

**UnB – UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**Instituto de Química – Laboratório de Catálise**

**GRACE FERREIRA GHESTI**

**ESTUDO DE CATALISADORES PARA OBTENÇÃO DE  
BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO  
DO RENDIMENTO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias**

**BRASÍLIA - DF**

**2006**



UnB – Universidade de Brasília

LabCat – Laboratório de Catálise



**ESTUDO DE CATALISADORES PARA  
OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR  
TRANSESTERIFICAÇÃO E  
DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO  
POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**Grace Ferreira Ghesti**



UnB – Universidade de Brasília

LabCat – Laboratório de Catálise



# **Estudo de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman**

**Grace Ferreira Ghesti**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília

2006

*Aos meus pais, Luiz e Hilda, à minha avó, Ondina e ao meu amigo Julio.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, prof. Sílvia, por ter me aceitado mesmo depois de tantos experimentos errados. Por ter me orientado, apoiado e defendido sempre. Ao prof. Zeca pelas discussões, orientações e pela compreensão. Ambos foram os meus “pais na química”.

Agradeço ao Julio, amigo, parceiro de bancada pelo apoio durante todo esse período que estive no Labcat assim como compreensão e lanchinhos.

Agradeço a minha família por sempre me apoiar e por entender as minhas decisões. Às vezes estive ausente, mas tudo isso tem um sentido. Devo a vocês vários almoços de domingo, idas a chácara, entre outras.

Agradeço ao Rafael pelo apoio durante todo o curso. Devo muito a você por estar presente nos momentos difíceis e aceitar os meus atrasos nos finais de semana. À família Rodrigues pelos almoços, viagens e a presença de todos vocês durante este período. Vocês são muito especiais para mim!!!

À professora Inês pelas dúvidas, espectros e discussões.

Às minhas amigas do 2º grau: Daniella Pinho, Milena, Aline, Elisa pela amizade, reuniões, torta de limão e frango bem sucedidos. Mas não posso me esquecer das frustradas noites de culinária.

Às minhas amigas químicas: Dani e Drica. Pelos momentos inesquecíveis e surreais que passamos assim como o ombro sempre amigo.

À minhas novas amigas: Patrícia e Andréia pelo apoio, conversas, momentos vívidos. Obrigada por ter me tranquilizado no dia do estresse na entrega da minha dissertação.

À família Labcat por tudo!!! Momentos inexplicáveis. Valdico, Julio, Fillipe, Vicente, Esdras, vocês são os caras!!!

Aos funcionários e professores da UnB.

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

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

Grace,  
Julho de 2006.

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança que  
confronta os fenômenos naturais que o impressionam como faziam os contos de  
fada.”

*Marie Curie*

## **Resumo:**

Biodiesel foi 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 em decorrência dos seus benefícios ambientais. Atualmente, pode ser usado na sua forma pura ou misturado ao diesel derivado do petróleo. A reação de transesterificação tem sido o método mais utilizado e importante para se produzir biodiesel. Neste trabalho, a reação de óleo de soja com etanol foi utilizada obtendo-se ésteres e glicerol. Com a finalidade de aumentar o rendimento da reação, foram aplicados catalisadores de diversos tipos, dentre eles básicos ou ácidos. Como a reação catalisada por base exige muitos cuidados, a catalisada por ácido tem sido uma alternativa bastante promissora. Devido à corrosividade dos ácidos homogêneos comuns, teve-se como um dos objetivos desse trabalho, estudar catalisadores ácidos ambientalmente corretos que pudessem ser separados dos reagentes sem que fosse necessária uma etapa de neutralização. Para isso, duas zeólitas foram preparadas, caracterizadas e testadas na reação: HUSY e Ce/HUSY. O rendimento da reação para as respectivas zeólitas foi de 59,5 % e 59,8%. Além disso, sintetizou-se um novo catalisador que em condições brandas apresentou rendimento de 100%. No entanto, um dos principais problemas encontrados no estudo ou aplicações industriais do processo de transesterificação de óleos vegetais é como medir o rendimento de ésteres após ou durante a reação. Neste trabalho investigou-se também o potencial da espectroscopia Raman na quantificação e monitoramento da reação. Embora os métodos espectroscópicos apresentem menor sensibilidade que os métodos cromatográficos, os dados obtidos por espectroscopia podem ser correlacionados com outras técnicas permitindo quantificar o biodiesel produzido rapidamente.

**Abstract:**

Biodiesel has been defined as esters of long chain fatty acids from renewable resources such as vegetable oils (soybean, rapeseed, sunflower, castor bean, etc) or animal fat. As an alternative fuel, it has been very attractive when compare to diesel due to its environmental benefits. Nowadays, it can be used pure or blended to fossil diesel. The transesterification reaction has been the most used and important method to produce biodiesel. In this work, the reaction of soybean oil with ethanol was used to obtain esters and glycerol. With the purpose to increase the reaction yield, several types of catalysts (acidic, basic or enzymatic) have been applied. Since the basic catalyzed reaction requires much cares, the acidic catalyzed reaction has been a very promising alternative. Due to the corrosive properties of common homogeneous acids, one of the goals of this research was to study green acid catalysts that could be separate from the reactants without the requirement of neutralization steps. For this, two zeolites, HUSY and Ce/HUSY, were prepared, characterized and tested in the reaction. The reactions using the zeolites yielded 59.5 and 59.8%, respectively. Besides, a new catalyst was synthesized, and at mild conditions showed 100% of yield. On other hand, one of the main problems encountered in studies or industrial applications of transesterification process for vegetable oils is to quantify the ester content during or after reaction. This work also explored the potentiality of Raman spectroscopy to quantify and monitor the reaction. Although spectroscopic methods are less sensitive than chromatographic ones, the data obtained by Raman can be correlated with other techniques, allowing biodiesel yield and quality to be quickly assessed.



## Índice

<b>Capítulo 1: Introdução.....</b>	<b>- 1 -</b>
1.1. Definição .....	- 2 -
1.2. Histórico.....	- 2 -
1.3. Contexto.....	- 4 -
1.4. Diferenças entre o diesel convencional, o biodiesel e óleo vegetal.....	- 6 -
1.4.1 Qualidade do biodiesel .....	- 8 -
1.5. Produção do biodiesel.....	- 8 -
1.5.1 Pirólise ou craqueamento térmico .....	- 8 -
1.5.2 Microemulsão.....	- 9 -
1.5.3 Transesterificação.....	- 10 -
1.6. Objetivos .....	- 13 -
<b>Capítulo 2: Aplicação da espectroscopia Raman no monitoramento e quantificação de biodiesel (ésteres de etila) na reação de transesterificação do óleo de soja.....</b>	<b>- 17 -</b>
2.1 Introdução.....	- 15 -
PCA – Análise de componentes principais.....	- 16 -
PLS – Mínimos Quadrados Parciais.....	- 16 -
2.2 Experimental.....	- 17 -
2.3 Resultados e discussão .....	- 19 -
2.4 Conclusões .....	- 24 -
<b>Capítulo 3: Investigação da sorção de piridina em zeólitas USY e Ce/USY por microcalorimetria em fase líquida e termogravimetria.....</b>	<b>31-</b>
3.1 Introdução.....	- 26 -
3.2 Experimental.....	- 28 -
3.2.1 Materiais.....	- 28 -
3.2.2 Preparação dos Catalisadores.....	- 28 -
3.2.3 Técnicas utilizadas para a caracterização:.....	- 29 -
3.2.3.1 Análise Elementar.....	- 29 -
3.2.3.2 Difração de Raios-X.....	- 29 -
3.2.3.3 RMN no Estado Sólido .....	- 30 -
3.2.3.4 Calorimetria e Adsorção (Cal-Ad).....	- 30 -
3.2.3.5 Pré-adsorção de Piridina.....	- 30 -
3.2.3.6 Análises Térmicas.....	- 31 -
3.2.3.7 Medidas de infravermelho.....	- 31 -
3.2.3.8 Ensaio Catalítico.....	- 32 -
3.2.3.9 Análise da reação.....	- 32 -
3.3 Resultados e discussão .....	- 32 -
3.3.1 Caracterização da amostra.....	- 32 -
3.3.2 Ensaio catalítico.....	- 43 -
3.4 Conclusões .....	- 43 -
<b>Capítulo 4: Catalisador ácido de Lewis aplicado à reação de transesterificação.....</b>	<b>- 55 -</b>

<b>4.1 Introdução</b> .....	<b>- 46 -</b>
<b>4.2 Experimental</b> .....	<b>- 47 -</b>
4.2.1 <i>Síntese do catalisador</i> .....	- 47 -
4.2.2 <i>Caracterização do catalisador</i> .....	- 47 -
4.2.3 <i>Reação de transesterificação</i> .....	- 47 -
4.2.4 <i>Análise da reação</i> .....	- 48 -
<b>4.3 Resultados e Discussão</b> .....	<b>- 48 -</b>
4.3.1 <i>Caracterização dos catalisadores</i> .....	- 48 -
4.3.1.1 <i>TG/DTG/DTA e FTIR</i> .....	- 48 -
4.3.2 <i>Resultados da reação com o complexo do metal de transição</i> .....	- 48 -
4.3.2.1 <i>Curva analítica</i> .....	- 48 -
4.3.2.2 <i>Resultados da atividade catalítica do complexo do metal de transição</i> .....	- 51 -
<b>4.4 Conclusões</b> .....	<b>- 55 -</b>
<b>Anexo I:</b> .....	<b>- 68-</b>
<b>Referências:</b> .....	<b>- 87-</b>
<b>Anexo II:</b> .....	<b>- 90-</b>
<b>Anexo III:</b> .....	<b>- 109-</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras. ....	- 4 -
<b>Figura 1.2:</b> Número de artigos e patentes sobre biodiesel desde 2000.....	- 5 -
<b>Figura 1.3:</b> Estruturas representativas do diesel (a), óleo de soja (b) e biodiesel (R' = Et ou Met) (c).....	- 6 -
<b>Figura 1.4:</b> Ciclo de carbono.....	- 7 -
<b>Figura 1.5:</b> Mecanismo básico da reação de transesterificação.....	- 11 -
<b>Figura 1.6:</b> Mecanismo ácido da reação de transesterificação.....	- 12 -
<b>Figura 2.1:</b> Espectro de IV do biodiesel (a) e óleo de soja (b). ....	- 19 -
<b>Figura 2.2:</b> Espectro de Raman do óleo de soja (a) e seus respectivos etil ésteres (b). ....	- 20 -
<b>Figura 2.3:</b> Espectro de FT-Raman de várias misturas de óleo de soja:biodiesel normalizados pela banda =C-H em $3012\text{ cm}^{-1}$ . ....	- 21 -
<b>Figura 2.4:</b> Curva analítica para análise univariada usando 21 amostras (média da triplicata). $Y = -142,45 + 58,73X$ , $R^2 = 0,9983$ .....	- 21 -
<b>Figura 2.5:</b> Curvas de validação para diferentes modelos de Raman/PLS. Modelo 4 (a), 21 amostras, $R^2 = 0,9977$ e RMSE = 1,43. Modelo 5 (b), 63 amostras, $R^2 = 0,9963$ e RMSE = 1,83. ....	- 24 -
<b>Figura 3.1:</b> Modelo proposto para a estrutura de sítios de Brønsted em zeólitas.....	- 26 -
<b>Figura 3.2:</b> Estrutura da zeólita USY.....	- 27 -
<b>Figura 3.3:</b> Curva analítica de Si (●) e Al (■).....	- 29 -
<b>Figura 3.4:</b> Esquema da cela para alta temperatura do acessório de DRIFTS. ....	- 32 -
<b>Figura 3.5:</b> TG/DTG do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . ....	- 33 -
<b>Figura 3.6:</b> Difratoograma do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (a), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ calcinado a $550^\circ\text{C}$ (b) e $\text{CeO}_2$ comercial (c).....	- 33 -
<b>Figura 3.7:</b> Espectro de IV da zeólita na forma amoniacal (a) e protônica (b).....	- 34 -
<b>Figura 3.8:</b> Espectros de DRX das amostras: (a) mistura mecânica de $\text{CeO}_2$ e $\text{NH}_4\text{USY}$ calcinada (* indica picos de $\text{CeO}_2$ ), (b) $\text{Ce}/\text{HUSY}$ e (c) $\text{HUSY}$ .....	- 35 -
<b>Figura 3.9:</b> Região estrutural do espectro de IV das zeólitas (a) $\text{HUSY}$ e (b) $\text{Ce}/\text{HUSY}$ .....	- 36 -
<b>Figura 3.10:</b> Espectros de DRIFTS na região OH das zeólitas secas: (a) $\text{HUSY}$ e (b) $\text{Ce}/\text{HUSY}$ . ....	- 37 -
<b>Figura 3.11:</b> Região do espectro de IV na região da piridina coordenada, (a) $\text{HUSY}$ e (b) $\text{Ce}/\text{HUSY}$ . ....	- 39 -
<b>Figura 3.12:</b> Isotermas de adsorção de piridina vs. concentração de Py em solução para as zeólitas $\text{HUSY}$ (○) e $\text{Ce}/\text{HUSY}$ (□) ajustadas para dois sítios (-). ....	- 40 -
<b>Figura 3.13:</b> Calor de adsorção vs. concentração de Py em solução para as zeólitas $\text{HUSY}$ (○) e $\text{Ce}/\text{HUSY}$ (□) ajustados pra dois sítios (-). ....	- 40 -
<b>Figura 3.14:</b> Entalpia de adsorção em função da quantidade de piridina adsorvida para as zeólitas $\text{HUSY}$ (○) e $\text{Ce}/\text{HUSY}$ (□) (determinados por Cal-Ad).....	- 42 -
<b>Figura 3.15:</b> Distribuição da densidade de sítios das zeólitas $\text{USY}$ e $\text{Ce}/\text{USY}$ em função da entalpia de adsorção (determinados por Cal-Ad).....	- 42 -
<b>Figura 4.1:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de soja.....	- 49 -
<b>Figura 4.2:</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de soja (a) e biodiesel (f) puros e suas misturas em diversas proporções (b – e) na região entre 4,4 e 4,0 ppm. ....	- 50 -
<b>Figura 4.3:</b> Mecanismo da reação catalisada pelo complexo do metal adaptada de Schuchardt e colaboradores.17.....	- 51 -
<b>Figura 4.4:</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ das reações de transesterificação catalisadas pelo complexo durante 24 h.....	- 52 -
<b>Figura 4.5:</b> Monitoramento da reação com o complexo por 24 h. ....	- 52 -
<b>Figura 4.6:</b> Conversão das reações realizadas no reator de aço inoxidável com 1% de catalisador e razão óleo:álcool de 1:30.....	- 54 -
<b>Figura 4.7:</b> Conversão das reações realizadas no reator de aço inoxidável. ....	- 54 -

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Composição de ácidos graxos no óleo de soja.....	- 17 -
<b>Tabela 2.2:</b> Padrões utilizados para análise por Raman.....	- 18 -
<b>Tabela 2.3:</b> Otimização dos resultados por análise de regressão PLS do espectro Raman.....	- 22 -
<b>Tabela 2.4:</b> Valores preditos pelos modelos 4 e 5 de Raman/PLS para amostras que apresentam composição conhecida tratadas como desconhecidas que foram preparadas de maneira separada para testar os modelos.....	- 23 -
<b>Tabela 3.1:</b> Razões Si/Al calculadas por ICP-AES, FTIR e DRX.....	- 36 -
<b>Tabela 3.2:</b> Cálculo de células unitárias para as zeólitas NH <sub>4</sub> USY, HUSY e Ce/HUSY.....	- 36 -
<b>Tabela 3.3:</b> Parâmetros termodinâmicos obtidos em cicloexano para a reação das zeólitas HUSY e Ce/HUSY com piridina.....	- 38 -
<b>Tabela 3.4:</b> Número total de sítios ácidos determinados por TG e Cal-Ad.....	- 43 -
<b>Tabela 4.1:</b> Condições reacionais do processo em reator de aço inoxidável.....	- 43 -

# *Introdução*

## 1.1. Definição

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) definiu biodiesel como ésteres de cadeias longas derivados de ácidos graxos livres oriundos de lipídios renováveis (ou seja, fontes de carbono renováveis e não fósseis) como óleo vegetal ou gordura animal. *Bio* representa de origem renovável ou biológica, em contraste com o tradicional diesel derivado do petróleo. Como uma fonte alternativa de combustível, o biodiesel pode ser usado na sua forma pura ou misturado ao diesel derivado do petróleo.<sup>1-6</sup>

Além disso, pode ser considerado uma denominação para combustíveis e aditivos derivados de fontes renováveis, como dendê, babaçu, soja, mamona, entre outras.<sup>7</sup>

## 1.2. Histórico

Em 1859, na Pennsylvania, foi descoberto o petróleo, o qual foi extensivamente usado para a produção de querosene. Em 1895, Rudolf Diesel iniciou as pesquisas para utilização de subprodutos do petróleo como combustível para a sua invenção – motor com ignição por compressão. Em 1900, na Exposição Mundial de Paris, demonstrou o seu novo motor utilizando óleo de amendoim.<sup>3,8-9</sup>

No Brasil, desde 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis. Na década de 70, juntamente com o INT, se juntaram o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e a Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC) para desenvolver diversos projetos com essa finalidade. O projeto que teve bastante destaque foi o DENDIESEL.<sup>7</sup>

Ainda na década de 70, as experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades similares ao óleo diesel convencional: o biodiesel. As suas fontes de ácidos graxos seriam: grãos de soja, amendoim, girassol, algodão, mamona, palma, dendê e pequi. Porém, o biodiesel não teve uma grande importância em decorrência da abundância e baixos custos do petróleo.

Em 1983, motivado pelo alto preço do petróleo, foi lançado o programa Óleos Vegetais – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos. Porém, os altos custos de produção do biodiesel impediram seu uso em escala comercial.<sup>8</sup>

A década de 90 do século XX se caracterizou pela produção comercial em escala industrial, visando atender a preocupação ambiental e a introdução do conceito de desenvolvimento sustentável. Nesse período, a competitividade relativa de preços do petróleo e óleos vegetais também incentivou o desenvolvimento de produções industriais de biodiesel.<sup>3,10</sup>

Em 1998, de janeiro a março, foi realizado um teste com o uso monitorado de biodiesel B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel convencional), para uma frota de 20 ônibus urbanos que operaram normalmente com o novo combustível. A Valtra, fabricante de tratores agrícolas, também fez o teste em diversos tratores com misturas de 2% (B2), 5% (B5), 20% (B20) e 50%

(B50) de biodiesel. Para nenhuma dessas misturas houve a necessidade de alteração nos projetos de engenharia dos motores ou mesmo nos sistemas de injeção de combustíveis. Além disso, a mistura B20 foi testada em um carro volkswagen, modelo golf 1.9, que percorreu mais de vinte mil quilômetros sem a menor necessidade de alteração do motor.<sup>7,10</sup>

Em 2000, a produção da planta piloto de Ilhéus (BA) chegou a 1400 L/dia de biodiesel a partir de sua rota metílica, podendo ser adaptada para a rota etílica (torre de destilação e/ou centrifugação para a separação do éster e da glicerina).<sup>8</sup> No Rio Grande do Norte e em outras cidades do nordeste, a produção chegava a 9.000 L/dia utilizando a rota etílica.<sup>7</sup>

A produção mundial de óleos vegetais cresceu de cerca de 70 milhões de toneladas em 1997 para 90 milhões de toneladas em 2001.<sup>8</sup>

Em 2003, surge no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (Decreto Presidencial de 23/12/03) (PROBIODIESEL), que pretende prevenir a carência energética a curto e longo prazo através da ampliação gradativa da presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira, diminuir seus gastos na importação de diesel que poderá atingir uma economia de cerca de US\$ 425 milhões, reduzir o nível de desemprego e melhorar a distribuição de renda no país com a adoção deste biocombustível.<sup>3,8</sup>

As pesquisas e o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel no Brasil começaram a ser ajustadas de acordo com o tipo de cultura de oleaginosa de cada região (Figura 1.1). Na região Norte, as fontes mais usadas são dendê e soja; na região Nordeste as principais fontes são mamona, dendê, babaçu, soja e algodão; na região Centro-Oeste e Sudeste, predominam mamona, soja, algodão e girassol; e no Sul, soja, algodão, girassol e canola. A mamona tem sido uma das principais oleaginosas apoiadas pelo Governo Brasileiro, devido a sua adaptação ao semi-árido nordestino, e tem-se tornado uma das matérias-primas fundamentais para diversos estudos na área de biodiesel.<sup>9</sup>

Em 2004, algumas cidades do Brasil já começaram a utilizar esse combustível em suas frotas de ônibus urbanos, como por exemplo, algumas cidades começaram a utilizar uma mistura de 30% de óleo vegetal, 65% óleo diesel e 5% de gasolina. O litro dessa mistura apresentava custo de produção de R\$ 1,19, e as primeiras avaliações indicaram diminuição de consumo quando comparado ao uso do óleo diesel puro.<sup>7</sup>



**Figura 1.1:** Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.<sup>9</sup>

Em 2005, para que houvesse mercado de consumo garantido e como incentivo à produção de biodiesel, o Ministério da Agricultura anunciou que a lei que determinava, a partir de 2008, a obrigatoriedade de mistura de 2% de biodiesel ao diesel convencional havia sido antecipada e que passaria a vigorar a partir de janeiro de 2006.<sup>10</sup>

Assim, com as novas regras, a Petrobrás, desde esta data, começou a misturar 2% de biodiesel ao óleo diesel tradicional e a lei ainda prevê um aumento gradativo da mistura de até 5% em 2013.<sup>10-11</sup>

### 1.3. Contexto

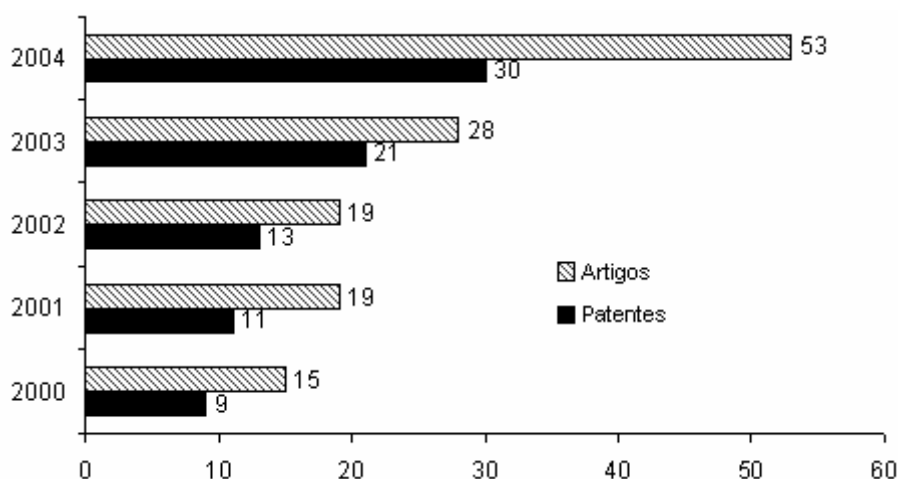
O biodiesel surge como uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo e um novo mercado para as oleaginosas. O mesmo deve atender a um conjunto de propriedades físico-químicas que garantam a sua adequação ao uso de motores de ciclo diesel.<sup>12</sup>

O estudo de fontes alternativas de combustíveis tem aumentado expressiva e consideravelmente nesta última década (Figura 1.2), em função da diminuição das reservas de petróleo e das conseqüências ambientais causadas pelos combustíveis oriundos de fontes



fósseis (gasolina e diesel). Uma das alternativas mais promissoras é o biodiesel, derivado de óleos vegetais.

Atualmente, o preço dos combustíveis fósseis é tão baixo que os sistemas produtores de energia alternativa ainda não são competitivos, exceto em alguns nichos de mercado.<sup>3</sup> Entre as fontes de energia renováveis, a energia eólica e a bioenergia de rejeitos começam a despontar como competitivas com as fontes de combustíveis fósseis, mesmo quando o custo externo, devido aos impactos no meio ambiente, não é levado em consideração. Por exemplo, são bem conhecidos danos causados pela chuva ácida proveniente da queima de combustíveis fósseis, especialmente em edificações dos séculos passados e ao solo, cuja recuperação destes impactos ambientais requer investimentos elevados que deveriam ser, portanto, incluídos nos custos reais dos sistemas de energia à base de queima de combustíveis fósseis.<sup>12</sup>



**Figura 1.2:** Número de artigos e patentes sobre biodiesel desde 2000.<sup>9</sup>

Como a produção mundial de óleos vegetais cresceu cerca de 70 milhões de toneladas em 1997 para 90 milhões de toneladas em 2001, vários países estão estimulando o desenvolvimento em escala industrial, dentre eles destacam-se: Argentina, EUA, Malásia, Alemanha, França, Itália, Áustria e outros.<sup>8</sup>

Além do aumento da produção de óleos vegetais, a produção de etanol também prosperou, alcançando 7 bilhões de litros por ano. Hoje, a capacidade instalada de produção de etanol é da ordem de 16 bilhões de litros por ano.<sup>10</sup>

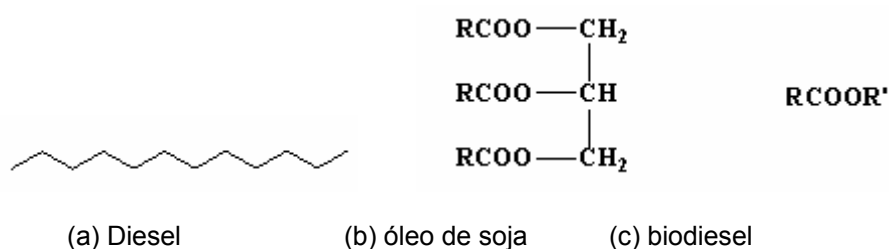
O Brasil importa cerca de 11% do óleo diesel, o consumo total de óleo diesel no país, em 2003, foi de 38.099.000 m<sup>3</sup>,<sup>13</sup> sendo que desse total, 29.437.000 m<sup>3</sup> foram consumidos no setor de transportes e deste último, 97,15% foi consumido no transporte rodoviário. Destaca-se que uma pequena parte do óleo diesel é utilizada para geração de energia (181.000 m<sup>3</sup>), especialmente, na região Norte do país, onde o sistema elétrico não é interligado. De acordo

com o programa de biodiesel do Governo Federal, deve ser realizada a adoção de 2% de biodiesel ao diesel fóssil, o que resultará na necessidade de cerca de 761.980 m<sup>3</sup> de biodiesel. Se esta demanda fosse proveniente somente da cultura da mamona, considerando uma produtividade de 1.500 kg/ha e rendimento de 45% do óleo, teria que ser plantado cerca de 1.129.000 ha. Adicionalmente, seriam produzidos cerca de 76.000 ton de glicerol e 419.100 ton de torta.<sup>13</sup>

A adição do biodiesel na faixa de 2% trouxe e continuará trazendo uma economia de divisa da ordem de US\$ 152 milhões, e com a adoção da mistura B5 esta economia chegará a US\$ 380 milhões.<sup>13</sup>

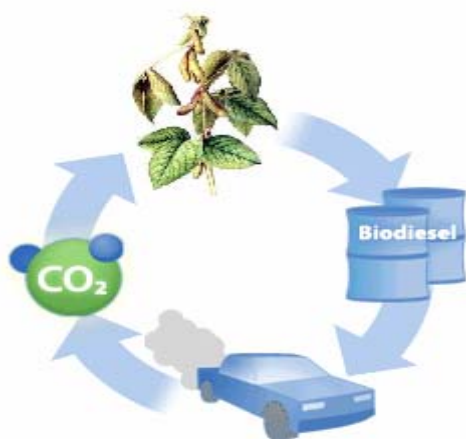
#### 1.4. Diferenças entre o diesel convencional, o biodiesel e óleo vegetal

Enquanto o diesel é composto principalmente de hidrocarbonetos (exemplo: dodecano), o biodiesel é representado por um éster etílico ou metílico<sup>5</sup> e o óleo de soja é um triglicérideo (Figura 1.3). A grande diferença entre o diesel e o biodiesel reside no grupo éster presente neste último.



