	97,9	97,4	70,7
3°	96,4	97,5	70,8

A análise do primeiro ciclo de transesterificação mostrou claramente a atividade superior da zeólita Ba/USY em relação a Sr/USY. Essa diferença pode ser atribuída a dois efeitos distintos: (i)

a menor interação entre as espécies de bário formadas e os sítios de Brønsted da zeólita HUSY, possibilitando que uma quantidade maior de sítios ácidos permaneça ativa para a reação; e (ii) a geração de uma quantidade de sítios básicos na zeólita Ba/USY (0,12 mmol) muito superior à observada para a zeólita Sr/USY (0,04 mmol). Esses dois efeitos observados nestes catalisadores combinados, parecem tornar a zeólita Ba/USY um catalisador mais eficiente na reação de transesterificação de óleos vegetais que a Sr/USY. De fato, a análise dos ciclos seguintes mostrou que a zeólita Ba/USY manteve a mesma alta atividade catalítica observada no primeiro ciclo. Embora a zeólita Sr/USY apresentou uma atividade menor que a Ba/USY, esta também manteve sua atividade catalítica inicial, mostrando que aparentemente, ambas as amostras não tiveram sua estrutura e sítios comprometidos após a reativação em mufla. No entanto, quando comparadas com a HUSY, os resultados mostraram um efeito negativo na adição de Sr, enquanto que a Ba/USY manteve uma atividade similar a HUSY, mas sem reduzir a conversão com a seqüência de ciclos. Este resultado parece indicar também que a distribuição de produtos obtida para os catalisadores está relacionada com altos valores de conversão, visto que a zeólita HUSY apresentou uma distribuição similar¹⁵⁵ à encontrada para a zeólita Ba/USY.

Para comparar os resultados de acidez e basicidade obtidos, todas as zeólitas tiveram sua atividade catalítica testada na transesterificação do óleo de soja com etanol para obtenção de biodiesel. As Figuras 3.16 e 3.17 mostram os resultados de acidez e atividade obtidos para os três ciclos catalíticos realizados para cada um dos catalisadores.

Os resultados das análises por TG-TPD após os ciclos catalíticos mostraram uma redução dos sítios ácidos após cada ciclo reacional para todas as amostras. No entanto, as amostras modificadas mostraram uma maior estabilização dos sítios após os ciclos. Esses resultados podem estar associados à alta distribuição dos átomos de Ce, Ba e Sr na estrutura zeolítica.

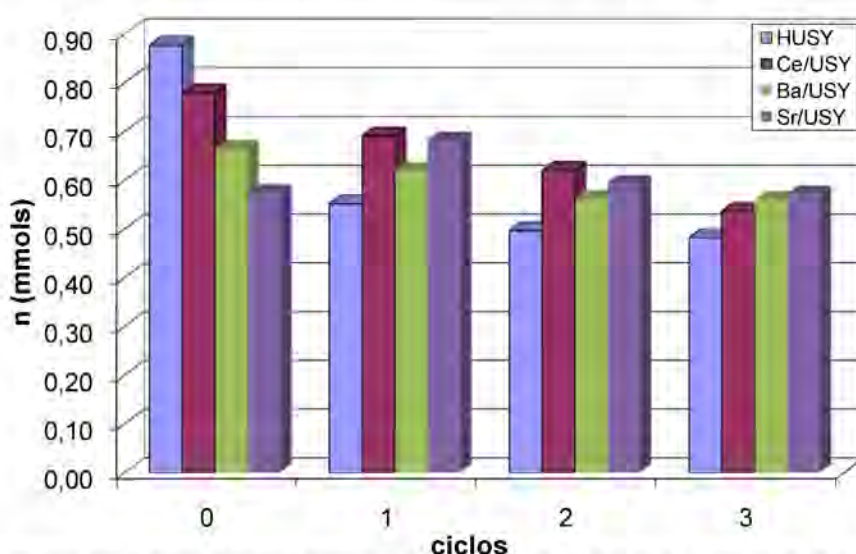


Figura 3.16: Número de sítios ácidos das zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY nos ciclos catalíticos.

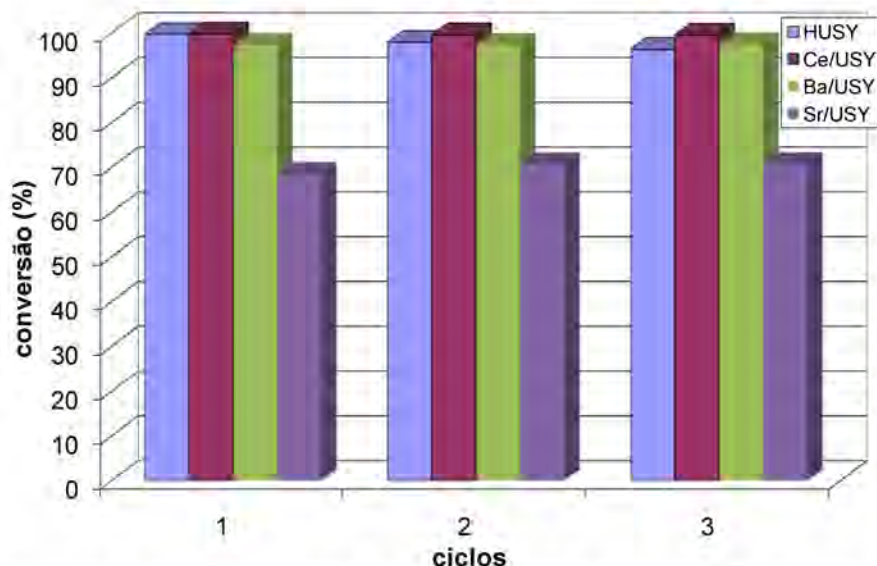


Figura 3.17: Conversão das zeólitas HUSY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY nos ciclos catalíticos.

O catalisador de Sr (~70%) apresentou uma menor atividade em todos os três ciclos reacionais quando comparado com a alta conversão de biodiesel das zeólitas Ce/USY (> 99%), Ba/USY (> 97%) e HUSY (> 96%). Esses resultados mostram que não é apenas a quantidade de sítios que influencia a atividade dos materiais, mas provavelmente sua localização e distribuição na superfície da zeólita. Além disso, as análises por CLAE e FT-Raman indicam uma distribuição de produtos diferentes da obtida por NaOH.

3.4. Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante *tris*-dodecilsulfato de cério (III) para reações de transesterificação e esterificação

Devido à ausência de uma determinação por DRX de monocristal, a estrutura do *tris*-dodecilsulfato de cério (III) trihidratado foi estimada a partir dos resultados de raios X e FTIR reportados na literatura para as formas hidratadas do SDS. A Figura 3.18 exibe o espectro de FTIR do SDS e do catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério (III). O Espectro do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ mostrou bandas correspondentes a: (i) modos de vibração relacionados a estiramentos e deformações da cadeia alquila do ligante (vide Tabela 3.9 para as assinalações das bandas)¹³² e (ii) modos de vibração relacionados a estiramentos e deformações do grupo aniônico em 463 cm^{-1} (deformação simétrica do grupo OSO_3); 577 , 607 e 625 cm^{-1} (deformação assimétrica degenerada do grupo OSO_3); 852 cm^{-1} (estiramento simétrico do grupo S-OC); 973 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo S-OC); 1085 e 1104 cm^{-1} (estiramento degenerado simétrico do grupo OSO_3); e 1258 , 1215 e 1175 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo OSO_3).^{157,160} O forte deslocamento e desdobramento de ambos os modos simétricos e assimétricos, quando comparados com o espectro de SDS, pode ser atribuído a interação dos ânions dodecilsulfato com os cátions de Ce(III) .¹⁵⁸ Como resultado, a geometria local do sítio OSO_3^- é bastante assimétrica e próxima da simetria C_{2v} encontrada em complexos bidentados.¹⁵⁹ A região do grupo aniônico tem mostrado ser uma região bastante sensível para estudar as mudanças provocadas por espécies positivamente carregadas.^{157-158,161} O espectro obtido para o SDS é idêntico ao reportado por Sperline¹⁶² para o SDS $\frac{1}{8}$ hidratado, onde apenas um pequeno desdobramento do grupo OSO_3 foi observada (simetria C_{3v}).¹⁵⁹

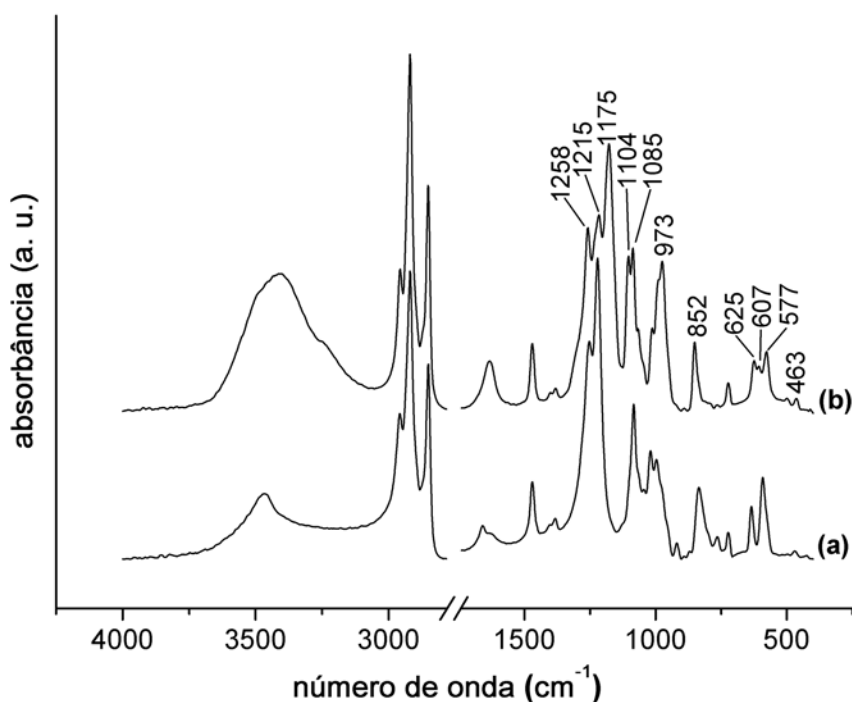


Figura 3.18: Espectro de FTIR do (a) precursor SDS e do (b) catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério (III).

Tabela 3.9: Bandas de FTIR das cadeias de alquilas do Ce[DS]₃ e SDS.

Número de Onda (cm ⁻¹) ^a	Modos de Vibração	Ref.
2957, 2870	$\nu(\text{CH}_3)$	[129,156]
2919, 2851	$\nu(\text{CH}_2)$	[129,156]
1469	$\delta(\text{CH}_2)$	[129,156]
1382	$\delta(\text{CH}_3)$	[129]
1010	$\delta(\alpha\text{-CH}_2)$	[157]
993, 1014, 1067	$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{C-O})$	[157]
722	$-(\text{CH}_2)\text{- rocking}$	[129]

^aOs valores de número de onda reportados foram obtidos para o espectro do Ce[DS]₃.

Os padrões de DRX do Ce[DS]₃ e SDS (Figura 3.19) são característicos de arranjos lamelares e mostraram reflexões fortes a baixos ângulos de difração em $2\theta = 2,35^\circ, 4,75^\circ, 7,15^\circ$ e em $2,25^\circ, 4,50^\circ, 6,80^\circ$, respectivamente.

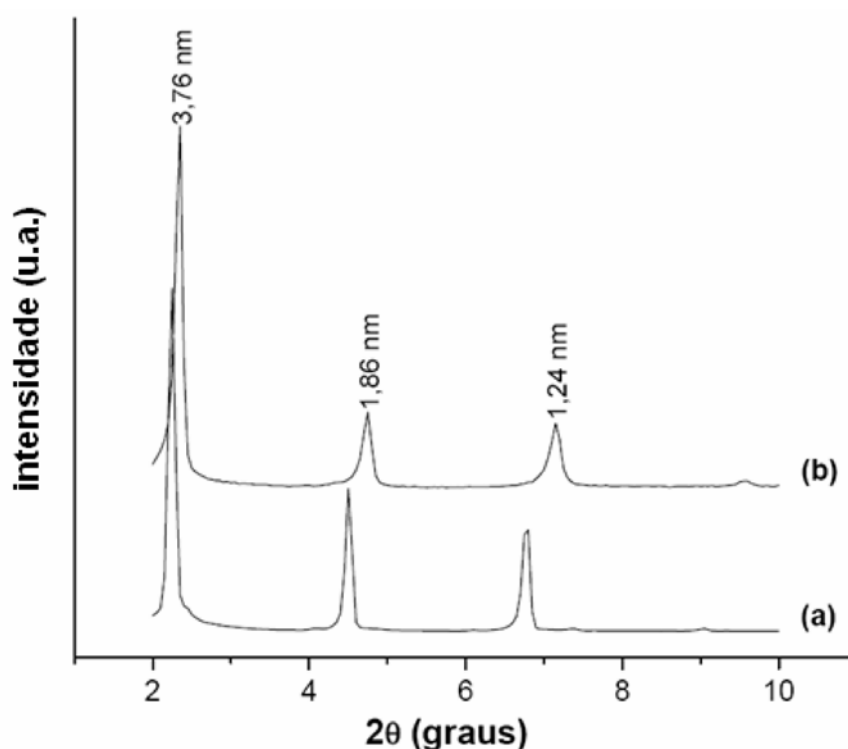


Figura 3.19: Padrões de DRX do (a) precursor SDS e do (b) catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério (III).

O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido dos picos de difração acima mostraram uma periodicidade de 3,76 nm para o Ce[DS]₃ e 3,93 nm para o SDS. A estrutura cristalina do SDS tem sido extensivamente estudada e quatro fases cristalinas foram reportadas: anidra, $\frac{1}{8}$ hidratada, hemihidratada e monohidratada.^{163,166} Todas essas fases apresentam uma estrutura de bicamada

similar, onde as moléculas de dodecilsulfato estão arranjadas num empacotamento de cabeça a cabeça e de cauda a cauda, alternando regiões polares (água, íons de sódio e grupos sulfato na extremidade) e regiões apolares (grupos alquilas) (Figura 3.20).

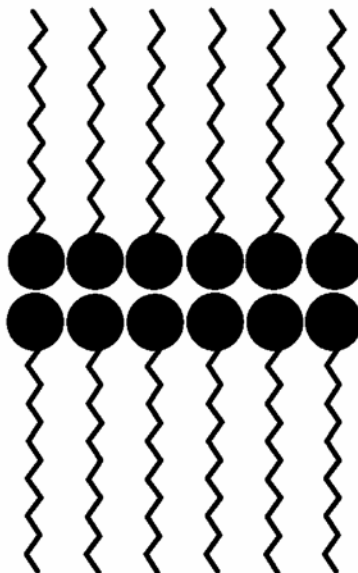


Figura 3.20: Estrutura lamelar com arranjo bicamada e empacotamento cabeça a cabeça e cauda a cauda.

Smith e co-autores¹⁶⁷ mostraram que a morfologia do cristal de $\text{SDS} \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$ é dominada pela face (200) e apresenta um espaço interplanar correspondente de 3,89 nm, o qual está de acordo com nosso valor experimental obtido por DRX do SDS ($d_{200} = 3,93$ nm). As faces morfológicas (100) e (200) são as mais importantes para as formas anidras e $\frac{1}{8}$ hidratada do SDS, respectivamente. Ambas as faces apresentam uma baixa taxa de crescimento, diferenciando-se das formas mais hidratadas do SDS (hemi e monohidratada), onde o crescimento é mais rápido e a face (001) é a mais importante. Nestas espécies, as cadeias de hidrocarbonetos estão inclinadas em relação ao plano (001), resultando em um espaço interplanar menor ($d_{001} = 3,08$ e 2,88 nm, respectivamente).¹⁶⁶ Essas estruturas apresentam uma célula monoclinica (hexagonal distorcida),^{157,167} exceto o $\text{SDS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (célula triclinica), e foram correlacionados com seus respectivos espectros de FTIR por Sperline.¹⁶² Como pode ser observado na Figura 3.18, as regiões do infravermelho correspondentes aos modos vibracionais das cadeias de alquilas (Tabela 3.9) para o $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ e o SDS são praticamente idênticas com relação às posições e intensidades relativas dos picos.

Baseando-se nas observações acima, a estrutura do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ está provavelmente empacotada em um arranjo do tipo bicamada de cabeça a cabeça e de cauda a cauda, com as cadeias de alquilas inclinadas em relação ao plano (001) possuindo uma distância interplanar de $d_{001} = 3,76$ nm. O espectro de FTIR do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ não coincidiu com nenhuma das formas

hidratadas do SDS, mas um desdobramento similar do estiramento assimétrico do grupo OSO_3^- foi reportada para o hexadecilsulfato de amônio (NH_4HS)¹⁵⁷. No entanto, o espectro de FTIR do NH_4HS também mostra um desdobramento dos modos de vibração do grupo CH_2 (deformação assimétrica em 1463 e 1474 cm^{-1} e *rocking* em 720 e 730 cm^{-1}) e uma banda associada em 1478 cm^{-1} (deformação do grupo $\alpha\text{-CH}_2$). Esse padrão de desdobramento é característico de uma subcélula ortorrômbica^{157,162} e não foi observado no espectro do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$, sugerindo que a alta assimetria do grupo OSO_3^- é provocada pela sua interação com cátions de Ce (III).

A análise elementar do material preparado e seu precursor mostrou que o conteúdo de carbono, hidrogênio, enxofre e metal foi coerente com os valores esperados teoricamente para $\text{Ce}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}] \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$, respectivamente (Tabela 3.10).

Tabela 3.10: Análise elementar do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ e do SDS determinado por medidas de CHNS e TG.

Elemento	$\text{Ce}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}] \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$	
	Teórico (%)	Experimental (%) ^a	Teórico (%)	Experimental (%) ^a
Carbono	43,66	43,66 ± 0,18	49,59	49,37 ± 0,18
Hidrogênio	8,24	8,35 ± 0,12	8,76	9,12 ± 0,12
Enxofre	9,71	9,71 ± 0,16	11,03	10,98 ± 0,16
Cério	14,15	13,89 ± 0,10 ^b	-	-
Sódio	-	-	7,91	8,04 ± 0,10 ^b

^aO desvio padrão foi calculado a partir de triplicatas.

^bDeterminado a partir da massa do resíduo (CeO_2 ou Na_2SO_4) após as análises por TG.

A caracterização do catalisador por RMN de ^1H mostrou deslocamentos químicos em 0,82 ppm (triplete, 9H e $J = 6,6$ Hz); 1,21 - 1,48 ppm (multiplete, 54H); 1,43 - 2,00 ppm (multiplete, 6H) e 3,64 ppm (triplete, 6H e $J = 6,6$ Hz)¹⁶¹ em DMSO-d_6 (Figura 3.21). Observou-se que o sinal HOD em 1,56 ppm ficou sobreposto sobre o sinal em 1,43 ppm quando o solvente CDCl_3 foi usado. Em DMSO-d_6 , o sinal HOD aparece em 3,36 ppm¹²⁹ e está relacionado com moléculas de H_2O do catalisador e do solvente. A análise do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ por RMN de ^{13}C em DMSO-d_6 apresentou um espectro característico de compostos que apresentam dodecilsulfato em sua composição, com sinais em 14,6; 22,8; 26,2; 29,4; 29,5; 29,7; 29,7; 29,8; 32,0 e 66,2 ppm¹⁶⁸.

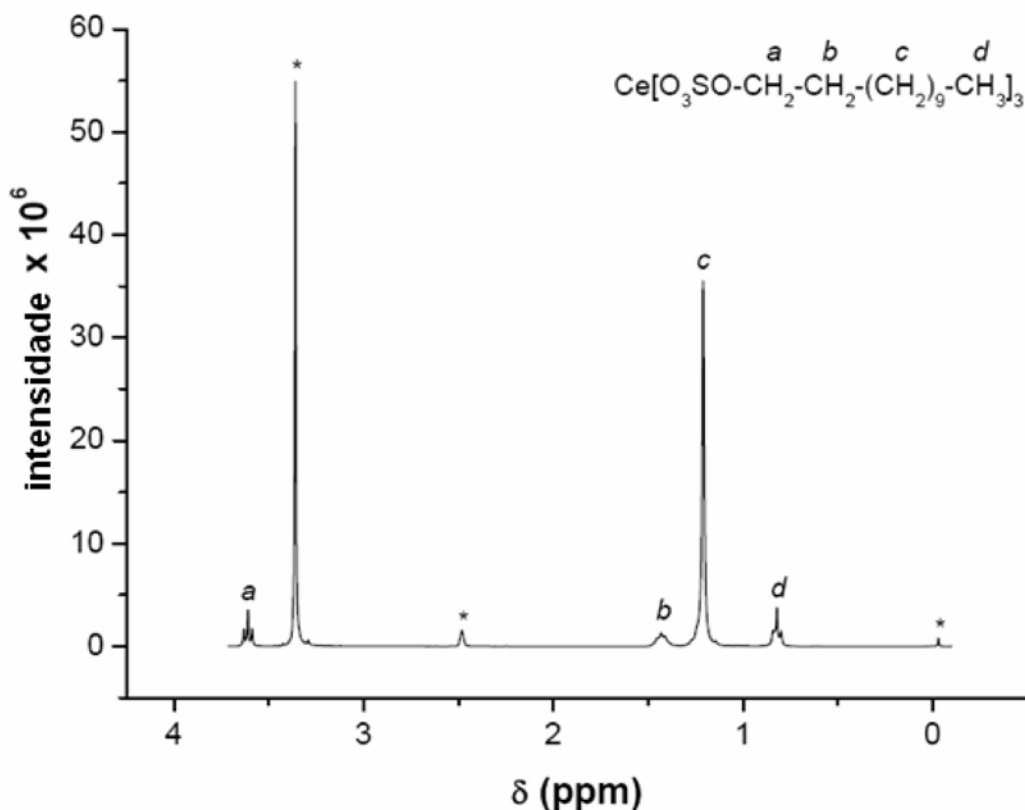


Figura 3.21: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas para estudar o comportamento térmico do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ e do SDS. As Figuras 3.22 e 3.23 mostram as curvas de DTG/DTA para o SDS e o $\text{Ce}[\text{DS}]_3$, respectivamente. A decomposição do SDS em ar atmosférico ocorre em três etapas:

- (i) A primeira etapa, da temperatura ambiente até 150°C , está relacionada a dessorção endotérmica de moléculas de água e formação de SDS anidro;
- (ii) A segunda etapa, entre 150°C e 311°C , corresponde a dessorção endotérmica das cadeias de alquila e evolução de SO_3 , com sinais em 218 e 261°C (perda de massa encontrada: 73,80%; perda de massa estimada: 74,79%);¹⁶⁹
- (iii) A última etapa, acima de 311°C , está relacionada com a combustão dos carbonos residuais (sinal em 406°C).

Depois da terceira etapa, o produto da decomposição permanece estável até 1000°C , apresentando um resíduo de 24,85% que correspondeu ao valor teórico esperado para formação de sulfato de sódio (24,44%). O sinal endotérmico em 887°C foi atribuído ao ponto de fusão do Na_2SO_4 . Sicard e co-autores¹⁷⁰ estudaram a decomposição do SDS em vácuo por SCTA (*sample controlled thermal analysis*) usando um espectrômetro de massa e o mesmo padrão de decomposição foi observado.

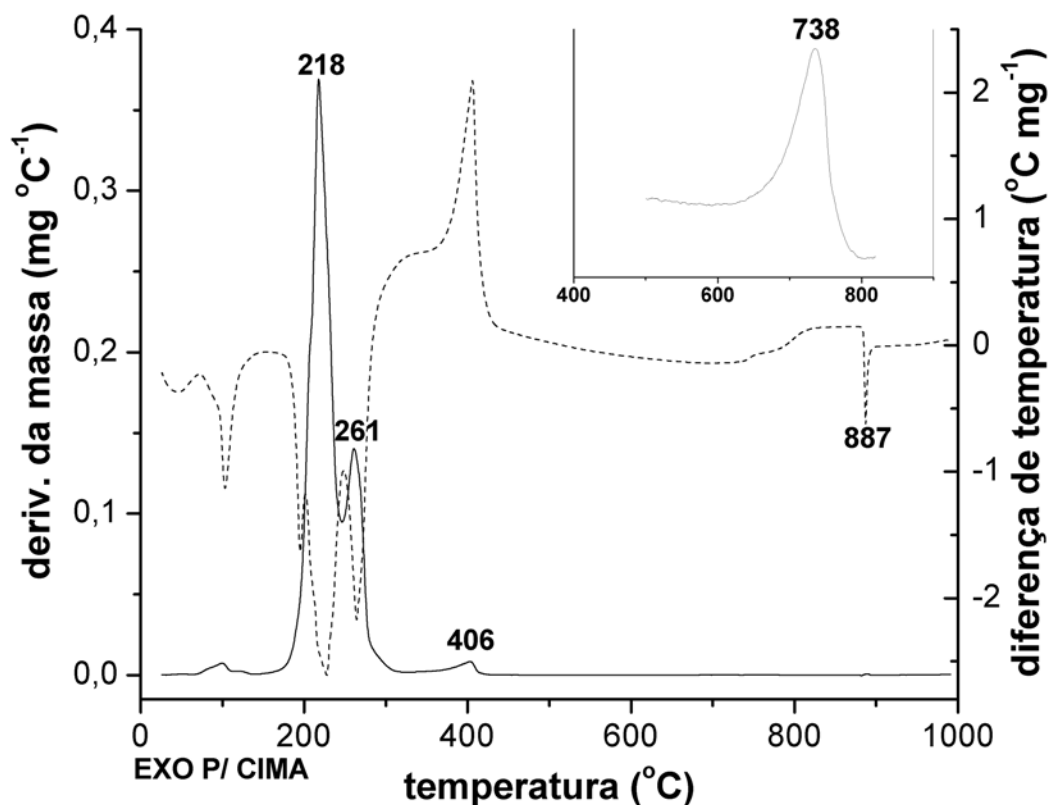


Figura 3.22: Curvas DTG/DTA do SDS em ar sintético (~25 - 1000 °C) e em He (400 - 800 °C).