**Figura 1.3:** Estruturas representativas do diesel (a), óleo de soja (b) e biodiesel (R' = Et ou Met) (c).

O combustível alternativo permite o estabelecimento de um ciclo de carbono, onde o CO<sub>2</sub> é absorvido pela planta, ela faz a fotossíntese, uma parte da energia excedente é armazenada na forma de óleo, o óleo é extraído, utilizado para a produção do biodiesel e após a combustão do biodiesel, o CO<sub>2</sub> é produzido novamente (Figura 1.4).



**Figura 1.4:** Ciclo de carbono.<sup>14</sup>

Uma das vantagens, do ponto de vista ambiental, do biodiesel, quando utilizado na sua forma pura, em relação aos combustíveis de origem fóssil é a redução da emissão de particulados (26,8% de redução), monóxido de carbono (27% de redução), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (14,4% de redução), óxidos de nitrogênio (4,6% de redução) e enxofre (20% de redução) na atmosfera (o qual permitirá ampliar a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de veículos).<sup>2,14</sup> Além disso, estudos da NSDB (*National Soydiesel Development Board*) indicam que uma proporção de 20% de biodiesel no diesel acarreta uma redução de 12% nas emissões de CO, 12% de matéria particulada e 20% de hidrocarbonetos.<sup>2,15</sup> Quanto à biodegradabilidade, a mistura é degradada duas vezes mais rápido que o diesel puro.<sup>16-17</sup>

Sua viscosidade é similar à do diesel derivado do petróleo, o seu valor de calor volumétrico é um pouco inferior ao do diesel, porém apresenta número de cetano e ponto de ignição mais elevados que o diesel. Seu ponto de fusão também é mais elevado que o diesel, contudo isso não atrapalha a partida do motor e ainda é mais seguro para manipulação e transporte por ser menos volátil.<sup>4-5,18</sup> Segundo a NBB (*National Biodiesel Board*),<sup>2</sup> mesmo em proporções inferiores a 1% (v/v) a adição de biodiesel acarreta um aumento de até 65% da lubrificidade.

Outra alternativa é o uso de óleos vegetais como combustíveis. Esses óleos não podem ser utilizados diretamente como combustível em motores diesel devido à alta viscosidade (30 a 40 cSt a 38°C); à elevada massa molecular (na faixa de 600 a 900 u, ou seja, três vezes maior que a média do diesel de petróleo); ao ponto de ignição alto (cerca de 200°C); à baixa capacidade calorífica (39 a 40 MJ/kg, em relação ao diesel de petróleo 45 MJ/kg); e ao baixo número de cetano (32 a 40, enquanto o diesel de petróleo é de 40 a 45). O valor de iodo fica na faixa de 0 a 200, dependendo da insaturação dos constituintes e o ponto de névoa e o de entorno são maiores que os do diesel de petróleo.<sup>18-19</sup>

Além das desvantagens, o uso de óleos vegetais como combustível diesel em motores diesel convencionais gera ainda uma série de problemas cuja gravidade varia com o tipo de óleo e as condições climáticas do local. A eficiência de injeção, de atomização e de combustão de óleos vegetais é bastante diferente da do diesel de petróleo.<sup>18</sup> A alta viscosidade dos óleos vegetais interfere no processo de injeção e prejudica a atomização.<sup>19</sup> A mistura ineficiente do óleo com o ar contribui para uma combustão incompleta. Por serem pouco voláteis, os óleos vegetais têm ponto de ignição alto, o que favorece a formação de depósitos de carbono, a carbonização da ponta do injetor, colagem de anéis, e diluição e degradação do óleo lubrificante. A alta viscosidade e a baixa volatilidade dificultam a operação do motor em climas frios. Polimerização térmica e oxidativa de óleos vegetais causam a formação de depósitos nos injetores, prejudicando a combustão.<sup>18-19</sup> O uso a longo prazo dos óleos vegetais gera resinas, coque nos injetores e a colagem dos anéis. Além disso, os óleos vegetais *in natura* são incompatíveis para mistura com diesel de petróleo.<sup>1,19</sup>

Em resumo, os atributos apresentados do biodiesel fazem dele um bom combustível alternativo ao diesel derivado do petróleo sendo usado em muitos países.<sup>1,18</sup>

#### **1.4.1 Qualidade do biodiesel**

A qualidade do biodiesel é muito importante para o sucesso da comercialização deste combustível.<sup>6</sup> O controle de qualidade deve se basear na ausência de mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e compostos inorgânicos. Além disso, deve-se analisar a acidez do biocombustível, a quantidade de enxofre e a quantidade de compostos sulfurados e fosforados.<sup>20</sup> É preciso ainda ter um controle rigoroso para evitar a reação de saponificação, pois cada tipo de óleo requer condições de operação específicas para obter um produto de qualidade garantida. A qualidade da matéria-prima usada para a produção do biodiesel também é outro fator relevante que deve ser levado em consideração. Os óleos vegetais geralmente contêm, além dos triglicerídeos, água, fosfolipídeos e outras impurezas.<sup>21</sup> A água presente tem efeitos negativos na transesterificação dos glicerídeos com álcool usando catálise ácida ou básica.<sup>22-23</sup>

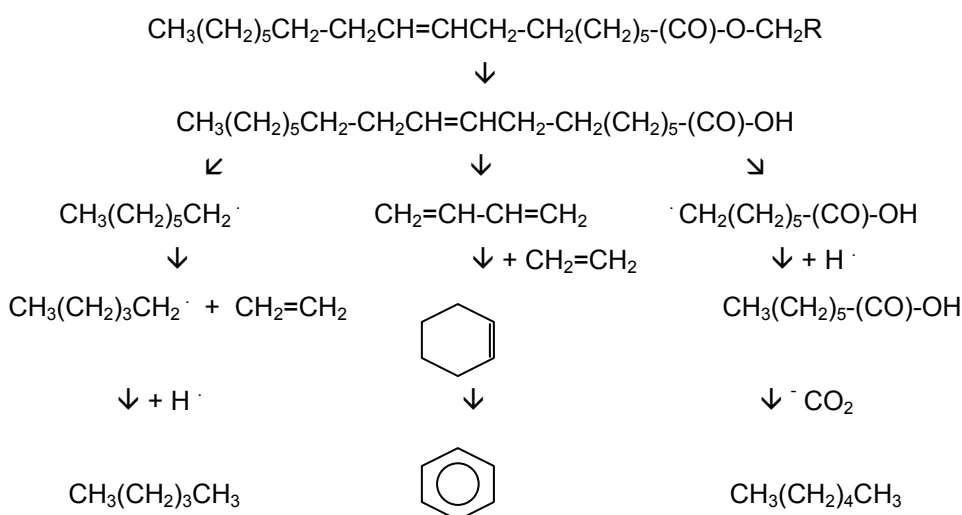
### **1.5. Produção do biodiesel**

#### **1.5.1 Pirólise ou craqueamento térmico**

A pirólise é uma modificação química causada pela aplicação de energia térmica na presença de ar ou nitrogênio. Geralmente, os estudos sobre pirólise de triglicerídeos incluem avaliação do efeito da temperatura no tipo de produtos obtidos, o uso de catalisadores (em geral sais metálicos), e a caracterização dos produtos de decomposição térmica, que, entre outros, inclui alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos (Esquema 1.1).

A pirólise de óleos e gorduras vem sendo investigada por mais de 100 anos, especialmente em regiões sem depósitos de petróleo. Óleo de canola e de dendê foram

craqueados sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  para produzir biocombustíveis. A composição das frações "diesel" foi semelhante à do diesel fóssil.<sup>24</sup> Na obtenção de biocombustíveis através de pirólise usam-se altas pressões para aumentar a velocidade de reação. Vale ressaltar que diversos trabalhos com pirólise sem catalisador foram, na verdade, catalisados pela superfície metálica dos reatores.<sup>25</sup> Óleo de soja pirolisado tem 79% de carbono e 12% de hidrogênio.<sup>26</sup> Seu número de cetano (43) é superior ao do óleo vegetal (38) e a sua viscosidade (10,2 cSt a  $38^\circ\text{C}$ ) é inferior ao do óleo (32,6 cSt a  $38^\circ\text{C}$ ). Entretanto, este valor é superior ao requerido para o diesel (7,5 cSt). O óleo pirolisado tem quantidade aceitável de enxofre, água e sedimentos e tem valor aceitável de corrosão de cobre, mas gera valores inaceitáveis de cinzas, resíduo de carbono e ponto de entorço. Os testes em motores com óleo obtido de pirólise têm sido de curta duração, pois o mesmo se oxida facilmente e deve ser utilizado em um curto espaço de tempo.<sup>26</sup>



**Esquema 1.1:** Composição dos produtos obtidos em pirólise de triglicerídeos.<sup>26</sup>

O mecanismo da decomposição térmica de triglicerídeos é complexo (Esquema 1.1); geralmente acontece via radicalar. A formação de série homóloga de alcano ou alceno é explicável pela geração do radical  $\text{RCOO}\cdot$  a partir da clivagem do triglicerídeo e subsequente perda de  $\text{CO}_2$ . A presença de insaturação favorece a clivagem na posição  $\alpha$  ou  $\beta$  à insaturação. A formação de aromáticos é justificada pela adição do tipo Diels-Alder de etileno a dieno conjugado, ambos formados na pirólise. Ácidos carboxílicos podem ser formados pela clivagem do glicerídeo.<sup>26-27</sup>

### 1.5.2 Microemulsão

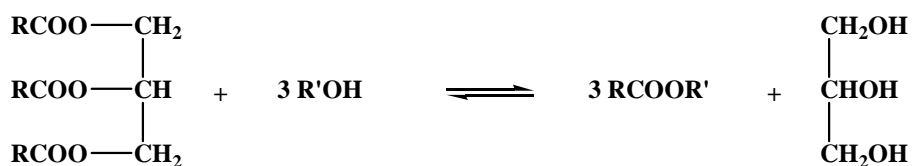
Microemulsões podem ser feitas com óleos vegetais, um éster e um dispersante (co-solvente), ou com óleos vegetais, um álcool e um surfactante, com ou sem diesel de petróleo. São dispersões termodinamicamente estáveis, translúcidas, claras e isotrópicas, com tamanho das gotículas variando de 100 a 1000 Å. Microemulsão de óleos vegetais com metanol pode ter

desempenho bem semelhante ao do diesel comum.<sup>28</sup> O 2-octanol é um anfifílico efetivo na solubilização micelar do metanol em óleo de soja. Essa emulsão foi testada em motores e resultou em acúmulo de carbono nos orifícios do bocal injetor e pesados depósitos nas válvulas de exaustão.<sup>1</sup>

### 1.5.3 Transesterificação

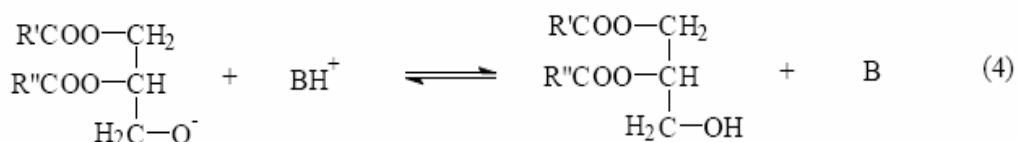
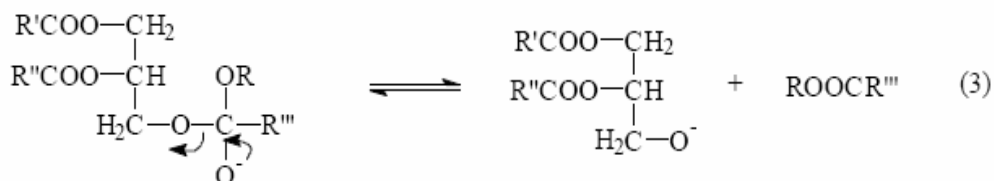
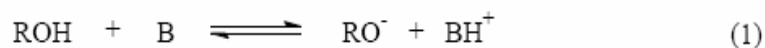
A transesterificação, também chamada alcoólise, é a substituição da parte alcoólica de um éster, por outro álcool. É um processo largamente empregado para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais.<sup>26</sup>

Esta reação é o método mais utilizado para a obtenção do biodiesel (Esquema 1.2). Consiste em uma reação entre óleos vegetais ou gorduras animais (por exemplo, óleo de soja,<sup>29-31</sup> amendoim,<sup>31</sup> canola,<sup>32</sup> palma,<sup>33</sup> girassol,<sup>34</sup> entre outros) com um álcool (por exemplo, metanol,<sup>31-32</sup> etanol,<sup>29,31</sup> propanol,<sup>35</sup> entre outros.) formando ésteres e glicerol (Esquema 1.2). Uma base (por exemplo, NaOH,<sup>31</sup> KOH,<sup>32</sup> etc.), um ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,<sup>31</sup> HCl,<sup>36</sup> etc.) ou uma enzima (por exemplo, lipase,<sup>37</sup> etc.) é normalmente usada para aumentar o rendimento da reação e melhorar a cinética da mesma.<sup>17</sup> O catalisador empregado pode ser homogêneo<sup>29-32,34,36</sup> ou heterogêneo.<sup>18,32,35,38-42</sup> A reação, dependendo do tipo de catálise aplicada, apresenta mecanismos diferentes.



**Esquema 1.2:** Reação de transesterificação.<sup>32</sup>

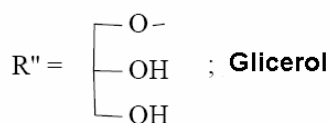
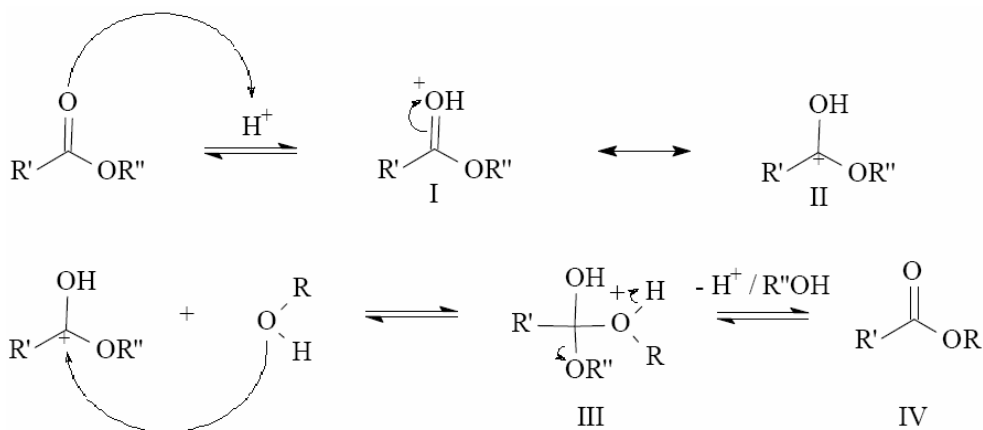
Para o mecanismo da reação catalisada por base, primeiro o álcool reage com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada (Figura 1.5(1)). O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (Figura 1.5(2)), do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo é formado (Figura 1.5(3)). Este desprotona o catalisador e regenera a função alcoólica no diglicerídeo (Figura 1.5(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.<sup>17</sup>



**Figura 1.5:** Mecanismo básico da reação de transesterificação.<sup>17</sup>

O mecanismo para a reação catalisada por ácido é mostrado na figura 1.6 para um monoglicerídeo. No entanto, ele pode ser estendido para o diglicerídeo e o triglicerídeo. A protonação do grupo acila do éster, figura 1.6(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  $\text{H}^+$ .<sup>17</sup>

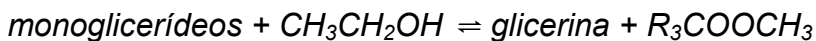
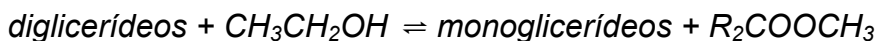
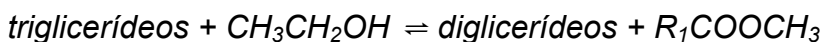
O processo de transesterificação consiste em uma seqüência de três reações reversíveis consecutivas: conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos.<sup>38</sup> Finalmente, os glicerídeos são convertidos em glicerol e éster de álcoois de cadeia curta, esquema 1.3. O monoéster produzido tem propriedades semelhantes às do diesel, e o glicerol tem inúmeras aplicações.



R' = Cadeia carbônica do ácido graxo

R = Cadeia carbônica do álcool

**Figura 1.6:** Mecanismo ácido da reação de transesterificação.<sup>17</sup>



**Esquema 1.3:** Conversão completa de triglicerídeos envolvendo as três reações consecutivas com os intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos.<sup>38</sup>

Para a reação usando catalisadores alcalinos homogêneos, os ácidos graxos livres (AGL's) devem apresentar concentrações inferiores a 0,5% p/p no material de partida.<sup>43</sup> Quando uma grande quantidade de AGL's (por exemplo, em óleos usados) está presente nos reagentes, uma reação paralela a transesterificação pode surgir, a saponificação. Ela produz sabões de ácido graxos e desativa o catalisador. Por causa dessa desvantagem, várias alternativas estão sendo empregadas para a correção do problema. Normalmente, um excesso de catalisador alcalino é adicionado à reação e os sabões são removidos com água posteriormente,<sup>44</sup> ou então, outros processos podem ser usados.

A rota enzimática, sendo a mais empregada a lipase, é muito seletiva e apresenta altas conversões usando uma baixa relação óleo:álcool. Porém, enzimas são muito caras, têm uma atividade instável e a cinética da reação é bastante lenta.<sup>1</sup>

Catalisadores ácidos de Brønsted estão sendo utilizados como uma alternativa para a reação catalisada por enzimas ou por uma base. Nesse caso, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> está sendo bastante



empregado. O problema apresentado por esse tipo de catálise é que uma alta razão óleo:álcool é necessária para que se obtenha uma conversão satisfatória. Além disso, a reação ocorre 4000 vezes mais lentamente em relação à catálise básica com a mesma quantidade de catalisador. Outros problemas relacionados a este catalisador,  $H_2SO_4$ , são a corrosão e a necessidade de neutralização, normalmente com  $CaO$ , produzindo  $CaSO_4$ .<sup>1</sup> Em contrapartida, esse tipo de catálise é mais adequada para glicerídeos com conteúdos altos de ácidos graxos livres e maior quantidade de água, como o óleo de dendê e os óleos residuais.<sup>45</sup>

O emprego de catalisadores ácidos de Lewis ambientalmente corretos está crescendo em decorrência das leis ambientais aplicadas a processos industriais, onde a reação química convencional é transformada em um processo ambientalmente correto. Em reações químicas usando catalisadores ácidos de Lewis convencionais, um passo adicional é exigido para remover o aduto ácido-base dos produtos e dos catalisadores. Este processo, normalmente, leva a decomposição do catalisador e a geração de resíduos químicos e, em função disso, não podem ser reutilizados.<sup>46</sup>

Diferentemente dos catalisadores convencionais, catalisadores verdes não produzem resíduos indesejados, não são corrosivos, não exigem uma etapa de neutralização, são mais seletivos e ainda podem ser reutilizados.<sup>47</sup>

O uso de catalisadores ácidos heterogêneos pode acelerar a reação de transesterificação. Este sistema já vem sendo testado na produção de ésteres, melhorando os métodos de obtenção do biodiesel, eliminando os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos, além de apresentarem vantagens expressivas na regeneração do catalisador.<sup>38</sup> Estudos envolvendo óleo de soja e catalisadores superácidos sólidos, como zircônia com tungstênio ( $WO_3/ZrO_2$ ) suportada em alumina, óxido de estanho sulfatado ( $SO_4/SnO_2$ ), e zircônia sulfatada ( $SO_4/ZrO_2$ ) suportada em alumina, indicaram que  $WO_3/ZrO_2$  suportada em alumina é um catalisador promissor para a produção do biodiesel a partir de óleo de soja devido à sua alta performance: conversão superior a 90%.<sup>48</sup> Suppes e colaboradores<sup>38</sup> utilizaram como catalisadores zeólitas modificadas com cátions básicos. Suas condições experimentais foram bastante severas e, em função disso, seus rendimentos foram maiores que 70%. Outros materiais mesoporosos, como a MCM-41 modificada,<sup>48</sup> estão sendo utilizados e apresentaram excelentes resultados, ou seja, superiores a 90%.

## 1.6. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar catalisadores de metais de transição utilizando diversas técnicas, como: infravermelho, termogravimetria, difração de raios-X, Raman, Cal-Ad (calorimetria e adsorção) em fase líquida, entre outras. Além disso, após caracterização, a atividade do catalisador foi avaliada na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol visando à produção de biodiesel. Além disso, desenvolveu-se um novo método espectroscópico para determinar o rendimento da reação.

*Aplicação da espectroscopia  
Raman no monitoramento e  
quantificação de biodiesel  
(ésteres de etila) na reação de  
transesterificação do óleo de soja*

## 2.1 Introdução

Ésteres de ácidos graxos de cadeias longas (biodiesel) derivados de fontes renováveis (gorduras animais e óleos vegetais) têm se tornado mais e mais atrativo devido aos seus benefícios ambientais.<sup>32</sup> Ele é biodegradável, não-tóxico, com baixa emissão de poluentes e apresenta um grande potencial como combustível alternativo para ser usado puro ou misturado com diesel derivado do petróleo.<sup>6,32</sup>

Embora o desenvolvimento e a otimização de métodos para a produção de biodiesel venham sendo bastante incentivados, um grande número de publicações<sup>31,50</sup> tem enfatizado o desenvolvimento de métodos analíticos de monitoramento da produção e qualidade de biodiesel.<sup>51</sup> Os procedimentos analíticos reportados na literatura incluem métodos cromatográficos cromatografia gasosa (CG),<sup>52</sup> cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE),<sup>53</sup> cromatografia de permeação em gel (GPC),<sup>51</sup> cromatografia de exclusão molecular (SEC)<sup>29</sup> e métodos espectroscópicos (ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ <sup>30,54</sup> e, recentemente, espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR)<sup>6</sup> e médio (FTIR)<sup>29</sup>. Uma boa correlação entre NIR e RMN de  $^1\text{H}$  já foi reportada.<sup>55</sup>

Técnicas de espectroscopia vibracional são rápidas e facilmente adaptadas à rotina de processos de análise<sup>51</sup> quando comparadas com métodos extensivos e caros, como a CG. Elas também permitem a análise das amostras por métodos não-destrutivos.<sup>56</sup> Por exemplo, a espectroscopia Raman tem sido usada em farmacêutica<sup>57</sup> e indústrias poliméricas<sup>58</sup> e sua aplicação em controle de processos industriais está crescendo rapidamente.<sup>59</sup> Espectros de Raman apresentam uma boa definição de picos e a intensidade dos mesmos está relacionada diretamente com a concentração de substâncias.<sup>60</sup> Desde o desenvolvimento do laser de infravermelho próximo, muitos dos problemas relacionados à fluorescência na espectroscopia Raman foram superados.<sup>61</sup> Além disso, a natureza de espalhamento de luz do processo Raman permite o desenvolvimento de sondas de fibra óptica simples, baratas, eficientes e estáveis.<sup>59</sup>

Análises uni e multivariadas têm sido usadas usualmente para desenvolver modelos de calibração baseados em dados de espectroscopia Raman. Cooper e colaboradores<sup>62</sup> determinaram o número de octanagem, cetana e pressão de vapor de Reid de combustíveis derivados de petróleo usando FT-Raman e análise de mínimos quadrados parciais (PLS). Yu e colaboradores<sup>63</sup> reportaram um ajuste linear univariado entre a banda de vibração do grupo C=O do espectro Raman e o grau de O-esterificação em proteína de soja acetilada isolada. Ampiah-Bonney e Walmsley<sup>64</sup> usaram espectroscopia Raman para monitorar a esterificação do ácido acético com etanol e análise de componentes principais (PCA) para extrair o sinal puro do Raman.

Análises multivariadas são usadas na espectroscopia para superar limitações das calibrações univariadas. Suas vantagens permitem a análise de características espectrais (por exemplo, sobreposição de bandas, picos largos, etc.) em amplas regiões do espectro.<sup>65</sup> Uma descrição simples e detalhada de métodos multivariados será descrita nos tópicos seguintes ou podem ser encontrados em vários artigos de revisão na literatura.<sup>65-67</sup>

### *PCA – Análise de componentes principais*

Em amostras comuns há diversas variações que interferem no espectro, como: interações entre os constituintes, variações nos instrumentos utilizados, mudança nas condições ambientais que afetam a linha base e a absorbância, etc. Sendo assim, se várias calibrações podem ser usadas para calcular um conjunto de “espectros de variâncias” que representam as mudanças na absorbância em todos os comprimentos de onda, então estes dados podem ser usados em substituição aos dados originais. Dessa forma, o “espectro de variâncias” deve ser somado para reconstruir os dados desconhecidos e deve estar relacionado às concentrações dos componentes.

As variações espectrais são chamadas de autovetores (também chamadas de vetores ou componentes principais) nos métodos que os calculam. As constantes escalares usadas para reconstruir os espectros são geralmente conhecidas como *scores*. Este método de decompor os conjuntos de dados espectrais em suas variações mais básicas é chamado Análise de Componentes Principais (PCA).

Os *scores* calculados são únicos para cada componente principal e podem ser usados no lugar de absorbâncias em qualquer uma das equações convencionais univariadas: CLS – *Classical Least-Square* ou ILS – *Inverse Least-Square*. Dessa forma, a representação dos espectros está reduzida a alguns comprimentos de onda para determinados *scores*, usando a expressão ILS e a Lei de Beer para calcular as concentrações. Os cálculos CLS mantêm o efeito da média quando se utiliza um grande número de  $\lambda$  no espectro (até completar o espectro inteiro) para calcular os autovetores. Assim, o modelo de autovetores combina as melhores características dos métodos CLS e ILS juntos no mesmo cálculo.

Dessa forma, para se construir o modelo deve-se variar as concentrações dos componentes de interesse. Assim, o modelo detecta todos os picos de absorbância do componente. Portanto, é muito importante ao calibrar o modelo de autovetores que suas concentrações individuais presentes sejam distribuídas uniforme e randomicamente.

A PCA é um processo de eliminações, onde por interatividade, elimina em série cada variação independente dos espectros de calibração. Assim, é possível determinar quantos componentes principais se tem nos espectros bem como a sua influência na variância espectral.<sup>64-65</sup>

### *PLS – Mínimos Quadrados Parciais*

Este método utiliza a informação da concentração durante o processo de decomposição. Isso fará com que os espectros que contenham as concentrações maiores dos constituintes tenham pesos maiores que os de baixas concentrações. O objetivo dessa técnica é adquirir as informações de concentrações nos primeiros vetores obtidos.

O PLS relaciona os dados espectrais com as concentrações dos constituintes, desde que os dados espectrais possam ser decompostos em suas variações comuns, 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).<sup>66</sup>

O objetivo desta pesquisa é utilizar e estabelecer a espectroscopia Raman como um método confiável para quantificar a concentração de éster de etila em misturas com óleo de soja e mostrar as diferenças entre seus respectivos espectros. Não há relato na literatura de nenhum artigo reportando a monitoração da reação de transesterificação de óleo vegetais com álcoois usando espectroscopia Raman.

## 2.2 Experimental

Óleo de soja refinado (Bunge), NaOH (Vetec, 99%) e hexacloro-1,3-butadieno (Aldrich, 97%) foram usados como recebidos. Etanol (Vetec, 99,8%) e metanol (Vetec, 99,8%) foram tratados com peneira molecular 3A (Aldrich) por 24 h antes do experimento.

Ésteres de metila e etila foram preparados a partir da reação de transesterificação de acordo com o procedimento sugerido na literatura<sup>31</sup> para reações catalisadas por base. A reação foi feita em um balão de 50 mL de fundo redondo contendo 20,00 g de óleo de soja, 6,34 g de etanol anidro ou 4,41 g de metanol 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 (vide Anexo I) por 90 min. Logo após, o produto foi resfriado a temperatura ambiente, lavado com água destilada, seco com sulfato de magnésio anidro e mantido durante a noite em um forno a 80 °C para remover o restante de álcool. A massa molecular do biodiesel (306,09 g mol<sup>-1</sup>) e do óleo de soja (812,17g mol<sup>-1</sup>) foram calculadas usando a composição de ácidos graxos obtidos da literatura<sup>67</sup>, tabela 2.1.

A qualidade dos ésteres de metila e etila foi analisada por RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C medidas à 7,05 T com um espectrômetro Varian Mercury Plus RMN usando CDCl<sub>3</sub> como solvente) e CG (cromatógrafo GC-17A Shimadzu com detector de ionização de chama e coluna de polidimetilsiloxano, CBPI PONA-M50-042). Como nenhum contaminante significativo foi observado, os produtos foram considerados como 100% de ésteres de metila e etila, respectivamente.

**Tabela 2.1:** Composição de ácidos graxos no óleo de soja.<sup>68</sup>

Ácidos graxos	Composição (% em massa)	MM (g mol <sup>-1</sup> )
Palmítico (C16:0) <sup>a</sup>	11	256,43

Estearico (C18:0)	4	284,48
Oléico (C18:1)	23	282,47
Linoléico (C18:2)	54	280,45
Linolênico (C18:3)	8	278,44

a. nº de átomos de C e ligações duplas.

Espectros de FT-Raman foram registrados em um módulo Bruker 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  $\text{cm}^{-1}$ ). A excitação do laser (Nd:YAG) e potência do laser foram de 1064 nm e 250 mW, respectivamente e o sinal foi detectado por um detector de Ge resfriado por  $\text{N}_2$  líquido.

As amostras foram preparadas por pesagem de óleo de soja e ésteres de etila, como mostra a tabela 2.2. No total, 21 amostras foram preparadas variando de 0% de éster de etila (puro óleo de soja) até 100% (somente biodiesel). As misturas foram agitadas por 3 min antes dos espectros serem tirados. Cada espectro foi adquirido à temperatura ambiente em triplicata (63 medidas no total). A banda integrada de hexacloro-1,3-butadieno (HCBd) em  $1611 \text{ cm}^{-1}$  foi usada como padrão externo. Várias correlações e métodos de regressão foram testados para construir as curvas analíticas. Para a análise multivariada, o método PCA (Grams PLSplus IQ<sup>TM</sup> software, da Thermo Galactic) e o PLS-1 (OPUS-NT Quant software, da Bruker) foram usados. O conjunto inteiro de dados (21 amostras) foi analisado por PLS-1 usando validação cruzada, onde um sistema cíclico de apenas um grupo de amostras permitiu que todos os dados pudessem ser usados para construir a curva analítica e para validar o modelo. Cinco amostras independentes, de 0, 20, 50, 80 e 100% de massa de ésteres de etila foram preparadas fora das amostras utilizadas e tratadas como desconhecidas para testar a capacidade de predição dos modelos. As amostras de 0 e 100% foram adquiridas a partir de um novo óleo de soja refinado (Bunge) e de uma segunda reação de transesterificação, respectivamente.

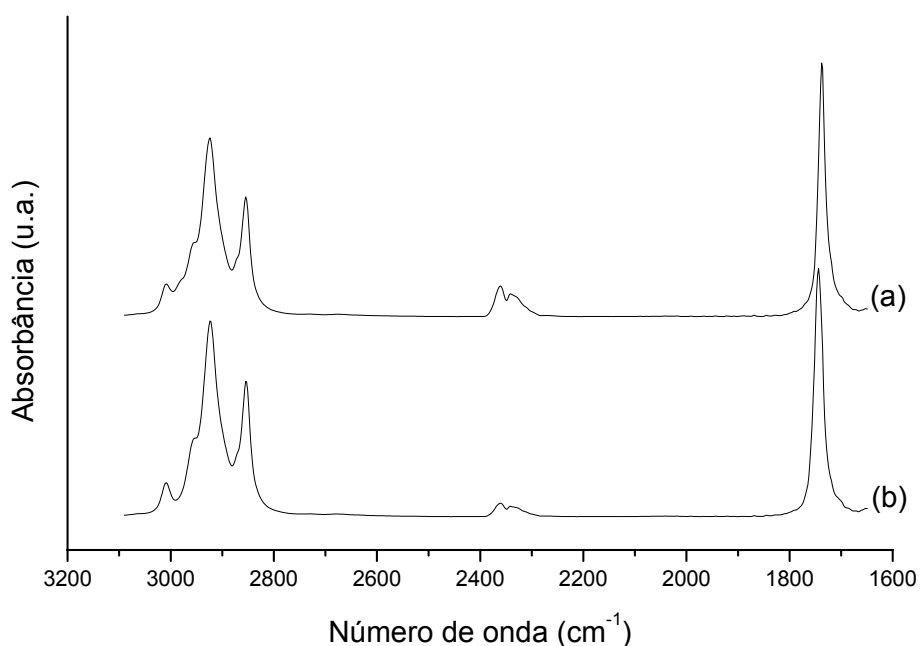
**Tabela 2.2:** Padrões utilizados para análise por Raman.

Amostra	% de Óleo de Soja	% de Biodiesel
1	0,00	100,00
2	5,06	94,94
3	10,46	89,54
4	16,20	83,80
5	20,79	79,21
6	26,48	73,52
7	30,75	69,25
8	35,90	64,10
9	40,39	59,61
10	45,30	54,70
11	50,17	49,83

12	55,14	44,86
13	60,24	39,76
14	65,02	34,98
15	70,08	29,92
16	74,96	25,04
17	80,02	19,98
18	84,92	15,08
19	88,51	11,49
20	93,54	6,46
21	100,00	0,00

### 2.3 Resultados e discussão

Os espectros de FTIR do óleo de soja e do éster de etila, respectivamente, são bem parecidos, com pequenas diferenças em algumas bandas específicas. Zagonel e colaboradores<sup>29</sup> reportaram o deslocamento da banda de  $1746,2\text{ cm}^{-1}$ , presente no óleo de soja, para  $1735,2\text{ cm}^{-1}$  após a reação de transesterificação, ou seja, para o biodiesel, como mostrado na figura 2.1.

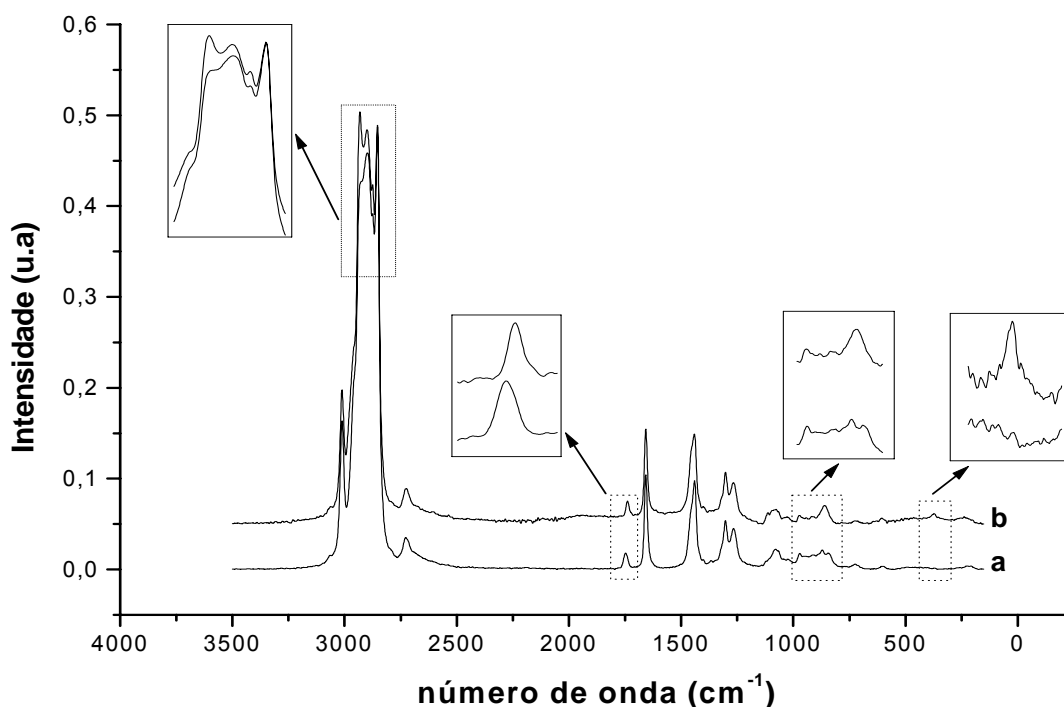


**Figura 2.1:** Espectro de IV do biodiesel (a) e óleo de soja (b).

Por outro lado, os espectros de Raman do óleo de soja e do éster de etila correspondentes apresentam diversas diferenças. A figura 2.2 mostra essas principais diferenças no espectro de Raman: (i) a banda em  $2932\text{ cm}^{-1}$  corresponde à formação de  $\nu_{\text{CH}_2}$ , no entanto, no espectro do óleo de soja aparece somente um ombro; (ii) deslocamento da

banda  $\nu_{C=O}$  de 1748 para 1739  $\text{cm}^{-1}$  depois da transesterificação; e (iii) as bandas em 861 ( $\nu_{R-C=O}$  e  $\nu_{C-C}$ ) e 372  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{C-O-O-C}$ ) devido à formação de éster. Em função dessas variações é possível correlacionar os espectros de Raman com o rendimento do biodiesel.<sup>60</sup>

Na transesterificação, o conteúdo de dupla ligação ( $=C-H$ ,  $C=O$ , e  $C=C$ ) permanece constante durante toda a reação. Desta forma, essas ligações podem ser usadas como padrão interno de normalização, já que nenhum dos outros produtos ou reagentes presentes na reação (álcool e glicerol) apresentam dupla ligação. Esta característica é vantajosa para medidas *in situ*, porque não há necessidade para padrões adicionais internos ou externos. Porém, sabe-se que padrões externos têm sido usados para corrigir as variações do Raman (por exemplo, intensidade, potência do laser, posição da amostra, etc.).<sup>69</sup> Além disso, como a banda de  $C=O$  também será usada na análise do ponto final da reação e é uma banda mais fraca, comparada ao espectro de infravermelho,<sup>29,60</sup> as bandas  $=C-H$  ou  $C=C$  em 3012 e 1657  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, serão usadas como padrões internos de normalização para as análises de regressão. Deve-se ter cuidado se a matéria-prima utilizada for diferente e se levar em consideração o grau de insaturação característico de cada tipo de óleo vegetal. Neste caso, uma nova curva analítica deve ser desenvolvida a partir das características do material de origem.

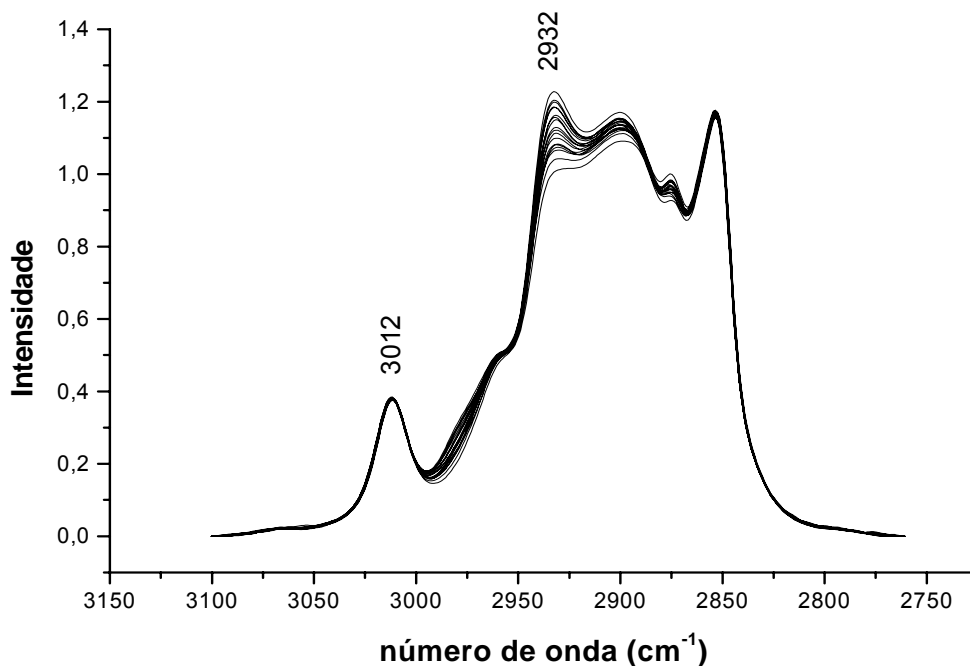


**Figura 2.2:** Espectro de Raman do óleo de soja (a) e seus respectivos etil ésteres (b).

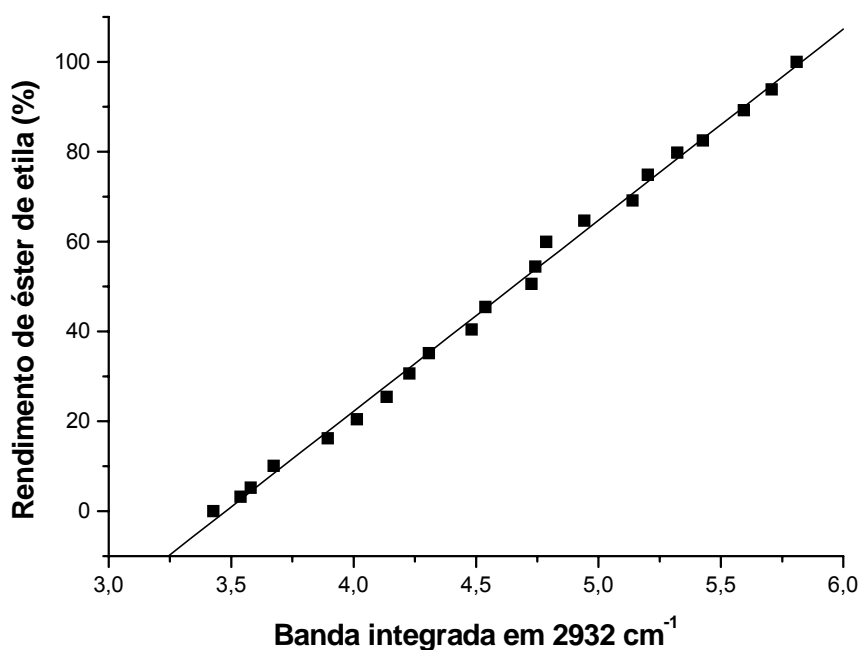
Para a curva analítica estudada usando análise univariada, a concentração do éster de etila está relacionada com a área integrada da banda em 2932  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao grupo  $\text{CH}_2$ . Antes da análise, todos os dados foram normalizados pela área da banda  $=C-H$  em 3012  $\text{cm}^{-1}$  (figura 2.3). O valor de  $R^2$  obtido foi de 0,9983, mostrando uma boa correlação entre os valores



das amostras pesadas e o espectro Raman. A figura 2.4 mostra a curva de correlação linear entre os resultados de integração e a conversão do biodiesel. Quando a equação da regressão linear foi aplicada para prever as concentrações de amostras conhecidas tratadas como desconhecidas, estas mostraram uma correlação entre os valores preditos e verdadeiros de 0,9845. O uso de um padrão externo não melhorou os resultados (0,9672).



**Figura 2.3:** Espectro de FT-Raman de várias misturas de óleo de soja:biodiesel normalizados pela banda =C-H em 3012 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 2.4:** Curva analítica para análise univariada usando 21 amostras (média da triplicata).  $Y = -142,45 + 58,73X$ ,  $R^2 = 0,9983$ .

Para análise multivariada, vários modelos foram construídos variando a faixa espectral e os métodos de pré-processamento (normalização, segunda derivada, *multiple scattering correction*, etc.) A faixa espectral total do Raman foi analisada por PCA com a finalidade de avaliar quantos fatores são necessários para descrever as discrepâncias observadas. Os resultados mostraram que dois componentes principais representavam por 99,995% da variância espectral total. Com base neste resultado, todos os modelos testados na tabela 2.3 foram analisados usando-se dois fatores predominantes. Ao reduzir-se a faixa espectral para a região do estiramento do grupo CH e aplicando PCA, dois componentes principais representaram 100% da variância espectral.

**Tabela 2.3:** Otimização dos resultados por análise de regressão PLS do espectro Raman.

# <sup>a</sup>	dados	região espectral (cm <sup>-1</sup> )	resultados de validação		resultados de calibração		pré- processamento
			R <sup>2</sup>	RMSE	R <sup>2</sup>	RMSE	
1	63	3500 - 152	0,9953	2,05	0,9967	1,76	padrão externo <sup>c</sup>
2	21 <sup>b</sup>	3500 - 152	0,9973	1,56	0,9987	1,18	padrão externo <sup>c</sup>
		3098 - 2649					
3	21 <sup>b</sup>	1798 - 795	0,9977	1,44	0,9985	1,23	padrão externo <sup>c</sup>
		398 - 344					
4	21 <sup>b</sup>	3052 - 2764	0,9977	1,43	0,9985	1,27	padrão interno <sup>d</sup>
5	63	3052 - 2764	0,9963	1,83	0,9967	1,75	padrão interno <sup>d</sup>

a. Melhores modelos testados.

b. 21 amostras de uma média de 63 medidas.

c. Banda integrada de HCBd em 1611 cm<sup>-1</sup>.

d. Banda integrada de =C-H em 3012 cm<sup>-1</sup>.

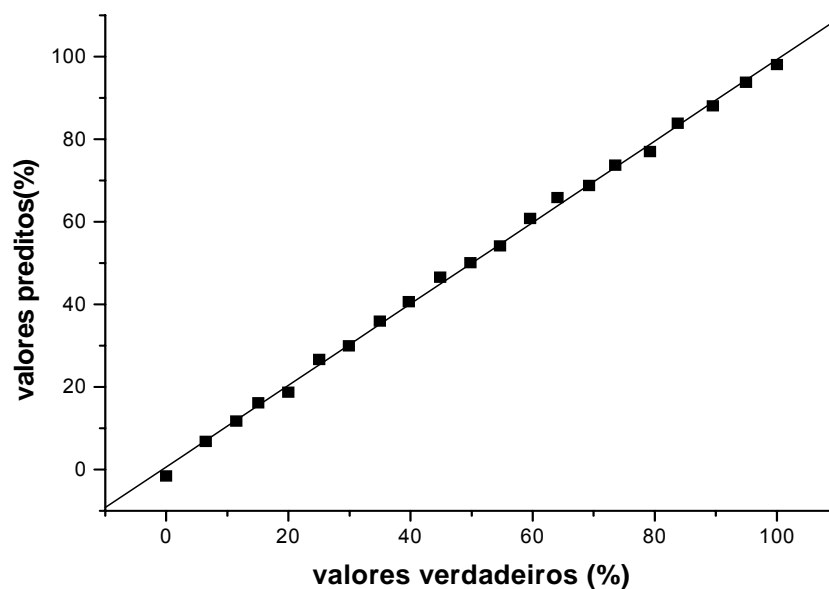
Todos os modelos testados obtiveram bons resultados de validação com valores de R<sup>2</sup> variando de 0,9846 até 0,9985. A tabela 2.3 mostra os melhores resultados encontrados pelos modelos de Raman/PLS. Para o modelo 1, toda a faixa espectral (3500 – 152 cm<sup>-1</sup>) com todas as 63 medidas (isto é, triplicata de cada amostra, 21) foi usada para estimar as concentrações. Uma excelente correlação foi obtida por validação cruzada (R<sup>2</sup> = 0,9953 para validação e 0,9967 para calibração). O modelo 2 mostra os resultados quando o espectro médio é usado, observando-se uma melhoria de R<sup>2</sup> (0,9973 para validação e 0,9987 para calibração) e dos valores de *root mean square error* (RMSE) (de 2,05 no modelo 1 para 1,56 no modelo 2). Porém, quando se aplica às amostras conhecidas tratadas como desconhecidas, ambos os modelos mostraram resultados idênticos (0,9987) para a correlação entre os valores reais e os preditos.

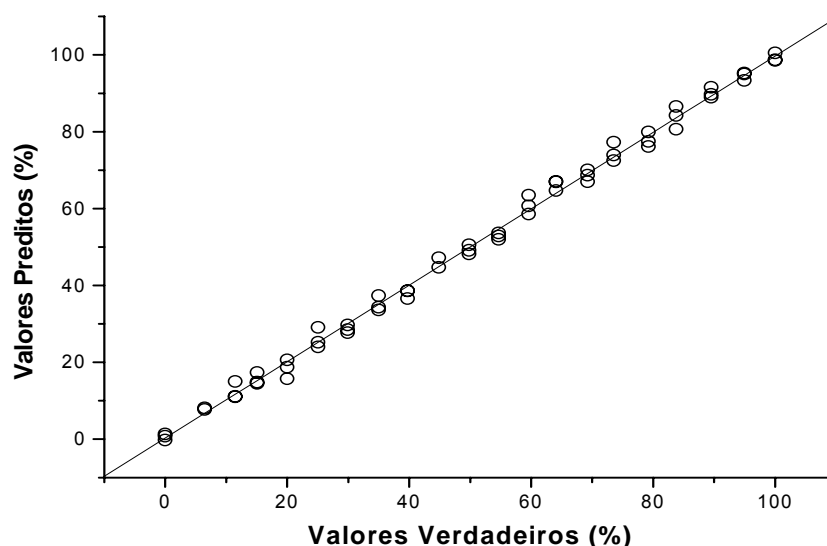
Mesmo quando a variação espectral foi minimizada para as regiões contendo somente bandas (veja modelo 3 na tabela 2.3), houve somente um pequeno ganho nos resultados. O

modelo 4 usa a região do estiramento CH ( $3100 - 2740 \text{ cm}^{-1}$ ) normalizada com a banda =C-H. Estas condições, embora não exista nenhuma melhora significativa em  $R^2$  e RMSE, apresentam os melhores resultados para as amostras desconhecidas, com correlações de 0,9994 e 0,9993 para os modelos 4 e 5, respectivamente. A tabela 2.4 mostra os resultados encontrados para Raman/PLS dos modelos 4 e 5 quando usados para estimar valores de amostras tratadas como desconhecidas. Todos os valores preditos mostraram correlações próximas aos valores das verdadeiras. A figura 2.5 mostra as curvas de validação cruzada obtidas pelos modelos 4 e 5.