A decomposição do $\text{Ce}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético também ocorre em três etapas. A perda inicial de massa entre a temperatura ambiente e 134 °C está relacionada à eliminação de moléculas de água e formação do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ anidro (estágio I). De 134 °C a 273 °C, a perda de massa total foi de 56,92%, a qual está próxima do valor teórico esperado para a fórmula do catalisador (56,44%) e corresponde a dessorção endotérmica das longas cadeias carbônicas, moléculas de H_2O e SO_3 , com sinais em 165°C e 192°C. Neste estágio, a formação do $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ é esperada, estágio II. A liberação das longas cadeias de hidrocarbonetos a temperaturas mais baixas que as observadas para o SDS também foram observadas na decomposição térmica de ânions dodecilsulfato usados como direcionadores na síntese de mesoporos de alumina.¹⁷⁰ Os autores reportaram que as moléculas de dodecilsulfato estavam fortemente ligadas à superfície da alumina. Do mesmo modo, a decomposição térmica observada a temperaturas mais baixas para as cadeias de carbono do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ sugerem uma forte interação entre o grupo aniônico das moléculas de dodecilsulfato e os íons de cério (III). A última etapa ocorre acima de 273 °C, onde a combustão da matéria orgânica residual começa a 500°C, com um sinal máximo em 554 °C. Nesta temperatura, o Ce(III) é oxidado a Ce(IV) com evolução de SO_3 e SO_2 , formando CeOSO_4 e CeO_2 .¹⁷¹

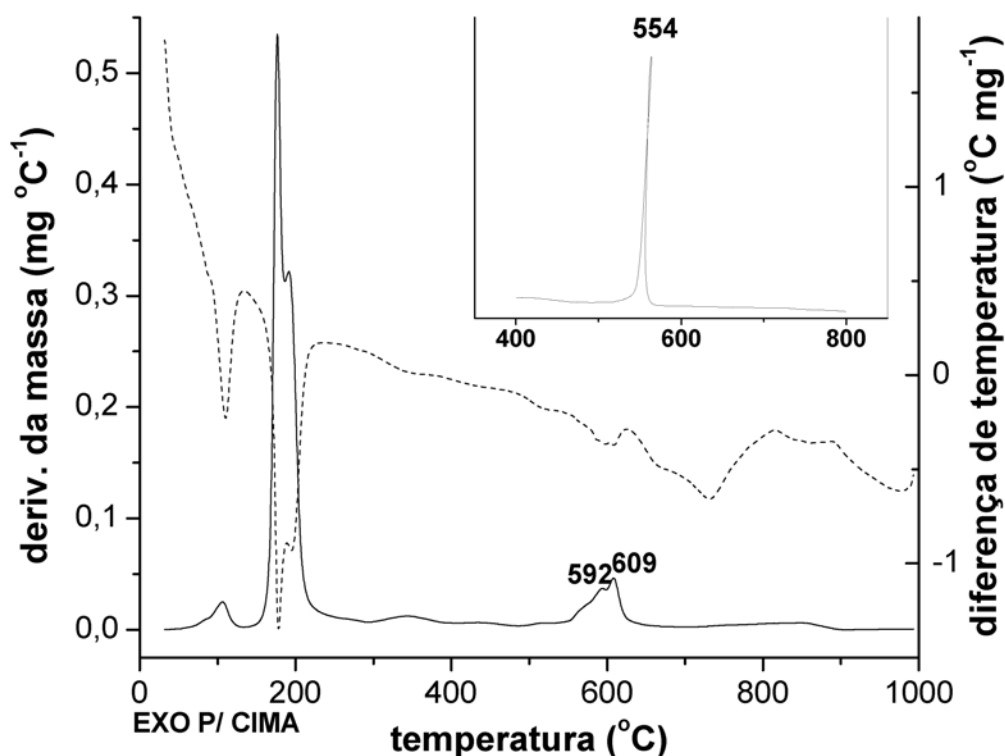


Figura 3.23: Curvas DTG/DTA do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ em He (~25 - 1000 °C) e em ar sintético (400 -800 °C).

A análise da decomposição do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ por FTIR mostrou a presença de coque (3000-2500 cm^{-1}) após tratamento térmico a 300 °C e de espécies sulfato (1100-900 cm^{-1}) em 625 °C. A decomposição completa a CeO_2 (acima de 900 °C) corresponde a uma perda de massa de 22,59% e um resíduo de 17,06%, o que está de acordo com os valores estimados teoricamente, 22,68% e 17,38%, respectivamente.

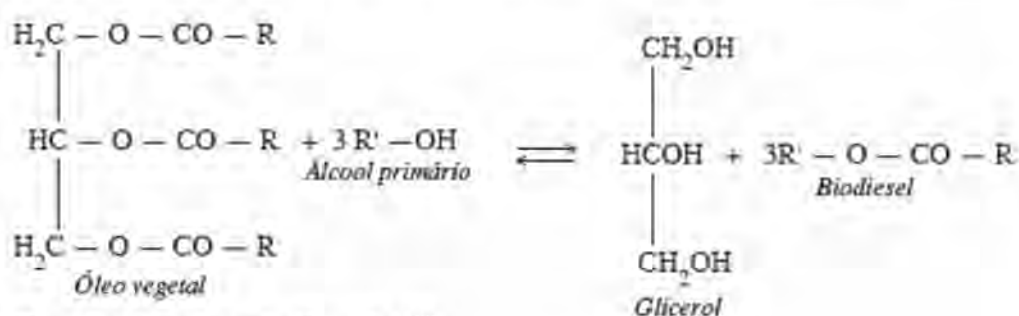
A decomposição do $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ e formação do CeOSO_4 na terceira etapa ocorre em uma temperatura menor do que a observada para o sulfato de cério (III) puro.¹⁷¹ Este fenômeno também foi observado na literatura¹⁷²⁻¹⁷³ para a decomposição térmica de sulfatos duplos com cátions orgânicos e pode estar associado com um processo redox entre Ce(III) e carbonos residuais oriundos da dissociação das cadeias carbônicas do dodecilsulfato. De fato, a decomposição do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ em He mostrou que mesmo na ausência de O_2 , os carbonos residuais foram eliminados em temperaturas mais baixas (sinais endotérmicos em 592 °C e 609 °C) do que a observada no DTG do SDS em He (sinal endotérmico em 738 °C). Por essa razão, o Ce(III) também é oxidado a Ce(IV) e o resíduo de 17,77% encontrado após a decomposição térmica do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ em He se aproxima mais do valor calculado para a formação de CeO_2 (17,38%) do que para a formação de Ce_2O_3 (16,57%). Este último é o produto esperado para a decomposição térmica do $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ puro em He.¹⁷¹

A acidez do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ anidro foi medida por adsorção líquida de piridina. Durante todo o experimento, o $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ permaneceu heterogêneo e um pequeno excesso de piridina (1,26 mmol) foi adicionado à suspensão. A concentração de sítios ácidos encontrados foi de 1,07 mmol g^{-1} , a

qual corresponde a quantidade total de cátions Ce(III) na amostra. Este resultado indica que o cério (III) interage com a piridina numa proporção de 1:1 e que o arranjo lamelar do catalisador no estado sólido permite a difusão das moléculas prova através das regiões polares para acessar todos os sítios disponíveis.

3.4.1. Atividade do *tris*-dodecilsulfato de cério (III)

A atividade do catalisador foi testada na reação de transesterificação com óleo de soja com alcoóis. A razão molar de óleo para álcool é provavelmente o parâmetro reacional mais importante para a conversão de triacilgliceróis em ésteres. A razão molar estequiométrica para esta reação é de 1 mol de óleo vegetal para 3 mol de álcool, como descrito abaixo no Esquema 3.3:



Esquema 3.3: Reação de transesterificação.¹³²

A reação de transesterificação é uma reação de equilíbrio e o uso de altas razões molares se faz necessário para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, ésteres de alquila (biodiesel) e glicerol.^{7,175} Freedman e co-autores¹³⁴ mostraram que para se obter uma máxima conversão de óleo a biodiesel (93-99%), uma razão molar de 1:6 (óleo:álcool) é recomendada para catalisadores homogêneos básicos. Para catalisadores ácidos homogêneos, o uso de altas razões molares de óleo:álcool é necessário para alcançar uma boa conversão.¹⁵⁷ A Figura 3.24 ilustra a influência da razão molar óleo:álcool na eficiência de conversão do catalisador. As reações ocorreram a 100 °C por 4 e 6 h com etanol e 10% m/m de catalisador. Pode-se observar que a atividade do catalisador aumenta quando a razão molar aumenta. Este comportamento está de acordo com o reportado na literatura para catalisadores homogêneos¹⁵⁷ e catalisadores heterogêneos¹², no qual um aumento na razão molar óleo:álcool conduz a um aumento correspondente na cinética e na eficiência de conversão para ambos catalisadores, ácidos ou básicos. Normalmente, estas reações ocorrem a temperaturas próximas ao ponto de ebulição dos alcoóis em questão, por exemplo, para o metanol a temperatura é 60 °C e para o etanol é 75 °C. A Figura 3.25 mostra a influência da temperatura (60, 80 e 100 °C) na transesterificação do óleo de soja com etanol, em uma razão molar de 1:6 e 10% m/m de catalisador por 6 h de reação. Os resultados mostraram que a formação de ésteres de etila (FAEE) aumentou de 59% para 98%

com o aumento da temperatura de 60 para 100 °C. Esta observação indica que 100 °C é a temperatura ideal para o uso do catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério na reação.

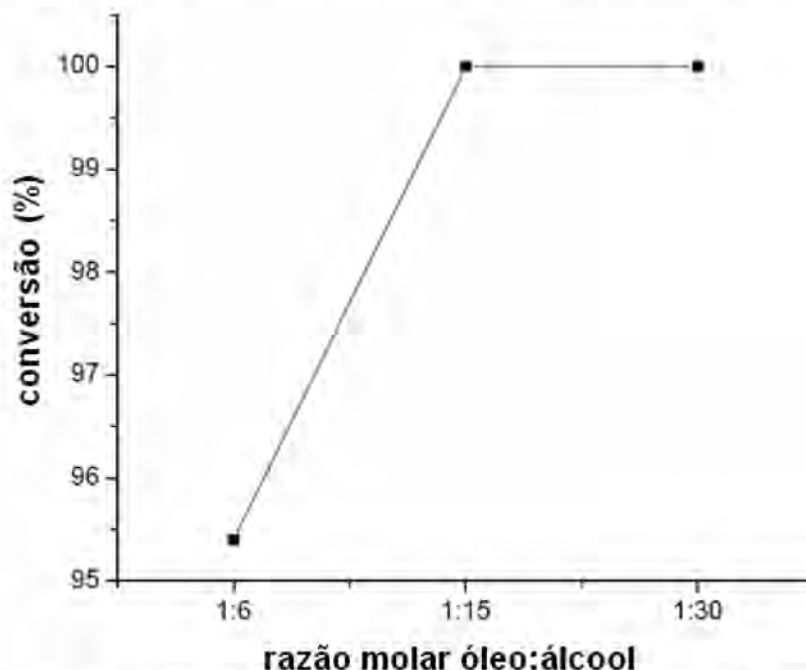


Figura 3.24: Efeito da razão molar na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por $Ce[DS]_3$ (100 °C/10% de catalisador/4 h).

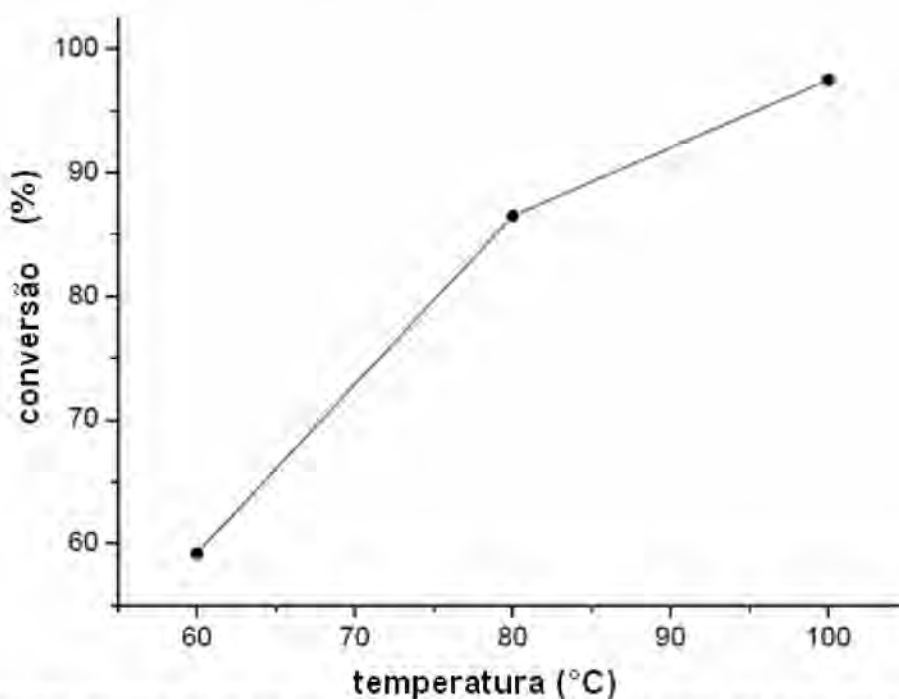


Figura 3.25: Efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por $Ce[DS]_3$ (razão molar 1:6/10% de catalisador/6 h).

A Figura 3.26 exibe a produção de ésteres de metila e de etila produzidos a partir da transesterificação com metanol e etanol, respectivamente, usando uma razão molar de 1:6 a 100 °C e 10% m/m de catalisador por 1, 2, 4 e 6 h de reação. Os resultados mostraram que após 1 h, o catalisador já apresentou uma alta capacidade de conversão, acima de 90%, para os ésteres de etila. Após 2 h, para ambas as reações, etanólise e metanólise, a conversão alcançada foi superior a 95%. Para reações mais longas, de 4 a 6 h, a conversão para ésteres de metila atingiu 97%, enquanto que a produção de ésteres de etila apresentou uma conversão de 98% após 6 h de reação. Estes resultados indicam que, no mínimo, para as condições de reação usadas e com o catalisador empregado, o efeito dos alcoóis com pequenas cadeias carbônicas na conversão de biodiesel é somente evidente nas primeiras horas de reação, onde a taxa de conversão foi de 91,6% e 77,0% para ésteres de etila e metila, respectivamente. A cinética da reação de transesterificação usando etanol foi mais rápida do que a quando usado metanol, provavelmente devido à redução de problemas de transferência de massa em decorrência da maior solubilidade das moléculas de triacilgliceróis em etanol⁷ dentre outros fatores.

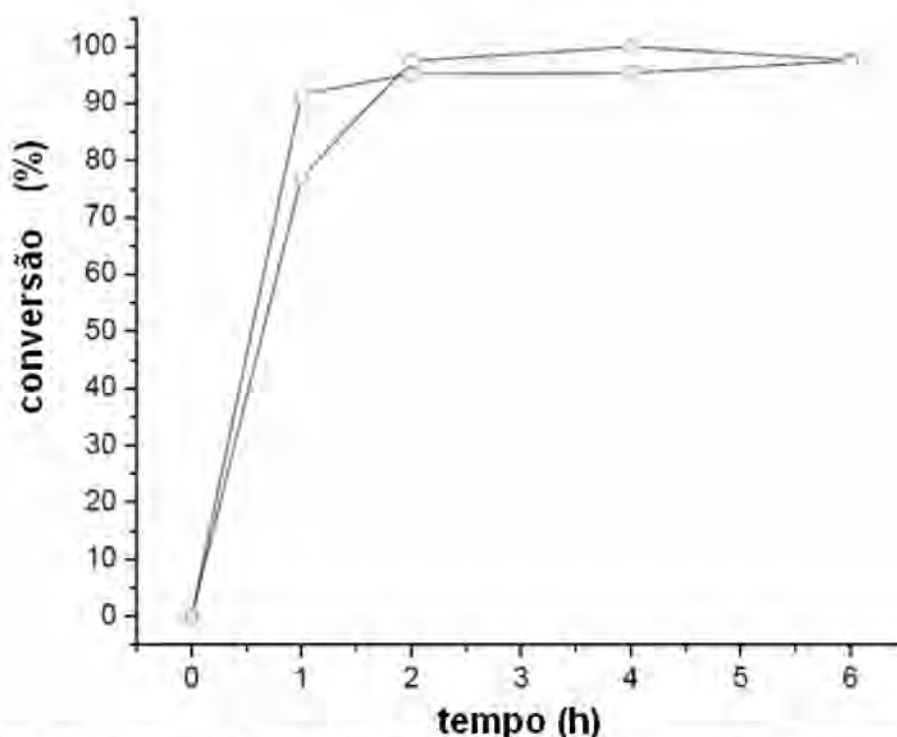


Figura 3.26: Efeito do tipo de álcool e do tempo na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol (o) e etanol (□) catalisada por $Ce[DS]_3$ (razão molar 1:6/100 °C/10% de catalisador/1-6 h).

Estes resultados estão contrários aos relatados na literatura para a produção de biodiesel. No entanto, alguns autores reportaram que em altas temperaturas (> 100 °C) as diferenças nas taxas de conversão entre metanol, etanol, hexanol e octanol são menores que 10%.¹⁷⁶ Como mencionado na Introdução deste trabalho, a alta produção de etanol da cana-de-açúcar no Brasil

favorece o seu uso quando comparado ao metanol. Recentemente, Yazdani e Gonzalez¹⁷⁷ mostraram que o glicerol pode ser convertido em etanol (95% de conversão) através da fermentação anaeróbica da bactéria *Escherichia coli*. Neste caso, o biodiesel produzido com etanol pode ser considerado como um combustível verdadeiramente renovável.

A atividade do *tris*-dodecilsulfato de cério (III) na esterificação dos ácidos graxos livres e estáveis em água (Equação 1.1) foram testadas usando-se ácido oléico como molécula prova. Catalisadores ácidos são mais efetivos que catalisadores básicos quando o conteúdo de ácidos graxos livres é superior a 1% m/m em óleos vegetais.²² Soma-se a isso que óleos vegetais e álcoois devem estar isentos de água antes da transesterificação com catalisadores homogêneos básicos. Em reações de esterificação, a quantidade de água alcança 5,5% m/m ao final da reação. As reações de esterificação foram conduzidas nas mesmas condições usadas para transesterificação, por exemplo, razão molar 1:6 de ácido oléico:etanol, 100 °C, 10% m/m de catalisador por 1, 4 e 6 h. Os resultados mostraram que a conversão da reação alcança 100% após 4 h (Tabela 3.11), evidenciando que o catalisador é ativo para a esterificação de ácidos graxos livres e não é desativado pela formação de água durante a reação. De fato, uma reação de transesterificação realizada nas mesmas condições (razão molar 1:6, 100 °C, 10% m/m de catalisador), mas sem a ativação térmica do catalisador, mostrou uma conversão maior que 90% após 6 h (Tabela 3.11).

Tabela 3.11: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para produzir biodiesel usando uma razão molar de 1:6, 100 °C e 10% de Ce[DS]₃ como catalisador.

Condições Reacionais	Conversão (%)
Transesterificação com etanol por 6 h (branco)	1,0
Transesterificação com metanol por 6 h (branco)	0,0
Esterificação com etanol por 6 h (branco)	2,0
Transesterificação com etanol por 4 h	95,4
Transesterificação com etanol por 6 h (1º ciclo)	97,5
Transesterificação com etanol por 6 h (2º ciclo)	100,0
Transesterificação com etanol por 6 h (3º ciclo)	94,6
Transesterificação com etanol por 6 h ^a	91,5
Transesterificação com metanol por 4 h	100,0
Transesterificação com metanol por 6 h	97,7
Esterificação com etanol por 4 h	100,0
Esterificação com etanol por 6 h	100,0

^aSem ativar o catalisador.

A estabilidade do Ce[DS]₃ frente a água e sua habilidade de manter a atividade catalítica estão provavelmente relacionados a composição química do catalisador, por exemplo: (i) suas longas cadeias carbônicas ligadas ao centro aniônico proporciona propriedades surfactantes ao catalisador que podem aumentar sua interação com reagentes hidrofóbicos; e (ii) os cátions de cério são capazes de formar compostos com alto número de coordenação. Na indústria química, a produção de ésteres é catalisada por ácido sulfúrico concentrado em solventes orgânicos.^{66,178} A Tabela 3.12 mostra que o Ce[DS]₃ é capaz de catalisar a reação de esterificação de ácido oléico mais rapidamente que o ácido sulfúrico. Gang e co-autores⁶⁷ reportaram resultados similares para ambos os tipos de acidez, Brønsted e Lewis combinadas às moléculas surfactantes.

Tabela 3.12: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para o Ce[DS]₃ e outros catalisadores (razão molar 1:6 de óleo de soja:etanol, 80 °C e 1 h).

Catalisador	Razão Molar	Taxas de Reação	[Ref.]
	óleo:álcool:catalisador	(mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)	
Ce[DS] ₃	100:600:5	46,8	-
Ce[DS] ₃	100:600:5	57,4 ^a	-
Ce[DS] ₃	100:600:3	26,4 ^{a,b}	-
NaOH	100:600:11	27,5	-
NaOCH ₃	100:600:8	36,1	[134]
H ₂ SO ₄	100:600:53	0,1 ^c	[22]
H ₂ SO ₄	100:3000:18	1,7	[134]
H ₂ SO ₄	100:600:12	8,7 ^{a,b}	-
H ₂ SO ₄	100:530:10	10,2 ^{b,d}	[178]

^aTemperatura reacional de 100 °C. ^bReação de esterificação com AGLs. ^ctempo reacional de 48 h. ^dMetanol.

A Figura 3.27 mostra o efeito da concentração do catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol por 6 h. Pequenas diferenças na eficiência de conversão foram observadas usando 5 e 10% m/m de Ce[DS]₃. Pode-se observar que reações com 5% de catalisador alcançam valores máximos de conversão após 2 h (93,5%), enquanto que o uso de 10% de Ce[DS]₃ fornece uma eficiência de conversão maior que 95% no mesmo tempo de reação.

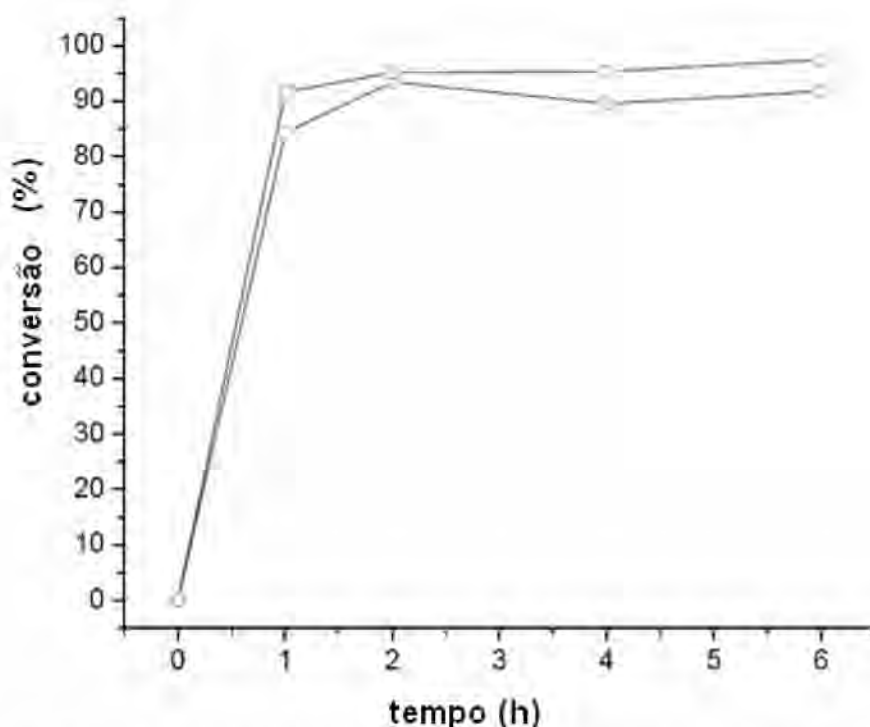
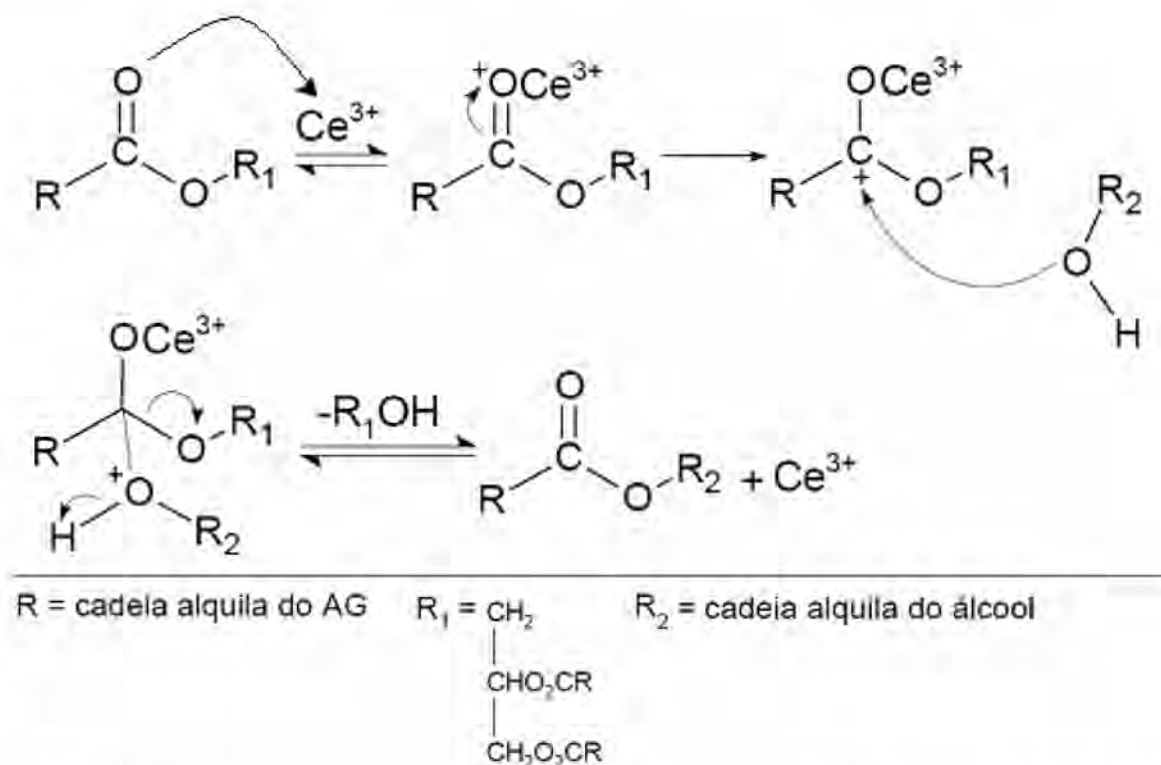


Figura 3.27: Efeito da quantidade de catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol usando 5 (○) e 10% (□) de Ce[DS]₃ (razão molar 1:6/100 °C/1-6 h).

A mesma tendência vista a 100°C com 10% de catalisador (*i.e.*, a etanólise sendo mais rápida que a metanólise) foi observada com 5% de Ce[DS]₃. Embora a quantidade de catalisador pareça excessiva quando comparada a um catalisador homogêneo convencional, a razão molar óleo:álcool:catalisador usada para a reação com 5% de Ce[DS]₃ foi de 100:600:5. Esta razão é menor que a usada para reações com 0,5% de NaOH¹⁵⁷, 0,5% de NaOCH₃ e 3% de H₂SO₄²² (100:600:11, 100:600:8, e 100:600:53, respectivamente). A taxa de reação do Ce[DS]₃ foi calculada a partir dos dados de conversão obtidos com 5% de catalisador por 1 h. Os resultados mostraram valores de 43,3 mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹ (mol de biodiesel produzido por mol de sítios ácidos ativos por tempo de reação) e 57,4 mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹ para a metanólise e etanólise, respectivamente. As atividades reportadas na literatura para os catalisadores homogêneos convencionais na reação de transesterificação variam em decorrência dos diferentes parâmetros reacionais e reagentes. A Tabela 3.12 mostra os valores de taxa de reação para a etanólise do óleo de soja a, aproximadamente, 80°C com os catalisadores Ce[DS]₃, NaOH, NaOCH₃ e H₂SO₄. Como pode-se observar, o Ce[DS]₃ apresentou maior atividade catalítica que os catalisadores homogêneos ácidos e básicos usados mais frequentemente. Ainda, Ce[DS]₃ também é capaz de catalisar a conversão de ácidos graxos livres em ésteres de etila. Como mencionado anteriormente, a atividade dos catalisadores básicos é consideravelmente reduzida quando o teor de água aumenta e, apesar do H₂SO₄ apresentar alta atividade para esterificação⁴⁷, a etanólise do óleo de

soja para formar ésteres de etila requer 48 h para alcançar resultados satisfatórios com uma razão molar de 1:6.²²

Como descrito na literatura,¹⁷⁹ a reação de transesterificação catalisada por sítios ácidos de Lewis ocorre através da coordenação dos grupos acila das moléculas de triacilgliceróis aos orbitais LUMO dos centros ativos dos catalisadores. Esta coordenação aumenta a polarização dos grupos acila, formando um carbocátion que fica susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. O intermediário tetraédrico formado elimina o diacilglicerol e produz um éster (Esquema 3.4).