**Tabela 2.4:** Valores preditos pelos modelos 4 e 5 de Raman/PLS para amostras que apresentam composição conhecida tratadas como desconhecidas que foram preparadas de maneira separada para testar os modelos.

Valores verdadeiros (% em massa)	Valores preditos pelo modelo 4 (% em massa)	Valores preditos pelo modelo 5 (% em massa)
0,00	0,52	0,12
20,01	21,88	21,18
49,82	50,28	49,86
79,69	80,64	80,64
100,00	98,34	97,92





**Figura 2.5:** Curvas de validação para diferentes modelos de Raman/PLS. Modelo 4 (a), 21 amostras,  $R^2 = 0,9977$  e  $RMSE = 1,43$ . Modelo 5 (b), 63 amostras,  $R^2 = 0,9963$  e  $RMSE = 1,83$ .

Para medidas *in situ*, o excesso de álcool pode enganar a análise de vibração espectral na região C-H. Para este propósito, outras regiões espectrais de análise são sugeridas neste capítulo. O deslocamento da banda C=O não exige padronização e pode ser usado em espectroscopia Raman e infravermelho.<sup>29</sup> Uma regressão linear entre a concentração de biodiesel e o deslocamento da banda do grupo C=O mostrou uma boa correlação ( $R^2 = 0,9742$ ). As bandas em  $861$  e  $372\text{ cm}^{-1}$  podem ser usadas para analisar e comprovar a formação do éster. Essas bandas fracas comprovam a síntese de biodiesel.

## 2.4 Conclusões

A maior parte da análise de reação neste capítulo foi focada na região de vibração do grupo C-H, onde existe uma forte diferença entre o óleo de soja e o éster de etila formado. Boas correlações foram estabelecidas por ambas as análises, uni e multivariada. No entanto, os melhores resultados foram obtidos por regressão de PLS, mostrando que a análise por Raman é uma alternativa interessante quando comparados com métodos cromatográficos. Os espectros de Raman do óleo de soja e do éster de metila correspondente apresentam pequenas diferenças quando comparadas com os ésteres de etila, mas um modelo mais robusto pode ser estendido para análise de ésteres de etila de ácidos graxos (FAME). Beattie e colaboradores<sup>70</sup> discutiram o espectro de Raman de FAME, mas nenhum artigo foi encontrado descrevendo o espectro de ésteres de etila como feito neste trabalho.

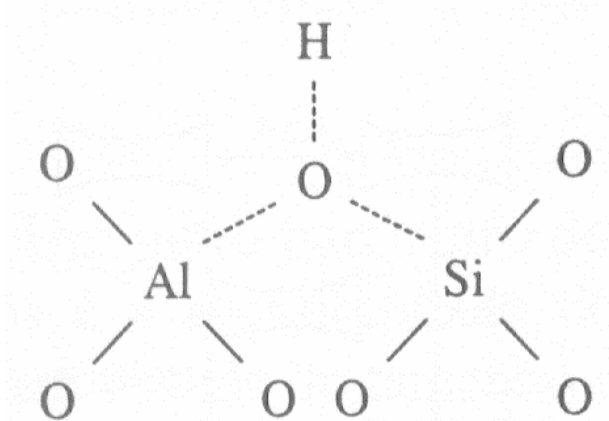
*Investigação da sorção de piridina  
em zeólitas USY e Ce/USY por  
microcalorimetria em fase líquida  
e termogravimetria*

### 3.1 Introdução

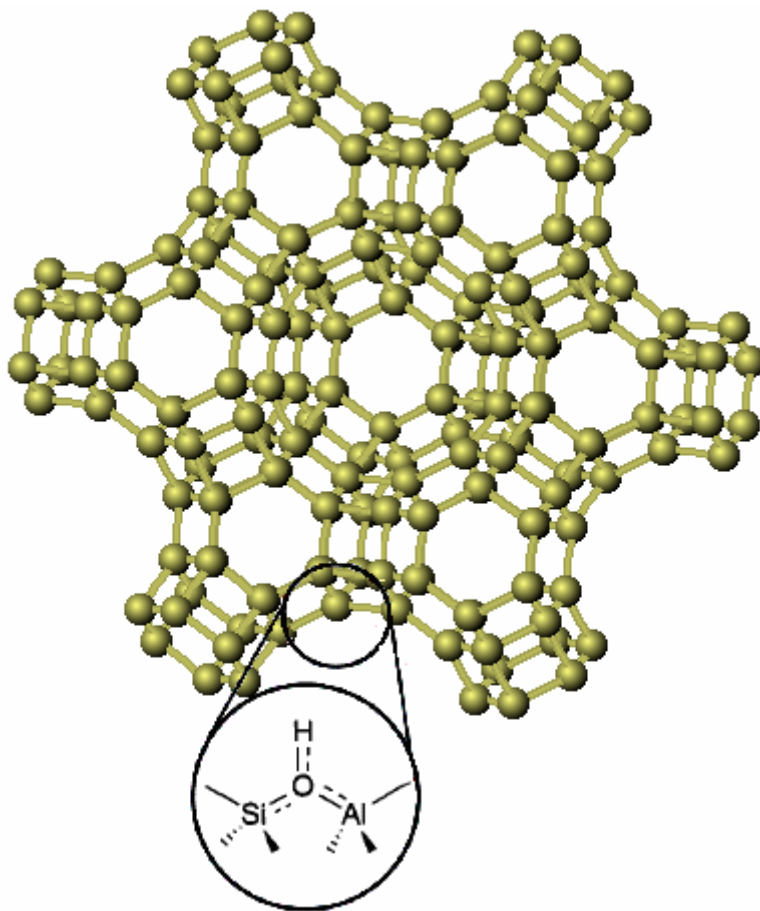
Aluminossilicatos estão entre os poucos materiais catalíticos que combinam excelente atividade em reações ácido catalisadas com uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Na família dos aluminossilicatos, as estruturas cristalinas microporosas tridimensionais (i.e., zeólitas) são significativamente mais ativas que as estruturas bidimensionais (i.e., argilas) ou amorfas (i.e., sílica-alumina) em função de suas cavidades e, conseqüentemente, sua maior área superficial.<sup>71</sup>

Zeólitas são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P...$ ) unidos entre si através de átomos de oxigênio compartilhados.<sup>71</sup> 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:  $xM_2/nO \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ , onde M é um cátion que pode pertencer ao grupo IA ou IIA ou pode ser um cátion orgânico, n é a valência do cátion e w representa água adsorvida nos poros da zeólita.<sup>71</sup> Os sistemas de canais dessas peneiras moleculares produzem sólidos com área superficial e volume do poro 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 produzem um catalisador singular, que por si só pode ser considerado um microreator.<sup>72</sup>

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 3.1.<sup>73</sup> Em função do aumento da cristalinidade, decorrente da estrutura secundária da zeólita, a mesma apresentará canais e estrutura similar à apresentada na figura 3.2. Em zeólitas, as ligações Al-O e Si-O tornam-se praticamente equivalentes devido a um reajuste global das ligações em todo cristal. O aumento de acidez provocado pela introdução de Al, segundo o modelo abaixo, 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.



**Figura 3.1:** Modelo proposto para a estrutura de sítios de Brønsted em zeólitas.<sup>73</sup>



**Figura 3.2:** Estrutura da zeólita USY.<sup>74</sup>

Em ambos os casos ocorrem um aumento no tamanho da ligação do grupo OH e, conseqüentemente, um aumento da força ácida do próton. O próton se liga ao átomo de oxigênio formando uma ponte com os átomos de Si e Al vizinhos. 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. Além disso, observou-se que o número de grupos hidroxila 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.<sup>1,73</sup>

Cátions terra-rara (TR) são bastante usados para modificar as propriedades ácidas das zeólitas. Essas propriedades vêm sendo atribuídas a formação de espécies hidroxilas na zeólita, através de reações termicamente induzidas de hidrólise dos cátions hidratados,  $TR(H_2O)_n^{+3}$  e à migração dessas espécies para as cavidades menores.<sup>71</sup> Este fato é observado para zeólitas que não se encontram em sua forma protônica. No caso dela se encontrar em sua forma mais ácida, os íons terra-rara reagem com seus prótons diminuindo assim a acidez do material.

Em decorrência de suas propriedades, as zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais.<sup>75-78</sup> Átomos terra-rara em zeólitas Y desaluminizadas têm sido extensivamente usadas como componentes catalíticos fundamentais de catalisadores de craqueamento em leito fluidizado (FCC).<sup>79-80</sup> A substituição de catalisadores líquidos ácidos por zeólitas ou outros sólidos ácidos requer o melhor conhecimento possível de suas propriedades ácidas, visto que, a atividade catalítica destes catalisadores depende de suas propriedades ácidas e dos tipos de sítios disponíveis.<sup>81-82</sup> Diversas técnicas (FTIR,<sup>83-85</sup> TPD,<sup>86-88</sup> RMN,<sup>89</sup>), microcalorimetria em fase gasosa,<sup>90-91</sup> Cal-Ad (Calorimetria e Adsorção),<sup>92-94</sup> etc.) utilizando diversas moléculas prova (NH<sub>3</sub>, piridina, CO, isopropilamina, N<sub>2</sub>, óxido de trietilfosfina, etc.), têm sido usadas para determinar a natureza, força, distribuição e número de sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos.

Com o intuito de eliminar uma etapa na reação de transesterificação catalisada homogeneamente, materiais mesoporosos têm sido empregados nas reações de produção de biodiesel.<sup>38</sup> Porém, quando comparado com os catalisadores homogêneos, este sistema necessita de condições mais severas, como temperaturas mais altas para se obter rendimentos superiores a 90%. Corma e colaboradores<sup>49</sup> utilizando Cs-MCM-41 e Cs-sepiolita a 240°C obtiveram 92% e 45% de conversão, respectivamente. Porém, pode-se observar que mesmo à temperaturas mais altas nem todos os materiais porosos apresentam a conversão esperada, isso porque sua acidez ou tamanho do poro não são capazes de atingir as condições experimentais desejadas para que a reação ocorra.<sup>38,49</sup>

O principal objetivo deste estudo é descrever uma promissora técnica calorimétrica em um sistema líquido-sólido para analisar quantitativamente a distribuição de força em catalisadores heterogêneos e verificar a atividade catalítica dos materiais na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. As amostras utilizadas foram as zeólitas USY na forma protônica e modificada com cério. Para a caracterização da estrutura do catalisador, foram utilizadas as seguintes técnicas: DRX, ICP-AES, TG/DTG e técnicas de FTIR. Para a caracterização da acidez, foram utilizadas as técnicas: DRIFTS, Cal-Ad, adsorção gasosa de piridina e FTIR.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Materiais

Piridina (Vetec) foi destilada sobre CaH<sub>2</sub> (Merck) e cicloexano (Vetec) sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Merck). Após destilação, ambos foram armazenados sobre peneira molecular 3A (Aldrich). Zeólita USY (CBV500) na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>USY) foi obtido da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,6; área superficial = 750 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,2 % de Na<sub>2</sub>O em peso. Para o procedimento de impregnação foi usado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O (BDH Chemicals).

### 3.2.2 Preparação dos Catalisadores

A zeólita USY na forma protônica (HUSY) foi obtida por calcinação do material de origem em um forno a 550 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 8 h.



A zeólita Ce/HUSY foi preparada por impregnação em fase líquida. Adicionou-se a zeólita NH<sub>4</sub>USY à uma solução de nitrato de cério contendo a quantidade necessária para preparar o catalisador com 5 % de CeO<sub>2</sub> em peso. A suspensão foi então aquecida a 80 °C, mantida sob agitação até a evaporação total da água e depois o sólido restante foi calcinado nas mesmas condições utilizadas para obter a zeólita HUSY.

### 3.2.3 Técnicas utilizadas para a caracterização:

#### 3.2.3.1 Análise Elementar

Foi misturado 0,05 g de cada amostra com 0,17 g de LiBO<sub>2</sub>. A mistura foi colocada em um cadinho de platina e aquecida em um forno a 950 °C por 20 min. Depois de resfriado até 800 °C, dissolveu-se o composto vítreo em 200 mL de solução de HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, com agitação magnética e aquecimento brando, por aproximadamente 2 h e depois diluiu-se para 500 mL (solução 1). Uma outra solução foi preparada para a determinação do Si (elemento mais concentrado nas amostras), diluindo-se uma alíquota de 10 mL da solução 1 para 100 mL (solução 2).

A razão Si/Al das amostras foram determinados por ICP-AES (espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado), em um aparelho Spectroflame – FVMØ3, 220 V, 50 Hz e 5500 VA. A partir de padrões de Si e Al preparou-se soluções multielementares na faixa de 1-5 ppm e fazendo-se leituras nas linhas de emissão dos elementos em: 251,6 (Si) e 308,2 (Al) foram obtidas curvas analíticas de intensidade vs. concentração (Figura 3.3). Desta forma, foram feitas leituras das soluções 1 e 2 nas linhas de emissão acima mencionadas e de posse da equação de inclinação da reta de regressão linear da curva analítica, foi possível analisar o conteúdo desses elementos nas amostras.

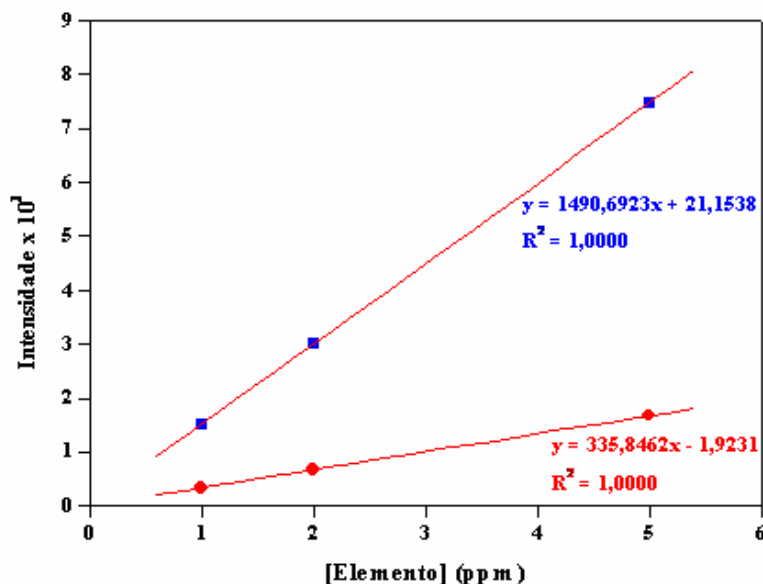


Figura 3.3: Curva analítica de Si (●) e Al (■).

#### 3.2.3.2 Difração de Raios-X

Os espectros de DRX foram obtidos a  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  com um difratômetro da Rigaku (modelo D/MAX-2A/C) com radiação  $\text{CuK-}\alpha$ . A determinação do parâmetro de cela unitária antes e após calcinação foi feito utilizando-se cada uma das reflexões [440], [533], [642] e [555] na equação 3.1. A média dos valores obtidos com as reflexões acima fornece o valor da cela unitária.<sup>71</sup>

$$a_o = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{equação 3.1})$$

onde,  $d_{hkl} = (\lambda/2\text{sen}\theta)$  em Å (Lei de Bragg) e  $a_o$  é o tamanho de cela unitária em Å. Silício elementar foi misturado com as amostras (15 % em massa) e usado como padrão interno (reflexão [111]). A razão Si/Al da rede foi calculada de acordo com a equação 3.2.<sup>95</sup>

$$N_{Al} = 107,1(a_o - 24,238) \quad (\text{equação 3.2})$$

onde  $N_{Al}$  é o número de átomos de Al por cela unitária. Uma descrição mais detalhada da técnica se encontra no Anexo I.

### 3.2.3.3 RMN no Estado Sólido

Experimentos de MAS-RMN foram realizados em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um probe de 7 mm da Varian. As medidas de  $^{27}\text{Al}$  foram obtidas numa velocidade de 6 kHz, duração do pulso de  $1,0 \mu\text{s}$  ( $\sim 10^\circ$ ) com intervalo de repetição de 0,4 s e 6000 varreduras foram adquiridas para cada espectro. O espectro foi referenciado a  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

### 3.2.3.4 Calorimetria e Adsorção (Cal-Ad)

As titulações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro isoperipol (Modelo 4300, Calorimeter Sciences Corporation) modificado no laboratório para titulações heterogêneas.<sup>96</sup> Para os experimentos de adsorção, a absorvância singular da piridina em 251 nm foi medida com um espectrofotômetro UV-Vis (Modelo DU 650, Beckman). Em ambos os experimentos foram preparadas suspensões, em câmara inerte, de 0,50 g da zeólita e 50 mL de cicloexano anidro. Logo depois, pequenas adições de solução de piridina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em cicloexano foram feitas em intervalos de 3 min. O procedimento completo dos experimentos de calorimetria e adsorção já foi descrito na literatura.<sup>92-94,97-100</sup> Após os experimentos de adsorção as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR. A descrição mais detalhada do experimento e os cálculos envolvidos se encontram no Anexo I.

### 3.2.3.5 Pré-adsorção de Piridina

A adsorção de piridina em fase gasosa foi realizada simultaneamente para ambas as amostras. Cadinhos de platina carregados com as zeólitas ( $\sim 20 \text{ mg}$ ) 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<sub>2</sub> anidro (100 mL min<sup>-1</sup>) a 300 °C por 1 h, resfriados a 100 °C e depois permitiu-se que piridina gasosa diluída em N<sub>2</sub> passasse pelas amostras por 1 h. Por fim, manteve-se a temperatura a 100 °C em fluxo de N<sub>2</sub> por 2 h para remover piridina fisicamente adsorvida. Após o fim do experimento, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR. Uma descrição mais detalhada se encontra no Anexo I.

### 3.2.3.6 Análises Térmicas

As curvas de TG/DTG foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando N<sub>2</sub> (99,999 %) como gás de purga (100 mL min<sup>-1</sup>). As análises foram realizadas da temperatura ambiente (~25 °C) até 1000 °C a uma razão de 10 °C min<sup>-1</sup>. A descrição detalhada da técnica se encontra no Anexo I.

### 3.2.3.7 Medidas de infravermelho

Espectros de FTIR da região estrutural e após os experimentos de adsorção foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55 da Bruker equipado com um detector DTGS, usando-se pastilhas de KBr. Os espectros foram adquiridos a 4 cm<sup>-1</sup> de resolução após o acúmulo de 128 varreduras.

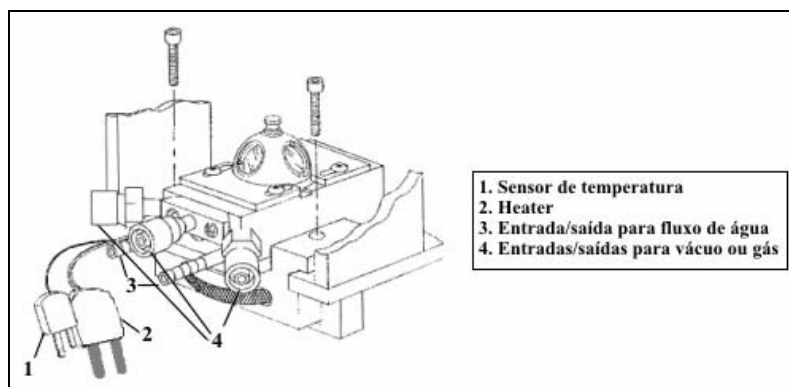
As razões Si/Al da rede para as zeólitas Y foram calculadas utilizando-se a equação abaixo:<sup>101</sup>

$$x = 3,857 - 0,00621w_{DR} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{(equação 3.3)}$$

para  $0,1 < x < 0,3$ , onde  $w_{DR}$  é o modo de vibração dos anéis duplos na região entre 570 e 600 cm<sup>-1</sup> e  $x = [1 + (\text{Si}/\text{Al})]^{-1}$ .

Para a análise da acidez do material a descrição completa da técnica se encontra no Anexo I.

Espectros de DRIFTS (espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier) da região de estiramento OH foram obtidos em um acessório de reflectância difusa da HARRICK (The Praying Mantis™) equipado com uma cela para alta temperatura com janelas de KBr (Figura 3.4). As amostras foram colocadas na cela sem empacotamento ou diluição e desidratadas a 450 °C (20 °C min<sup>-1</sup>) por 1 h no vácuo ou fluxo de N<sub>2</sub> (99,999 %, White Martins) e depois resfriadas a 50 °C, sendo os espectros foram adquiridos como absorbância (4 cm<sup>-1</sup> de resolução e 256 varreduras). Para o branco dos espectros utilizou-se um espelho de alinhamento dentro da cela nas mesmas condições da amostra.



**Figura 3.4:** Esquema da cela para alta temperatura do acessório de DRIFTS.<sup>102</sup>

### 3.2.3.8 Ensaio Catalítico

A atividade catalítica dos catalisadores foi testada na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.

Óleo de soja refinado (Bunge) foi usado como recebido. Etanol (Vetec, 99,8%) foi tratado com peneira molecular 3A (Aldrich) por 24 h antes do experimento.

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável com paredes de Teflon contendo 2 g de óleo de soja, 3,1693 g de etanol (razão molar 1:30 de óleo para álcool) e 0,2 g de catalisador (10% em massa do óleo). O sistema foi mantido sob agitação na faixa entre 180-200°C por 24 h, o esquema experimental se encontra no Anexo I. Após a reação, o produto foi lavado e seco de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior.

A zeólita foi ativada nas mesmas condições utilizadas em sua caracterização.

### 3.2.3.9 Análise da reação

O rendimento dos ésteres de etila foram determinados por RMN de  $^1\text{H}$  na região entre 4,05 e 4,40 ppm, de acordo com o procedimento descrito por Neto e colaboradores.<sup>30</sup> Para maiores detalhes da curva de calibração do RMN de  $^1\text{H}$  serão discutidos no capítulo seguinte, onde detalhes da interpretação dos sinais de RMN serão abordados.

As medidas de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) foram obtidas a 7,05 T em um espectrômetro Mercury Plus da Varian usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Os espectros foram coletados em um probe SW ou ATB de 5 mm da Varian com duração de pulso de  $\pi/4$ , intervalo de 0,3 s, tempo de relaxação de 1,4 s e 16 varreduras. Como padrão interno foi utilizado TMS ( $\delta$ 0,0).

## 3.3 Resultados e discussão

### 3.3.1 Caracterização da amostra

A formação do óxido de cério a partir do  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  na temperatura a qual o material foi submetido foi evidenciada pelo TG/DTG do material de origem, figura 3.5. Isso porque após 320°C o material não apresenta nenhuma mudança térmica significativa. Com isso, pode-se pressupor que o nitrato se decompõe formando o  $\text{CeO}_2$ .

Com isso, pode-se concluir que a 550°C, temperatura de ativação dos catalisadores, houve a formação de CeO<sub>2</sub>. Para comprovar essa formação, o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi colocado em mufla a 550°C e depois a amostra foi analisada por DRX. Um difratograma de CeO<sub>2</sub> foi usado como padrão para comprovar a formação, figura 3.6.

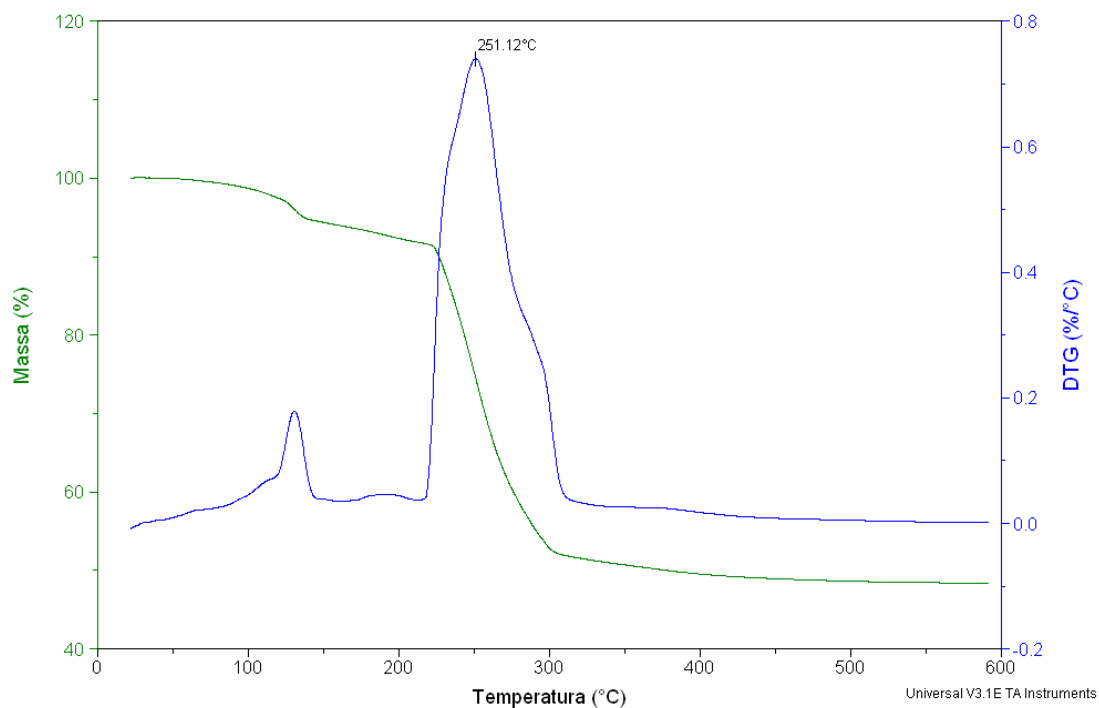


Figura 3.5: TG/DTG do Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

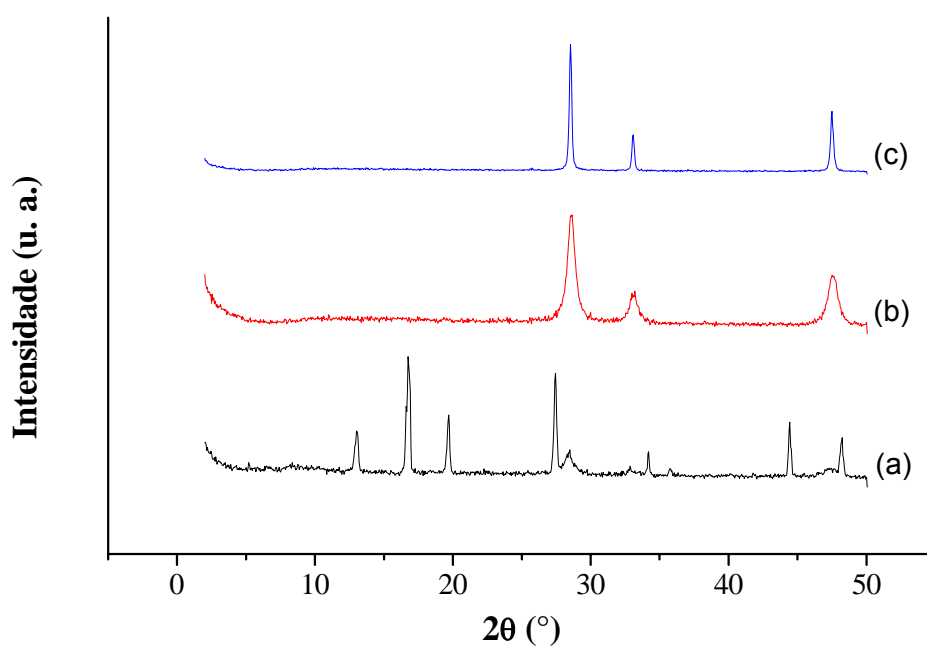
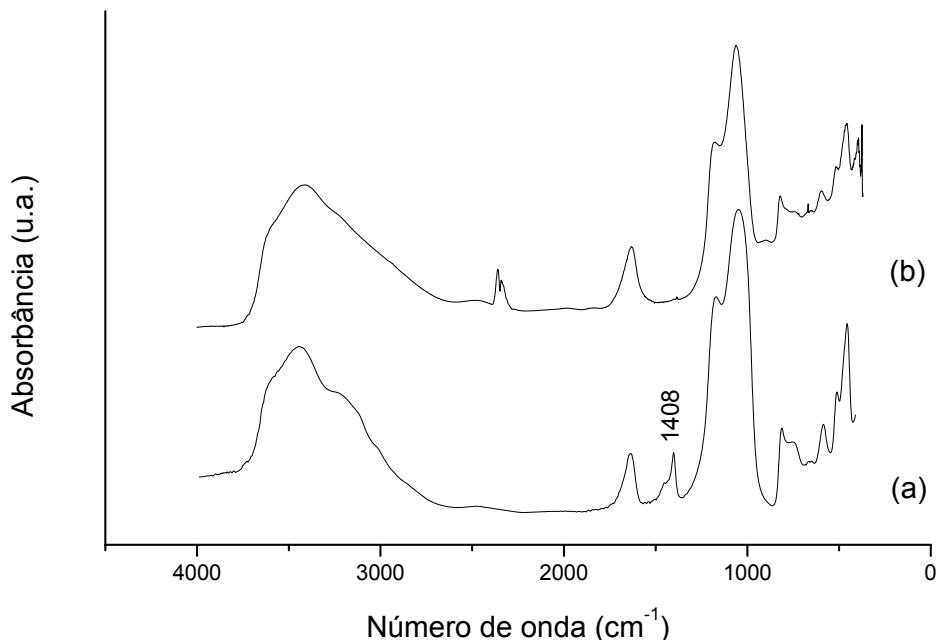


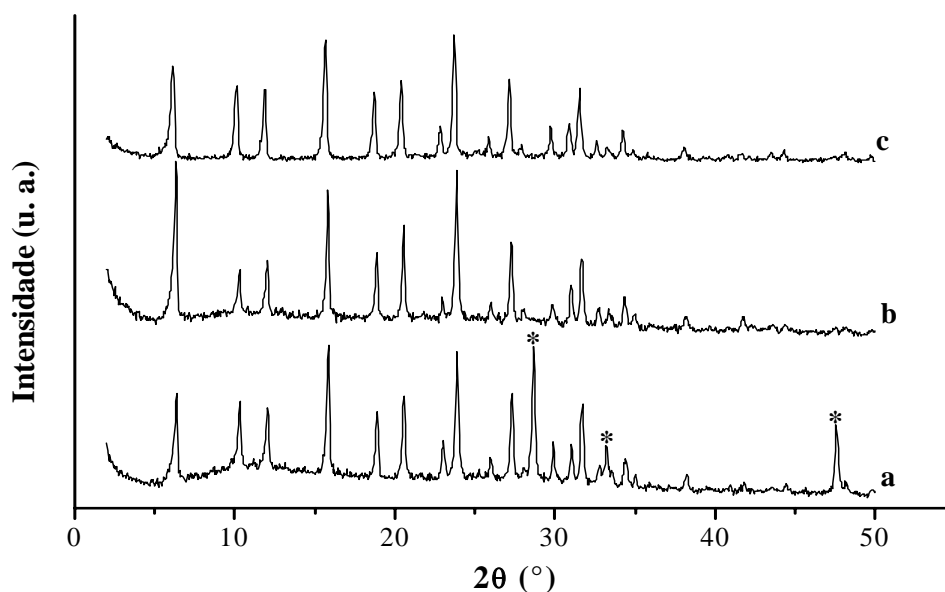
Figura 3.6: Difratograma do Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (a), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> calcinado a 550°C (b) e CeO<sub>2</sub> comercial (c).

Além disso, os espectros de IV das zeólitas mostraram que o procedimento de preparação das amostras foi eficiente para a obtenção da forma protônica desses materiais, figura 3.7. Ou seja, pode-se observar que a banda referente ao estiramento de N-H em 1408 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  não se encontra no material após calcinação a 550°C. Pode-se, dessa forma, inferir que o material se encontra na forma desejada.



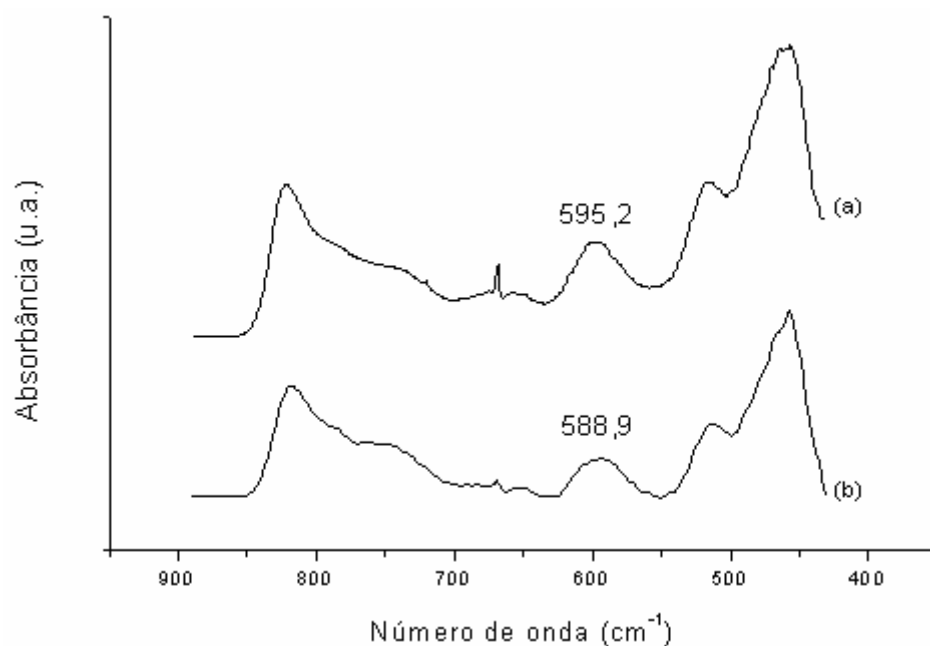
**Figura 3.7:** Espectro de IV da zeólita na forma amoniacal (a) e protônica (b).

A preservação da estrutura zeolítica depois dos processos de ativação foi evidenciada por DRX (Figura 3.8). Com exceção de um aumento no sinal de fundo do espectro da Ce/HUSY, entre 5 e 15°, não foram observadas modificações significantes nas intensidades dos picos. Nas condições usadas para a ativação do material, determinou-se por DRX que o nitrato de cério é completamente transformado em óxido de cério, figura 3.6. A ausência de picos de óxido de cério no espectro de DRX da amostra Ce/HUSY (Figura 3.8, espectro b) está relacionada com a alta dispersão das partículas de  $\text{CeO}_2$  na superfície da zeólita.<sup>103</sup> Por comparação, uma mistura mecânica entre  $\text{CeO}_2$  e a zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  nas mesmas proporções utilizadas para preparar a Ce/HUSY foi cuidadosamente misturada e ativada nas mesmas condições que a Ce/HUSY. O espectro de DRX da amostra citada acima (mistura  $\text{CeO}_2/\text{HUSY}$ ) mostrou picos em 28,7, 33,3 e 47,7°, todos pertencentes ao  $\text{CeO}_2$  (picos marcados com um asterisco na Figura 3.8, espectro a). Desse modo, pode-se inferir que a dispersão do material foi excelente, pois se o mesmo estivesse na forma de aglomerados os picos de  $\text{CeO}_2$  seriam observados como na mistura mecânica.



**Figura 3.8:** Espectros de DRX das amostras: (a) mistura mecânica de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{NH}_4\text{USY}$  calcinada (\* indica picos de  $\text{CeO}_2$ ), (b)  $\text{Ce}/\text{HUSY}$  e (c)  $\text{HUSY}$ .

A região do infravermelho entre  $570$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  exibe a banda mais sensível à estrutura no espectro da zeólita Y e pode ser usada para calcular a razão Si/Al da rede, figura 3.9.<sup>71,101</sup> Lutz e colaboradores<sup>101</sup> mostraram que essa banda, relacionada ao modo de vibração dos anéis duplos, em zeólitas Y desaluminizadas não são influenciadas por espécies fora da rede geradas durante o processo de desaluminização. A tabela 3.1 mostra as razões Si/Al total e da rede calculadas por ICP-AES e FTIR, respectivamente. O processo de ativação escolhido (calcinação a  $550^\circ\text{C}$ ) leva a um aumento na razão Si/Al de 3,7 para 5,1, evidenciando que átomos de Al foram removidos da estrutura zeolítica. Para a zeólita  $\text{Ce}/\text{HUSY}$  foi observado um ligeiro aumento de 3,7 para 4,0, mostrando que a impregnação com cério, como esperado, previne a desaluminização da matriz zeolítica. As curvas de TG/DTG para a  $\text{HUSY}$  e a  $\text{Ce}/\text{HUSY}$  corroboram os dados de FTIR, e mostram que houve um aumento na estabilidade térmica da zeólita entre  $600$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . A tabela 3.2 mostra os dados de célula unitária para as zeólitas. Esses dados são usados para o cálculo da razão Si/Al e para verificar o comportamento da célula unitária após a adição de cério. A Tabela 3.1 também reporta razões Si/Al da rede calculadas usando-se os parâmetros de cela unitária determinados por DRX presentes na tabela 3.2. Os valores obtidos para as zeólitas  $\text{NH}_4\text{USY}$  e  $\text{HUSY}$  estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR. A diferença observada nos valores de razão Si/Al da rede calculadas por DRX e FTIR para a amostra  $\text{Ce}/\text{HUSY}$  está relacionada com o fato de átomos terra-rara apresentarem coeficientes de absorção maiores para a radiação de raios-X, o que pode levar os erros nos cálculos de cela unitária.<sup>104-105</sup>



**Figura 3.9.** Região estrutural do espectro de IV das zeólitas (a) HUSY e (b) Ce/HUSY.

**Tabela 3.1:** Razões Si/Al calculadas por ICP-AES, FTIR e DRX.

Amostras	(Si/Al) <sub>total</sub> <sup>a</sup>	(Si/Al) <sub>rede</sub> <sup>b</sup>	(Si/Al) <sub>rede</sub> <sup>c</sup>	a (Å) <sup>d</sup>
NH <sub>4</sub> USY	2,2 ± 0,1	3,6	3,5	24,64
HUSY	2,2 ± 0,1	5,2	5,1	24,53
Ce/HUSY	2,2 ± 0,1	4,0	4,7	24,55

a. Calculada por ICP-AES.

b. Calculada por FTIR usando a equação 5.

c. Calculada por DRX usando a equação 2.

d. Calculada por DRX usando a equação 1.

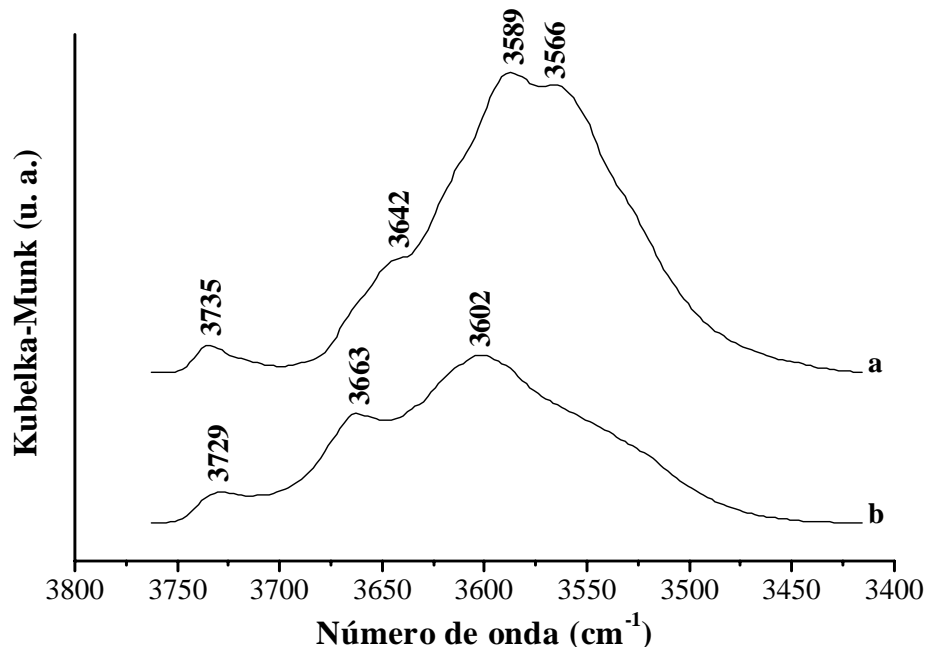
**Tabela 3.2.** Cálculo de células unitárias para as zeólitas NH<sub>4</sub>USY, HUSY e Ce/HUSY.

Índices de Miller	NH <sub>4</sub>	H	Ce	NH <sub>4</sub>	HUSY	Ce	NH <sub>4</sub>	H	Ce
	2θ	2θ	2θ	d	d	d	a	a	a
440	20,372	20,473	20,448	4,359	4,338	4,343	24,66	24,54	24,57
533	23,663	23,786	23,762	3,760	3,741	3,744	24,65	24,53	24,55
642	27,088	27,195	27,189	3,292	3,279	3,280	24,63	24,54	24,54
555,75 1	31,463	31,582	31,569	2,843	2,834	2,834	24,62	24,53	24,54
						<b>média</b>	<b>24,64</b>	<b>24,53</b>	<b>24,55</b>

Zeólitas Y protônicas regulares apresentam duas bandas bastantes distintas relativas à ponte Si-O(H)-Al: uma banda de alta freqüência em ~3640 cm<sup>-1</sup> (grupos OH localizados nas supercavidades α) e uma banda de baixa freqüência em ~3550 cm<sup>-1</sup> (associada a grupos OH



localizados nos prismas hexagonais e nas caixas sodalitas).<sup>106-107</sup> No entanto, o tratamento hidrotérmico aplicado a essa zeólita durante sua ultra-estabilização dá origem a novas espécies OH, além de mudanças na superfície da amostra. A Figura 3.10a exibe o espectro DRIFTS da zeólita HUSY desidratada na região das hidroxilas. Observa-se: (i) uma banda em  $3735\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a grupos silanóis livres (i.e., silanóis que não estão interagindo através de ligações de hidrogênio, porque estão isolados ou em posições terminais) ou ninhos de hidroxila e grupos SiOH de sílica ou sílica-alumina amorfa;<sup>104</sup> e (ii) uma banda larga e intensa centrada em  $3589\text{ cm}^{-1}$  com ombros em  $3642$  e  $3566\text{ cm}^{-1}$ . Diversos autores têm reportado o surgimento de novas bandas na região das hidroxilas de zeólitas Y desaluminizadas. Espécies de Al fora da rede (EFAL) em zeólitas USY têm sido reportada em  $\sim 3606\text{ cm}^{-1}$ .<sup>107-108</sup> Uma banda controversa entre  $3610$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$  tem sido assinalada a diferentes espécies (e.g., grupos OH estruturais não ácidos, pontes Si-O(H)-Al coordenadas por espécies EFAL, etc.).<sup>109-110</sup> Liu e colaboradores<sup>108</sup> atribuíram uma banda em  $3522\text{ cm}^{-1}$  a grupos Si-O(H)-Al de uma fase amorfa dentro das cavidades da zeólita. A ultra-estabilização da zeólita Y também gera deslocamentos batocrômicos nos grupos OH das supercavidades  $\alpha$  e deslocamentos hipsocrômicos para as hidroxilas nas caixas sodalitas e prismas hexagonais. Isto ocorre devido a interações eletrostáticas mais fracas com os átomos de oxigênio da vizinhança devido à redução do conteúdo de Al na rede. Deste modo, uma descrição exata das bandas dessa amostra não é possível no momento e técnicas e/ou experimentos mais elaborados se fazem necessários.



**Figura 3.10:** Espectros de DRIFTS na região OH das zeólitas secas: (a) HUSY e (b) Ce/HUSY.

O espectro de DRIFTS da zeólita Ce/HUSY (Figura 3.10b) evidenciou que a impregnação com cério nitidamente alterou a região dos grupos hidroxila. Basicamente, a intensidade de todas as bandas visíveis no espectro da HUSY (Figura 3.10a) foi reduzida. As

bandas em 3566 e 3642  $\text{cm}^{-1}$  foram as mais afetadas pelo cério e podem indicar que uma possível troca iônica entre íons cério e prótons ocorreu durante as etapas de impregnação. Existem relatos na literatura descrevendo troca iônica em fase líquida e sólida entre átomos terra-rara e materiais zeolíticos.<sup>111-112</sup> A estabilidade atingida com o cério deve provocar uma diminuição da acidez devido à interação de partículas de  $\text{CeO}_2$  e/ou íons cério com sítios de Brønsted. Como mencionado anteriormente, uma descrição exata dessas bandas não pode ser feita no momento, no entanto, seu efeito na acidez do material será discutido.

A tabela 3.3 mostra os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo método Cal-Ad para as zeólitas HUSY e Ce/HUSY. Um modelo de dois sítios foi o melhor ajustado para ambas as amostras. As figuras 3.12 e 3.13 exibem, respectivamente, as isotermas de adsorção e as curvas calorimétricas com os respectivos ajustes matemáticos para dois sítios para as zeólitas HUSY e Ce/HUSY. A zeólita HUSY apresenta dois sítios fortes,  $n_1 = 0,1385 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_1 = -134,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $n_2 = 0,7365 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_2 = -101,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De acordo com o espectro de infravermelho após adsorção de piridina, a maioria dos sítios ácidos titulados na zeólita HUSY são de Brønsted (1543 e 1489  $\text{cm}^{-1}$ ), conforme figura 3.11. Uma pequena banda em 1442  $\text{cm}^{-1}$ , figura 3.11, não pôde ser inquestionavelmente assinalada como sítios de Lewis, já que bandas relativas à ligação de hidrogênio também aparecem nessa região espectral. Para assinalar corretamente essa banda, um experimento de adsorção gasosa foi realizado (ver parte experimental e anexo I) e nenhuma banda relativa a sítios de Lewis ou ligação de hidrogênio foi observada no espectro de FTIR. Portanto, tanto  $n_1$  quanto  $n_2$  na zeólita HUSY correspondem a sítios de Brønsted.

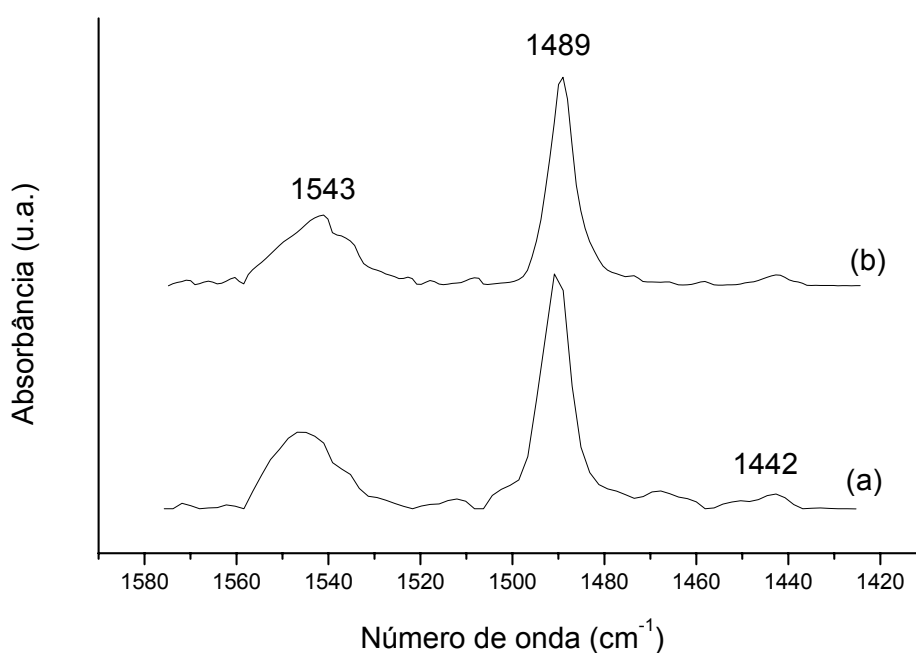
**Tabela 3.3:** Parâmetros termodinâmicos obtidos em cicloexano para a reação das zeólitas HUSY e Ce/HUSY com piridina.

Parâmetros	HUSY	Ce/HUSY
$n_1$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$0,1385 \pm 0,0006$	$0,0736 \pm 0,0007$
$K_1$ ( $\text{mol}^{-1} \text{ L}$ )	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^8$	$(8,7 \pm 0,1) \times 10^5$
$-\Delta H_1$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$134,0 \pm 0,6$	$117,2 \pm 1,6$
$-\Delta G_1$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$47,4 \pm 0,1$	$33,9 \pm 0,1$
$-\Delta S_1$ ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )	$290 \pm 1$	$279 \pm 2$
$n_2$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$0,7365 \pm 0,0015$	$1,1168 \pm 0,0850$
$K_2$ ( $\text{mol}^{-1} \text{ L}$ )	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^6$	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^3$
$-\Delta H_2$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$101,5 \pm 0,2$	$87,9 \pm 9,4$
$-\Delta G_2$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$36,1 \pm 0,1$	$22,0 \pm 0,1$
$-\Delta S_2$ ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )	$219 \pm 1$	$221 \pm 9$

Em um trabalho anterior,<sup>93</sup> nosso grupo reportou a caracterização completa da zeólita HVUSY (zeólita Y ultra-estável lixiviada com ácido, (Si/Al)rede = 13,0) por Cal-Ad usando seis bases diferentes. Para piridina, valores de  $\Delta H$  iguais a -142,6 e -74,1  $\text{kJ mol}^{-1}$  foram descritos

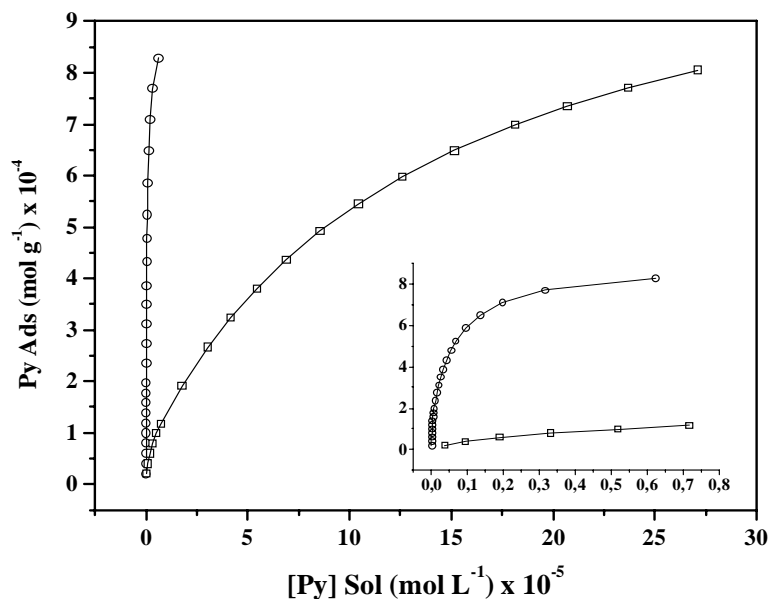
para o sítio 1 (sítios de Brønsted) e sítio 2 (sítios de Brønsted e de Lewis), respectivamente. Isso está de acordo com nossos resultados e suportam a informação de que zeólitas com maior razão Si/Al (i.e., com átomos de Al isolados) apresentam sítios de Brønsted mais fortes.<sup>77</sup>

Após a impregnação com cério houve uma redução na força e no número dos sítios mais fortes da zeólita e um aumento no número com simultânea diminuição na força dos sítios mais fracos. Quando comparado com a zeólita HUSY, os dois sítios da Ce/HUSY podem ser descritos como compostos de um sítio relativamente forte ( $n_1 = 0,0736 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_1 = -117,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e um relativamente mais fraco ( $n_2 = 1,1168 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_1 = -87,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O espectro de infravermelho para Ce/HUSY após adsorção de piridina mostrou uma banda em  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , a qual indica a presença de sítios de Lewis, figura 3.11.