Esquema 3.4: Esquema do mecanismo da reação de transesterificação catalisada por um catalisador ácido de Lewis.

Gang e co-autores⁶⁷ mostraram por imagens de TEM que o dodecilbenzenosulfonato de cobre (CDBS) forma micelas reversíveis em reagentes hidrofóbicos. Baseado nestes resultados, um comportamento similar é esperado para o $\text{Ce}[\text{DS}]_3$, o qual poderá aumentar a interface entre o catalisador e os reagentes. De fato, análises de CG-FID, Figura 3.28, do biodiesel produzido por ambas as reações de esterificação e transesterificação mostraram, além dos picos característicos dos ésteres de ácidos graxos e do padrão interno, um pico em aproximadamente 37 min (marcado com “*” na Figura 3.28) que foi assinalado como dodecilsulfato do catalisador.

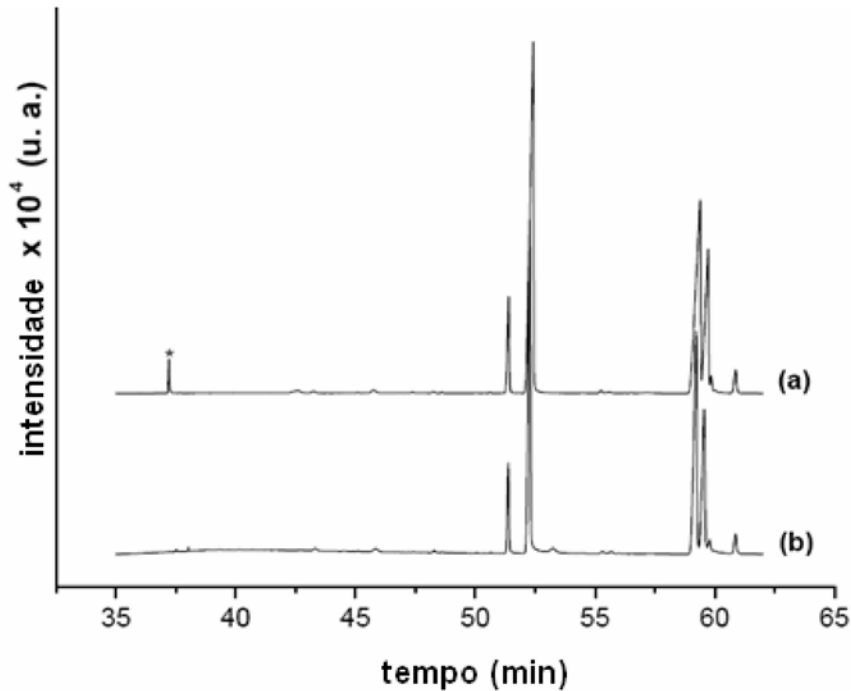


Figura 3.28: Cromatograma do biodiesel obtido após o (a) primeiro e (b) terceiro ciclo de transesterificação com $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (razão molar 1:6/100 °C/10% de catalisador/6 h).

Para investigar mais a fundo a atividade do catalisador, uma tentativa de recuperação de $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ do meio reacional foi feita através da adição de etanol. O catalisador tem se mostrado pouco solúvel em etanol, acetona e ciclohexano, mas solúvel em óleo vegetal, ácido oléico e biodiesel. O material recuperado por centrifugação, aproximadamente 50% da quantidade inicial, foi lavado três vezes com acetona, ativado nas mesmas condições e submetido a mais dois ciclos reacionais (Tabela 3.11 e Figura 3.29).

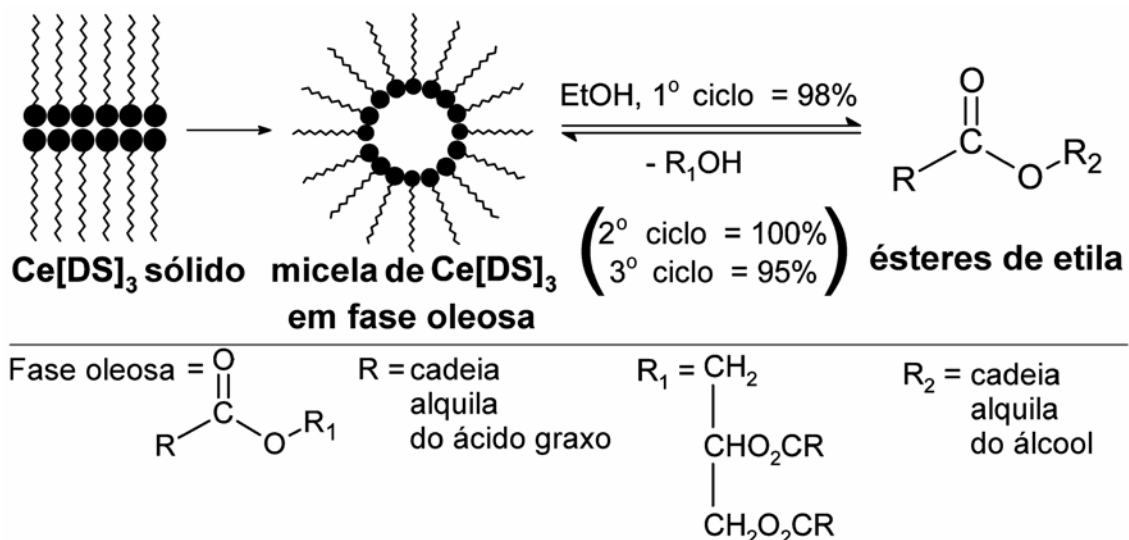


Figura 3.29: Esquema demonstrando a interação do catalisador com o óleo e sua atividade catalítica em ciclos reacionais.

No segundo e no terceiro ciclo, a eficiência de conversão dos catalisadores foi maior que 95%. A quantidade de catalisador recuperado do segundo e do terceiro ciclos mostrou que uma separação efetiva pode ser obtida após a reação, 68% e 90%, respectivamente. O cromatograma do biodiesel produzido pelo catalisador recuperado no terceiro ciclo mostrou apenas um pequeno pico em, aproximadamente, 37 min, Figura 3.28.

3.5. Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante *tris*-dodecilsulfato de terras raras para reações de transesterificação e esterificação

Como determinado para o Ce[DS]₃, a estrutura dos *tris*-dodecilsulfato de terras raras foi estimada a partir dos resultados de raios X e FTIR reportados na literatura para as formas hidratadas do SDS.¹⁶² Os padrões de DRX dos TR[DS]₃ (Figura 3.30) são característicos de arranjos lamelares e mostraram reflexões fortes a baixos ângulos de difração. O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido dos picos de difração mostrou uma periodicidade de 4,36; 3,76; 3,74 e 4,19 nm para os catalisadores La[DS]₃, Ce[DS]₃, Sm[DS]₃ e Gd[DS]₃, respectivamente.

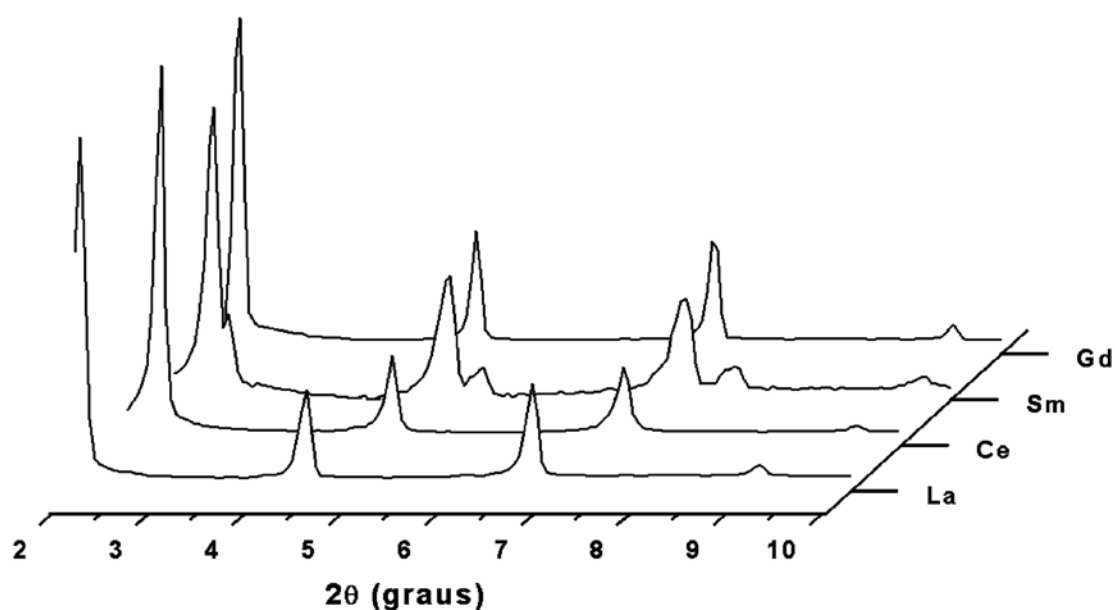


Figura 3.30: Difratogramas dos catalisadores de terras raras.

Todos os catalisadores seguiram aproximadamente o mesmo padrão de estrutura lamelar, no qual a segunda lamela equivale a $\frac{1}{2}$ da primeira e a terceira lamela equivale à $\frac{1}{3}$ da primeira.¹⁶³

Baseando-se nas observações já citadas para o catalisador de Ce (item 3.4), as estruturas dos catalisadores estão provavelmente empacotadas em um arranjo do tipo bicamada de cabeça a cabeça e de cauda a cauda, com as cadeias alquilas inclinadas em relação ao plano (001). Da mesma forma que o Ce[DS]₃, o espectro de FTIR do TR[DS]₃ (Figura 3.31) não coincidiram com o do material NH₄HS ou com nenhuma das formas hidratadas do SDS, sugerindo que a alta assimetria do grupo OSO₃⁻ é provocada pela sua interação com os cátions.

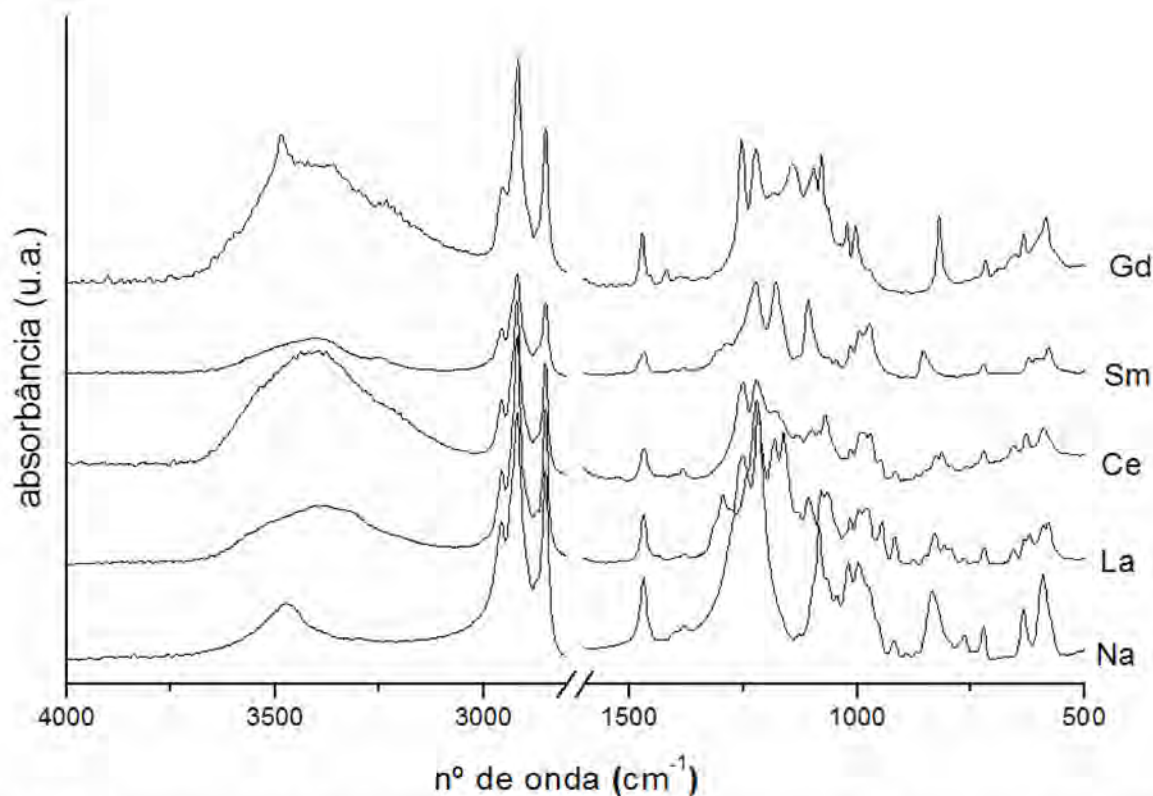


Figura 3.31: Espectro de FTIR do precursor SDS e dos catalisadores *tris*-dodecilsulfato de terras raras.

As análises elementares dos materiais preparados mostraram que o conteúdo de carbono, hidrogênio e terras raras foram coerentes com os valores esperados teoricamente para as fórmulas $\text{La}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}[\text{DS}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 3.13).

Tabela 3.13: Análise elementar dos catalisadores $\text{TR}[\text{DS}]_3$ determinada por CHN.

Catalisador	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{La}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43,58	43,71	8,30	8,25
$\text{Ce}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^a$	43,66	43,66	8,35	8,24
$\text{Sm}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43,29	43,21	8,11	8,16
$\text{Gd}[\text{DS}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40,23	40,73	8,11	8,26

^aOs valores do catalisador de cério foram adicionados para comparação.

A caracterização dos catalisadores por RMN de ^1H foram bastante semelhantes. Todos os materiais apresentaram perfis de sinais similares, mas com pequenas diferenças. No entanto, em função do intenso pico relacionado a água, os demais picos apresentaram baixa intensidade. Desse modo, os sinais "a" e "b" nas Figuras 3.32 e 3.33 não puderam ser identificados com maior clareza e integrados. Na Figura 3.33, o espectro do catalisador de lantânio, que será usado como exemplo, apresentou deslocamentos químicos em 0,84 ppm (triplete, $J = 6,6$ Hz) e 1,23 - 1,60 ppm (multiplete)⁶³ em DMSO-d_6 . O sinal HOD que aparece em 3,36 ppm¹²⁹ está relacionado com moléculas de H_2O do catalisador e do solvente. Na figura ainda 3.32, foi observado que o sinal "a" aparece em outra posição. Isso pode ser explicado pelo efeito de desblindagem em relação ao CH_2 , como também acontece no HOD do DMSO . Soma-se a isso, o efeito do solvente e do O que está perto dos metais, ou seja, isso é reflexo de um efeito perturbador ao campo magnético. Para o gadolínio, por ser bastante paramagnético, seu espectro de RMN de ^1H não pode ser adquirido.

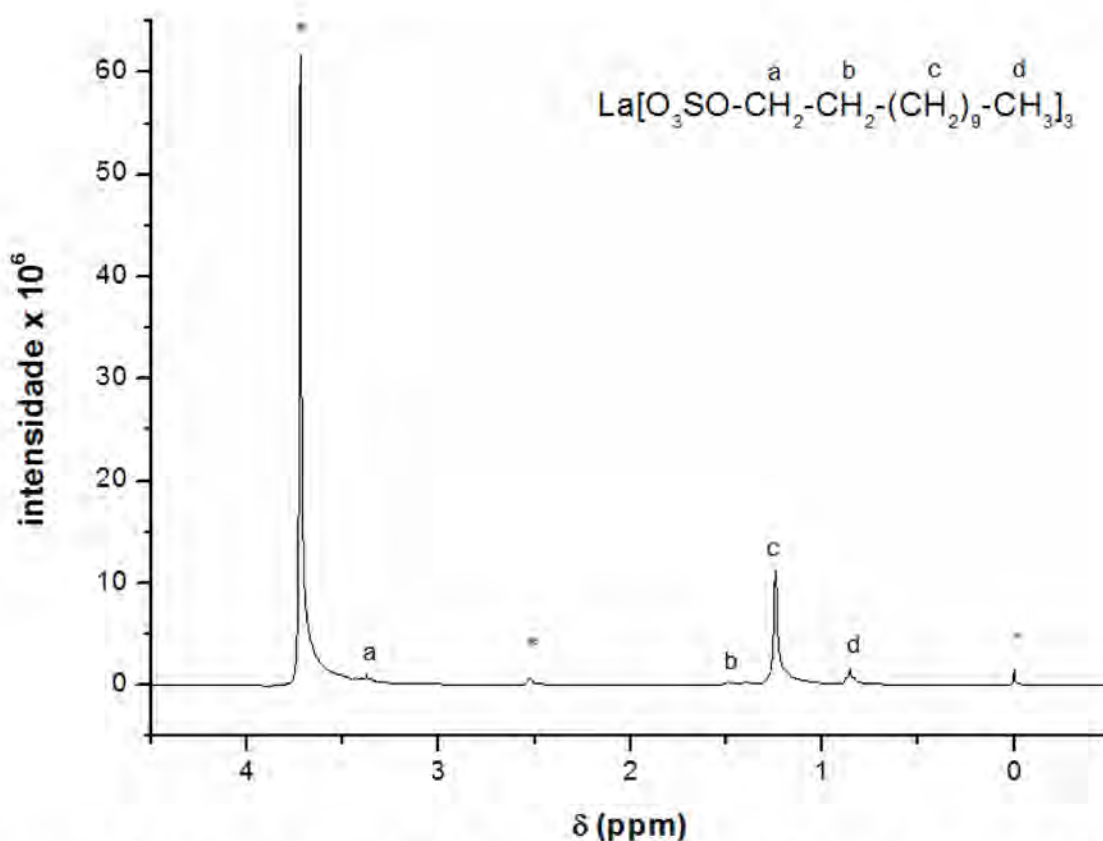


Figura 3.32: Espectro de RMN de ^1H do $\text{La}[\text{DS}]_3$ em DMSO-d_6 , sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

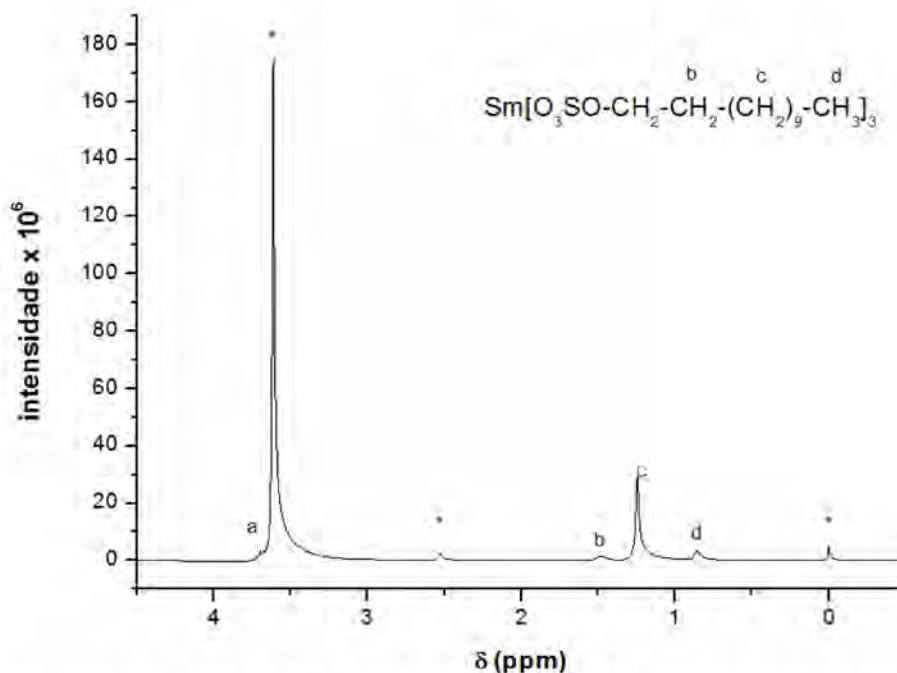


Figura 3.33: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Sm}[\text{DS}]_3$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

As curvas TG/DTG/DTA foram utilizadas para estudar o comportamento térmico dos $\text{TR}[\text{DS}]_3$. As curvas termogravimétricas em He e ar sintético estão no Anexo A. Todos os materiais apresentaram perfis de decomposição similares ao do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$, mas formaram diferentes resíduos ao final das análises. No estágio III, onde ocorre a combustão da matéria orgânica residual, o Ce(III) é oxidado a Ce(IV), mas nos outros catalisadores, os terras raras La, Sm e Gd, o estado de oxidação III permaneceu o mesmo ao longo de todo o processo. Para os outros catalisadores, a massa do resíduo após análises térmicas corresponderam aos cálculos teóricos para a formação das espécies $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{Gd}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Na Tabela 3.14, há os valores experimentais e os valores teóricos para a quantidade de terra rara em cada catalisador levando-se em consideração as fórmulas moleculares iniciais ($\text{TR}[\text{DS}]_3$) e as finais (óxido ou óxido-sulfato) obtidas por análise térmica.

Tabela 3.14: Valores teóricos e experimentais calculados para a quantidade de terra rara em cada material a partir da massa final obtida após análise por TG.

Catalisadores	Valores teóricos (%)	Valores experimentais (%)
$\text{La}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,04	14,36
$\text{Ce}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,15	14,15
$\text{Sm}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15,03	14,73
$\text{Gd}[\text{DS}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14,81	14,68

A acidez dos TR[DS]₃ anidros foram medidas por adsorção líquida de piridina. Durante todo o experimento, os catalisadores permaneceram heterogêneos e um pequeno excesso de piridina foi adicionado à suspensão. A Tabela 3.15 mostra a quantidade de sítios ácidos teóricos e determinados experimentalmente para cada material. A concentração de sítios ácidos encontrados corresponde, aproximadamente, a quantidade total de cátions nas amostras. Este resultado indica que os catalisadores de terras raras interagem com a piridina numa proporção de 1:1 e que o arranjo lamelar do catalisador no estado sólido permite a difusão das moléculas prova através das regiões polares para acessar todos os sítios disponíveis.

Tabela 3.15: Resultados de sítios ácidos teóricos e experimentais para os TR[DS]₃.

Catalisador Anidro	n _{Teórico} (mmol g ⁻¹)	n _{adsorvido} (mmol g ⁻¹)
La[DS] ₃	1,0694	1,4174
Sm[DS] ₃	1,0565	1,1083
Gd[DS] ₃	1,0489	1,1005

3.5.1. Atividade do *tris*-dodecilsulfato de terras raras

A Tabela 3.16 mostra os resultados obtidos com os catalisadores de terras raras na produção de ésteres de etila, usando uma razão molar 1:6 a 100 °C e 10% m/m de catalisador por 1 h.

Tabela 3.16: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para os TR[DS]₃.

Catalisador	Transesterificação (%)	Esterificação (%)
La[DS] ₃ ·3H ₂ O	72,9	86,8
Sm[DS] ₃ ·3H ₂ O	52,9	75,3
Gd[DS] ₃ ·6H ₂ O	73,3	85,1

Os resultados mostraram que os catalisadores de La(III) e Gd(III) apresentaram resultados de conversão bastante similares. A Tabela 3.17 mostra valores de taxas de reação para alguns catalisadores, pode-se observar que os TR[DS]₃ apresentaram maior atividade catalítica que os catalisadores homogêneos ácidos e básicos usados mais freqüentemente. Ainda, os TR[DS]₃ também são capazes de catalisar a conversão de ácidos graxos livres em ésteres de etila, Tabela 3.16.

Tabela 3.17: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para os TR[DS]₃ e outros catalisadores (razão molar 1:6, 80 °C e 1 h).

Catalisador	Razão Molar	Taxas de Reação	[Ref.]
	óleo:álcool:catalisador	(mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)	
Ce[DS] ₃	100:600:5	46,8	-
Ce[DS] ₃	100:600:5	57,4 ^a	-
Ce[DS] ₃	100:600:3	26,4 ^{a,b}	-
La[DS] ₃	100:600:3	28,7 ^{a,b}	
Gd[DS] ₃	100:600:3	28,7 ^{a,b}	
Sm[DS] ₃	100:600:3	25,2 ^{a,b}	
NaOH	100:600:11	27,5 ^a	-
NaOCH ₃	100:600:8	36,1	[174]
H ₂ SO ₄	100:3000:18	1,7	[174]
H ₂ SO ₄	100:600:12	8,7 ^{a,b}	-
H ₂ SO ₄	100:530:10	10,2 ^{b,c}	[178]

^aTemperatura reacional de 100 °C. ^bReação de esterificação com AGLs.. ^cMetanol.

Esta diferença de atividade pode ser explicada, pois os lantanídeos são ácidos de Lewis duros devido ao pequeno tamanho de seus raios iônicos. Estes cátions são eletropositivos e formam principalmente compostos iônicos. Soma-se a isso, o fato de não existir uma medida exata da força dos sítios de Lewis, pois esta força depende da base. A piridina, por exemplo, é considerada uma base de fronteira entre as bases duras e moles.¹²⁸

Por apresentar este forte caráter duro, estes materiais apresentam forte afinidade ao oxigênio de carbonilas (interação entre os orbitais LUMO do catalisador com os orbitais HOMO da carbonila).¹²⁸

Ainda, estas diferenças de atividade também podem ser explicadas pelos diferentes centros ativos metálicos e pela capacidade de formação das micelas reversíveis em meio reacional.

3.6. Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante *bis*-dodecilsulfato de alcalinos terrosos para reações de transesterificação e esterificação

A estrutura do *bis*-dodecilsulfato de alcalinos terrosos foi estimada a partir dos resultados de raios X e FTIR reportados na literatura para as formas hidratadas do SDS.¹⁶² Os padrões de DRX dos $MT[DS]_2$ (Figura 3.34) também são característicos de arranjos lamelares e mostraram reflexões fortes a baixos ângulos de difração. O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido dos picos de difração mostrou uma periodicidade de 2,30; 3,41; 4,01 e 3,92 nm para os catalisadores $Mg[DS]_2$, $Ca[DS]_2$, $Sr[DS]_2$ e $Ba[DS]_2$, respectivamente.

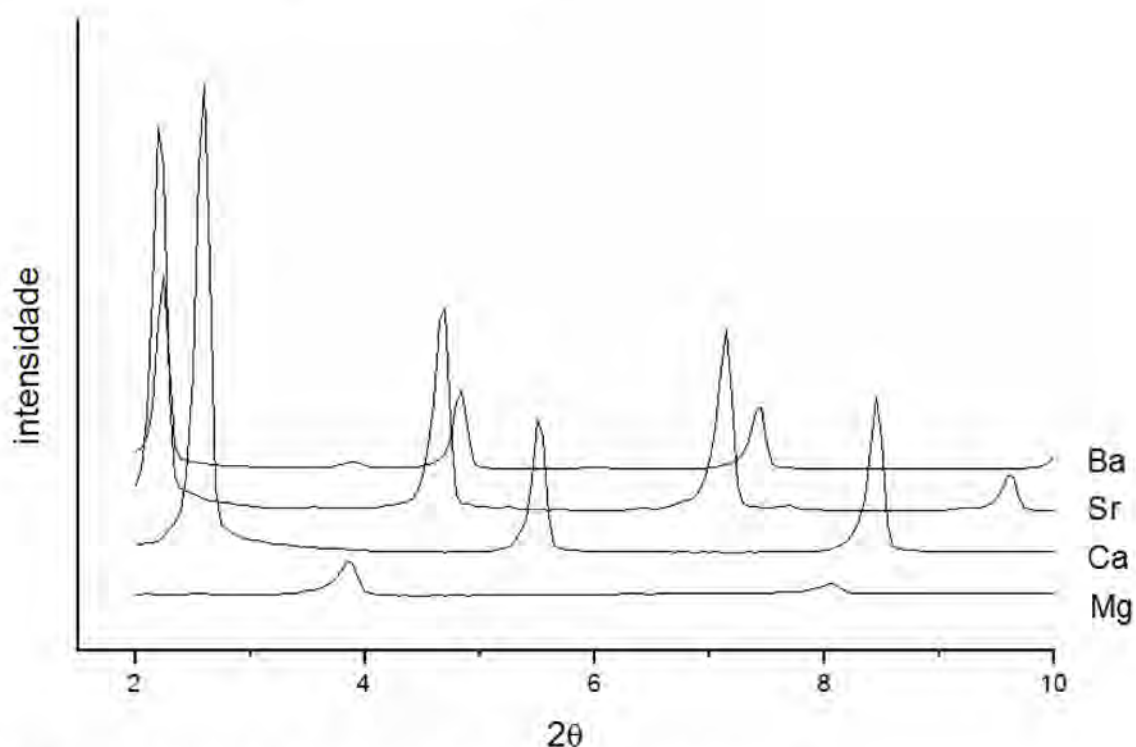


Figura 3.34: Difratogramas dos catalisadores de alcalinos terrosos.

Baseando-se nas observações já citadas no item 3.4 e nas Figuras 3.34 e 3.35, as estruturas dos catalisadores estão provavelmente empacotadas em um arranjo do tipo bicamada de cabeça a cabeça e de cauda a cauda, com as cadeias de alquilas inclinadas em relação ao plano (001). A menor distância interplanar encontrada para o magnésio está relacionada com a subcélula ortorrômbica reportada por Spirline¹⁶² para esse material. Para os outros, os padrões de DRX e FTIR sugerem a mesma estrutura já reportada para os $TR[DS]_3$, *i.e.*, uma célula monoclinica (hexagonal distorcida).^{157,167}

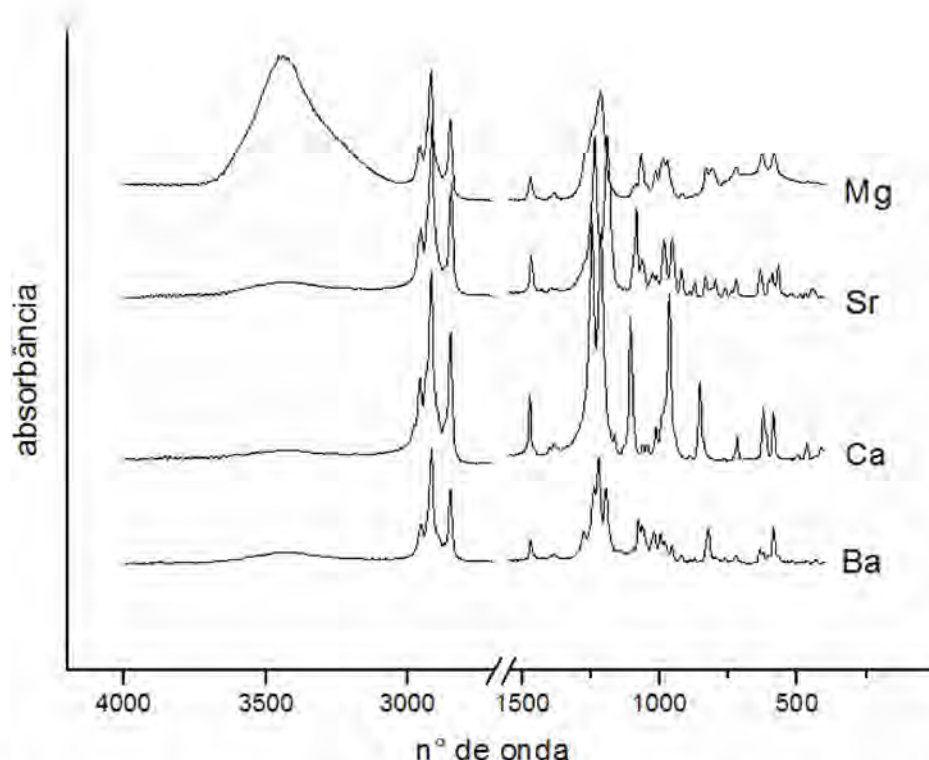


Figura 3.35: Espectros de FTIR dos catalisadores *bis*-dodecilsulfato de alcalinos terrosos.

As análises elementares dos materiais preparados mostraram que o conteúdo de carbono e hidrogênio foram coerentes com os valores esperados teoricamente para as fórmulas $\text{Mg}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ba}[\text{DS}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabela 3.18).

Tabela 3.18: Análise elementar dos catalisadores $\text{MT}[\text{DS}]_2$ determinada por CHN.

Catalisador	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Mg}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	51,07	51,10	9,40	9,11
$\text{Ca}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$	50,94	50,30	9,23	8,84
$\text{Sr}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$	46,40	46,45	8,21	8,16
$\text{Ba}[\text{DS}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	41,75	42,01	7,53	7,64

A caracterização dos catalisadores por RMN de ^1H foi bastante similar (Figuras 3.36, 3.37, 3.38 e 3.39). Todos os materiais apresentaram sinais com deslocamentos químicos semelhantes ao do Mg em 0,83 ppm (triplete, 6H e $J = 6,6$ Hz); 1,15 - 1,30 ppm (multiplete, 36H); 1,38 - 1,54 ppm (multiplete, 4H) e 3,62 ppm (triplete, 3H e $J = 6,6$ Hz)⁶³ em DMSO-d_6 (Figura 3.36). Em

DMSO-d₆, o sinal HOD aparece em 3,36 ppm¹²⁹ e está relacionado com moléculas de H₂O do catalisador e do solvente. Devido à grande quantidade de água no catalisador de Sr, os sinais relativos às espécies “a” e “b” na Figura 3.38 não puderam ser assinaladas com clareza e integradas.

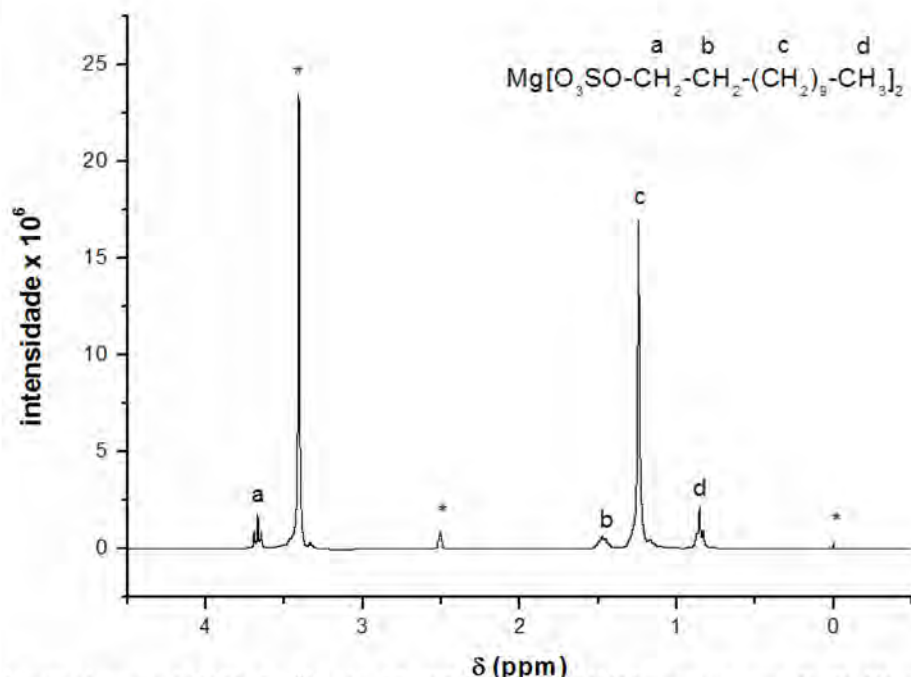


Figura 3.36: Espectro de RMN de ¹H do Mg[DS]₂ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO-d₆ e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

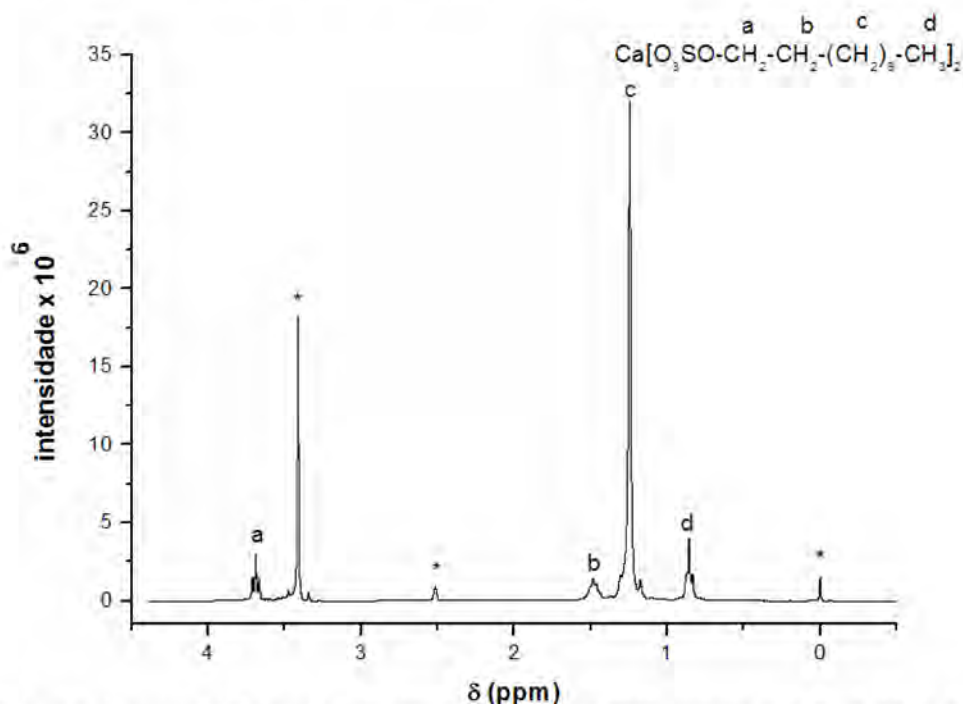


Figura 3.37: Espectro de RMN de ¹H do Ca[DS]₂ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

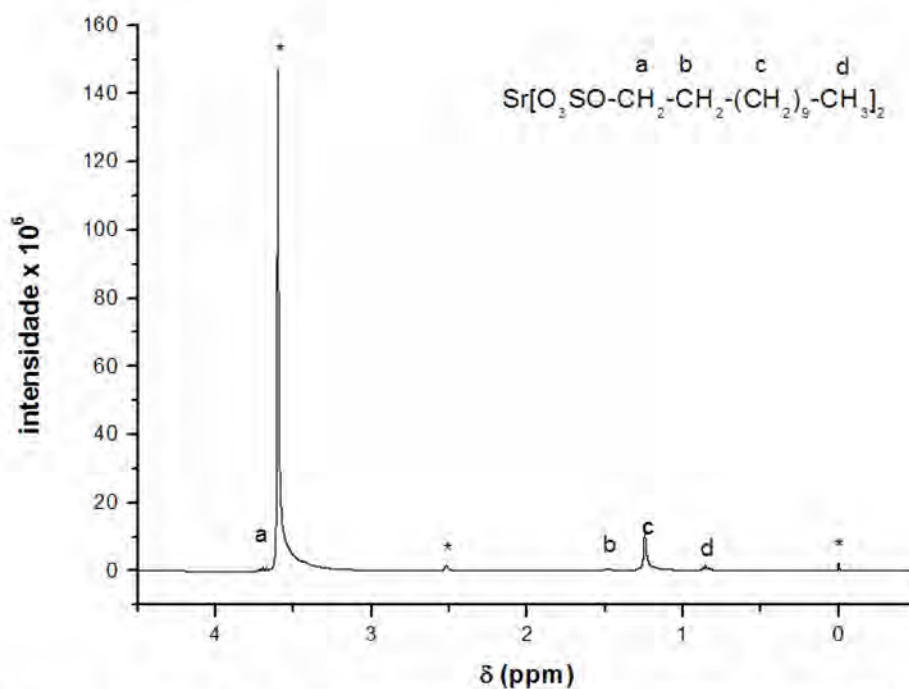


Figura 3.38: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Sr}[\text{DS}]_2$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

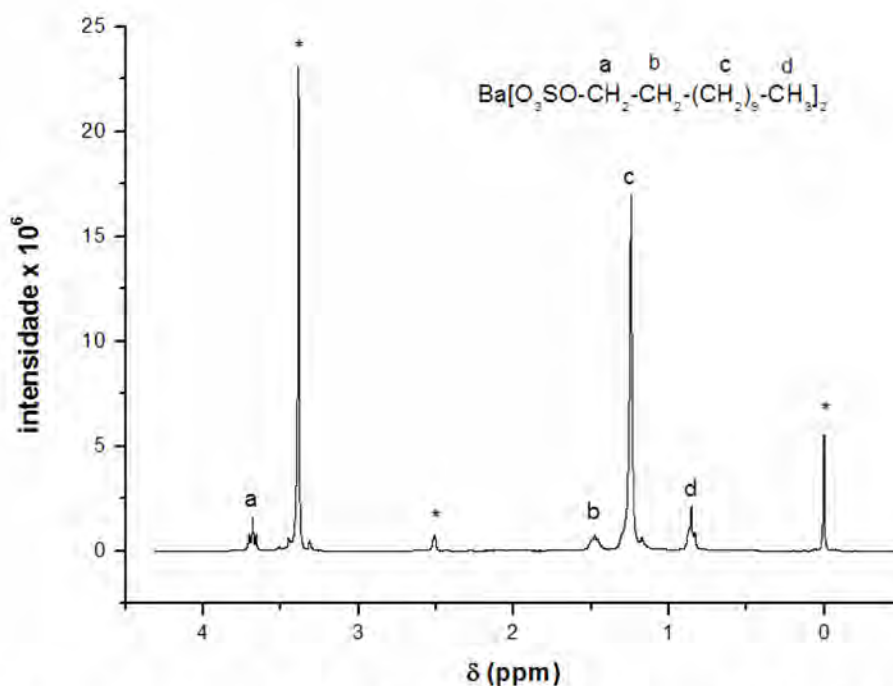


Figura 3.39: Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ba}[\text{DS}]_2$ em DMSO, sinais em 0; 2,48 e 3,36 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

As curvas TG/DTG/DTA foram utilizadas para estudar o comportamento térmico dos $\text{MT}[\text{DS}]_2$. Todos os materiais apresentaram perfis de decomposição similares ao do SDS. Em função disso, as curvas termogravimétricas em He e ar sintético estão no Anexo A. Para todos os catalisadores, a massa do resíduo obtido ao final da análise térmica correspondeu à formação dos

sulfatos correspondentes (CaSO_4 , SrSO_4 e BaSO_4), com exceção do material de magnésio, onde observou-se a formação de MgO (Tabela 3.19).

Tabela 3.19: Valores teóricos e experimentais calculados para a quantidade de MT nos catalisadores a partir dos dados de análises térmicas para a formação dos resíduos correspondentes.

Catalisadores	Valores teóricos (%)	Valores experimentais (%)
$\text{Mg}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	4,31	4,62
$\text{Ca}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$	6,99	6,79
$\text{Sr}[\text{DS}]_2 \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$	14,01	14,12
$\text{Ba}[\text{DS}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,02	21,13

A acidez dos $\text{MT}[\text{DS}]_2$ anidros foi medida por adsorção líquida de piridina. Durante todo o experimento, os catalisadores permaneceram heterogêneos e um pequeno excesso de piridina foi adicionado à suspensão. A Tabela 3.20 mostra a quantidade de sítios ácidos teóricos e determinados experimentalmente para cada material. A concentração de sítios ácidos encontrados corresponde, aproximadamente, a quantidade total de cátions nas amostras. Estes resultados indicam que os metais alcalinos terrosos interagem com a piridina numa proporção de 1:1 e que o arranjo lamelar do catalisador no estado sólido permite a difusão das moléculas prova através das regiões polares para acessar todos os sítios disponíveis.

Tabela 3.20: Resultados de sítios ácidos teóricos e experimentais para os catalisadores.

Catalisador Anidro	$n_{\text{Teórico}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{adsorvido}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$
$\text{Mg}[\text{DS}]_2$	1,8015	1,9341
$\text{Ca}[\text{DS}]_2$	1,7517	2,3609
$\text{Sr}[\text{DS}]_2$	1,6171	1,6354
$\text{Ba}[\text{DS}]_2$	1,4968	1,5093

3.6.1. Atividade do *bis*-dodecilsulfato de metais alcalinos terrosos

Os resultados mostraram que o catalisador de magnésio apresentou uma conversão superior aos outros catalisadores na reação de esterificação para obtenção de biodiesel, porém na reação de transesterificação, o material preparado com bário foi o que apresentou melhor desempenho, Tabela 3.21.

Tabela 3.21: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para produzir biodiesel.

Catalisador	Transesterificação (%)	Esterificação (%)
Mg[DS] ₂	0,0	85,2
Ca[DS] ₂	68,5	76,7
Sr[DS] ₂	64,6	83,5
Ba[DS] ₂	70,1	74,5

A estabilidade do MT[DS]₂ frente a água e sua habilidade de manter a atividade catalítica estão provavelmente relacionados a composição química do catalisador. A Tabela 3.22 mostra que os MT[DS]₂ são capazes de catalisar a reação de esterificação de ácido oléico mais rapidamente que o ácido sulfúrico.

Tabela 3.22: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para os catalisadores MT[DS]₂ e H₂SO₄ na reação de esterificação (razão molar 1:6 de ácido oléico:etanol, 100 °C e 1 h).

Catalisador	Razão Molar	Taxas de Reação	[Ref.]
	ac.oleico:álcool:cat.	(mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)	
Mg[DS] ₂	100:600:5	16,7429	
Ca[DS] ₂	100:600:5	15,5007	
Sr[DS] ₂	100:600:5	18,2803	-
Ba[DS] ₂	100:600:5	17,6211	
H ₂ SO ₄	100:600:12	8,7	-
H ₂ SO ₄	100:530:10	10,2 ^a	[178]

^aMetanol.

A Tabela 3.23 mostra que os catalisadores MT[DS]₂ apresentaram maior atividade na reação de transesterificação que os catalisadores homogêneos ácidos (com exceção do magnésio), porém inferior a atividade dos catalisadores homogêneos básicos.

Tabela 3.23: Valores de taxas de reação obtidos em condições similares para os catalisadores $\text{MT}[\text{DS}]_2$ na reação de transesterificação e outros catalisadores (razão molar 1:6 de óleo de soja:etanol, 100 °C e 1 h).

Catalisador	Razão Molar	Taxas de Reação	[Ref.]
	óleo:álcool:catalisador	($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$)	
$\text{Mg}[\text{DS}]_2$	100:600:16	0,0000	
$\text{Ca}[\text{DS}]_2$	100:600:15	13,4523	
$\text{Sr}[\text{DS}]_2$	100:600:14	13,7429	-
$\text{Ba}[\text{DS}]_2$	100:600:13	16,1118	
H_2SO_4	100:600:53	0,1 ^{a,b}	[22]
H_2SO_4	100:3000:18	1,7 ^b	[174]
NaOH	100:600:11	27,5 ^b	
NaOCH_3	100:600:8	36,1 ^b	[150]

^aTempo reacional de 48 h.

^bTemperatura reacional de 80 °C.

Esta diferença de atividade pode ser explicada, pois assim como os lantanídeos os alcalinos terrosos também são ácidos de Lewis duros devido ao pequeno tamanho de seus raios iônicos. Estes cátions são eletropositivos e formam principalmente compostos iônicos. Soma-se a isso, o fato de não existir uma medida exata da força dos sítios de Lewis, pois esta força depende da base. A piridina, por exemplo, é considerada uma base de fronteira entre as bases duras e moles.¹²⁸

Por apresentar este forte caráter duro, estes materiais apresentam forte afinidade ao oxigênio de carbonilas (interação entre os orbitais LUMO do catalisador com os orbitais HOMO da carbonila).¹²⁸

Ainda, estas diferenças de atividade também podem ser explicadas pelos diferentes centros ativos metálicos e pela capacidade de formação das micelas reversíveis em meio reacional.

3.7. Síntese, caracterização e reatividade do catalisador ácido de Lewis/surfactante dodecilsulfato de metais alcalinos para reações de transesterificação e esterificação

A estrutura dos dodecilsulfato de metais alcalinos foi estimada a partir dos resultados de raios X e FTIR reportados na literatura para as formas hidratadas do SDS.¹⁶² Os padrões de DRX dos MA[DS] (Figura 3.40) são característicos de arranjos lamelares e mostraram reflexões fortes a baixos ângulos de difração. O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido dos picos de difração mostrou uma periodicidade de 2,29; 2,25; 2,21 e 4,11 nm para os catalisadores Li[DS], Na[DS], K[DS] e Cs[DS], respectivamente.

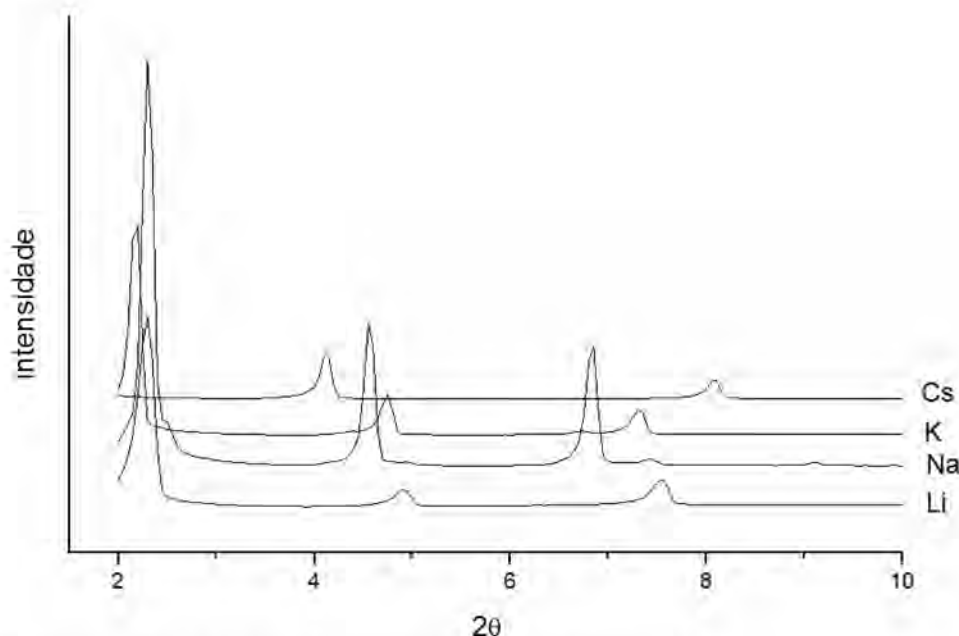


Figura 3.40: Difratogramas dos catalisadores de metais alcalinos.

Baseando-se nas observações já citadas anteriormente, a estrutura dos catalisadores MA[DS] está provavelmente empacotada em um arranjo do tipo bicamada de cabeça a cabeça e cauda a cauda, com as cadeias de alquilas inclinadas em relação ao plano (001).

Como pode ser observado na Figura 3.41, as regiões do infravermelho correspondentes aos modos vibracionais presentes nos catalisadores MA[DS] e o precursor SDS são praticamente idênticas com relação a posições e intensidades relativas dos picos, indicando que o grupo OSO_3^- apresenta simetria C_{3v} e que a estrutura dos catalisadores é monoclinica (hexagonal distorcida), com exceção do céσιο e do lítio. Segundo a literatura, o céσιο apresenta subcélula triclinica e o lítio apresenta uma subcélula ortorrômbica.¹⁵⁷

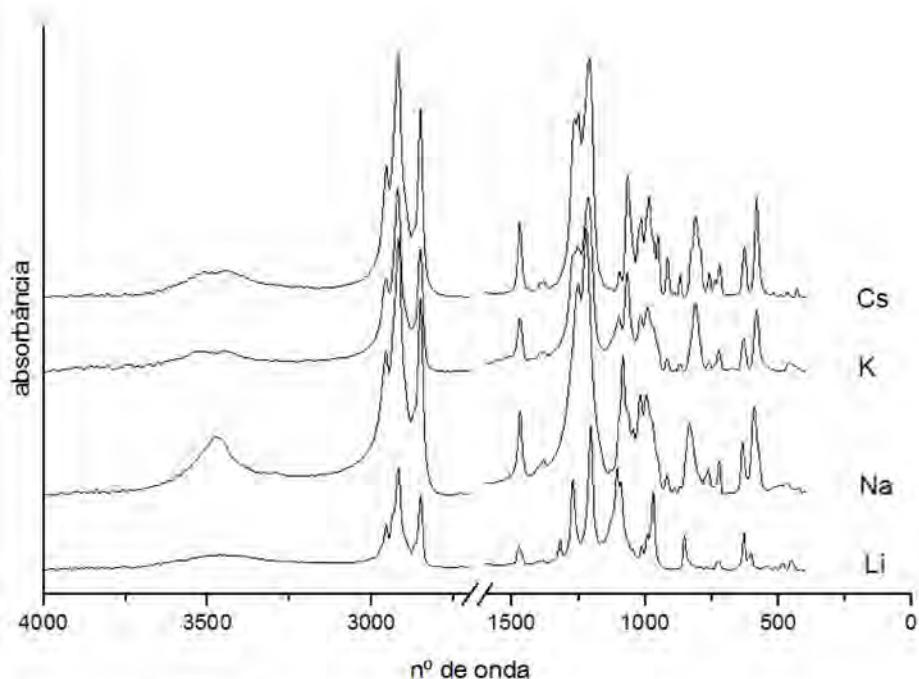


Figura 3.41: Espectro de FTIR dos catalisadores MA[DS].