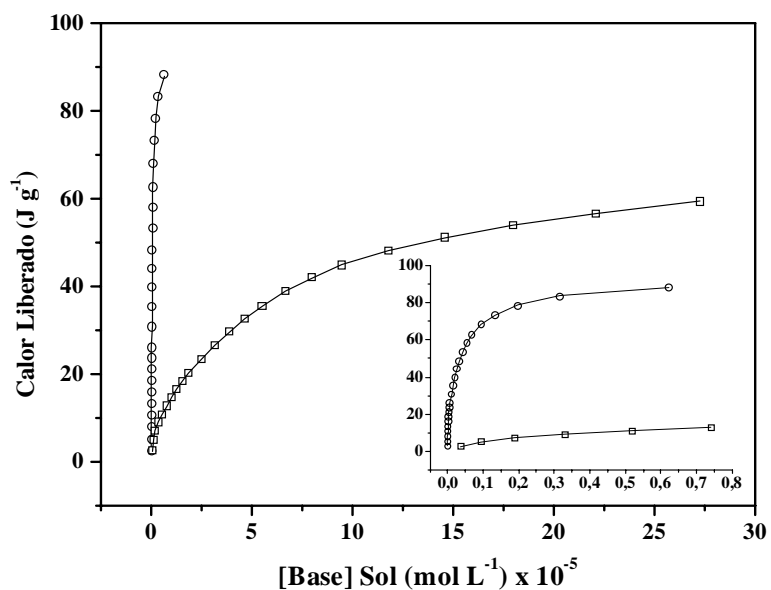


**Figura 3.11:** Região do espectro de IV na região da piridina coordenada, (a) HUSY e (b) Ce/HUSY.

Os valores termodinâmicos obtidos para as amostras HUSY e Ce/HUSY sugerem que o cério reagiu com os sítios mais fortes, provocando uma redução em  $n_1$ , e formou sítios fracos de Lewis, aumentando  $n_2$ . A diferença encontrada entre os valores de  $K$ ,  $2,0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  para HUSY e  $8,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  para Ce/HUSY, podem estar relacionados com a dificuldade de difusão da molécula de piridina aos centros ativos após os procedimentos de impregnação. Observe nos detalhes das figuras 3.12 e 3.13 que a amostra Ce/HUSY adsorve menos piridina que a HUSY e, conseqüentemente, apresenta uma quantidade maior de base em solução. A distribuição homogênea de partículas de  $\text{CeO}_2$  na superfície do catalisador sugerida por DRX pode estar diretamente relacionada com a redução dos valores de  $K$  para ambos os sítios da zeólita Ce/HUSY.



**Figura 3.12:** Isothermas de adsorção de piridina vs. concentração de Py em solução para as zeólitas HUSY (○) e Ce/HUSY (□) ajustadas para dois sítios (-).



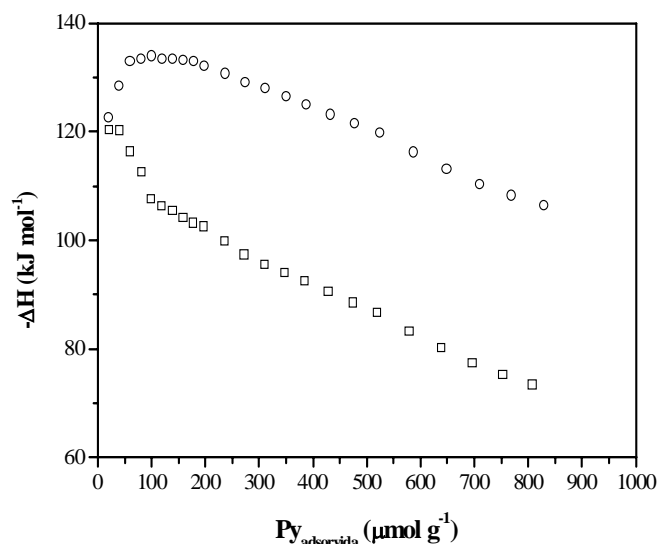
**Figura 3.13:** Calor de adsorção vs. concentração de Py em solução para as zeólitas HUSY (○) e Ce/HUSY (□) ajustados pra dois sítios (-).

Os efeitos da impregnação de cério na difusão das moléculas de piridina e, conseqüentemente, nos valores de K, podem ser explicados com a titulação do sítio 1 da zeólita HVUSY com moléculas básicas de tamanhos diferentes (piridina, 2,6-lutidina e quinolina). A titulação com as três bases leva a uma redução seqüencial dos valores de K ( $2,1 \times 10^8$ ,  $1,9 \times 10^7$  e  $6,4 \times 10^6$ , respectivamente),<sup>93</sup> mas mantém constante os valores de  $\Delta H$ , mostrando que a difusão, seja devido à presença de partículas de CeO<sub>2</sub> na superfície ou ao tamanho das bases utilizadas, pode ter uma grande influência no equilíbrio do sistema.

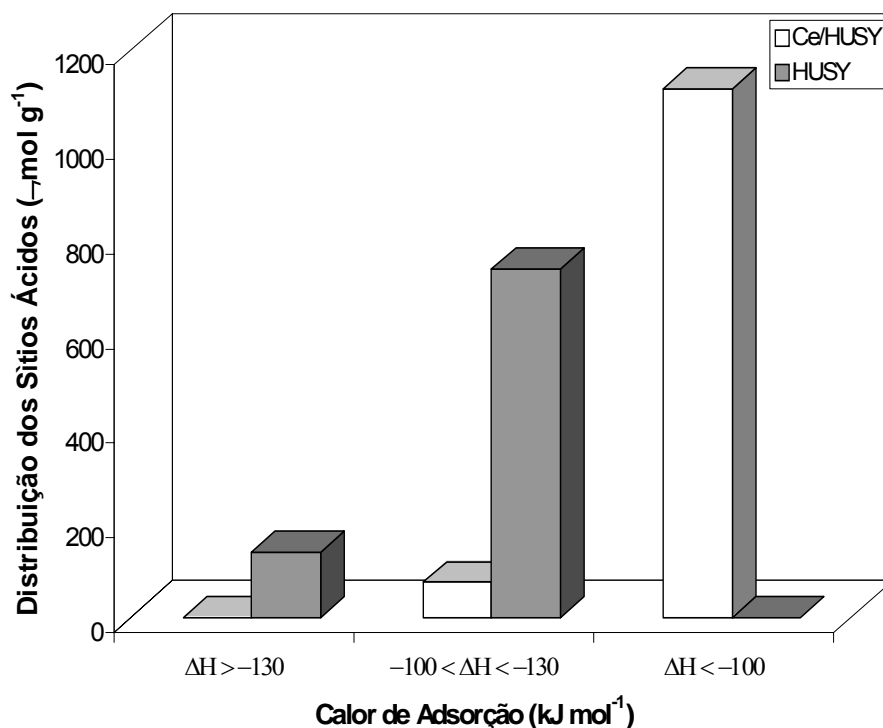
A razão calculada de piridina adsorvida por Al estrutural para zeólita HUSY é 0,33. No entanto, o número de sítios calculados por termogravimetria da zeólita NH<sub>4</sub>USY mostrou um

número menor de sítios ( $1,89 \text{ mmol g}^{-1}$ ) que estão diretamente relacionados com acidez de Brønsted. Usando esse valor a razão de número de sítios titulados por Al estrutural sobe para 0,48. Isso está de acordo com a literatura, onde a densidade de sítios ácidos determinada pode ser consideravelmente menor que a densidade de átomos de Al da rede em zeólitas faujasitas. Handy e colaboradores<sup>79</sup> reportaram valores próximos a 0,40 para diversas zeólitas Y desaluminizadas usando uma molécula prova ainda menor ( $\text{NH}_3$ ). Isso sugere que nem todos os sítios de alumínio estão disponíveis, independentemente do tamanho ou basicidade da molécula prova. Embora o espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  tenha mostrado um alto conteúdo de espécies EFAL na amostra (35 %), essas espécies parecem não participar, pelo menos diretamente, na distribuição dos sítios mais ácidos do catalisador. Diversos fatores podem contribuir para esses resultados: (i) espécies EFAL podem estar bloqueando poros e/ou sítios ácidos;<sup>113-114</sup> (ii) o processo de ultra-estabilização pode levar a amorfização e/ou mudanças nos tamanhos de poros<sup>112, 115</sup> (iii) efeito estérico;<sup>107,116</sup> e (iv) nem todos os átomos de Al da rede são capazes de produzir sítios fortes de Brønsted.<sup>79,107,117</sup> Análises pelo método Cal-Ad<sup>97</sup> têm mostrado que espécies EFAL são fracos sítios de adsorção<sup>118</sup> e que nem todos os sítios de Al estruturais são capazes de transferir prótons para moléculas prova básicas.<sup>99</sup> Morin e colaboradores<sup>119</sup> também evidenciaram que, independentemente da quantidade de espécies EFAL, a maioria dos sítios encontrados em zeólitas Y desaluminizadas são de Brønsted. Kuehne e colaboradores<sup>120</sup> encontraram resultados similares em zeólitas Y desaluminizadas por vapor de água e/ou métodos químicos.

A Figura 3.14 mostra a distribuição de força para as zeólitas HUSY e Ce/HUSY calculadas pelo Cal-Ad. A zeólita HUSY mostra valores de entalpia variando de  $-134$  a  $-107 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e a Ce/HUSY de  $-120$  a  $-74 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Esse declínio no calor de adsorção com o aumento da cobertura tem sido reportado por diversos autores usando microcalorimetria em fase gasosa e é esperado em zeólitas Y com baixa razão Si/Al, onde moléculas de piridina próximas umas das outras sofrem interações repulsivas, diminuindo o calor de adsorção.<sup>79</sup> Para facilitar a visualização dos dados obtidos pelo Cal-Ad, a Figura 3.14 representa a distribuição de sítios ácidos para as amostras HUSY e Ce/HUSY em função da entalpia de adsorção. A zeólita HUSY têm um valor médio de entalpia igual a  $-125 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sendo que 16 % dos sítios titulados têm calores de interação superiores a  $-130 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sítios com calores de interação entre  $-130$  e  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$  correspondem a 84 % do total dos sítios titulados. Já a Ce/HUSY apresenta 6 % dos sítios com calores de interação entre  $-130$  e  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 94 % abaixo de  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$  e não apresenta sítios com calores de interação maiores que  $-130 \text{ kJ mol}^{-1}$ , figura 3.15. A redução dos sítios mais fortes da HUSY após impregnação com cério está de acordo com os dados obtidos por infravermelho, onde se observou uma grande interação entre os grupos hidroxila e espécies de cério e a formação de sítios de Lewis. Além disso, grupos OH mais fortes tendem a aparecer em números de onda menores<sup>77</sup> o que explicaria a redução dos sítios mais fortes da HUSY.



**Figura 3.14:** Entalpia de adsorção em função da quantidade de piridina adsorvida para as zeólitas HUSY (o) e Ce/HUSY (□) (determinados por Cal-Ad).



**Figura 3.15:** Distribuição da densidade de sítios das zeólitas USY e Ce/USY em função da entalpia de adsorção (determinados por Cal-Ad).

A curva DTG da amostra HUSY após adsorção gasosa de piridina mostra pelo menos duas etapas de dessorção diferentes, com máximos em 622 e 801 °C. A zeólita Ce/HUSY apresenta um comportamento similar, no entanto, foi observado que a segunda dessorção apresenta seu máximo em 755 °C, ou seja, mostrando que houve uma redução da acidez após a impregnação de cério. A tabela 3.4 mostra o número total de piridina determinada por termogravimetria e a comparação com os dados de Cal-Ad. Pode-se observar que para a zeólita HUSY a titulação calorimétrica titulou os sítios mais fortes do catalisador (dessorção

acima de 300 °C), enquanto que para a Ce/HUSY sítios mais fracos foram titulados (abaixo de 300 °C) em adição.

Os valores de força ácida reportados na literatura por microcalorimetria em fase gasosa e TPD para os sítios mais fortes de zeólitas Y desaluminizadas variam de -230 a -130 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>79,91,107,120-122</sup> No entanto, como dito na introdução, essas técnicas apresentam algumas limitações, chegando a apresentar variações de entalpia de ±70 kJ mol<sup>-1</sup> e de temperatura de dessorção de ±100 °C para uma mesma amostra.<sup>79,107</sup>

**Tabela 3.4:** Número total de sítios ácidos determinados por TG e Cal-Ad.

Amostras	$n_{Py}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) TG <sup>a</sup>	$n_{Py}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) TG <sup>b</sup>	$n_{Py}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) Cal-Ad <sup>c</sup>
HUSY	1,05	0,88	0,88
Ce/HUSY	0,95	0,78	1,19

a. Piridina dessorvida de 200 a 1000°C.

b. Piridina dessorvida de 300 a 1000 °C.

c.  $n_{Py} = n_1 + n_2$ .

### 3.3.2 Ensaio catalítico

Na reação de transesterificação nas condições descritas na parte experimental, a zeólita HUSY apresentou uma razoável atividade catalítica, 59,5 % de conversão. Já a zeólita Ce/HUSY apresentou uma atividade de 59,7% de conversão. As reações realizadas em condições de refluxo apresentaram rendimentos insignificantes. Com dito anteriormente, as zeólitas necessitam de condições reacionais mais severas como temperaturas mais altas e/ou pressões maiores para atingirem rendimentos satisfatórios.

## 3.4 Conclusões

Os resultados mostraram que a calcinação a 550 °C provoca a desaluminização mesmo da HUSY, zeólita ultra-estabilizada. O método utilizado para impregnação de cério levou a uma maior estabilização da estrutura e uma boa distribuição das espécies de cério. Resultados de DRIFTS mostraram que essas espécies interagiram com os grupos OH da zeólita HUSY.

A análise por Cal-Ad mostrou ser uma técnica promissora e eficaz na quantificação da distribuição da força ácida e número de sítios dos catalisadores. Além disso, foi possível diferenciar famílias de sítios ácidos que são normalmente determinados como um único tipo por outras técnicas. Os resultados mostraram que os dois sítios encontrados por Cal-Ad para a zeólita HUSY são de Brønsted. A impregnação com cério na zeólita resultou numa perda de acidez, devido à interação das espécies de cério com os sítios mais fortes da HUSY, e formação de sítios de Lewis.

O estudo da acidez por TG/DTG após adsorção de piridina e Cal-Ad mostrou que nem todos os sítios de Al estruturais na zeólita Y são acessíveis à molécula de piridina ou são capazes de gerar acidez de Brønsted. Além disso, observou-se que a titulação calorimétrica em

fase líquida foi capaz de interagir com os sítios mais fortes da HUSY (sítios capazes de reter piridina acima de 300 °C).



*Catalisador ácido de  
Lewis aplicado à reação  
de transesterificação*

## 4.1 Introdução

O custo de produção do biodiesel ainda é bastante elevado quando comparado ao combustível derivado de petróleo em função do preço alto das matérias-primas necessárias para sua síntese.<sup>32</sup> Para tornar o processo mais barato e mais competitivo com o diesel, diversos estudos estão sendo feitos para a obtenção do biodiesel a partir de óleos usados ou que não são comestíveis.<sup>32,123</sup> Catalisadores homogêneos básicos não podem ser usados diretamente na reação em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL's).<sup>123</sup> De fato, para que se possam utilizar esses catalisadores, é preciso uma concentração de AGL inferior a 0,5% em peso. Se a concentração presente no óleo vegetal for superior a essa concentração, vários métodos são propostos para a resolução desse problema:<sup>32</sup>

- (a) um excesso de base é adicionado ao óleo a fim de transformar o excedente em sabão e então os mesmos são removidos lavando-se o produto com água;
- (b) além da quantidade de base suficiente para catalisar a reação de transesterificação, uma quantidade a mais de base é adicionada para neutralizar o excesso de ácidos graxos, porém a parte neutralizada não é removida do sistema;
- (c) aplica-se o método da extração do solvente: AGL's são removidos por extração com um solvente seletivo;
- (d) método de destilação refinada: AGL's são destilados e extraídos do óleo;
- (e) método da pré-esterificação: AGL's são primeiramente esterificados para ésteres de ácidos graxos usando um catalisador ácido e, posteriormente, o restante é transesterificado por um catalisador alcalino;
- (f) utilização de catalisadores ácidos de Brønsted: a transesterificação e a esterificação são ambos promovidos por um ácido de Brønsted a temperaturas mais altas.

Porém, todos esses métodos resultam em complicações (por exemplo, perda de biodiesel, dificuldades na separação, alta energia, formação de emulsão, etc.) o que encarece o processo global.<sup>23</sup>

As reações catalisadas por ácido convencional (como por exemplo:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ ) necessitam de uma etapa adicional de neutralização após o término da reação. Normalmente, este passo ocasiona a decomposição completa do catalisador sendo impossível reutilizá-lo. Além disso, originam produtos indesejados, como sais inorgânicos que ficam dissolvidos na água residual da reação. Os produtos finais normalmente são mais básicos que os reagentes, dessa forma, a maioria das reações catalisadas por ácido precisam de uma quantidade maior que a estequiometria proposta para que a reação se complete.<sup>47</sup>

Com o intuito de reutilizar o catalisador na mesma reação e produzir a menor quantidade possível de produtos indesejados ou até de eliminar a etapa de neutralização do catalisador, os catalisadores de Lewis ambientalmente corretos começaram a ser desenvolvidos. Corma e colaboradores<sup>47</sup> começaram a desenvolver esses tipos de catalisadores e aplicá-los em diversas reações. Di Serio e colaboradores<sup>23</sup> prepararam diversos catalisadores desse tipo, estearato de diversos metais, e os aplicaram na reação de

transesterificação do óleo de soja com metanol. Os que apresentaram o melhor rendimento foram os preparados com cádmio e cobalto.

Na reação de transesterificação de óleos vegetais outros catalisadores estão sendo utilizados, tais como:  $M(3\text{-hidróxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ , onde  $M=\text{Sn, Zn, Pb e Hg}$ ;<sup>35</sup>  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ni}$ , zeólita  $\text{NaX}$  com azida sódica ocluída nas supercavidades;<sup>38</sup> zeólita  $\text{ETS-10}$ ;<sup>38</sup> resina aniônica;<sup>39</sup> óxidos de metais (estanho, magnésio, zinco);<sup>42,54</sup>  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;<sup>41</sup>  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;<sup>40</sup> zircônia sulfatada ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ); óxido de estanho sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ); zeólita  $\text{KNO}_3/\text{KL}$ ;<sup>21</sup>  $\text{Ba}(\text{ac})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{ac})_2$ ;<sup>22</sup> entre outros, além dos comumente utilizados. Todos esses catalisadores apresentaram rendimento igual ou superior a 80% em peso.

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Síntese do catalisador

O complexo do metal de transição foi sintetizado adicionando-se uma solução do sal do metal a uma solução pré-preparada do ligante em um banho de gelo e submetida à agitação por 30 min. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada fria e então seco em um dessecador com  $\text{CaCl}_2$  anidro ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99,5%, tratado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h).

### 4.2.2 Caracterização do catalisador

As curvas de TG/DTG foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999%) ou He (99,999%) como gás de purga ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ). As análises foram feitas da temperatura ambiente ( $\sim 26^\circ\text{C}$ ) até  $1000^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Descrições da técnica se encontram no Anexo I.

Os espectros de FTIR foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 equipado com um detector DTGS. As medidas foram feitas com pastilhas preparadas em KBr (128 varreduras com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ ).

O ponto de fusão foi determinado utilizando um aparato de ponto de fusão capilar (Thomas Hoover Uni-melt, modelo 6404 – K).

### 4.2.3 Reação de transesterificação

Óleo de soja refinado (Bunge) foi usado como recebido. Etanol (Vetec, 99,8%) foi seco adicionando peneiras moleculares 3A (Aldrich) por pelo menos 24 h antes da reação.

A atividade do complexo do metal de transição foi testada na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. A reação ocorreu em um balão de fundo redondo contendo 10 g de óleo de soja, 15,85 g de etanol anidro (relação de 1:30 de óleo para álcool) e 1 g do complexo do metal (10% em peso de óleo). O catalisador foi ativado em mufla a  $100^\circ\text{C}$  por 4 h. O sistema foi mantido em refluxo (vide Anexo I) por 24 h a  $100^\circ\text{C}$ , onde foram tiradas alíquotas de 2 em 2 h. Cada alíquota foi resfriada à temperatura ambiente, lavada com uma

solução de 5% de NaCl e seca com sulfato de magnésio anidro ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Vetec, 98,0%, tratado a 300°C por 4 h).

Alternativamente, a reação também foi realizada em um reator de aço inoxidável contendo paredes de Teflon (vide anexo I). As condições reacionais (quantidade de catalisador, temperatura e tempo) foram variadas para alcançar rendimentos quantitativos de biodiesel.

#### 4.2.4 Análise da reação

O rendimento dos ésteres de etila foram determinados por RMN de  $^1\text{H}$  na região entre 4,05 e 4,40 ppm, de acordo com o procedimento descrito por Neto e colaboradores<sup>30</sup>. A curva analítica foi construída plotando-se concentrações conhecidas de mistura de óleo de soja:ésteres de etila (em porcentagens, 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 e 0:100 m/m) vs. a área da relação  $A_1/A_2$ , onde  $A_1$  corresponde a área dos átomos de hidrogênio do glicerol e  $A_2$  corresponde a área do quarteto devido ao  $\text{CH}_2$  do etóxi dos ésteres de etila sobrepostos por picos do  $\text{CH}_2$  do glicerol. Os valores 0 e 1 foram atribuídos para  $A_1/A_2$  para o éster de etila puro e o óleo puro, respectivamente. O coeficiente de correlação obtido foi igual a 0,9867.

As medidas de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) foram obtidas a 7,04 T em um espectrômetro Mercury Plus da Varian usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Os espectros foram coletados em um probe SW ou ATB de 5 mm da Varian com duração de pulso de  $\pi/4$ , intervalo de 0,3 s, tempo de relaxação de 1,4 s e 16 varreduras. Como padrão interno foi utilizado TMS ( $\delta$  0,0).

### 4.3 Resultados e Discussão

#### 4.3.1 Caracterização dos catalisadores

##### 4.3.1.1 TG/DTG/DTA e FTIR

O espectro de FTIR do complexo do metal de transição apresentou bandas relacionadas ao ligante e a ligação metal-ligante, comprovando a formação do complexo.

Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram usadas para estudar o processo de decomposição do complexo. As perdas de massa observadas confirmaram a estrutura do complexo bem como o mecanismo de decomposição proposto e a formação do óxido do metal como resíduo após 1000°C. Também se pode afirmar, pela perda de massa, entre temperatura ambiente e 110°C, que o complexo é tri-hidratado.