As análises elementares dos materiais preparados mostraram que o conteúdo de carbono, hidrogênio e dos metais foram coerentes com os valores esperados teoricamente para as fórmulas $\text{Li[DS]} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na[DS]} \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$, $\text{K[DS]} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e Cs[DS] (Tabela 3.24).

Tabela 3.24: Análise elementar do catalisador $\text{Li[DS]} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ determinada por CHNS e análises térmicas.

Catalisador	%C		%H	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\text{Li[DS]} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	47,90	52,23	8,65	9,28
$\text{Na[DS]} \cdot \frac{1}{8}\text{H}_2\text{O}$	49,37	49,59	9,12	9,76
$\text{K[DS]} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	46,29	45,98	8,37	8,36
Cs[DS]	36,84	36,19	6,50	6,33

As caracterizações dos catalisadores por RMN de ^1H foram bastante similares (Figuras 3.42, 3.43 e 3.44). Todos os materiais apresentaram sinais com deslocamentos químicos semelhantes ao do catalisador de K em: 0,50- 0,60 ppm (triplete, 3H e $J = 6,6$ Hz); 0,86 – 0,91 ppm (multiplete, 18H); 1,13 ppm (multiplete, 2H) e 3,33 ppm (triplete, 2H e $J = 6,6$ Hz) em DMSO-d_6 . Entretanto, para o catalisador de lítio, devido ao elevado grau de hidratação adquirido

pela amostra após a síntese, a alta intensidade do sinal referente à água diminuiu a intensidade dos demais sinais, tornando imperceptível o tripleto em aproximadamente 3,80 ppm. Em DMSO- d_6 , o sinal HOD aparece em 3,65; 3,37; 3,58ppm¹²⁹ e está relacionado com moléculas de H₂O dos catalisadores Li[DS], K[DS] e Cs[DS], respectivamente, e do solvente.

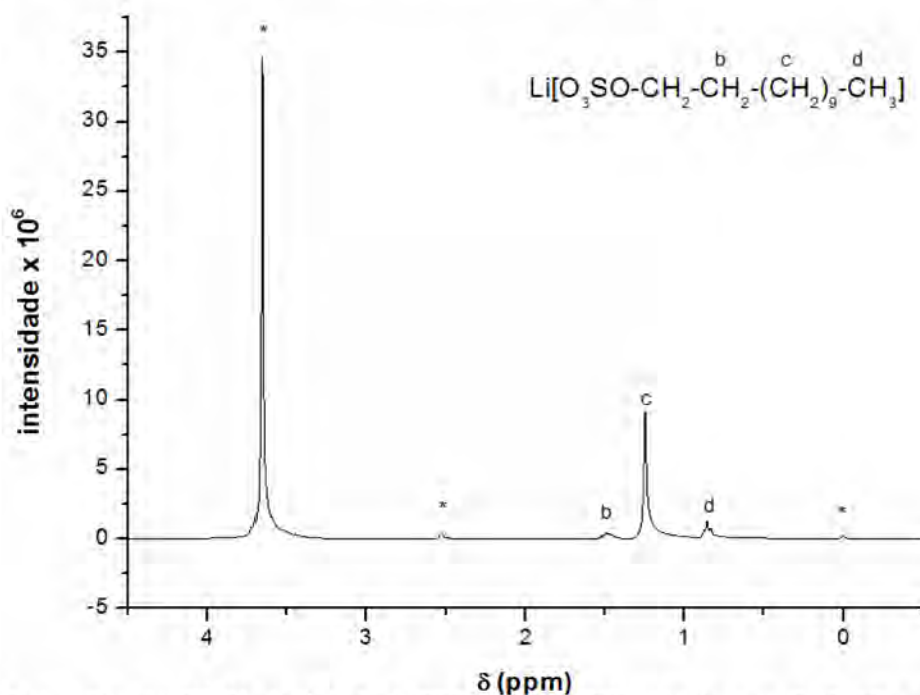


Figura 3.42: Espectro de RMN de ^1H do Li[DS] em DMSO, sinais em 0; 2,52 e 3,65 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

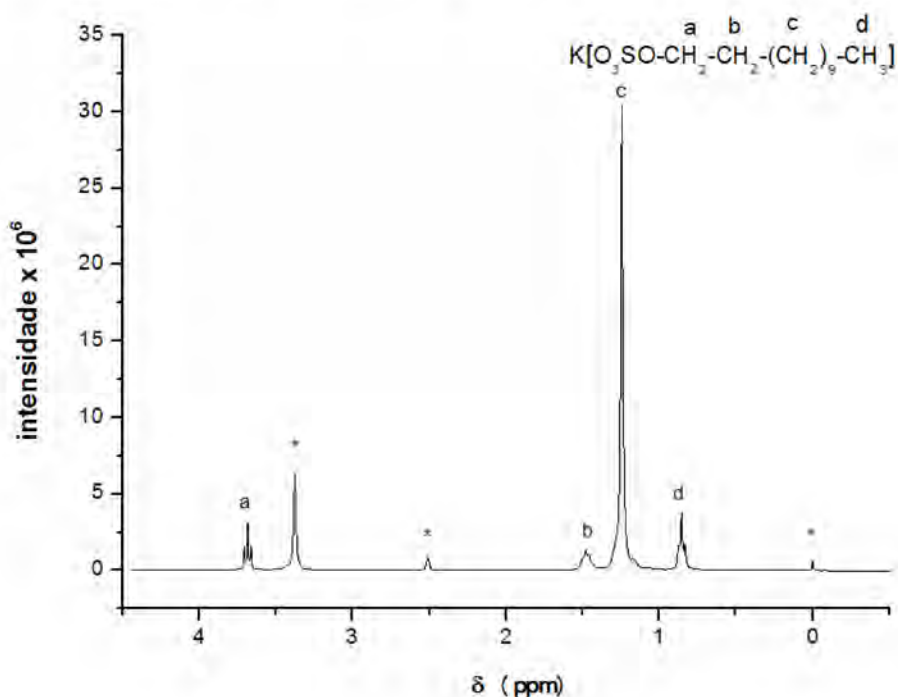


Figura 3.43: Espectro de RMN de ^1H do K[DS] em DMSO, sinais em 0; 2,51 e 3,37 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

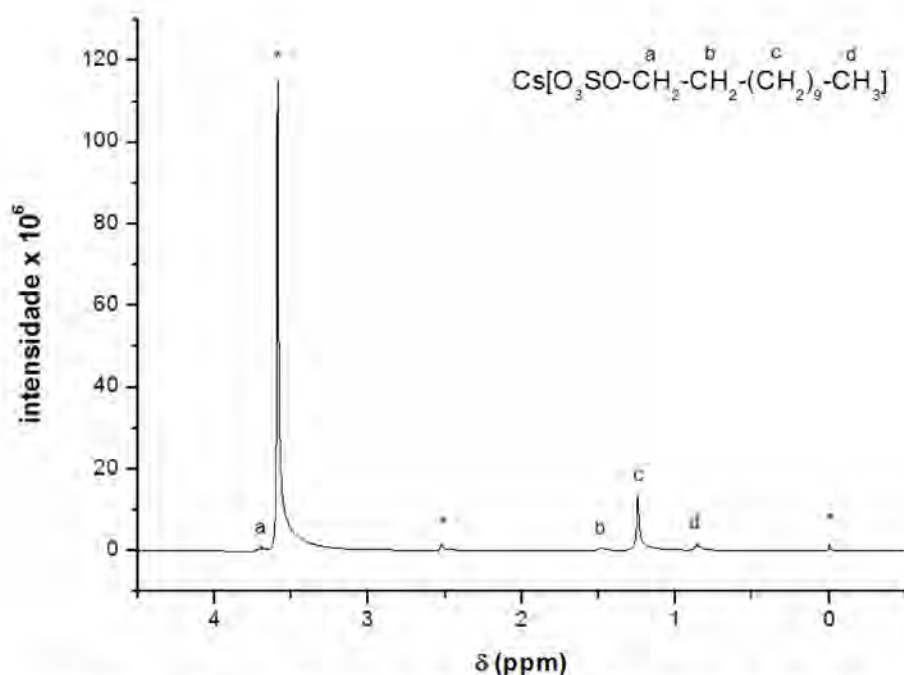


Figura 3.44: Espectro de RMN de ^1H do Cs[DS] em DMSO, sinais em 0; 2,51 e 3,58 ppm são relacionados ao TMS, resíduos de DMSO e HOD, respectivamente (indicados com asteriscos).

A acidez dos MA[DS] anidros foram medidas por adsorção líquida de piridina. Durante todo o experimento, os MA[DS] permaneceram heterogêneos e um pequeno excesso de piridina foi adicionado à suspensão. A concentração de sítios ácidos encontrados corresponde à quantidade total de cátions na amostra, Tabela 3.25. Este resultado indica que os metais alcalinos interagem com a piridina numa proporção de 1:1 e que o arranjo lamelar do catalisador no estado sólido permite a difusão das moléculas prova através das regiões polares para acessar todos os sítios disponíveis.

Tabela 3.25: Resultados de sítios ácidos teóricos e experimentais para os catalisadores.

Catalisador Anidro	$n_{\text{Teórico}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{adsorvido}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$
Li[DS]	3,6720	3,7023
Na[DS]	3,4676	3,5852
K[DS]	3,2842	3,3712
Cs[DS]	2,5107	2,7401

3.7.1. Atividade do dodecilsulfato de metais alcalinos

A Tabela 3.26 mostra os resultados obtidos com os catalisadores de metais alcalinos na produção de ésteres de etila, usando uma razão molar 1:6 a 100 °C e 10% m/m de catalisador por 1 h.

Tabela 3.26: Resultados de conversão da transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico para produzir biodiesel.

Catalisador	Conversão(%)	
	Transesterificação	Esterificação
Li[DS]	80,6	84,8
Na[DS]	85,4	74,1
K[DS]	24,6	86,7
Cs[DS]	81,7	23,3

Os resultados mostraram que o catalisador de sódio apresentou uma conversão superior aos outros catalisadores na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel. Já na esterificação, o material preparado com potássio foi o que apresentou melhor desempenho.

A estabilidade do MA[DS] frente a água e sua habilidade de manter a atividade catalítica estão provavelmente relacionados a composição química do catalisador. A Tabela 3.27 mostra que os MA[DS] são capazes de catalisar a reação de esterificação mais rapidamente que o ácido sulfúrico, com exceção do Cs[DS].

A Tabela 3.28 mostra os valores de taxas de reação para a transesterificação do óleo de soja com os catalisadores MA[DS], NaOH, NaOCH₃ e H₂SO₄. Como se pode observar, os MA[DS] apresentaram menor atividade catalítica que os catalisadores homogêneos básicos, porém maior que o H₂SO₄. Ainda, os MA[DS] também são capazes de catalisar a conversão de ácidos graxos livres em ésteres de etila, Tabelas 3.26 e 3.27.

Tabela 3.27: Valores de taxas de reação obtidos para os catalisadores MA[DS] e outros catalisadores (razão molar 1:6 de ácido oléico:etanol, 100 °C e 1 h) na reação de esterificação do ácido oléico.

Catalisador	Razão Molar	Taxas de Reação	[Ref.]
	AC.oleico:álcool:cat.	(mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)	
Li[DS]	100:600:10	8,1756	-
Na[DS]	100:600:10	8,4327	-
K[DS]	100:600:9	9,3459	-
Cs[DS]	100:600:7	3,2854	-
H ₂ SO ₄	100:600:12	8,7	-

Tabela 3.28: Valores de taxas de reação obtidos para os catalisadores MA[DS] e outros catalisadores (razão molar 1:6 de óleo de soja:etanol, 100 °C e 1 h) na reação de transesterificação do óleo de soja.

Catalisador	Razão Molar	Taxas de reação	[Ref.]
	Óleo:álcool:catalisador	(mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)	
Li[DS]	100:600:32	7,551	-
Na[DS]	100:600:30	7,5660	-
K[DS]	100:600:29	2,5768	-
Cs[DS]	100:600:22	11,1946	-
NaOH	100: 600:11	27,5 ^a	-
NaOCH ₃	100:600:8	36,1 ^a	[22]
H ₂ SO ₄	100:600:53	0,1 ^{a,b}	[174]
H ₂ SO ₄	100:3000:18	1,7 ^a	[178]

^aTemperatura reacional de 80 °C. ^btempo reacional de 48 h.

Esta diferença de atividade pode ser explicada, pois soma-se aos lantanídeos e aos alcalinos terrosos, os alcalinos que também são ácidos de Lewis duros devido ao pequeno tamanho de seus raios iônicos. Estes cátions são eletropositivos e formam principalmente compostos iônicos. Soma-se a isso, o fato de não existir uma medida exata da força dos sítios de Lewis, pois esta força depende da base. A piridina, por exemplo, é considerada uma base de fronteira entre as bases duras e moles.¹²⁸

Por apresentar este forte caráter duro, estes materiais apresentam forte afinidade ao oxigênio de carbonilas (interação entre os orbitais LUMO do catalisador com os orbitais HOMO da carbonila).¹²⁸

Ainda, estas diferenças de atividade também podem ser explicadas pelos diferentes centros ativos metálicos e pela capacidade de formação das micelas reversíveis em meio reacional.

4. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que novos métodos de análise foram desenvolvidos, baseados em espectroscopia e quimiometria, para medidas de conversão da reação de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos com etanol. Estabeleceu-se uma boa correlação entre os valores reais e os previstos, tanto para a equação proposta (RMN) como pelo novo método de HATR/PLS.

Ainda, buscou-se investigar a atividade de catalisadores zeolíticos em ciclos de transesterificação de óleo de soja com etanol. Os resultados mostraram que o método utilizado para preparação dos catalisadores levou a uma boa distribuição das espécies de cério na Ce/USY e à geração de sítios básicos nas amostras Ba/USY e na Sr/USY. Dois (HUSY e Ce/HUSY) dentre os quatro catalisadores zeolíticos considerados foram reutilizados em ciclos reacionais uma vez que apresentaram alta atividade para produção de biodiesel quando aplicados à transesterificação de óleo de soja com etanol (conversão >99%). Esta atividade permaneceu constante após três ciclos reacionais, sendo que a amostra com cério apresentou uma maior estabilidade dos sítios ácidos após cada ciclo reacional, resultando assim em conversões maiores que 99%.

Para os catalisadores ácidos de Lewis surfactantes/combinados, resultados satisfatórios foram obtidos para ambas as reações (lítio e sódio), porém para o catalisador de cério o mesmo apresentou somente bom resultado na transesterificação, enquanto que o de potássio na esterificação.

Já para os catalisadores ácidos de Lewis surfactantes/combinados preparados com metais alcalinos terrosos, conversões maiores que 65% foram atingidas na mesma reação e na esterificação estes catalisadores apresentaram conversões superiores a 77%.

Para os de TR[DS]₃, os mesmos apresentaram conversão superior quando comparado com os outros. Dentre eles, o *tris*-dodecilsulfato de cério (III) foi o catalisador mais ativo nas reações estudadas (Ce > Gd ≅ La > Sm). Conversões maiores que 95% foram atingidas na transesterificação do óleo de soja e na esterificação do ácido oléico.

As diferenças de atividades observadas para os diversos catalisadores ácidos de Lewis surfactantes/combinados estão relacionadas com os centros ativos metálicos e com a capacidade de formação das micelas reversíveis em meio reacional.

Além disso, a esterificação do ácido oléico demonstrou que este tipo de catalisador é capaz de produzir ésteres na presença de água. A alta atividade encontrada para este catalisador sugere um caminho alternativo para o desenvolvimento de novos materiais para a produção de ésteres, e podem contribuir para aumentar o conhecimento e aplicações de catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados. Além disso, a alta produção de etanol da cana-de-açúcar no

Brasil favorece o seu uso quando comparado ao metanol, tornando-o um combustível verdadeiramente renovável.

5. REFERÊNCIAS

1. Froehner, S.; Leithold, J.; Júnior, L. F. L. *Quím. Nova*, **2007**, *30*, 2016.
2. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. *Quím. Nova*, **2005**, *28*, 19.
3. Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
4. Home page do Programa Nacional do Biodiesel. <http://www.biodiesel.org> (acessado em Nov 2008).
5. Knothe, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 795.
6. *The Biodiesel Handbook*; Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Eds.; American Oil Chemists' Society Press: Champaign, IL, 2005.
7. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248.
8. Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B. *Fuel* **1987**, *66*, 1372.
9. Dasari, M. A.; Goff, M. J.; Suppes, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 189.
10. Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
11. Bagby, M. O.; Freedman, B.; Schwab, A. W. *Seed Oils for Diesel Fuels: Sources and Properties*; ASAE Paper No. 87-1583; American Society of Agricultural Engineers: St. Joseph, MI, Dec 1987.
12. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
13. Jackson, M. A.; King, J. W. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 353.
14. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638.
15. Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P. *Talanta* **2004**, *63*, 1021.
16. Neto, P. R. C.; Caro, M. S. B.; Mazzuco, L. M.; Nascimento, M. G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 1111.
17. Jeromin, L.; Peukert, E.; Wollomann, G. *US Patent* 4 698 186, **1987**.
18. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 111.
19. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M. *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1.
20. Ono, T.; Yoshiharu, K. *U.S. Patent* 4164506, **1979**.
21. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1207.
22. Canakci, M.; Gerpen, J. P. *Trans. ASAE* **1999**, *42*, 1203.
23. Serio, M.D.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 207.
24. Lotero, E.; Goodwin, J.G.; Bruce, D.A.; Suwannakam, K.; Liu, Y.; Lopez, D.E. *Catalysis* **2006**, *19*, 41.
25. Gryglewicz, S. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 249.
26. Yang, Z. Q.; Xie, W. L. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 631.
27. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **2006**, *78*, 1161.
28. Cantrell, D. G.; Gillie, L. J.; Lee, A. F.; Wilson, K. *Appl. Catal., A* **2005**, *287*, 183.
29. Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3009.
30. Shumaker, J. L.; Crofcheck, C.; Tackett, S. A.; Santillan-Jimenez, E.; Crocker, M. *Cat. Lett.* **2007**, *115*, 56.
31. Ebiura, T.; Echizen, T.; Ishikawa, A.; Murai, K.; Baba, T. *Appl. Catal. A* **2005**, *283*, 111.
32. Lee, K. Y. *Cat. Today* **2004**, *315*, 93.
33. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. *Appl. Catal. A* **2006**, *300*, 67.
34. Huang, X. *Cat. Lett.* **2006**, *107*, 53.
35. Xie, W.; Huang, X.; Li, H. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 936.
36. Anderson, M. W.; Terasaki, O.; Ohsuna, T.; Malley, P. J. O.; Philippou, A.; MacKay, S. P.; Ferreira, A.; Rocha, J.; Lidin, S. *Nature* **1994**, *367*, 347.
37. Anderson, M. W.; Terasaki, O.; Ohsuna, T.; Malley, P. J. O.; Philippou, A.; MacKay, S. P.; Ferreira, A.; Rocha, J.; Lidin, S. *Philos. Mag. B* **1995**, *71*, 813.
38. Gelbard, G.; Vielfaure-Joly, F. *React. Funct. Polym.* **2001**, *48*, 65.
39. Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukurama, T.; Yonemoto, T. *Bioresour. Technol.* **2006**, *98*, 416.
40. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G., Jr.; Lu, C. *J. Catal.* **2007**, *246*, 428.

41. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A. *Catal. Today* **2005**, 106, 190.
42. López, D. E.; Goodwin, J. G., Jr.; Bruce, D. A.; Lotero, E. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 295, 97.
43. Steinigeweg, S.; Gmehling, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3612.
44. Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 7978.
45. Pasias, S.; Barakos, N.; Alexopoulos, N.; Papayannakos, N. *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 29, 1365.
46. Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 207.
47. Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J.N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. *Nature* **2005**, 438, 178.
48. Zong, M.-H.; Duan, Z.-Q.; Lou, W.-Y.; Smith, T. J.; Wu, H. *Green Chem.* **2007**, 9, 434.
49. Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 721.
50. Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K. *Biomass Bioenergy* **2006**, 30, 870.
51. Lacome, T.; Hillion, G.; Delfort, B.; Revel, R.; Leporq, S.; Acakpo, G. *U.S. Patent*, 0266139, **2005**.
52. Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Zhang, Z. *Energy ConVers. Manage.* **2007**, 48, 184.
53. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 239, 111.
54. Parshall, G. W. *Ittel SI Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal*, 2nd ed.; Wiley- Interscience: New York, 2005.
55. Di Serio, M.; Apicella, B.; Grieco, G.; Iengo, P.; Fiocca, L.; Po, R.; Santacesaria, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 130, 233.
56. Stern, R.; Hillion, G.; Rouxel, J.; Leporq, J. *U.S. Patent*, 5908946, **1999**.
57. Li, H.; Xie, W. *Catal. Lett.* **2006**, 106, 25.
58. Oku, T.; Nonoguchi, M.; Moriguchi, T. *PCT Application*, 021697, **2005**.
59. Delfort, B.; Hillion, G.; LePenec, D.; Lendresse, G. *U.S. Patent*, 7151187, **2006**.
60. Di Serio, M.; Cozzolino, M.; Tesser, R.; Patrono, P.; Pinzari, F.; Bonelli, B.; Santacesaria, E. *Appl. Catal. A* **2007**, 320, 1.
61. Sreeprasanth, P. S.; Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. *Appl. Catal. A* **2006**, 314, 148.
62. Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307.
63. Kobayashi, S.; Wakabayashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5389.
64. Duxin, N.; Brun, N.; Colliex, C.; Pileni, M.P. *Langmuir* **1998**, 14, 1984.
65. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Khoshnood, A.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, 274, 109.
66. Kobayashi, H.; Nie, J.; Sonoda, T. *Chem. Lett.* **1995**, 19, 307.
67. Gang, L.; Xinzong, L.; Eli, W. *New J. Chem.* **2007**, 31, 348.
68. Trahanovsky, W.S.; Robbins, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5256.
69. Ishihara, K.; Kubota, M.; Kurihara, H.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4413.
70. Pan, W.B.; Chang, F.R.; Wei, L.M.; Wu, M.J.; Wu, Y.C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 331.
71. Torregiani, E.; Seu, G.; Minassi, A.; Appendino, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2193.
72. Tang, D.; Huang, J.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Chen, Q. *J. Mol. Catal. A* **1999**, 147, 159.
73. Giannetto, G.; *Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, 1^a ed., Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
74. Deroune, E. G.; *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First Francqui Colloquium*, 1a ed., DeBoeck Université: Brussels, 1996.
75. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
76. Olson, D.H.; Haag, W.O.; Lago, R.M. *J. Catal.* **1980**, 61, 390.
77. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
78. Weisz, P.B.; Frilette, V.J. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 382.
79. Csicsery, S.M. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 841.
80. Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry, An Introduction*, 1st ed., Chapman & Hall: London, 1992.
81. Luna, F.J.; Schuchardt, U. *Quím. Nova* **2001**, 124, 885.

82. <http://www.iza-online.org>, acessado em Julho 2008.
83. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
84. Okuhara, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
85. Cundy, C.S.; Cox, P.A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
86. Handy, B.E.; Jacobo, A.; Galindo, Ma.G.C.; González, M.; Llanos, Ma.E.; Gúzman, Ma.L.; Hernández, F. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 249.
87. Sanchez-Castillo, M.A.; Madon, R.J.; Dumesic, J.A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2164.
88. Rakic, V.; Dondur, V.; Mioc, U.; Jovanovic, D. *Topics Catal.* **2002**, *19*, 241.
89. Hunger, B.; Heuchel, M.; Clark, L.A.; Snurr, R.Q. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3882.
90. Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J.C.; Benazzi, E. *Zeolites* **1995**, *15*, 507.
91. Pazé, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Salvalaggio, M.; Zecchina, A.; Bellussi, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4740.
92. Lónyi, F.; Valyon, J.; Pál-Borbély, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 273.
93. Karge, H.G.; Dondur, V. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 765.
94. Parrillo, D.J.; Adamo, A.T.; Kokotailo, G.T.; Gorte, R.J. *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 107.
95. Sharma, S.B.; Meyers, B.L.; Chen, D.T.; Miller, J.; Dumesic, J.A. *Appl. Catal. A* **1993**, *102*, 253.
96. Osegovic, J.P.; Drago, R.S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 147.
97. Auroux, A.; Datka, J. *Appl. Catal. A* **1997**, *165*, 473.
98. Auroux, A. *Topics Catal.* **2002**, *19*, 205.
99. Dias, J.A.; Caliman, E.; Dias, S.C.L.; Paulo, M.; Souza, A.T.C.P. *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
100. Dias, S.C.L.; Macedo, J.L.; Dias, J.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
101. Macedo, J.L.; Dias, S.C.L.; Dias, J.A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
102. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 27.
103. Mirodatos, C.; Barthomeuf, D. *J. Catal.* **1979**, *57*, 136.
104. Lónyi, F.; Valyon, J. *Thermochim. Acta* **2001**, *373*, 53.
105. Hunger, B.; Heuchel, M.; Clark, L.A.; Snurr, R.Q. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3882.
106. Juskelius, M.V.; Slanga, J.P.; Roberi, T.G.; Peters, A.W. *J. Catal.* **1992**, *138*, 391.
107. Parry, E.P. *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
108. Gorte, R.J. *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 1.
109. Zholobenko, V.L.; Plant, D.; Evans, A.J.; Holmes, S.M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44*, 793.
110. Stevens, R.W. Jr.; Chuang, S.S.C.; Davis, B.H. *Thermochim. Acta* **2003**, *407*, 61.
111. Selli, E.; Forni, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 129.
112. Barthomeuf, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 1.
113. Demirbaş, A. *Energy Convers. Manage.* **2002**, *43*, 2349.
114. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 405.
115. Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1609.
116. Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2005**, *9*, 363.
117. Saka, S.; Kusdiana, D. *Fuel* **2001**, *80*, 225.
118. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Paulo, M.; Souza, A. T. C. P.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. 28^a Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2005; QA-286.
119. Home Page do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. <http://www.biodiesel.gov.br> (acessado em Nov 2008).
120. Home Page do ISI Web of Knowledge. <http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi> (acessado em Out 2008).
121. Esp@cenet Database. <http://ep.espacenet.com/> (acessado em Out 2008).
122. Knothe, G. *Trans. ASAE* **2001**, *44*, 193.
123. Plank, C.; Lorbeer, E. *J. Chromatogr. A* **1995**, *697*, 461.
124. Holčapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokeš, B. *J. Chromatogr. A* **1999**, *858*, 13.
125. Dube, M. A.; Zheng, S.; McLean, D. D.; Kates, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 599.
126. Knothe, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 489.
127. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Braga, V. S.; Souza, A. T. C. P.; Parente, V. C. I.; Figuerêdo, E. S.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 597.

128. Drago, R. S. *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed.; Saunders College Publishing: New York, 1992; pp 162-192.
129. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005; pp 165-202.
130. Engelhardt, G.; Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*; John Wiley & Sons: New York, 1987; p 1.
131. Morgenstern, M.; Cline, J.; Meyer, S.; Cataldo, S. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1350.
132. Silva, C. L. M. Dissertação de Mestrado, UNCAMP - Universidade de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2005.
133. Jin, F.; Kawasaki, K.; Kishida, H.; Tohji, K.; Moriya, T.; Enomoto, H. *Fuel*, in press.
134. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375.
135. Mannina, L.; Luchinat, C.; Emanuele, M. C.; Segre, A. *Chem. Phys. Lipids* **1999**, *103*, 47.
136. Cooper, J. B.; Wise, K. L.; Jensen, B. J. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1973.
137. Sato, T. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2002**, *66*, 2543.
138. Zhang, H. Z.; Lee, T. C. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3515.
139. Vankeirsbilck, T.; Vercauteren, A.; Baeyens, W.; Van der Weken, G. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 869.
140. Chalmers, J. M.; Overall, N. J. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 18.
141. Cooper, J. B.; Wise, K. L.; Groves, J.; Welch, W. T. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4096.
142. Yu, Z.; Ma, C. Y.; Yuen, S. N.; Phillips, D. L. *Food Chem.* **2004**, *87*, 477.
143. Ampiah-Bonney, R. J.; Walmsley, A. D. *Analyst* **1999**, *124*, 1817.
144. Barańska, H.; Łabudzińska, A.; Terpiński, J. *Laser Raman Spectroscopy: Analytical Applications*; Ellis Horwood Limited: Chichester, 1987; pp151-168.
145. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Publishing: Philadelphia, 1997; pp 429-443.
146. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Patente Brasileira PI 0701850-9*, **2007**.
147. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Resck, I.S.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2475.
148. Lutz, W.; Rüscher, C.H.; Heidemann, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 193.
149. Ghesti, G. F. Dissertação de Mestrado, UnB – Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2006.
150. Macedo, J.L. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
151. Jin, F.; Kawasaki, K.; Kishida, H.; Tohji, K.; Moriya, T.; Enomoto, H. *Fuel*, in press.
152. Jie, M. S. F. L. K.; Lam, C. C. *Chem. Phys. Lipids* **1995**, *77*, 155.
153. Braga, V.S.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; Macedo, J.L. *Chem. Mater.* **2004**, *17*, 690.
154. Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Díaz, A.; Ayora-Cañada, M. J. *Chem. Phys. Lipids* **2005**, *134*, 173.
155. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Costa, A.A.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, Brasil, 2007.
156. Dollish, F.R.; Fateley, W.G.; Bentley, F.F. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, first ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
157. Kartha, V.B.; Leitch, L.C.; Mantsch, H.H. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 128.
158. Machida, M.; Kawamura, K.; Kawano, T.; Zhang, D.; Ikeue, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3084.
159. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., John Wiley & Sons, New York, 1970.
160. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, first ed., Academic Press, New York, 1964.
161. Scheuing, D.R.; Weers, J.G. *Langmuir* **1990**, *6*, 665.
162. Sperline, R.P. *Langmuir* **1997**, *13*, 3715.
163. Coiro, V.M.; Manigrasso, M.; Mazza, F.; Pochetti, G. *Acta Cryst. C* **1987**, *43*, 850.
164. Coiro, V.M.; Mazza, F.; Pochetti, G. *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 991.
165. Sundell, S. *Acta Chem. Scand. A* **1977**, *31*, 799.
166. Smith, L.A.; Hammond, R.B.; Roberts, K.J.; Machin, D.; McLeod, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, *554*, 173.
167. Smith, L.A.; Duncan, A.; Thomson, G.B.; Roberts, K.J.; Machin, D.; McLeod, G. *J. Cryst. Growth* **2004**, *263*, 480.

168. Touchard, V., Graillat, C. ; Boisson, C. ; D'Agosto, F. ; Spitz, R. *Macromolecules* **2004**, 37, 3136.
169. Akanni, M.S. ; Burrows, H.D. ; Ellis, H.A. ; Ozowara, I.E. *Thermochim. Acta* **1982**, 59, 19.
170. Sicard, L. ; Llewellyn, P.L. ; Patarin, J. ; Kolenda, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 195.
171. Poston Jr., J.A. ; Siriwardane, R.V. ; Fisher, E.P. ; Miltz, A.L. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 214, 83.
172. Jordanovska, V. ; Siftar, J. *Thermochim. Acta* **1992**, 195, 21.
173. Jordanovska, V. ; Trojko, R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1997**, 50, 785.
174. Freedman, B. ; Pryde, E.H. ; Mounts, T.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638.
175. Özgül, S. ; Türkay, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, 70, 145.
176. Sreeprasanth, P.S. ; Srivastava, R. ; Srinivas, D. ; Ratnasamy, P. *Appl. Catal. A* **2006**, 314, 148.
177. Yazdani, S.S. ; Gonzalez, R. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, 18, 213.
178. Chongkhong, S. ; Tongurai, C. ; Chetpattananondh, P. ; Bunyakan, C. *Biomass Bioenergy* **2007**, 31, 563.
179. Parshall, G.W. ; Iltel, S.D. *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 1992.

ANEXO A

Curvas de TG/DTG dos catalisadores

A1. Material complementar

A1.1 TD/DTG dos materiais M[DS]_x

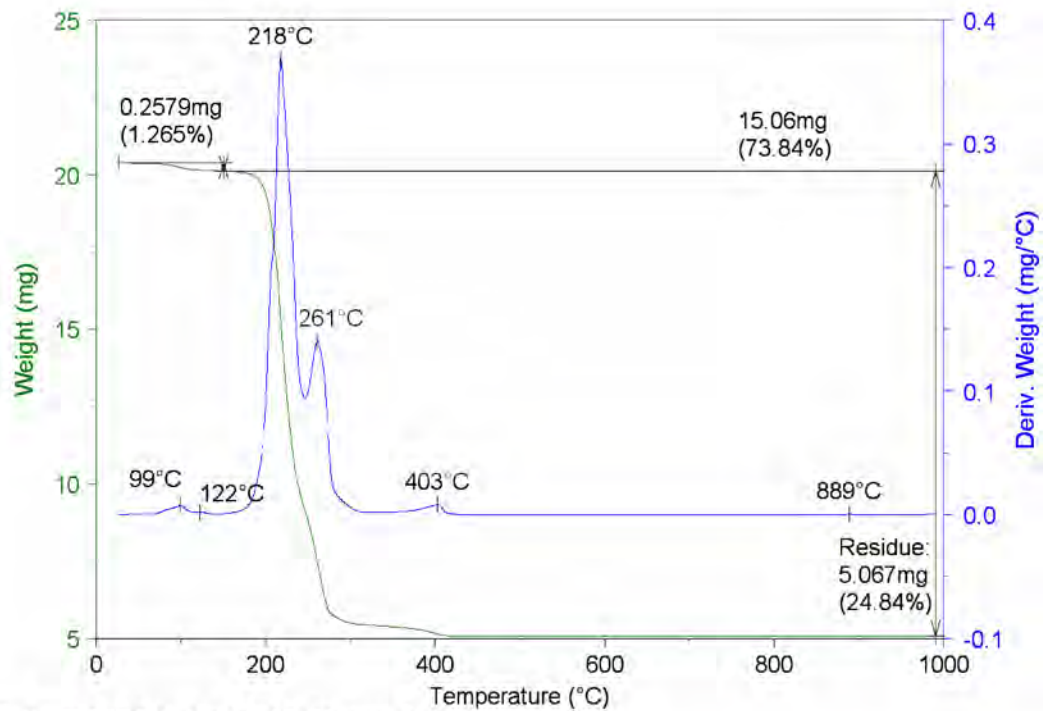


Figura A.1: TG/DTA do Na[DS] em Ar.

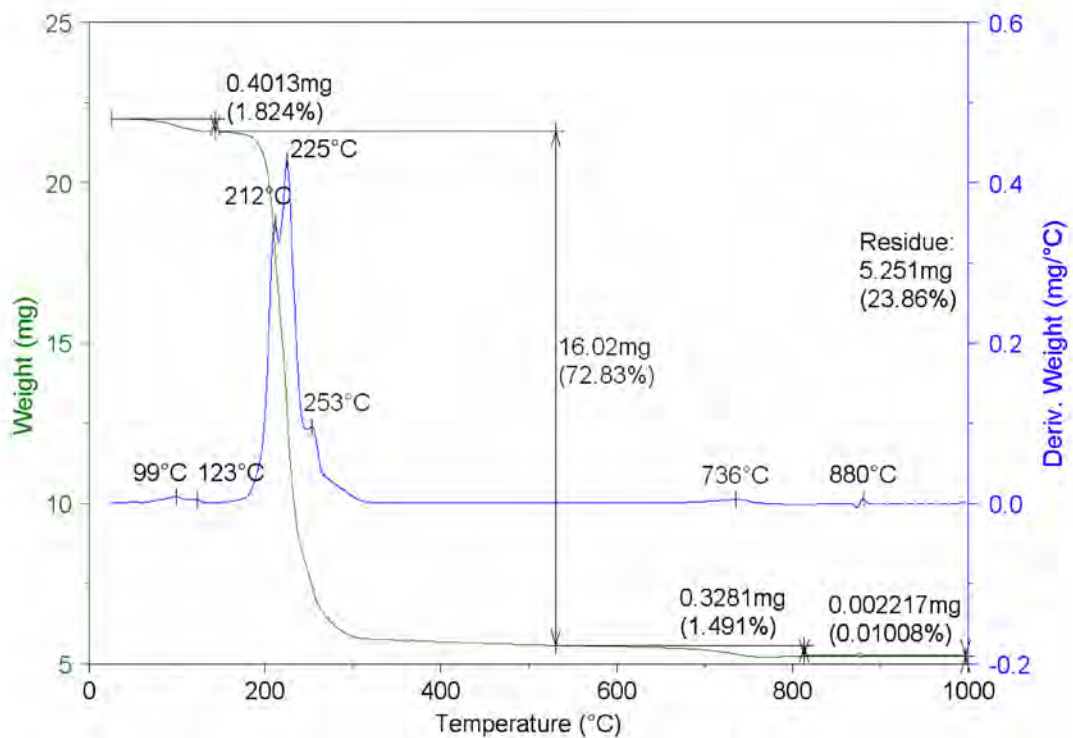


Figura A.2: TG/DTA do Na[DS] em He.

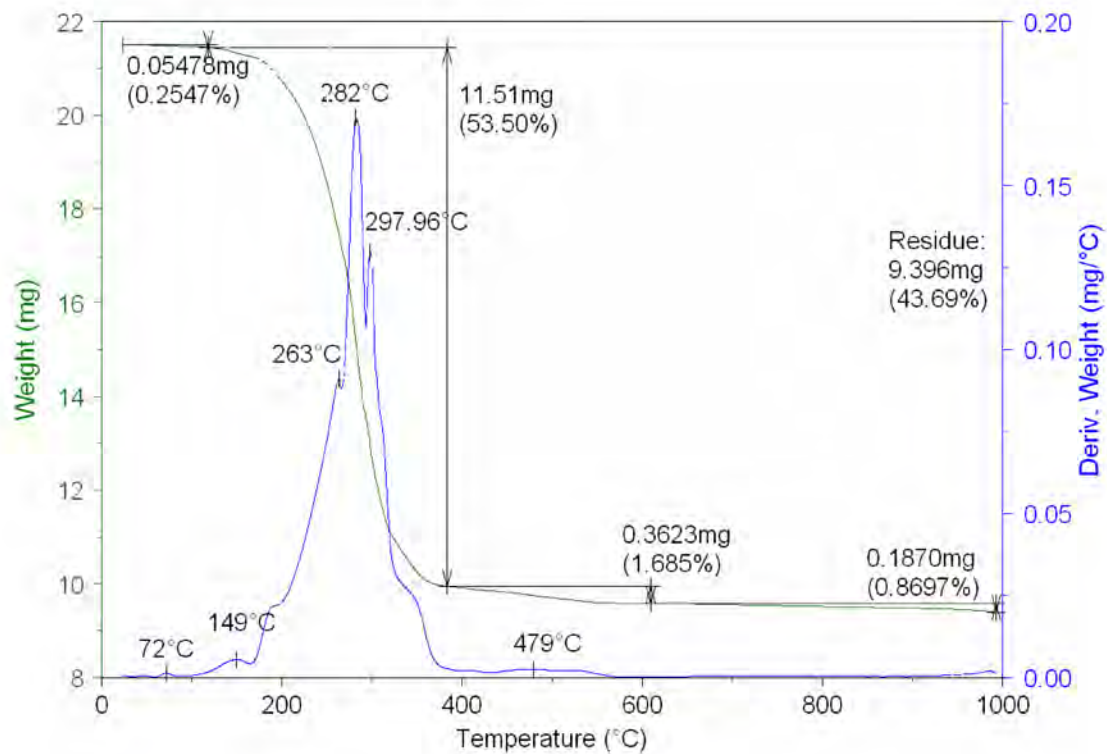


Figura A.3: TG/DTA do Cs[DS] em Ar.

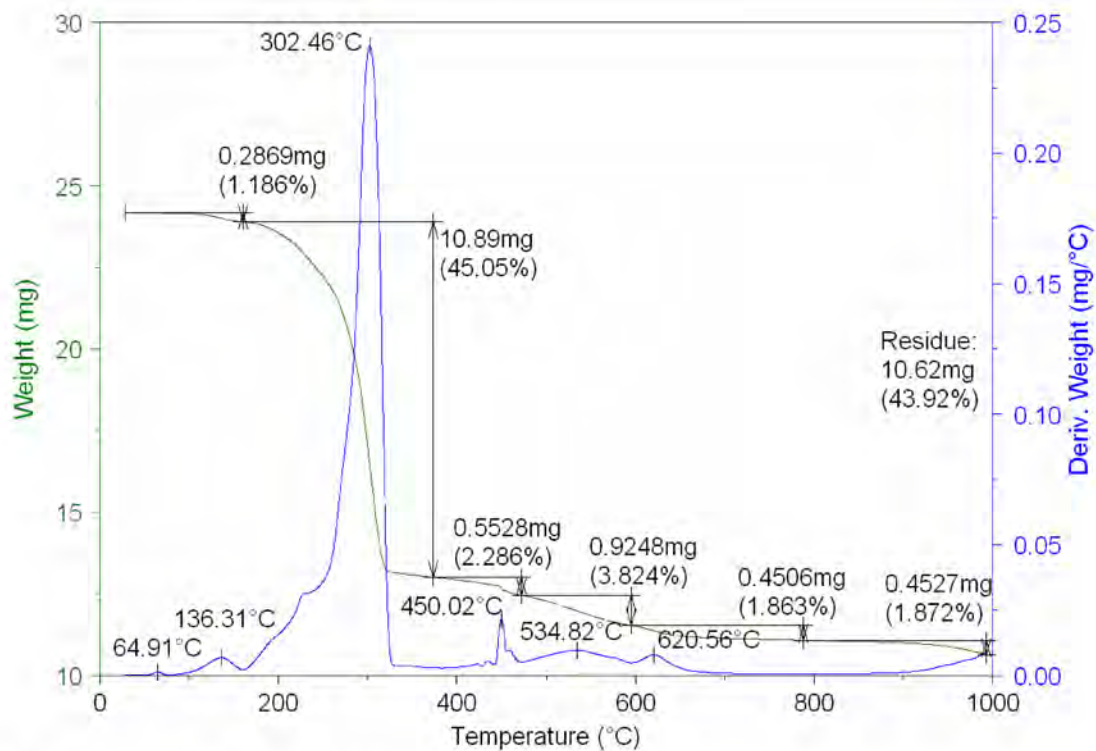


Figura A.4: TG/DTA do Cs[DS] em He.

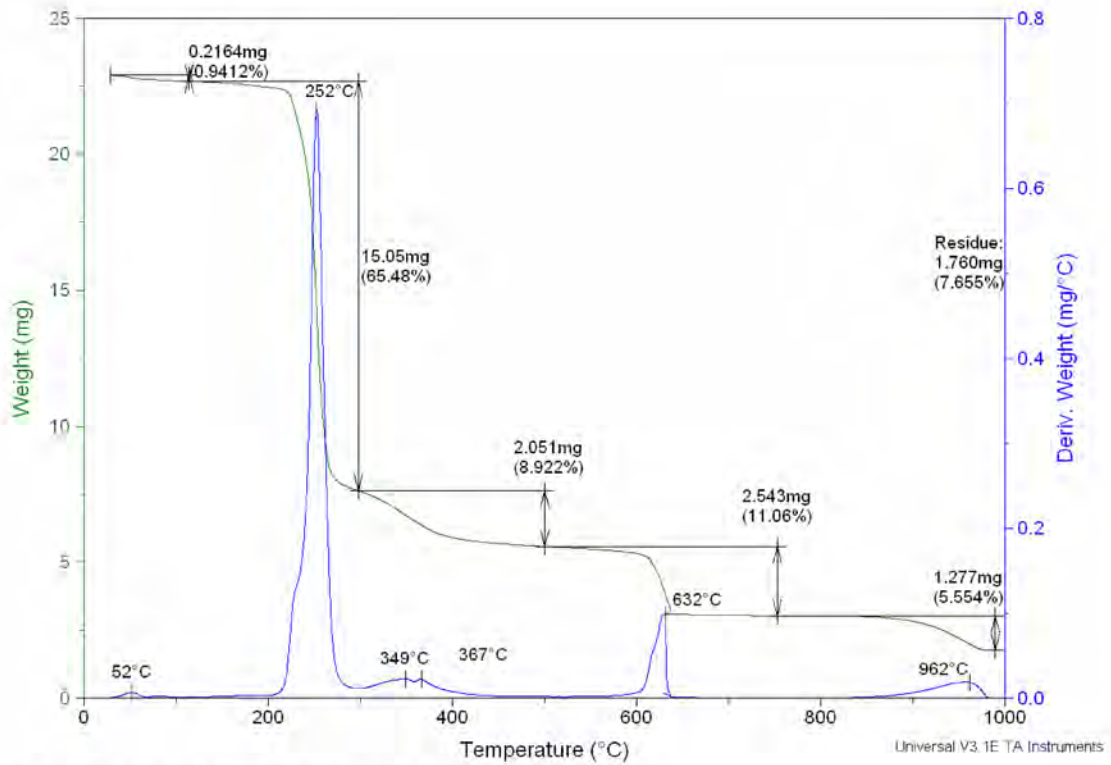


Figura A.5: TG/DTA do Mg[DS]₂ em Ar.

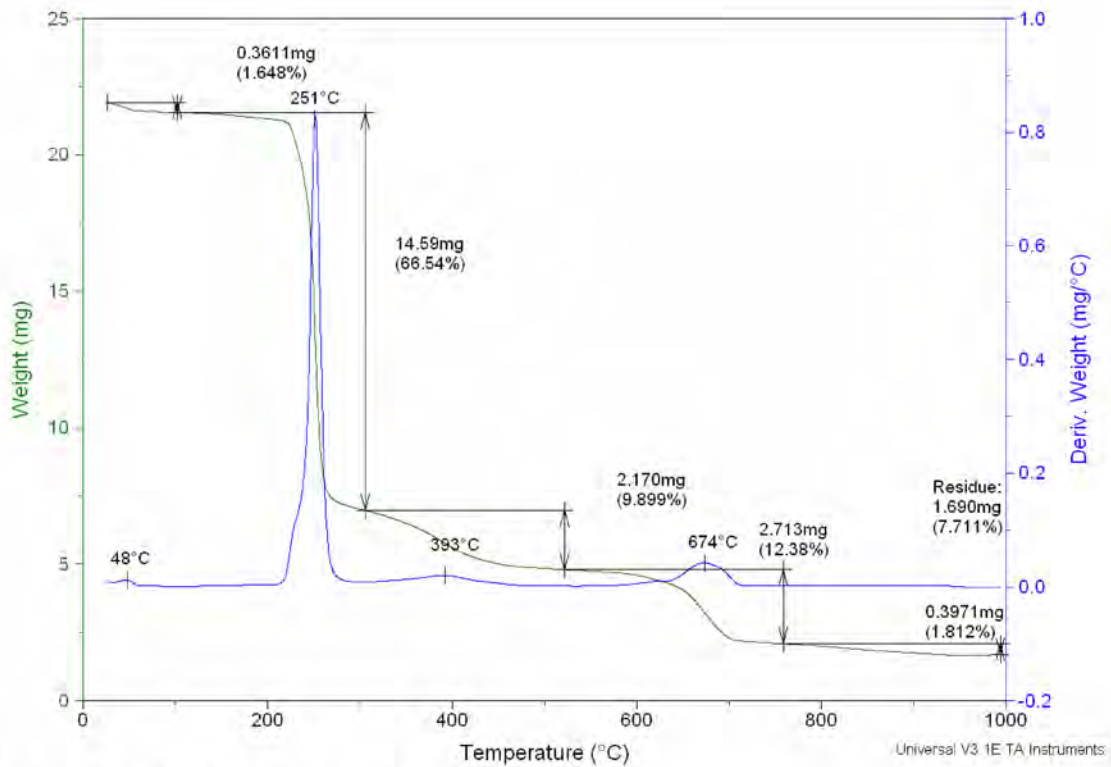


Figura A.6: TG/DTA do Mg[DS]₂ em He.

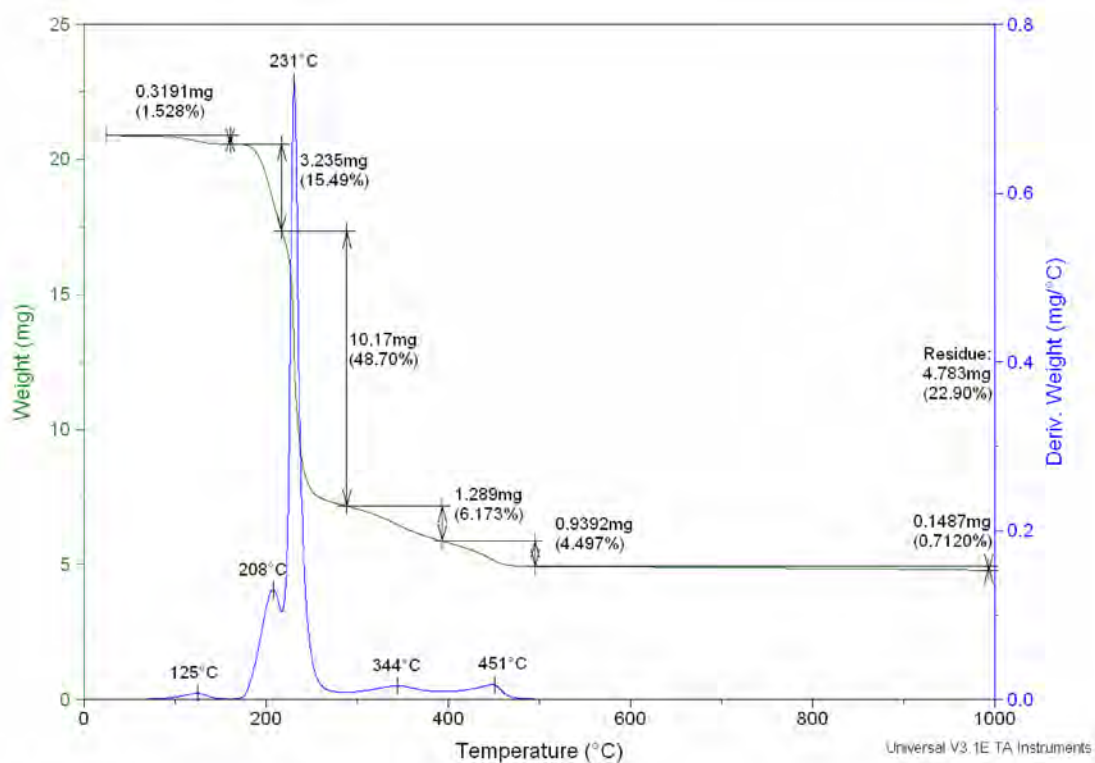


Figura A.7: TG/DTA do $\text{Ca}[\text{DS}]_2$ em Ar.

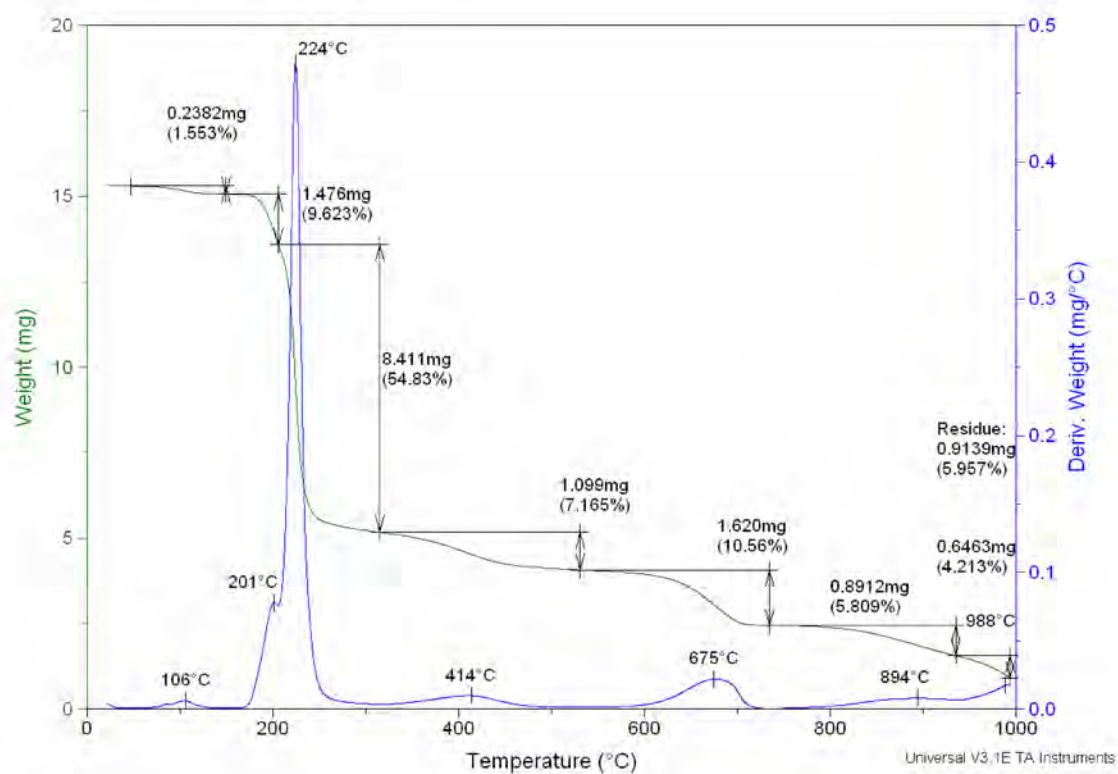


Figura A.8: TG/DTA do $\text{Ca}[\text{DS}]_2$ em He

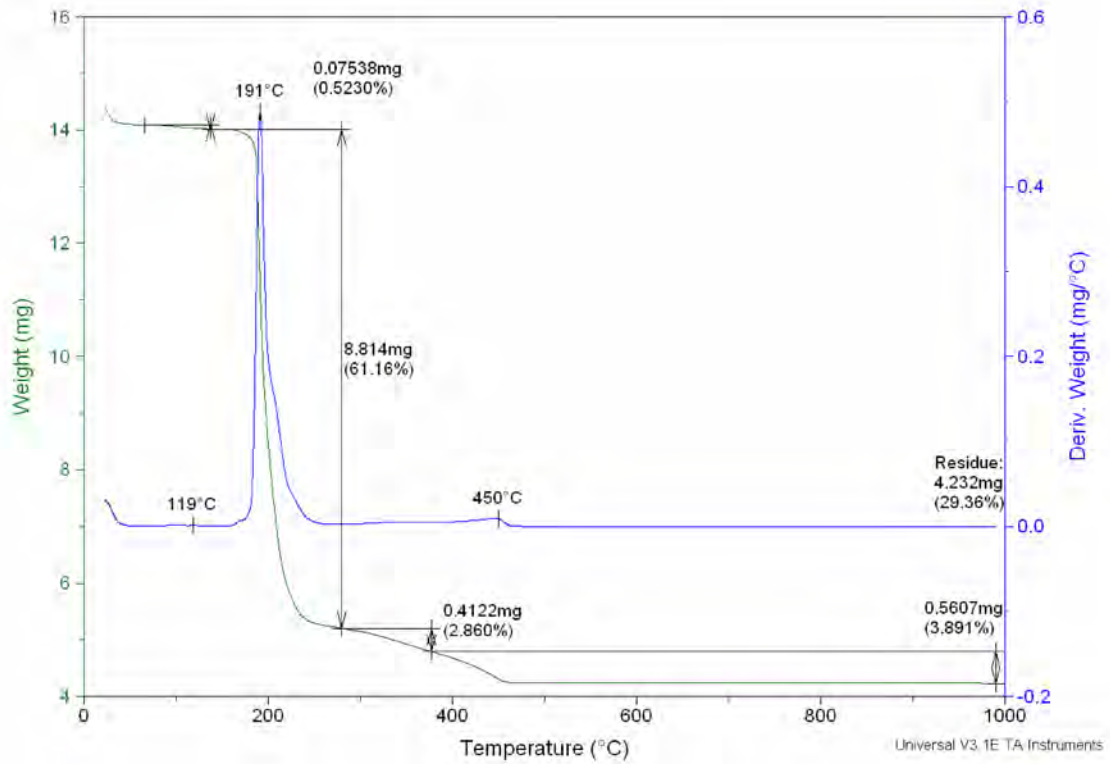


Figura A.9: TG/DTA do Sr[DS]₂ em Ar.