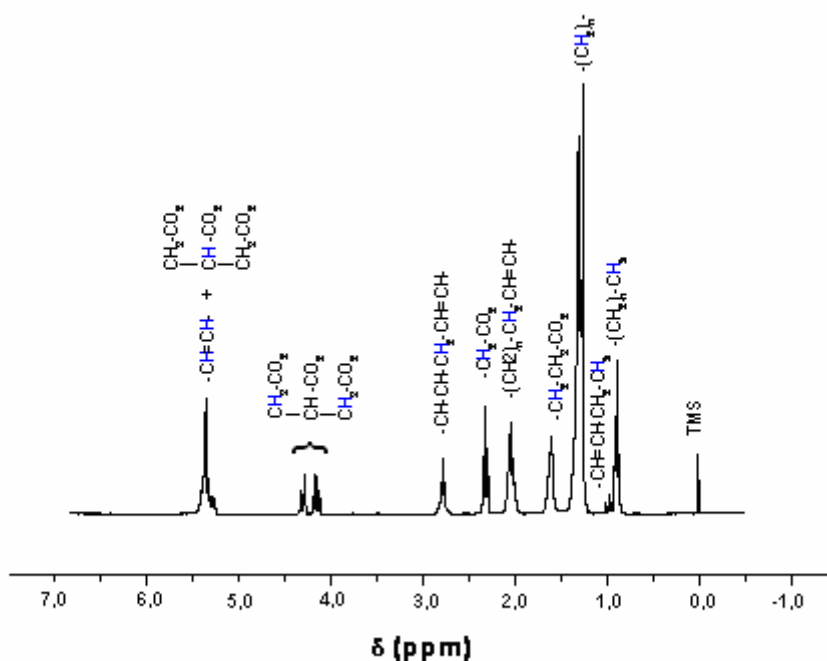
#### 4.3.2 Resultados da reação com o complexo do metal de transição

##### 4.3.2.1 Curva analítica

Na quantificação de ésteres de etila por RMN de  $^1\text{H}$  ocorre uma sobreposição do grupo  $\text{CH}_2$  do etóxi do éster e os hidrogênios metilênicos glicerídeos do óleo de soja puro na região entre 4,05 - 4,40 ppm. Quando chega ao fim da reação essa sobreposição dos prótons

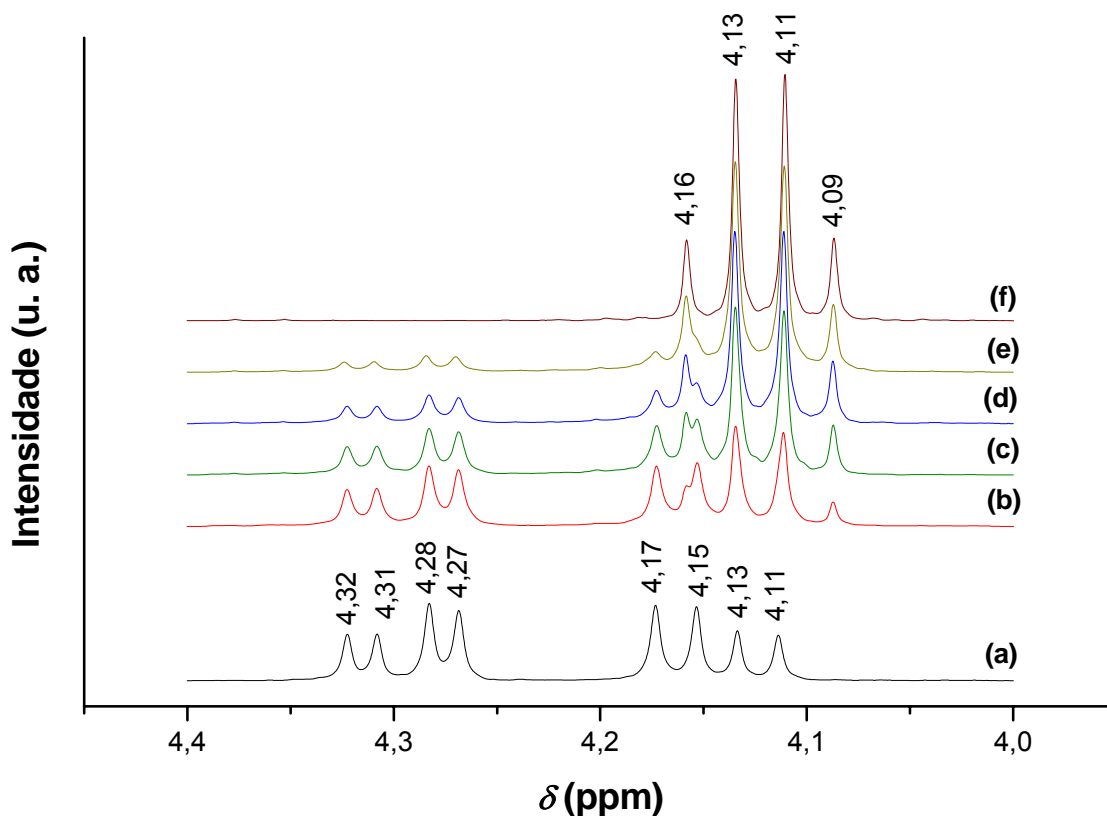
não é importante, pois todo óleo é transformado em ésteres de etila e os prótons metilênicos glicerídeos não são observados. No entanto, quando a conversão é parcial, a sobreposição dos sinais torna impossível relacionar as áreas dos prótons com a conversão como é feita com ésteres de metila por Gelbard e colaboradores.<sup>54</sup>

O espectro do óleo de soja puro, figura 4.1, apresenta absorções características dos grupos presentes na molécula. Estas absorções foram assinaladas como hidrogênios de olefina, de metileno glicerídeos, de metino glicerídeo, de metileno de dialila, ligados a carbonos na posição  $\alpha$  dos grupos acilas dos ésteres, ligados a carbonos próximos a carbonos saturados, de grupos  $\text{CH}_2$  ligados a carbonos de dupla ligação e de grupos metilas terminais.<sup>30,124</sup>



**Figura 4.1:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja.

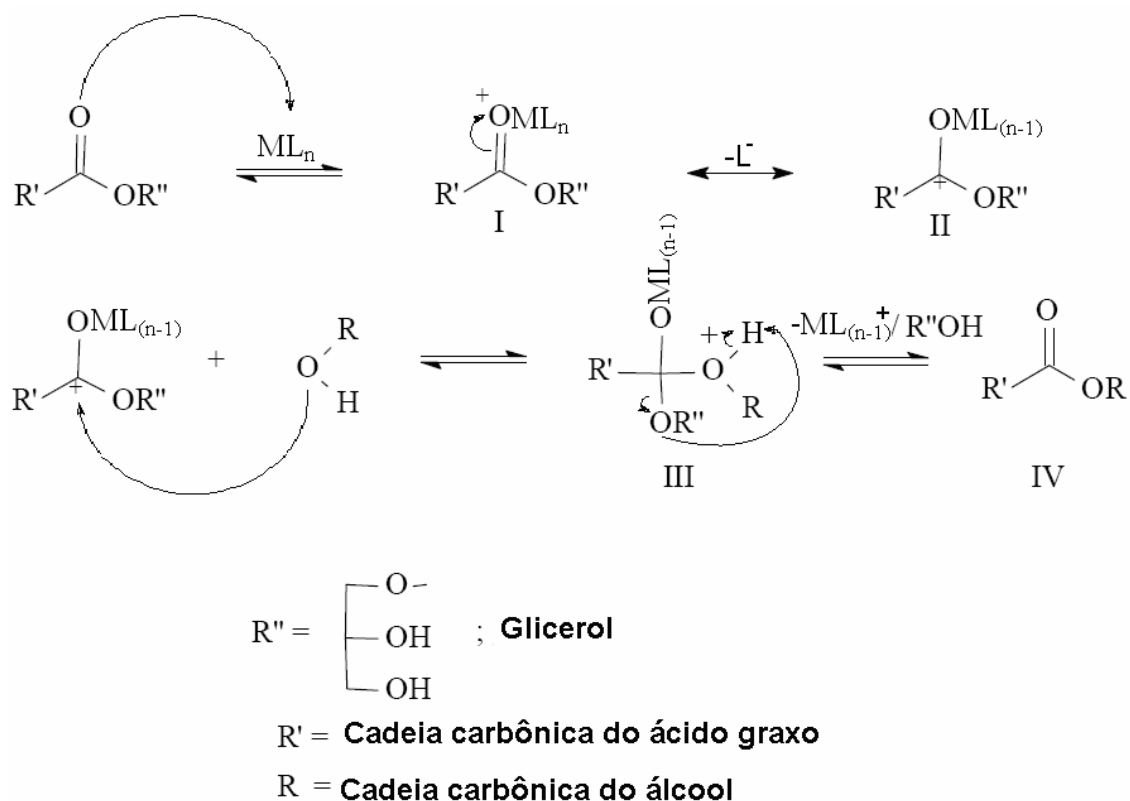
Os prótons metilênicos glicerídeos do óleo de soja apresentam absorções características no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , aparecendo como dois duplos dupletos, um em  $\delta = 4,30$  e outro em  $\delta = 4,14$  correspondentes aos hidrogênios referentes aos  $\text{CH}_2$  do grupo glicerídeo, figura 4.2. À medida que a reação prossegue como mostrada nas misturas da figura 4.2, os sinais dos prótons metilênicos glicerídeos do óleo de soja são substituídos pelo sinal dos hidrogênios do  $\text{CH}_2$  ( $\delta = 4,12$ ) referentes ao grupo etila do éster formado.



**Figura 4.2:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja (a) e biodiesel (f) puros e suas misturas em diversas proporções (b – e) na região entre 4,4 e 4,0 ppm.

O mecanismo proposto na literatura<sup>124</sup> para a reação de transesterificação catalisada por sítios de Lewis ocorre como descrito na figura 4.3. Pode-se observar que a acila do éster se coordena a um orbital LUMO da espécie catalítica ativa. Como já foi proposta,<sup>124</sup> essa coordenação aumenta a polarização normal da acila formando um carbocátion (II) e favorecendo, assim, o ataque nucleofílico dos álcoois. Dessa forma, um intermediário tetraédrico (III) é formado, o qual elimina o glicerol formando o éster e origina o complexo do metal novamente só que agora ligado a 2 ligantes.

No entanto, evidências de que o mecanismo acima acontece com algumas etapas diferentes foram observadas e estão sendo estudadas para serem, posteriormente, publicadas.

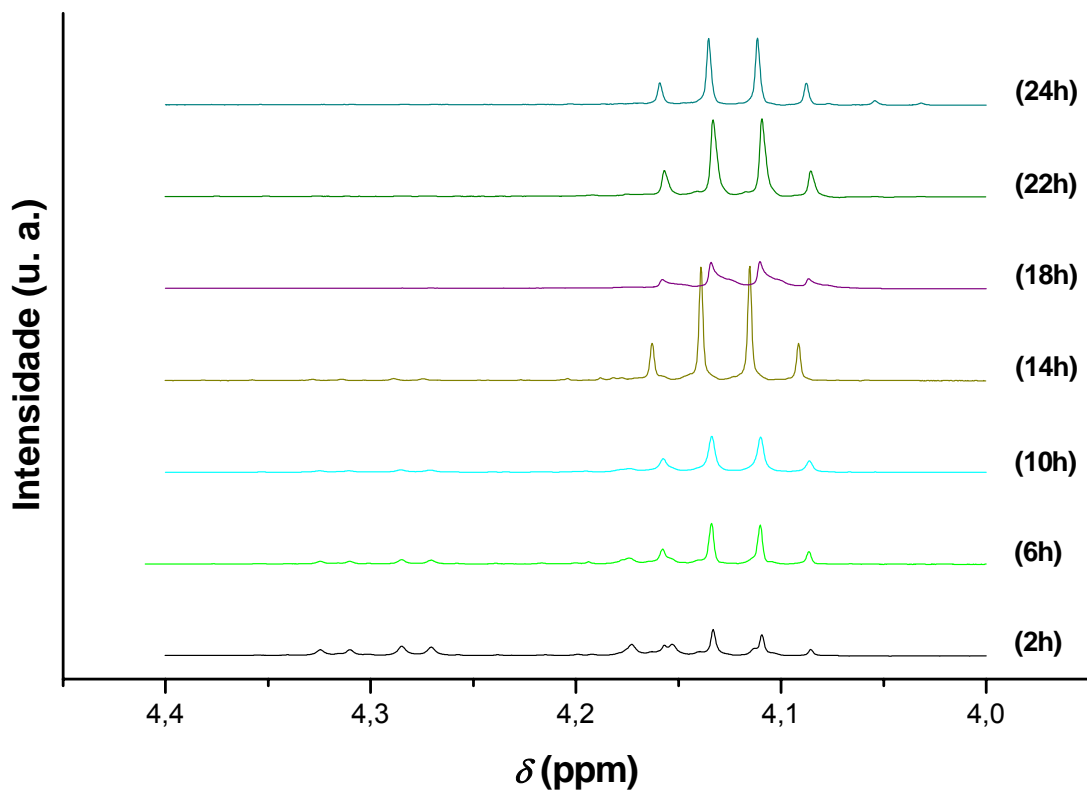


**Figura 4.3:** Mecanismo da reação catalisada pelo complexo do metal adaptada de Schuchardt e colaboradores.<sup>17</sup>

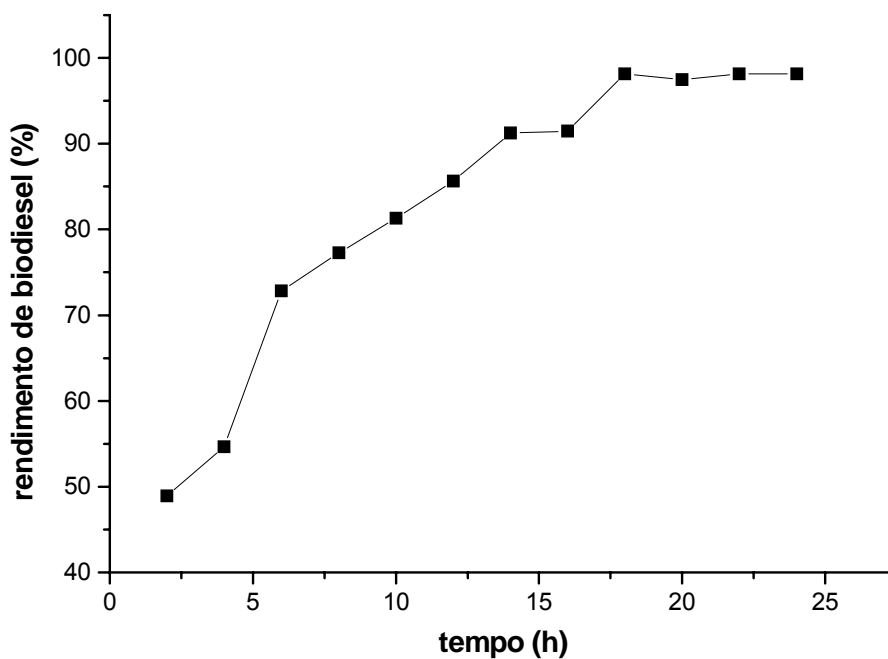
#### 4.3.2.2 Resultados da atividade catalítica do complexo do metal de transição

A figura 4.4 mostra os espectros de RMN do monitoramento em 2 e 2 h das reações de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada pelo complexo por 24 h a 100°C em refluxo. Na figura estão plotadas apenas os espectros de 4 em 4 h para maior clareza dos picos. Pode-se observar que as absorções características referentes à formação do éster se tornam visíveis desde o início da reação e que os prótons metilênicos do óleo de soja desaparecem gradativamente.

Os dados de RMN de <sup>1</sup>H obtidos a partir da reação com o complexo foram integrados da mesma forma que os espectros da curva analítica e transformados em conversão a partir da equação da reta da mesma, figura 4.5. Foi observado que após 6 h a reação já apresentava rendimento superior a 70% de conversão, após 14 h rendimento superior a 90% de conversão e a conversão total aconteceu após 18 h de reação.



**Figura 4.4:** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H das reações de transesterificação catalisadas pelo complexo durante 24 h.



**Figura 4.5:** Monitoramento da reação com o complexo por 24 h.

Como descrito na parte experimental, a reação escolhida também foi testada em reator de aço inoxidável com paredes de Teflon a 180-200°C em pressão autogênea. A mesma razão

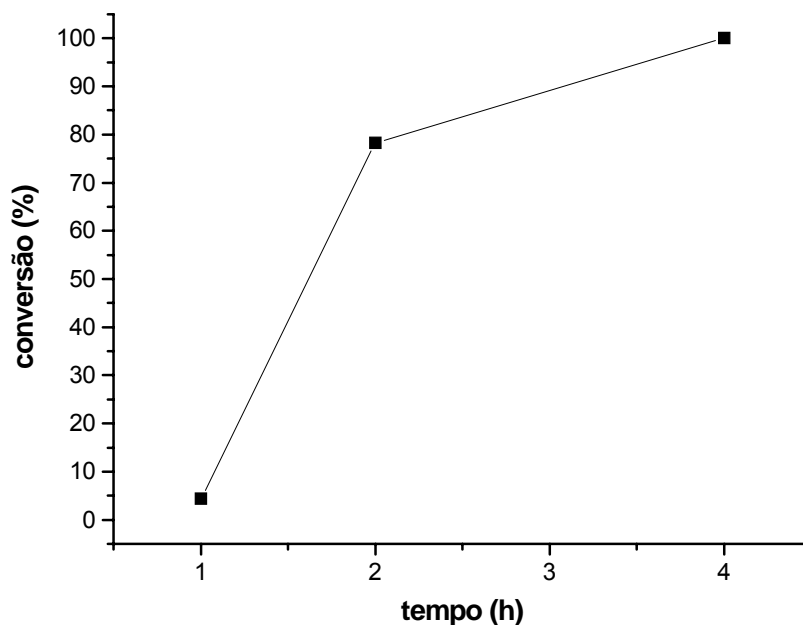


álcool:óleo e % de catalisador foram usadas e foi observado que houve a conversão total após 4 h de reação. Mudando a porcentagem de catalisador na reação, usando 5% e 1% em massa, vide tabela 4.2, o resultado não foi alterado, ou seja, 100% de conversão após 4 h de reação. Variando a razão óleo:álcool de 1:30 para 1:15 e utilizando 1% de massa de catalisador, pode-se observar que a reação apresentou um rendimento de 93%. De forma a explorar a potencialidade do catalisador, a reação também foi realizada na razão 1:6 (com a mesma quantidade de catalisador) onde se pôde observar um rendimento de 32%. Como o rendimento da reação citada acima não foi satisfatório e a reação de 1:15 havia apresentado 93% de conversão, a mesma foi realizada em menor tempo, 2 h, obtendo-se um rendimento de 25%. Esse resultado evidenciou que na razão 1:15 é necessário um tempo mínimo de 4 h para que a conversão seja superior a 90%. Desse modo, para se obter uma conversão total em menor tempo, se torna necessário uma razão óleo:etanol maior que 1:15.

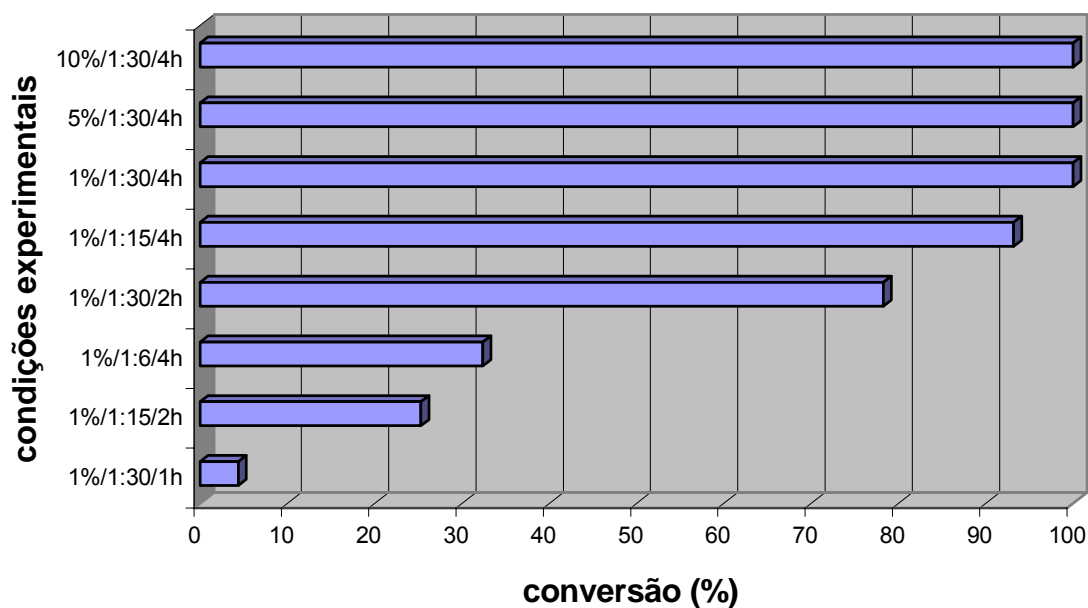
**Tabela 4.1:** Condições reacionais do processo em reator de aço inoxidável.

% de massa do catalisador	Tempo (h)	Razão óleo:álcool	Temperatura (°C)	Conversão (%)
10	4	1:30	180-200	100,0
5	4	1:30	180-200	100,0
1	4	1:30	180-200	100,0
1	2	1:30	180-200	78,3
1	1	1:30	180-200	4,4
1	4	1:15	180-200	93,2
1	2	1:15	180-200	25,3
1	4	1:6	180-200	32,4

Os resultados encontrados para a reação de transesterificação utilizando uma razão de 1:30 com 1% de catalisador em 1 e 2 h mostraram rendimento de 4,4% e 78,3%, respectivamente. Assim, pode-se observar, pela figura 4.6, que para a razão de 1:30 com 1% de catalisador após 2 h de reação tem-se um rendimento de 78%, chegando a 100% após 4 h. O monitoramento das reações realizadas no reator foi organizado em um gráfico de rendimento para facilitar a visualização dos dados, figuras 4.6 e 4.7.



**Figura 4.6:** Conversão das reações realizadas no reator de aço inoxidável com 1% de catalisador e razão óleo:álcool de 1:30.



**Figura 4.7:** Conversão das reações realizadas no reator de aço inoxidável.

A comparação da atividade catalítica do complexo do metal de transição com os demais catalisadores encontrados na literatura é bastante complexa, uma vez que há uma grande variedade de condições utilizadas para a obtenção do biodiesel como, por exemplo, tipo de álcool utilizado (etanol, metanol, propanol, etc.), razão molar óleo:álcool, (de 1:6 até 1:50), tipo de catalisador empregado (homogêneo ou heterogêneo), quantidade de catalisador (de 0,3% a 10% em massa), tempo, temperatura, etc.

#### **4.4 Conclusões**

Embora a reação de transesterificação com etanol seja menos favorável do que a com metanol, onde a quase totalidade dos artigos publicados da literatura são baseados, o catalisador sintetizado neste trabalho apresentou atividade nessas condições, tanto em condições brandas (refluxo) quanto severas (autoclave), mostrando que este apresenta um grande potencial para a produção de ésteres de etila.

Algumas das características do catalisador sintetizado, tais como resistência a água e acidez de Lewis, indicam que o mesmo pode apresentar atividade em reações onde o conteúdo de ácidos graxos livres é alto, óleo usado, em contraste com catalisadores básicos e catalisadores que desativam com a presença de água.

Além disso, o catalisador por ser sólido e de fácil manuseio, apresenta vantagens em relação aos catalisadores ácidos homogêneos por ser ambientalmente correto, não precisando de uma etapa de neutralização e não gerando resíduos.

Dessa forma, o complexo do metal de transição se junta aos catalisadores publicados recentemente na literatura onde há a preocupação de se obter não só alta atividade catalítica, mas também um processo que permita a reutilização do catalisador.

*Anexo I -  
Descrição das técnicas  
experimentais*

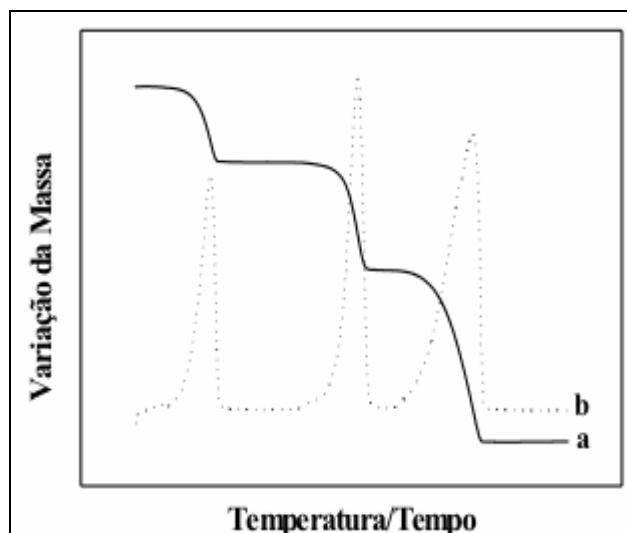
## A.1 TG/DTG e DTA

Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) têm sido amplamente usadas para caracterização de catalisadores, por possibilitar uma avaliação das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura pré-determinadas.<sup>126</sup> Estas técnicas podem ser utilizadas sozinhas ou acopladas a outros equipamentos como, por exemplo, espectrometria de massa e cromatografia gasosa (CG).

A termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo (Figura A.1). Essa técnica, por ser empírica, apresenta diferenças de acordo com a variação do equipamento e da amostra. Em função disso, apresenta dificuldades em fazer comparações entre dados obtidos em um laboratório e outro. Para amenizar essa problema, a utilização de termobalanças comerciais (padronizadas) melhorou bastante este quadro.<sup>127</sup>

Na termogravimetria derivada, curvas da derivada da massa em função da temperatura ( $T$ ) ou do tempo ( $t$ ) são registradas. Assim, uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. A curva DTG permite a determinação da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo. Os picos agudos (Figura A.1) permitem distinguir claramente a perda de massa que muitas vezes não é distinguida nas curvas de TG.<sup>127-128</sup>

Análise térmica diferencial é uma técnica que permite a medição da diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento.<sup>127</sup> Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas: endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) ou exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ). Estas mudanças de temperatura ocorridas durante variações físicas (por exemplo, mudança do estado físico do material) ou químicas (por exemplo, oxidação do material) são detectadas pelo método diferencial em função da temperatura ou do tempo.<sup>127-128</sup>



**Figura A.1:** Comparação entre as curvas de TG (a) e DTG (b).

A termodessorção programada (TPD) de amônia e piridina são, provavelmente, os métodos mais extensivamente usados para medir a acidez de catalisadores sólidos,<sup>129</sup> logo após a espectroscopia de infravermelho (FTIR). TG/DTG e DTA podem ser ferramentas úteis para caracterizar perfis de TPD de catalisadores. Araújo<sup>128</sup> mostrou que a caracterização dos sítios ácidos de uma zeólita ZSM-5 protônica, utilizando adsorção de amônia seguida da termodessorção programada, por TG/DTG e DTA revela três sítios ácidos de força variada: fraca, entre 120-310°C; moderada, entre 310-540°C e forte, entre 540-730°C, mostrando que a análise térmica é perfeitamente viável para a determinação da acidez total e força dos sítios. No entanto, há evidências de que a amônia pode se dissociar formando espécies  $\text{NH}_2^-$  e  $\text{NH}_4^+$  que podem adsorver tanto em sítios ácidos como básicos.<sup>130</sup> Juskelius e colaboradores<sup>131</sup> mostraram que um sólido básico, como o óxido de cálcio, não só adsorve amônia, mas retém a amônia em altas temperaturas. Outras aminas têm sido recomendadas como mais apropriadas para as medidas de acidez,<sup>129,131-132</sup> mas a escolha da base é crítica para uma estimativa adequada da acidez a partir de resultados de análise térmica. Por exemplo, aminas grandes, como a terc-butilamina,<sup>133</sup> vem sendo usada para medir a acidez de sólidos ácidos,<sup>132</sup> entretanto, esta se decompõe em olefinas na presença de sítios ácidos fortes a altas temperaturas de dessorção. Além disso, deve-se levar em consideração o tamanho dos poros do material que será analisado e o tamanho da base

utilizada. A adsorção de várias aminas, como  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  e piridina, foram examinadas numa zeólita ZSM-5 na forma protônica usando TPD-TG.<sup>87</sup> Foi observado que: (i) com exceção de metilamina e piridina, as aminas estudadas formaram complexos na razão 1:1, uma molécula por átomo de alumínio, e dessorveram como amônia e alquenos; (ii) as moléculas de aminas adsorvidas em excesso dessorveram intactas à temperaturas bem mais baixas e (iii) no caso da metilamina, aproximadamente metade das espécies formadas na razão 1:1 reagiram para formar uma complexa mistura de produtos, enquanto que as espécies formadas na razão 1:1 pela piridina dessorveram intactas acima de 400 °C.