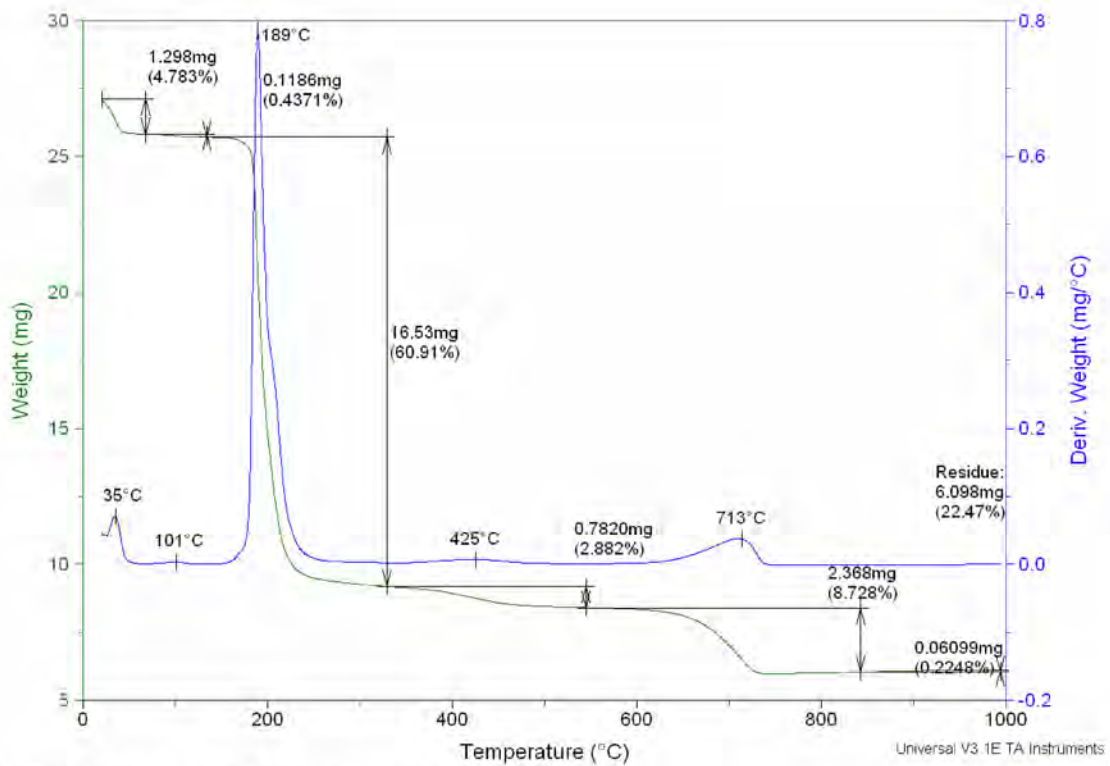


Figura A.10: TG/DTA do Sr[DS]₂ em He.

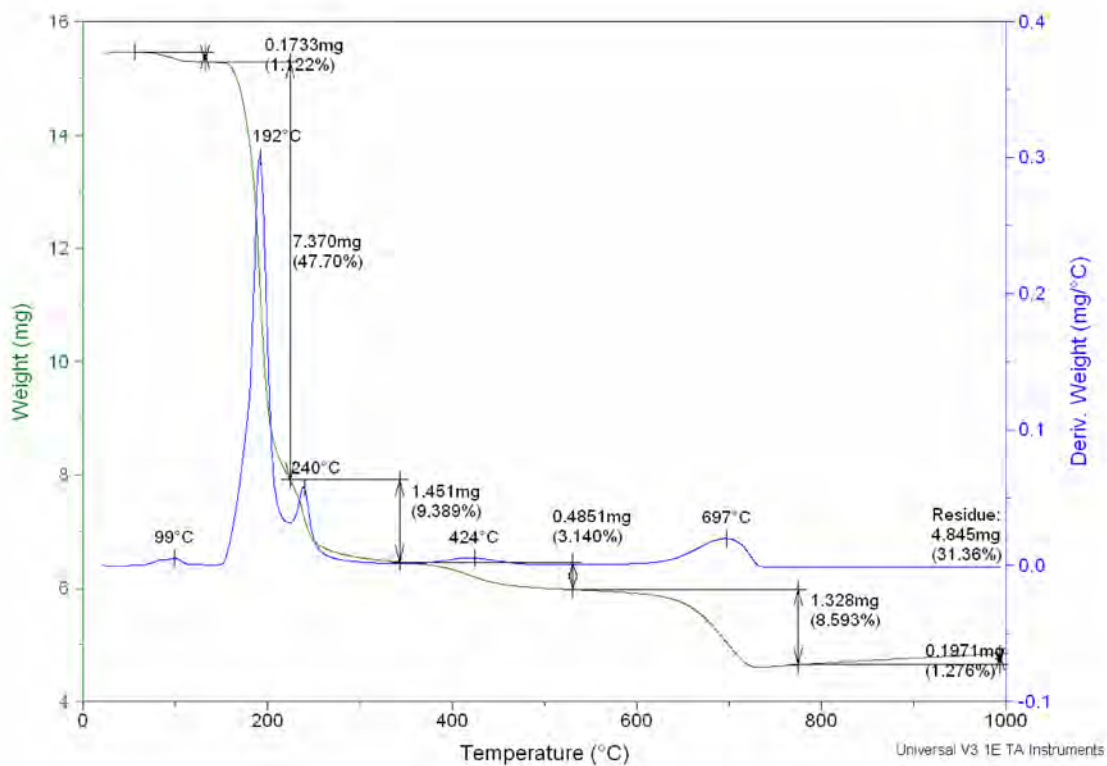


Figura A.11: TG/DTA do Ba[DS]₂ em Ar.

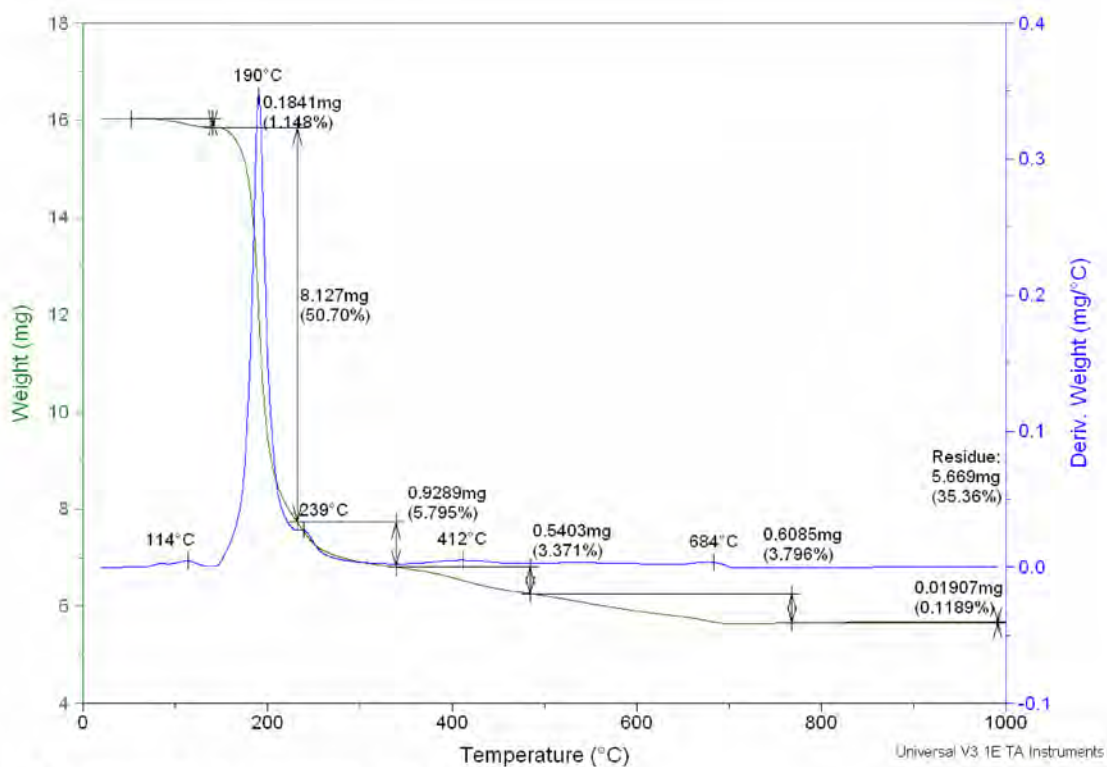


Figura A.12: TG/DTA do Ba[DS]₂ em He.

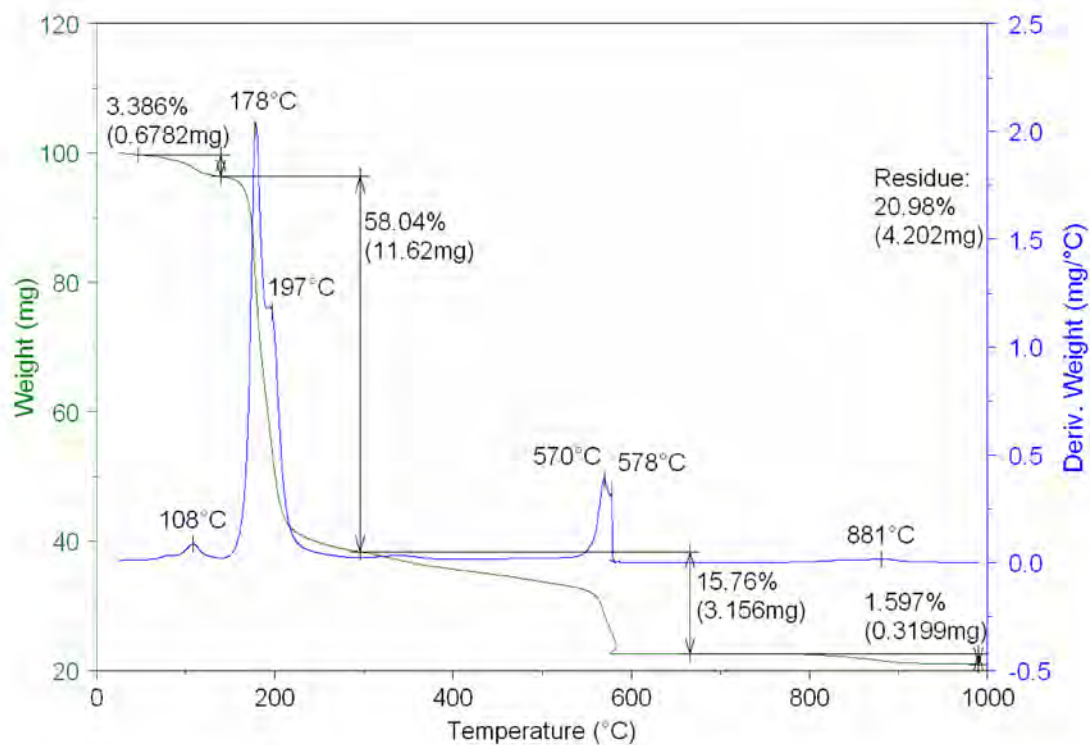


Figura A.13: TG/DTA do La[DS]₃ em Ar.

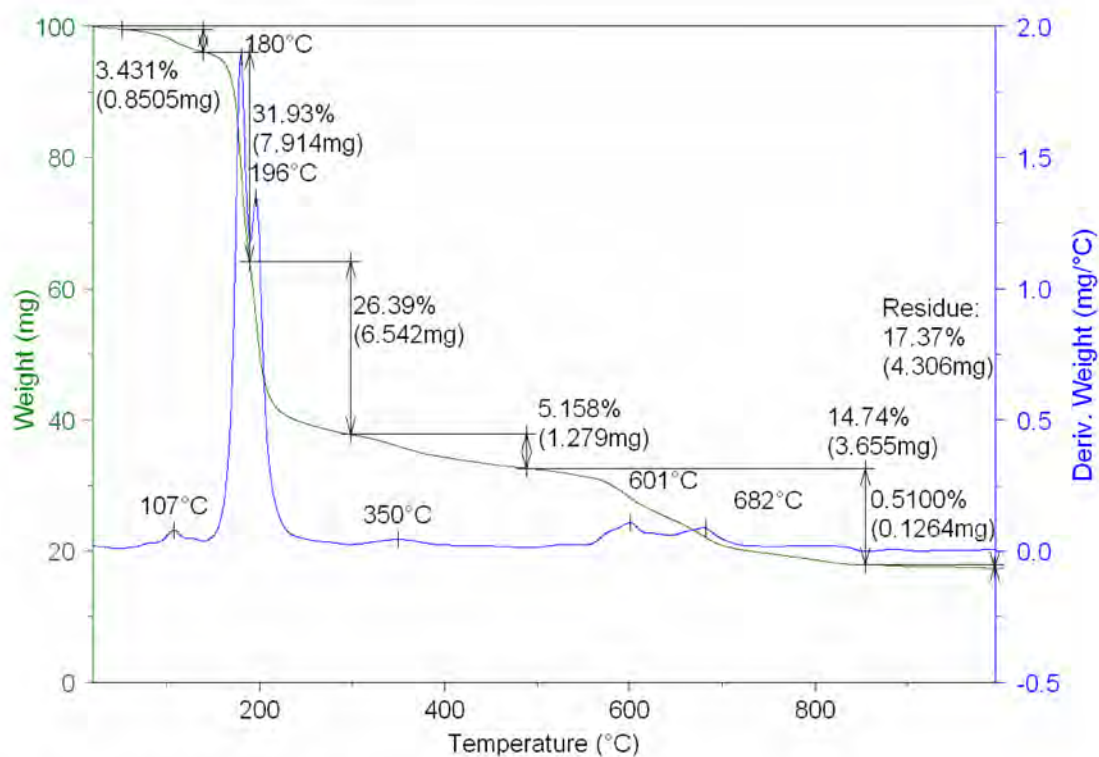


Figura A.14: TG/DTA do La[DS]₃ em He.

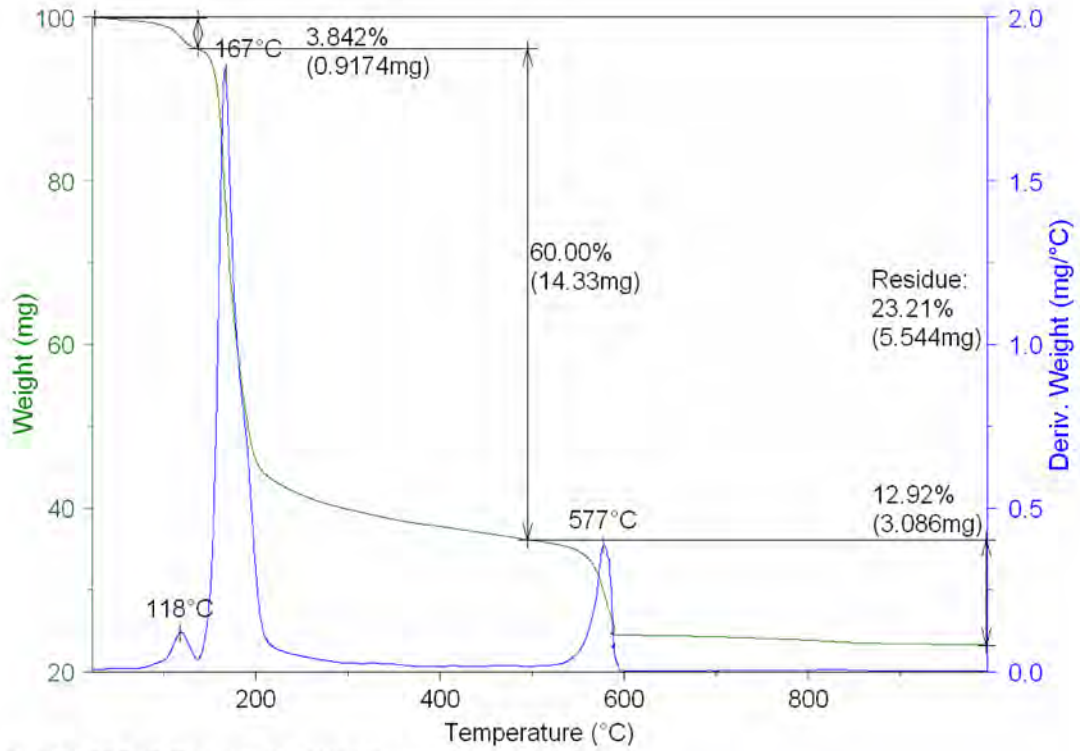


Figura A.15: TG/DTA do Sm[DS]₃ em Ar.

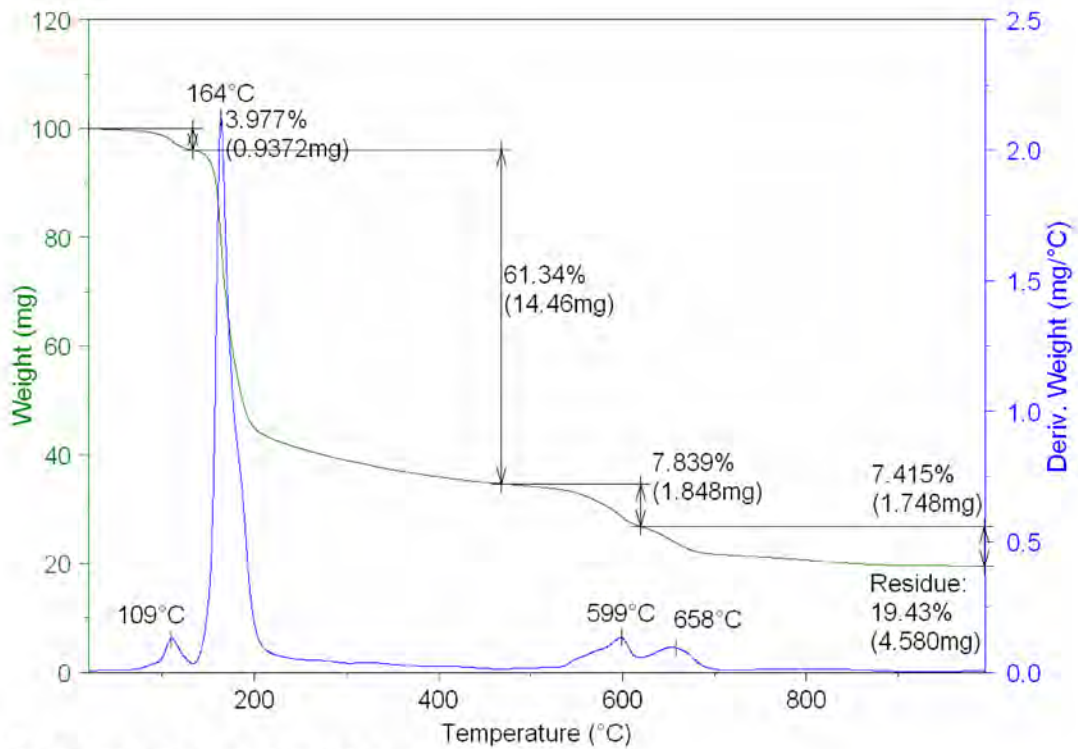


Figura A.16: TG/DTA do Sm[DS]₃ em He.

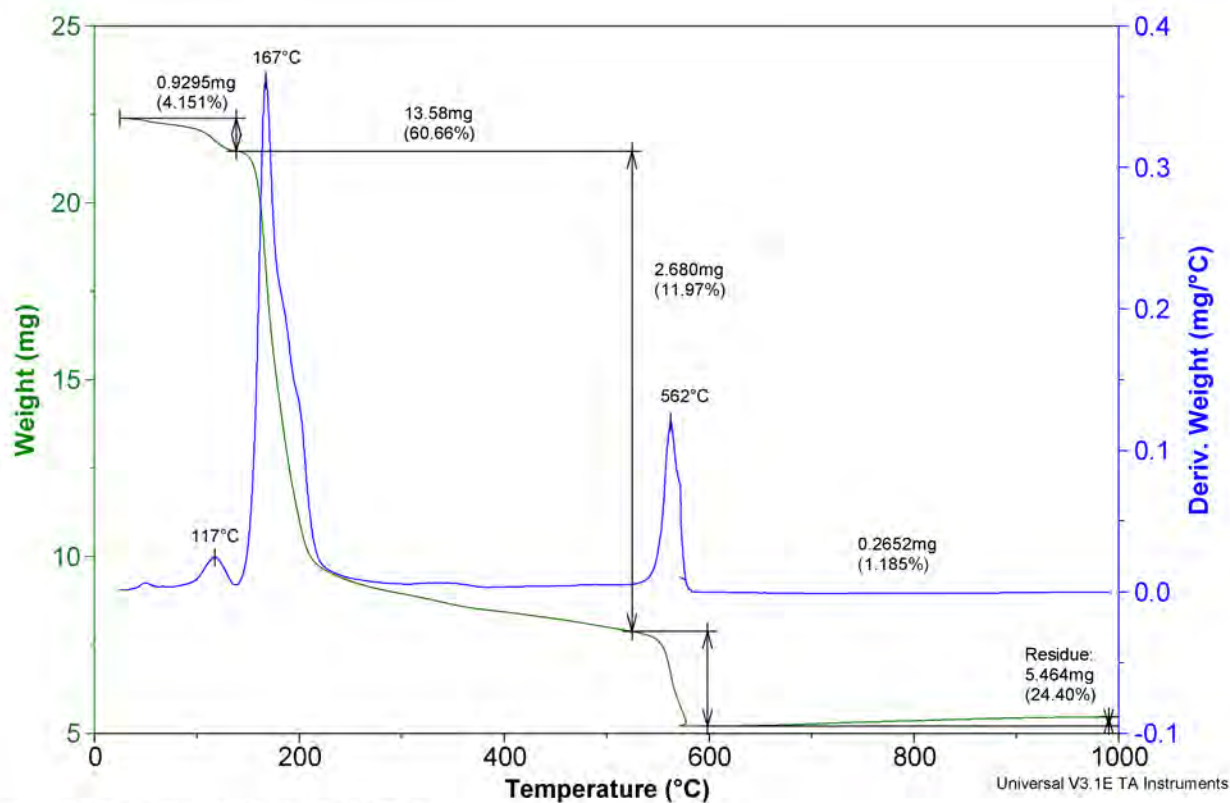


Figura A.17: TG/DTA do Gd[DS]₃ em Ar.

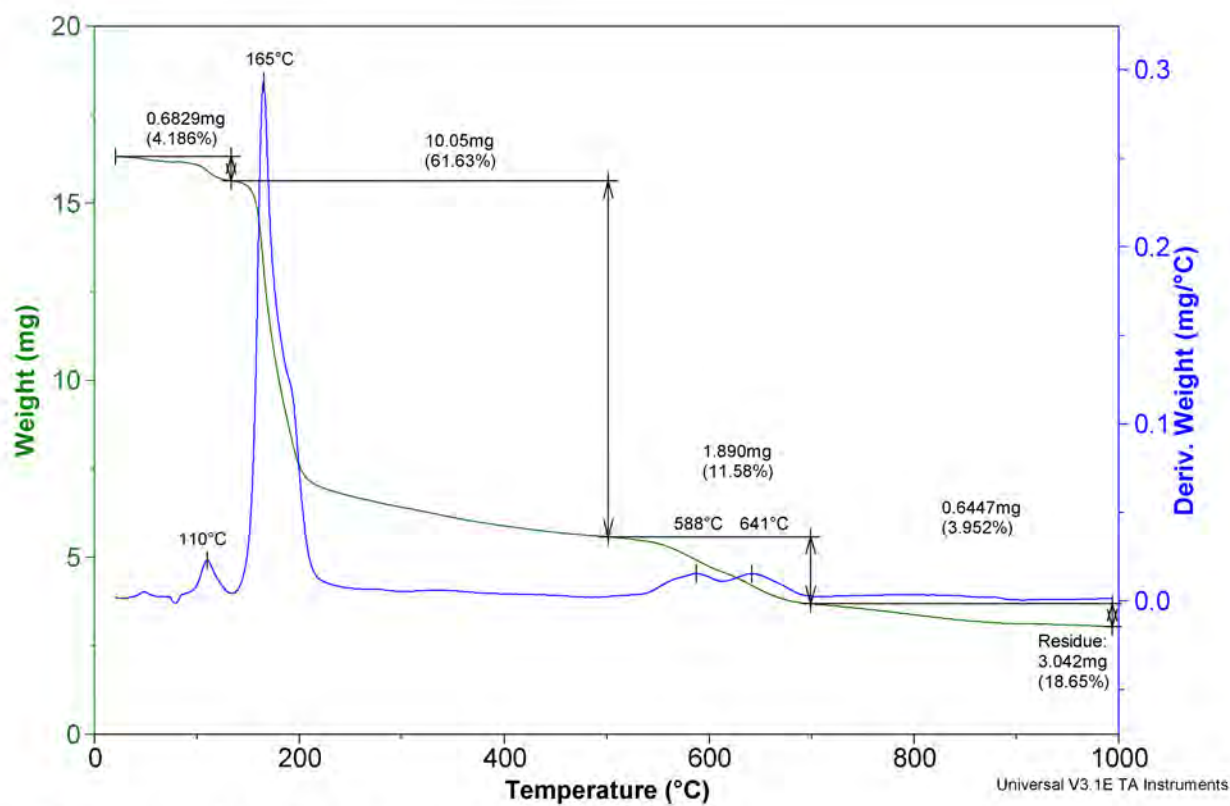


Figura A.18: TG/DTA do Gd[DS]₃ em He.

ANEXO B

Currículo Lattes

Grace Ferreira Ghesti
Curriculum Vitae

Abril/2009

Grace Ferreira Ghesti

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Grace Ferreira Ghesti
Nome em citações bibliográficas GHESTI, G. F.;GHESTI, G
Sexo feminino

Endereço profissional Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise
Campus Universitário Darcy Ribeiro, Instituto de Química, A1-62/21
Asa norte - Brasília
70904-970, DF - Brasil
Telefone: 061 37994547

URL da home page: <http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatálise>

Endereço eletrônico
e-mail para contato : grace@unb.br

Formação Acadêmica/Titulação

- 2006 - 2009** Doutorado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Preparação e Caracterização de Catalisadores Para Produção de Biocombustíveis
Orientador: Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Palavras-chave: Catalisadores, Catálise, Biodiesel, Transesterificação, Esterificação, Espectroscopia
Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise, Físico Química Inorgânica, Termodinâmica Química
Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Outros
- 2005 - 2006** Mestrado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Estudo de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Conversão por Espectroscopia Raman, Ano de obtenção: 2006
Orientador: Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Palavras-chave: Biodiesel, Raman, USY, Zeólita, Transesterificação, Cério
Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Química Inorgânica, Métodos Óticos de Análise
Setores de atividade : Fabricação de catalisadores, Desenvolvimento de novos materiais, Outros setores
- 2008 - 2008** Especialização em Certified Brewmaster Course.
Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, VLB, Alemanha
Título: Malting Technology applied to winter barley
Orientador: Prof. Dr.-Ing. Frank-Juergen Methner
- 2001 - 2004** Graduação em Bacharelado Em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
- 2007 - 2007** Ensino Profissional de nível técnico.
SENAI-RJ - CENTRO DE TECNOLOGIA EUVALDO LODI, CETEC E. LODI, Rio De Janeiro, Brasil

Formação complementar

- 1993 - 2000** Língua Inglesa.
Wizard, WIZARD, Brasil
Palavras-chave: Inglês
- 1998 - 2001** Língua Espanhola.
Wizard, WIZARD, Brasil
Palavras-chave: Espanhol

2006 - 2006

Curso de curta duração em Escola de Catálise.
Universidade Tiradentes, UNIT, Aracaju, Brasil

Atuação profissional

1. Companhia de Bebidas das Américas - AMBEV

Vínculo institucional

2008 - Atual Vínculo: Celetista formal , Enquadramento funcional: Especialista em desenvolvimento , Carga horária: 40, Regime: Integral
Outras informações:
Trabalha como especialista em cerveja onde atua desenvolvendo novas cervejas e novas tecnologias aplicadas à cerveja.

2. Universidade de Brasília - UNB

Vínculo institucional

2005 - 2009 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: colaboradora com alguns catalisadores , Carga horária: 4, Regime: Parcial
Outras informações:
Desenvolveu alguns catalisadores e os mesmos foram aplicados a alguns projetos desenvolvidos no LabCat - UnB

Atividades

2007 - 2009 Projetos de pesquisa, Conselho de Ensino, Pesquisa e Extensão
Participação em projetos:
Projeto entre o LabCat e a Petrobrás em Biodiesel

2007 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química
Linhas de Pesquisa:
Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos

2005 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química
Linhas de Pesquisa:
Novos Materiais Para Produção de Biocombustíveis

2005 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química
Linhas de Pesquisa:
Desenvolvimento de Novos Métodos Espectroscópicos Aplicados ao Monitoramento e Quantificação de Biodiesel

Linhas de pesquisa

1. Desenvolvimento de Novos Métodos Espectroscópicos Aplicados ao Monitoramento e Quantificação de Biodiesel

Objetivos: Desenvolvimento de Novos Métodos Espectroscópicos (FT-Raman, RMN e HATR/FTIR) Aplicados ao Monitoramento e Quantificação de Biodiesel.

Palavras-chave: Espectroscopia, RMN, Raman, FTIR, ATR, Biodiesel
Áreas do conhecimento : Métodos Óticos de Análise, Instrumentação Analítica

2. Novos Materiais Para Produção de Biocombustíveis

Objetivos: Síntese, caracterização e aplicação de novos materiais na produção de biocombustíveis por reações de transesterificação e esterificação.

Palavras-chave: Síntese, Caracterização, Catalisadores, Biodiesel, Transesterificação, Esterificação
Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise, Química, Físico Química Inorgânica
Setores de atividade : Fabricação de Produtos Químicos

3. Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos

Objetivos: O objetivo da pesquisa reside na síntese, caracterização e aplicação de catalisadores sólidos com propriedades ácidas e/ou oxi-redutoras utilizáveis na indústria de petróleo, petroquímica e química fina visando a formação de produtos com maior Conversão e seletividade em processos mais limpos ambientalmente. Os sólidos estudados no momento consistem principalmente de zeólitas, peneiras moleculares, polioxometalatos e óxidos de metais de transição suportados em sílica-alumina, sílica e alumina.

Palavras-chave: Síntese, Caracterização, Catalisadores Heterogêneos, Zeólita, Cal-Ad

Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise, Físico Química Inorgânica, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Fabricação de Produtos Químicos

Projetos

2007 - 2009 Projeto entre o LabCat e a Petrobrás em Biodiesel

Descrição: Projeto aprovado pela Petrobrás em julho de 2006 sobre usos da glicerina proveniente da obtenção do biodiesel. Projeto do Grupo de Catálise do IQ/UnB.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Integrantes: Grace Ferreira Ghesti (Responsável);

Financiador(es):

Revisor de periódico

1. **Energy & Fuels -**

Vínculo

2008 - Atual Regime: Parcial

2. **Journal of the American Oil Chemists' Society -**

Vínculo

2008 - Atual Regime: Parcial

Áreas de atuação

1. Físico Química Inorgânica
2. Cinética Química e Catálise
3. Determinação de Estrutura de Compostos Inorgânicos
4. Campos de Coordenação
5. Termodinâmica Química
6. Métodos Óticos de Análise

Idiomas

Inglês Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Espanhol Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. GHESTI, G. F., MACEDO, J., PARENTE, V., DIAS, J., DIAS, S.
Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. *Applied Catalysis. A, General.* , v.355, p.139 - 147, 2009.
2. COSTA, A.A., GHESTI, G. F., MACEDO, J.L., BRAGA, V.S., SANTOS, M.M., DIAS, J.A., DIAS, S.C.L.
Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical.* , v.282, p.149 - 157, 2008.
Palavras-chave: Síntese, Caracterização, Metaloporfirina, MCM-41, Oxidação do Cicloexeno
Áreas do conhecimento: Catalise Heterogenea, Físico Química Inorgânica
3. MACEDO, J.L., GHESTI, G. F., DIAS, J.A., DIAS, S.C.L.
Liquid phase calorimetry and adsorption analyses of zeolite beta acidity. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics.* , v.10, p.1584 - , 2008.
Palavras-chave: Zeólita Beta, Caracterização, Cal-Ad, Calorimetria, Adsorção, Piridina
Áreas do conhecimento: Catalise Heterogenea, Físico Química Inorgânica, Termodinâmica Química
4. GHESTI, G. F., MACEDO, J.L., RESCK, I.S., DIAS, J.A., DIAS, S.C.L.
FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with ¹H NMR Spectroscopy Methods. *Energy & Fuels.* , v.21, p.2475 - 2480, 2007.
Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, óleo de soja, Raman, RMN, Quantificação
Áreas do conhecimento: Métodos Óticos de Análise, Físico Química Inorgânica, Espectroscopia
Setores de atividade: Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado, Desenvolvimento de novos materiais, Energia
5. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
Investigation of Pyridine Sorption in USY and Ce/USY Zeolites by Liquid Phase Microcalorimetry and Thermogravimetry Studies. *Microporous and Mesoporous Materials.* , v.100, p.27 - 34, 2007.
Palavras-chave: Zeólita, USY, Cério, Calorimetria, Cal-Ad, Acidez
Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química
Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo
6. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., BRAGA, V. S., SOUZA, A. T. C. P., PARENTE, V. C. I., FIGUERÊDO, E. S., RESCK, I. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
Application of Raman Spectroscopy to Monitor and Quantify Ethyl Esters in Soybean Oil Transesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* , v.83, p.597 - 601, 2006.
Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, Raman, Análise Multivariada, PLS, Quantificação
Áreas do conhecimento: Química Analítica, Métodos Óticos de Análise
Setores de atividade: Outros setores

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., PADILHA, J. F., PONTES, L. A. M., DIAS, J.A., DIAS, S. C. L.
Estudo da Acidez de Zeólitas por Calorimetria e Adsorção em Fase Líquida e da Atividade na Conversão do Decano In: XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2008, Málaga (Espanha). *Anais do XXI SICAT, 2008, Málaga, Espanha.*
XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis. , 2008. v.1.
Palavras-chave: Catalisadores, Decano, Hidrocrackeamento, Hidroisomerização
Áreas do conhecimento: Cinética Química e Catálise
Setores de atividade: Indústrias de Transformação
Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso
2. DIAS, J. A., DIAS, S. C. L., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., SANTOS, L. A. P., GHESTI, G. F.
Utilização das Zeólitas USY, Ce/USY, Ba/USY e Sr/USY na Transesterificação de Óleo de Soja para Produção de Biodiesel. In: XXI Simposio Ibero Americano de Catálisis, 2008., 2008, Málaga (Espanha).
XXI SICAT, 2008. , 2008.
Palavras-chave: Biodiesel, Catalisadores, Conversão, Esterificação, Transesterificação
Áreas do conhecimento: Cinética Química e Catálise, Química
Setores de atividade: Indústrias de Transformação
Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. BRAGA, V. S., MACEDO, J. L., BARROS, I. C. L., GARCIA, F. A., GHESTI, G. F., RESCK, I. S., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Catalisadores Contendo Pentóxido de Nióbio Suportado em Cinzas de Casca de Arroz e suas Aplicações em Reações de Esterificação de Ácido Oléico e Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de galinhas - PE.

Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise., 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários, Home page: [<http://www.14cbcat.org>]

4. COSTA, A. A., GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PINTO, D. S., SANTOS, M. M., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 e sua Aplicação em Reações de Esterificação In: XV Congresso Argentino de Catálise e 4º Congresso de Catálise do Mercosul, 2007, La Plata - ARG.

Anais do XV Congresso Argentino de Catálise e 4º Congresso de Catálise do Mercosul., 2007.

Referências adicionais : Argentina/Português. Meio de divulgação: Vários, Home page: [<http://www.xvcac-ivmerccat.org.ar>]

5. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., COSTA, A. A., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Investigação dos Ciclos Catalíticos das Zeólitas USY e Ce/USY na Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol para Produção de Biodiesel In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de galinhas - PE.

Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise., 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários, Home page: [<http://www.14cbcat.org>]

6. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., SANTOS, L. A. P., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Produção de Biodiesel a Partir da Transesterificação Etilica de Óleo de Soja com Zeólitas Ba/USY e Sr/USY In: XV Congresso Argentino de Catálise e 4º Congresso de Catálise do Mercosul, 2007, La Plata - ARG.

Anais do XV Congresso Argentino de Catálise e 4º Congresso de Catálise do Mercosul., 2007.

Referências adicionais : Argentina/Português. Meio de divulgação: Vários, Home page: [<http://www.xvcac-ivmerccat.org.ar>]

7. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Investigação da Sorção de Piridina em Zeólitas USY e Ce/USY por Microcalorimetria em Fase Líquida e Termogravimetria In: XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, 2006, Gramado - RS.

Anais do XX SICat., 2006.

Palavras-chave: Zeólita, USY, Terra-rara, Cal-Ad, Análise Térmica, Acidez

Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [<http://congresscentral.locaweb.com.br/xxsicat/>]

Trabalho apresentado na forma de pôster.

8. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PAULO, M., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Análise Térmica e Espectroscópica de Zeólitas Y Modificadas Utilizando Piridina como Molécula Prova In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, 2005, Foz do Iguaçu - PR.

Anais do 13º CBCat e 3º MercoCat., 2005. v.3. p.1400 - 1405

Palavras-chave: Zeólita Y, Zeólita USY, Análise Térmica, FTIR, Piridina, TPD

Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [<http://200.152.208.135/cbcat/>]

Resumo: Diversas zeólitas Y modificadas foram caracterizadas por TG/DTG e FTIR após adsorção de piridina. Os experimentos de adsorção foram realizados simultaneamente para todas as amostras. Caracterizações estruturais foram realizadas por DRX, ICP-AES e FTIR. As principais amostras analisadas foram as zeólitas Y e USY (zeólita Y ultra-estável). Os resultados mostraram que nem todos os sítios de Al são acessíveis à molécula de piridina. Ambas as amostras apresentaram curvas DTG semelhantes e os resultados de FTIR mostraram apenas bandas relativas à acidez de Brønsted. Além disso, uma zeólita Y tratada com HCl resultou numa amostra amorfa, com poucos sítios ácidos, mas ainda apresentando sítios de Brønsted. A incorporação de cério na zeólita USY levou a uma estabilização da estrutura sem perdas consideráveis de acidez. A metodologia utilizada neste trabalho para caracterização de catalisadores mostrou-se rápida e eficiente na obtenção do tipo e do número total de sítios ácidos existentes nas amostras.

9. MACEDO, J. L., PADILHA, J. F., PONTES, L. A. M., PAULO, M., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Hidroisomerização-craqueamento de n-Decano Sobre Zeólitas Bifuncionais In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, 2005, Foz do Iguaçu - PR.

Anais do 13º CBCat e 3º MercoCat., 2005. v.3. p.1553 - 1558

Palavras-chave: Hidroisomerização, Hidrocraqueamento, Zeólita USY, Zeólita Beta, Bifuncional, Decano

Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [<http://200.152.208.135/cbcat/>]

Resumo: A transformação do n-decano foi estudada a 300 °C, 15 bar e razão molar H₂/n-C₁₀ = 6 sobre os catalisadores Pt/HUSY e Pt/HBEA contendo 1 % de Pt em massa. A acidez de ambas as zeólitas, antes da introdução de Pt, foi determinada por calorimetria de piridina em fase líquida e análises térmicas. Apesar da diferença na natureza, quantidade e força dos sítios ácidos, ambos os catalisadores apresentaram alta atividade para o craqueamento e baixa seletividade para produção de isômeros de C₁₀. Os desempenhos das amostras foram bastante similares, tanto em conversão quanto em seletividade e estabilidade. As zeólitas sem Pt apresentaram desempenhos inferiores em conversão e estabilidade quando comparadas aos catalisadores bifuncionais. No entanto, foram mais seletivos para isômeros de n-C₁₀. A conversão global e, em particular, o craqueamento do n-decano mostraram a mesma ordem: Pt/HBEA > Pt/HUSY > HUSY > HBEA. Já para a isomerização observou-se: HUSY > HBEA > Pt/HBEA > Pt/HUSY. Esses resultados indicam que a função metálica evita a desativação dos sítios ácidos mais fortes dos catalisadores, fazendo com que estes permaneçam ativos para o craqueamento.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SOUZA, J. A. S., MATTOS, F., COTRIM, A. B. A., SILVA, M. G. L., SANTOS, L. A. P., GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Influência da Temperatura de Calcinção na Acidez e Atividade Catalítica da Zeólita Beta In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 31ª Reunião Anual da SBQ., 2008. v.Único.

Palavras-chave: Zeólita, Calorimetria, Caracterização, Acidez, Cal-Ad, Análise Térmica, Beta

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Termodinâmica Química, Química

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

2. MATTOS, F., COTRIM, A. B. A., SILVA, M. G. L., SOUZA, J. A. S., SANTOS, L. A. P., PARENTE, V. C. I., MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Investigação da Atividade de Catalisadores Zeolíticos Modificados em Ciclos de Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 31ª Reunião Anual da SBQ., 2008. v.Único.

Palavras-chave: Zeólita, Caracterização, Acidez, Transesterificação, Biodiesel

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Química

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. SILVA, M. G. L., SOUZA, J. A. S., MATTOS, F., COTRIM, A. B. A., SANTOS, L. A. P., GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Potencialidade do Modelo HATR/PLS na Região do Infravermelho Médio no Monitoramento e Quantificação de Biodiesel In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 31ª Reunião Anual da SBQ., 2008. v.Único.

Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, Esterificação, FTIR, ATR

Áreas do conhecimento: Instrumentação Analítica, Métodos Óticos de Análise

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4. COTRIM, A. B. A., SILVA, M. G. L., SOUZA, J. A. S., MATTOS, F., SANTOS, L. A. P., OLIVEIRA, C. F., GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação de Borra Ácida com Catalisadores Ácidos In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 31ª Reunião Anual da SBQ., 2008. v.Único.

Palavras-chave: Esterificação, Borra Ácida, Heteropoliácidos, Catálise, Acidez

Áreas do conhecimento: Cinética Química e Catálise, Físico Química Inorgânica

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

5. MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Acidity Characterization of Nanosized Beta Zeolite In: 1º Encontro Franco-Brasileiro de Nanociência, Nanotecnologia e Nanobiotecnologia, 2007, Brasília - DF.

Book of Abstracts of the 1º Encontro Franco-Brasileiro de Nanociência, Nanotecnologia e Nanobiotecnologia., 2007. p.44 - 44

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.nanofb1.unb.br]

6. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., FIGUERÊDO, E. S., COSTA, A. A., PARENTE, V. C. I., RESCK, I. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Determinação de Biodiesel por Espectroscopia Raman e 1H RMN durante a Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br/30ra/]

7. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., RESCK, I. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Transesterification Reaction and its

Correlation with ¹H NMR Spectroscopy Methods In: American Chemical Society 233rd National Meeting & Exposition, 2007, Chicago - IL.

Proceedings of the American Chemical Society 233rd National Meeting & Exposition. Washington: American Chemical Society, 2007.

Referências adicionais : Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Vários, Home page: [http://portal.acs.org]

8. COSTA, A. A., GHESTI, G. F., COTRIM, A. B. A., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L., MACEDO, J. L. Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 Utilizando uma Metodologia Alternativa de Síntese In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br/30ra/]

9. COSTA, A. A., GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Metalloporphyrins Catalysts Anchored on MCM 41 for the Selective Oxidation of Cyclohexene In: American Chemical Society 233rd National Meeting & Exposition, 2007, Chicago - IL.

Proceedings of the American Chemical Society 233rd National Meeting & Exposition. Washington: American Chemical Society, 2007.

Referências adicionais : Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Vários, Home page: [http://portal.acs.org]

10. MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., COSTA, A. A., FIGUERÊDO, E. S., COTRIM, A. B. A., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Potencialidades da Espectroscopia Raman no Monitoramento e Quantificação de Biodiesel Obtido por Esterificação de Ácidos Graxos In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br/30ra/]

11. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Trasesterificação de Óleo de Soja com Etanol por Zeólitas USY In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br/30ra/]

12. MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Determinação da Acidez da Zeólita Beta por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida (Cal-Ad) In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 29ª Reunião Anual da SBQ. , 2006. v.1. p.17 - 17

Palavras-chave: Zeólita, Beta, Calorimetria, Adsorção, Cal-Ad, Acidez

Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: http://www.s bq.org.br/29ra/

13. MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Determinação da Acidez da Zeólita Beta por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida (Cal-Ad) In: 1º Workshop de Pós-Graduação em Química do Centro-Oeste e 1º Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Brasília - DF.

Anais do 1º Workshop de PG em Química do Centro-Oeste e 1º Encontro Regional do DF da SBQ. , 2006. v.1. p.QI-07 -

Palavras-chave: Zeólita, Beta, Calorimetria, Adsorção, Cal-Ad, Acidez

Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

14. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., FIGUERÊDO, E. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Determinação da Acidez de Zeólitas HUSY e Ce/HUSY por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 29ª Reunião Anual da SBQ. , 2006. v.1. p.34 - 34

Palavras-chave: Zeólita, Cério, Terra-rara, Calorimetria, Acidez

Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: http://www.s bq.org.br/29ra/

15. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., FIGUERÊDO, E. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Determinação da Acidez de Zeólitas HUSY e Ce/HUSY por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida In: 1º Workshop de Pós-Graduação em Química do Centro-Oeste e 1º Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Brasília - DF.

Anais do 1º Workshop de PG em Química do Centro-Oeste e 1º Encontro Regional do DF da SBQ., 2006. v.1. p.Q1-08 -

Palavras-chave: Zeólita, Calorimetria, Cério

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

16. MACEDO, J. L., GARCIA, F. A., SOUZA, A. T. C. P., CALIMAN, E., GHESTI, G. F., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Modificação de Calorímetro Isoperibol para Titulações Heterogêneas In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 29º Reunião Anual da SBQ., 2006. v.1. p.117 - 117

Palavras-chave: Calorímetro, Isoperibol, Modificação, Titulação, Catalisadores Heterogêneos

Áreas do conhecimento: Instrumentação Analítica, Cinética Química e Catálise

Setores de atividade: Outros

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: <http://www.s bq.org.br/29ra/>

17. MACEDO, J. L., PAULO, M., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Determinação das Propriedades Ácidas da Zeólita Beta por Calorimetria em Fase Líquida e Análise Térmica: Efeito da Temperatura de Ativação In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.

Anais da 28º Reunião Anual da SBQ., 2005. v.1.

Palavras-chave: Zeólita Beta, Acidez, Caracterização, Calorimetria, Análise Térmica, DRIFTS

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: <http://www.s bq.org.br/28ra/>

18. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PAULO, M., SOUZA, A. T. C. P., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Estudo da Reação de Transesterificação por Análises Térmicas: Determinação da Conversão e Qualidade do Biodiesel In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.

Anais da 28º Reunião Anual da SBQ., 2005. v.1.

Palavras-chave: Análise Térmica, Transesterificação, Biodiesel, Análise de Combustíveis, óleo de soja, Conversão

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Instrumentação Analítica

Setores de atividade: Outros

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: <http://www.s bq.org.br/28ra/>

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Caracterização da Acidez de Zeólitas HUSY e HBEA por Cal-Ad In: VI Encontro Norte/Nordeste/Centro-Oeste de Catálise, 2006, Aracaju - SE.

Anais do VI EnCat., 2006. v.1. p.75 - 76

Palavras-chave: Acidez, Caracterização, USY, Beta, Cal-Ad, Calorimetria

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: <https://webapp.xprocess.com.br/catalise/>

2. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Ce e Mn In: VI Encontro Norte/Nordeste/Centro-Oeste de Catálise, 2006, Aracaju - SE.

Anais do VI EnCat., 2006. v.1. p.85 - 86

Palavras-chave: Caracterização, Zeólita, USY, Modificação, Cério, Manganês

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: <https://webapp.xprocess.com.br/catalise/>

3. MACEDO, J. L., PADILHA, J. F., PONTES, L. A. M., CALIMAN, E., PAULO, M., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Correlação entre Conversão Catalítica e Parâmetros de Acidez de Catalisadores Heterogêneos In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, 2005, Foz do Iguaçu - PR.

Anais do 13º CBCat e 3º MercoCat., 2005. v.3. p.1804 - 1805

Palavras-chave: Catalisadores Heterogêneos, Zeólita, Heteropoliácidos, Correlação, Conversão, Hidroisomerização-craqueamento

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: <http://200.152.208.135/cbcats/>

4. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., DIAS, S. C. L., PAULO, M., DEZANETI, Luiz Marcos, DIAS, J. A.

Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Cério In: V Encontro Norte/Nordeste/Centro-Oeste de Catálise, 2004, Recife - PE.

Anais do V ENCAT, 2004. v.1. p.120 - 120

Palavras-chave: Zeólita, Caracterização, Cério, USY, Calorimetria, Análise Térmica

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.ufpe.br/v_encat

Produção Técnica

Processos ou técnicas com registro ou patente

1. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Produção de Biodiesel por Transesterificação e Esterificação Catalisada Por Tris-Dodecilsulfato de Cério, 2007

Patente: Privilégio de Inovação n.0701850-9, Catalisadores para Produção de Biodiesel. 28 de Março de 2007 (Depósito);

Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, Esterificação, Catalisador ácido de Lewis, Tris-dodecilsulfato de cerio

Áreas do conhecimento: Cinética Química e Catálise, Físico Química Inorgânica, Química

Referências adicionais: Brasil/Português. Home page: http://www.inpi.gov.br

Demais Trabalhos

1. GHESTI, G. F., DIAS, S. C. L.

Preparação e Caracterização de Catalisadores Envolvendo Sais de Cério em Zeólitas USY (Projeto PIBIC), 2005.

Palavras-chave: Zeólita, USY, Cério, Preparação, Caracterização, Catalisadores

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise, Termodinâmica Química

Setores de atividade: Desenvolvimento de novos materiais, Fabricação de catalisadores, Refino de petróleo

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **American Chemical Society 233rd National Meeting & Exposition, 2007.** (Encontro)

FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Transesterification Reaction and its Correlation with ¹H NMR Spectroscopy Methods.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **VI Encontro Norte/Nordeste/Centro-Oeste de Catálise, 2006.** (Encontro)

Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Ce e Mn.

Palavras-chave: Catálise, Energia, Desenvolvimento Regional

Áreas do conhecimento: Química

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.** (Congresso)

Determinação da Acidez de Zeólitas HUSY e Ce/HUSY por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida.

Áreas do conhecimento: Química

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **1º Workshop de Pós-Graduação em Química do Centro-Oeste e 1º Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química, 2006.** (Encontro)

Determinação da Acidez de Zeólitas HUSY e Ce/HUSY por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida.

Áreas do conhecimento: Química

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, 2006.** (Simpósio)

Investigação da Sorção de Piridina em Zeólitas USY e Ce/USY por Microcalorimetria em Fase Líquida e Termogravimetria.

6. **Potencial do Pinhão-mansão para o Programa Nacional do Biodiesel, 2006.** (Seminário)

Palavras-chave: Biodiesel, Pinhão-mansão

Áreas do conhecimento: Química

7. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.** (Congresso)

Estudo da Reação de Transesterificação por Análises Térmicas: Determinação da Conversão e Qualidade do Biodiesel.

Áreas do conhecimento : Química

8. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **V Encontro Norte/Nordeste/Centro-Oeste de Catálise, 2004.** (Encontro)

Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Cério.

Palavras-chave: Zeólita, Análise Térmica, Caracterização, Calorimetria, Cério, USY

Áreas do conhecimento : Química

9. **27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004.** (Congresso)

Áreas do conhecimento : Química

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicado em periódico.....	6
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	31

Produção Técnica

Processos ou técnicas (outra).....	1
Patentes.....	1
..	1

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	3
Participações em eventos (seminário).....	1
Participações em eventos (simpósio).....	1
Participações em eventos (encontro).....	4

Demais trabalhos relevantes

Demais trabalhos relevantes.....	1
----------------------------------	---

Citações em bases bibliográficas

Web of Science Número total de citações : 16; Número de trabalhos : 5 Data : 04/03/2008; Fator H: 3;

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

Ghesti, GF

SCOPUS Número total de citações : 16; Número de trabalhos : 6 Data : 05/03/2009

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

Ghesti, G.