## A.2 Difração de Raios-X (DRX)

O conhecimento da estrutura do catalisador é essencial para se compreender a química que ocorre em catálise. Apesar dos sítios ativos em catálise heterogênea estarem normalmente localizados na superfície do sólido, a estrutura representa um papel importante, pois muitas das características de um catalisador dependem de sua estrutura. A análise por difração de raios-X (DRX) é a principal técnica e uma das ferramentas mais potentes para se obter informações da estrutura cristalina.

Em zeólitas, o padrão de DRX de uma dada fase cristalina é sensível à composição da estrutura (abundância de Si, Al ou outros elementos em sítios tetraédricos), tipos de cátions contrabalanceando a carga da estrutura, possível enchimento do poro (por exemplo, moléculas orgânicas, água, etc.) e desordem reticular. No caso de catalisadores sólidos, o tamanho do cristalito, tensão reticular e porosidade intracristalina (no caso de materiais microporosos como as zeólitas) constituem parâmetros importantes. Informações sobre os dois primeiros parâmetros acima podem ser extraídas da análise do alargamento da banda no padrão de difração, já a descrição geométrica da porosidade intracristalina vem diretamente do conhecimento da própria estrutura.<sup>134</sup>

## **A.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

A radiação no infravermelho é definida como radiação eletromagnética com frequências entre 14300 e 20  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>61,135</sup>

Quando um movimento molecular normal, como uma vibração, rotação, rotação/vibração, ou combinação, diferença, ou harmônica dessas vibrações normais resulta numa mudança no momento dipolar da molécula, a molécula absorve radiação infravermelha nessa região do espectro eletromagnético.<sup>135</sup> Esta região é dividida em 3 partes: infravermelho próximo (14300-4000  $\text{cm}^{-1}$ ); médio (5000-660  $\text{cm}^{-1}$ ) e distante (660-20  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **A.3.1 FTIR aplicado à caracterização de catalisadores heterogêneos**

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é o método espectroscópico mais usado, e normalmente mais efetivo, para a caracterização da superfície química de catalisadores heterogêneos, já que permite a observação da interação entre moléculas adsorvidas e o catalisador.<sup>135</sup>

A maior parte das informações sobre acidez de sólidos ácidos obtidas por infravermelho, vem de estudos espectroscópicos de moléculas sonda adsorvidas ou de regiões estruturais do espectro do catalisador. Os trabalhos de Parry,<sup>136</sup> Basila,<sup>137</sup> Hughes<sup>138</sup> e seus respectivos colaboradores, mostraram que a molécula de piridina é capaz de determinar, simultaneamente, a concentração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.<sup>130</sup> A Tabela A.1 mostra as frequências das bandas de IV da molécula de piridina adsorvida em sólidos ácidos. Pode-se observar que as bandas características de piridina protonada, ou seja, coordenadas a sítios de Brønsted, formando o íon piridínio, aparecem em  $\sim 1540$  e  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas de piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis, ou seja, coordenadas a átomos deficientes em elétrons, aparecem em  $\sim 1450$  e  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, medindo-se a intensidade dessas bandas e usando-se valores de coeficientes de absorvidade presentes na literatura<sup>137-140</sup>, é possível calcular o número de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.



**Tabela A.1:** Região das bandas de IV (1400 – 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) de piridina adsorvida em sólidos ácidos.<sup>130</sup>

Ligação Hidrogênio	Ligação Coordenada	Íon Piridínio
1400-1477	1447-1460	
1485-1490	1488-1503	1485-1500 1540
1580-1600	~1580 1600-1633	~1640

Amônia também pode ser usada para distinguir sítios de Brønsted ( $\sim 1450$  e  $3130 \text{ cm}^{-1}$ ) e de Lewis ( $\sim 1630$  e  $3330 \text{ cm}^{-1}$ ), mas como pode adsorver numa grande variedade de sítios, incluindo sítios básicos, não é a molécula sonda ideal para investigar sítios ácidos em superfícies.<sup>141</sup> Além de piridina e amônia, diversas outras bases têm sido usadas como moléculas sonda para catalisadores sólidos ácidos, por exemplo, piridinas substituídas, quinolina, CO, CO<sub>2</sub>, acetona, etanol, benzeno, acetonitrila, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>O, etc.<sup>130</sup> Nesse caso, dependendo da molécula sonda, novas bandas são determinadas referindo-se à ligação existente entre a molécula e o sólido. Uma variedade de técnicas espectroscópicas também têm sido usadas (por exemplo, transmissão-absorção, reflectância difusa, reflectância especular, Raman, etc) e desenvolvidas (técnicas de espectroscopia *in situ*) para obter informações sobre a superfície de diferentes sólidos.<sup>142-143</sup>

### A.3.2 FTIR aplicado a compostos orgânicos e inorgânicos

Na aplicação em compostos orgânicos e inorgânicos, as vibrações que dão origem a bandas observadas no infravermelho, são estiramentos vibracionais que ocorrem na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>61</sup>

Nessa faixa determinada, podem-se analisar bandas que envolvem, predominantemente, ligações hidrogênio e ligações com heteroátomos, tais como, nitrogênio e oxigênio. Este tipo de ligação é abundante em álcoois e hidrocarbonetos possibilitando, dessa forma, a análise de combustíveis e de materiais sintetizados no laboratório que contenham esse tipo de ligação, como, por exemplo, complexos coordenados por heteroátomos a metais. Em função disso, esta técnica pode ser aplicada a monitoramentos de processos

de produção,<sup>6</sup> predição de características físicas e até aplicações quantitativas,<sup>144</sup> que é o objetivo do presente trabalho.

### **A.3.3 Espectroscopia Raman**

O espectro Raman ocorre em decorrência do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Embora a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho. A atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação excitante, ou seja, pela polarizabilidade da molécula. Isso difere do IV onde se considera o momento de dipolo com a vibração.<sup>56,61</sup>

Além desta vantagem, pode-se utilizar células de vidro e de quartzo, evitando-se, dessa forma, a utilização de sais (como KBr e NaCl) ou outros materiais atmosféricamente instáveis.

Porém, um problema relatado para o uso geral da espectroscopia Raman foi a interferência causada pela fluorescência dos materiais ou de impurezas nas amostras.<sup>61</sup>

### **A.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A espectroscopia de RMN se baseia no fato que transmissões podem ser induzidas entre níveis energéticos de spins magnéticos de certos núcleos atômicos em um campo magnético. A principal aplicação de RMN em química é baseada no fato de que a frequência de transição medida no espectro de RMN de um núcleo atômico em um ambiente químico ou estrutural particular é uma prova bastante sensível daquele ambiente. É essa distinção de linhas de ressonância individuais para átomos ressonantes em localizações distintas química ou estruturalmente que define um espectro de RMN de alta resolução.<sup>145</sup>

### **A.3.5 Calorimetria e Adsorção (Cal-Ad)**

Uma caracterização completa de um sólido ácido envolve a medida da constante de equilíbrio e da entalpia para cada um dos diferentes sítios num sólido, e a determinação da quantidade de cada tipo de sítio. Nenhuma das técnicas discutidas nos tópicos anteriores fornece essa informação.<sup>97</sup> Desse

modo, valores reportados de acidez de sólidos usando-se essas técnicas falham ao serem correlacionadas com a atividade catalítica.<sup>97,146</sup>

Drago e colaboradores<sup>97-98,147</sup> desenvolveram um método calorimétrico baseado em entalpias de interações e medidas de isotermas de adsorção (Cal-Ad). O método envolve a dispersão de um sólido ácido em um solvente não interativo e a obtenção da medida do calor de interação entre o sólido ácido e uma quantidade conhecida de base adicionada. Este calor é registrado num calorímetro e transformado em entalpia através de um programa computacional. A parte de adsorção do experimento é feita para determinar a extensão de complexação da base. A técnica calorimétrica tem a vantagem de ser capaz de diferenciar a força dos sítios ácidos e o número de sítios ácidos com uma força particular. Assim, este método tem sido usado como uma ferramenta para medir quantitativamente a acidez de diferentes zeólitas.<sup>93-94,99-100</sup> A vantagem deste procedimento é que este fornece a constante de equilíbrio ( $K_i$ ), a entalpia ( $\Delta H_i$ ) e o número de sítios ácidos ( $n_i$ ) para cada um dos diferentes tipos de sítios no sólido.

Apesar de consideráveis esforços, a medida da acidez e o papel que a acidez possui em conversões químicas catalíticas ainda é um problema chave na área de sólidos ácidos.<sup>148</sup> Uma escala de acidez de sólidos requer uma definição da reação envolvida. Equilíbrios ácido-base em solução, os quais são bem compreendidos, invariavelmente envolvem reações de deslocamento. Mesmo em solventes como os alcanos, as moléculas do solvente que estão sofrendo as interações de dispersão com o ácido e a base, são deslocadas quando o doador se coordena ao ácido. Davis<sup>149</sup> mostrou que em um solvente pobremente solvatante, as interações de dispersão não específicas dos produtos e reagentes se cancelam e não contribuem para as entalpias medidas. Em contraste, interações doador-receptor em fase gasosa (por exemplo, afinidades protônicas e catiônicas) não são reações de deslocamento e possuem, além de contribuições de dispersão, contribuições doador-receptor às entalpias medidas. Ao contrário de medidas de entalpias em solução, as quais são ajustadas a um modelo eletrostático-covalente de dois termos, a correlação das reações íon molécula em fase gasosa requerem um termo de transferência para acomodar a transferência de elétrons e os componentes de dispersão que são menores em reações de deslocamento em solução. Assim,

medidas de entalpia em solução devem correlacionar bem com atividades catalíticas que envolvam reações ácido-base.<sup>97</sup>

Drago e colaboradores<sup>150-151</sup> correlacionaram resultados de Cal-Ad com atividade catalítica. Eles prepararam uma série de sólidos ácidos, caracterizaram por Cal-Ad e estudaram os catalisadores com reações modelo. Eles introduziram o conceito de ponto inicial ou piso de força ácida para reações ácido-catalisadas. Eles observaram que o catalisador ácido SG-W (óxido de tungstênio hidratado suportado em sílica) não foi capaz de catalisar a isomerização de parafinas leves, estabelecendo um ponto inicial de força ácida acima de  $134 \text{ kJ mol}^{-1}$  e sugerindo que ácidos mais fortes são necessários para essa reação. A zeólita ZSM-5 protônica, que apresenta um sítio ácido forte ( $\Delta H = -172 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) foi capaz de isomerizar essas parafinas, dessa forma, concluiu-se que o SG-W é um catalisador mais fraco que a zeólita ZSM-5. Os pesquisadores também utilizaram de uma outra reação modelo (alquilação do fenol com metanol) para comparar a atividade catalítica dos materiais SG-W e ZSM-5 e chegaram à mesma conclusão.

### **A.3.6. Experimentos de adsorção e calorimetria**

#### **A.3.6.1. Ativação das amostras**

Antes dos experimentos de adsorção e calorimetria, todas as amostras foram secas em um reator de vidro construído no laboratório a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob vácuo, por 4 h. Detalhes do reator estão esquematizados na Figura A.2. Após as 4 h de ativação, o reator foi resfriado sob vácuo até a temperatura ambiente, fechado e manipulado em uma câmara de gás inerte ( $\text{N}_2$ ), onde as amostras foram transferidas para frascos adequados e mantidos na câmara até o início do experimento. A ativação das amostras foi feita no dia anterior ao experimento para evitar contaminação por água.<sup>152</sup>

#### **A.3.6.2. Adsorção**

Inicialmente, prepararam-se soluções de piridina em cicloexano na faixa de  $8 \times 10^{-6}$  até  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e construiu-se uma curva analítica de absorvância vs. concentração (Figura A.3), onde a inclinação da reta de regressão linear forneceu o valor de  $1658,82 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para o coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) da Lei de Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

onde,  $A$  é a absorvância,  $b$  é o caminho ótico em cm e  $c$  a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$ .

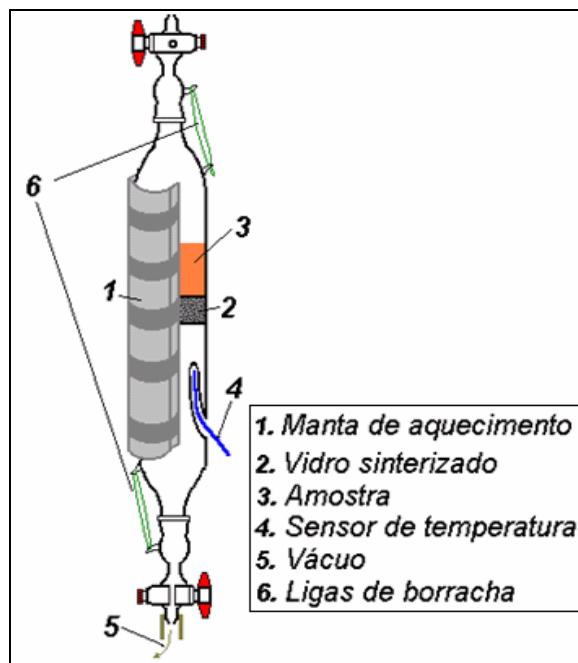


Figura A.2: Esquema do reator de vidro construído no laboratório.<sup>152</sup>

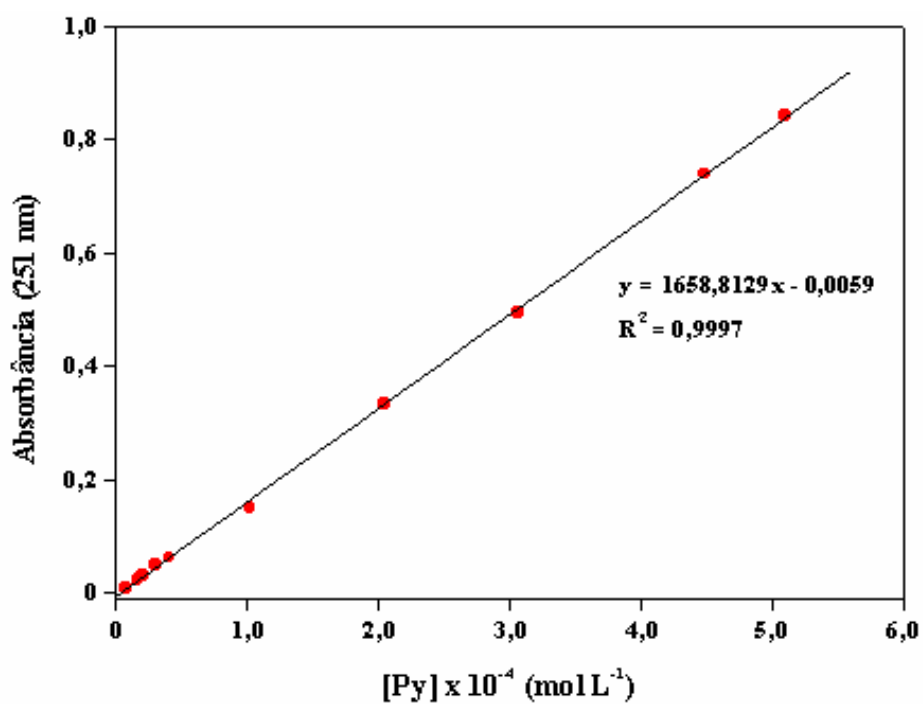


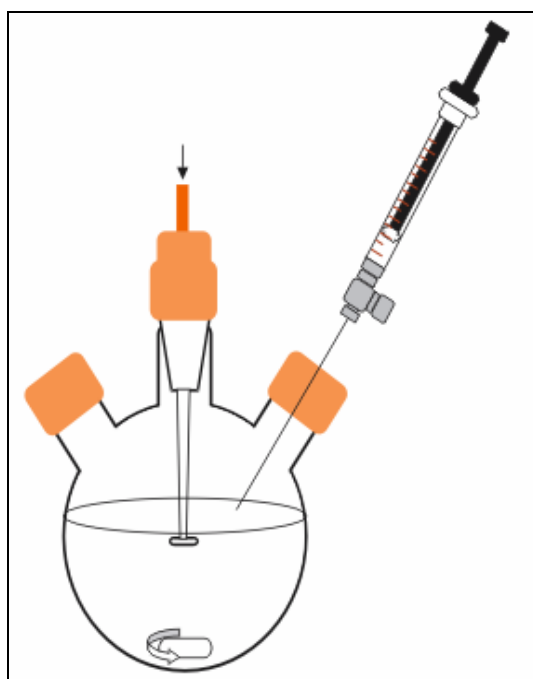
Figura A.3: Curva analítica de piridina em cicloexano.<sup>152</sup>

Todas as soluções de piridina em ciclohexano foram feitas utilizando-se ambos os líquidos anidros e a absorvância singular da piridina em 251 nm foi medida usando-se um espectrofotômetro da Beckman DU 650 UV-VIS e cubetas de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm.

Uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de piridina em ciclohexano foi adicionada ao sistema de uma bureta automática 665 Dosimat da Metrohm. Regularmente foram obtidos espectros dessa solução a fim de se observar sua pureza.

Numa câmara inerte, 0,50 g da zeólita e 50 mL de ciclohexano anidro foram adicionados a um balão fechado de fundo redondo de três bocas. O balão foi então adaptado a bureta automática e pequenas adições, variando de 0,05 a 0,5 mL, da solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram feitas. A cada adição o sistema era agitado durante 5 min e depois deixado em repouso por mais 3 min. Retirava-se então uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante, com uma seringa de 1 mL da Hamilton e fazia-se a leitura em 251 nm. Para manter o volume do sistema constante adicionava-se 0,5 mL de ciclohexano à suspensão. A Figura A.4 ilustra a cela de adsorção utilizada.

Com posse dos dados de absorvância e da curva de calibração, pôde-se calcular a concentração de piridina em solução no equilíbrio e, conseqüentemente, a quantidade de piridina adsorvida pela zeólita.



**Figura A.4:** Cela de adsorção.<sup>152</sup>

### A.3.6.3. Calorimetria

As titulações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro isoperibol CSC Modelo 4300, detalhes do aparelho estão esquematizados na Figura A.5. Todas as titulações foram feitas com o banho do calorímetro estabilizado em 27 °C. Uma seringa (Aldrich) contendo 5 mL de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de piridina em cicloexano foi fixada na montagem da bureta e o tubo de titulação purgado. Numa câmara inerte, 0,50 g da zeólita e 50 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um dewar. Logo depois, o dewar foi fixado ao calorímetro, tendo-se o cuidado de colocar um *O-ring* entre os dois, por uma braçadeira de Thomas e imerso no banho (vide Figura A.5). Após a estabilização do banho, iniciou-se a titulação por meio de um programa de computador fornecido pela CSC (ISCollect 1.0). Primeiramente, a temperatura dentro do dewar foi elevada a 27°C e estabilizada. Logo depois, pequenas adições entre 0,05 e 0,2 mL foram feitas em intervalos de 3 min e o aumento de temperatura registrado. Após a titulação foi feita uma calibração do sistema, no qual o aquecedor de calibração dentro do dewar adicionou uma quantidade conhecida de calor. Desse modo, medindo-se o aumento de temperatura obteve-se a energia equivalente do sistema em cal °C<sup>-1</sup> e, conseqüentemente, o valor em calorias de todos os pontos da titulação.

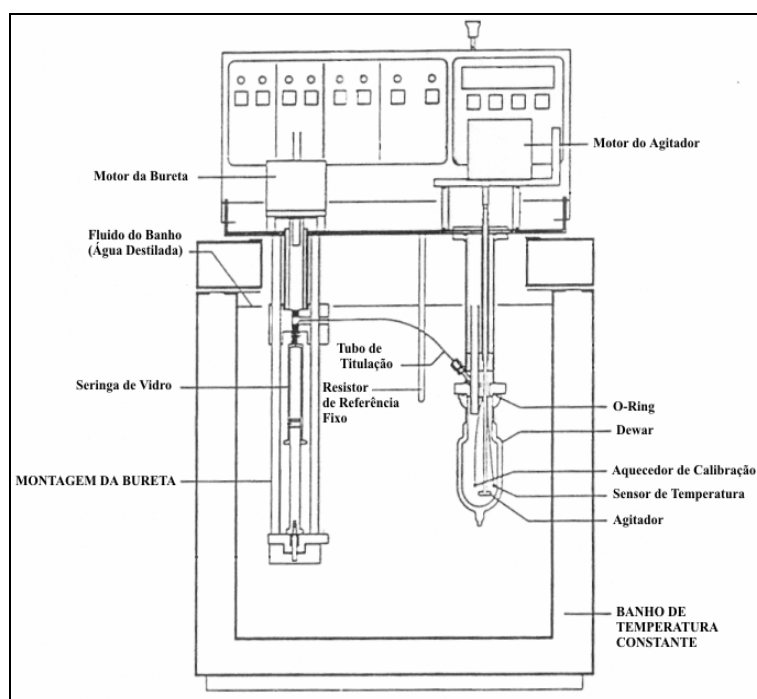


Figura A.5: Esquema do calorímetro.<sup>152</sup>

#### A.3.6.4. Cal-Ad

Já que este método é uma combinação de duas técnicas, é importante que a concentração de base e a razão  $V/g$  onde,  $V$  é o volume de solução (L) e  $g$  é a massa do sólido (g), sejam iguais em ambos os experimentos. As isotermas de adsorção, concentração de base em solução no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ) vs. quantidade de base adsorvida pelo sólido ( $\text{mol g}^{-1}$ ), obtidas pelos experimentos de adsorção foram ajustados a modelos de um, dois e três sítios baseados numa equação modificada de Langmuir.<sup>97</sup>

$$S_i B = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \quad (2)$$

onde  $S_i B$  é o número total de moles da base adsorvidos por grama do sólido,  $n_i$  é a quantidade de cada sítio diferente,  $K_i$  é a constante de equilíbrio para cada sítio e  $[B]$  é a concentração da base em solução no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Estes ajustes foram feitos com um programa de computador usando uma rotina de cálculo numérico não-linear consistente com o modelo proposto. Desse modo, obteve-se estimativas de  $n$ 's e  $K$ 's para os diferentes sítios nos sólidos. Essas estimativas foram usadas para gerar as concentrações de base em solução no equilíbrio que são muito pequenas para serem medidas pelo experimento de adsorção e as concentrações de equilíbrio para cada adição de base no experimento calorimétrico. Ao invés de interpolar graficamente as isotermas de adsorção para obter essas concentrações, as isotermas foram ajustadas a séries polinomiais. Para dois sítios, a seguinte séria foi usada:<sup>99-100</sup>

$$\left(\frac{V}{g}\right)[T] = x^3 [B]^3 + x^2 [B]^2 + x[B] \quad (3)$$

onde,  $x^3 = K_1 K_2 (V/g)$ ,  $x^2 = n_1 K_1 K_2 + n_2 K_1 K_2 - (V/g) K_1 K_2 [T] + (V/g) K_1 + (V/g) K_2$  e  $x = n_1 K_1 + n_2 K_2 - (V/g) K_1 [T] - (V/g) K_2 [T] + (V/g)$ .

Os dados de concentração de base em equilíbrio assim obtidos, foram usados para os ajustes da titulação calorimétrica usando-se a equação 4:



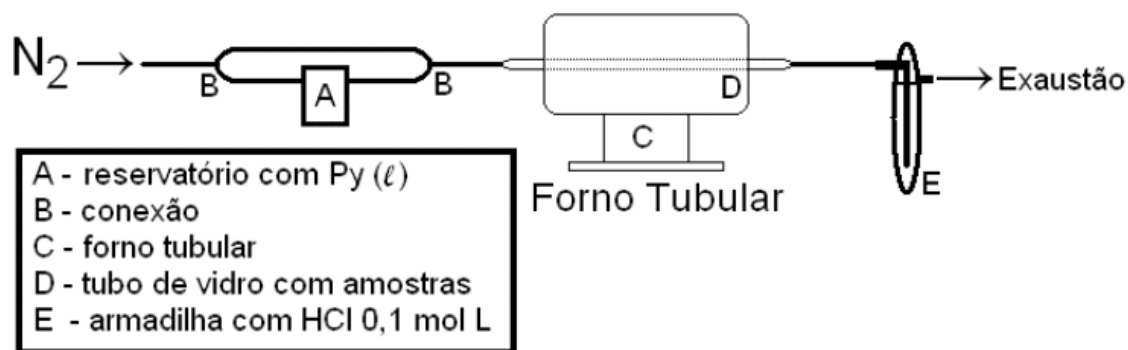
$$\frac{h}{g} = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \Delta H_i \quad (4)$$

onde,  $h$  é a soma do calor liberado do experimento calorimétrico (i.e.,  $h = \sum ([T] - [B])V\Delta H_i$ ),  $\Delta H_i$  é a entalpia da cada sítio ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ),  $[T]$  é a concentração total de base adicionada ( $\text{mol L}^{-1}$ ) em cada adição do experimento calorimétrico e  $[B]$  é a concentração de base em solução no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Os dados combinados de adsorção e calorimetria foram resolvidos para o melhor ajuste de  $n$ 's e  $K$ 's com um programa de computador usando uma rotina de cálculo numérico não-linear. Esses  $n$ 's e  $K$ 's foram usados nas expressões polinomiais para recalculas as concentrações de base em solução e os dados combinados novamente reajustados. Esse procedimento é repetido até que os  $n$ 's,  $K$ 's e  $\Delta H$ 's convergissem.

### A.3.7. Adsorção gasosa

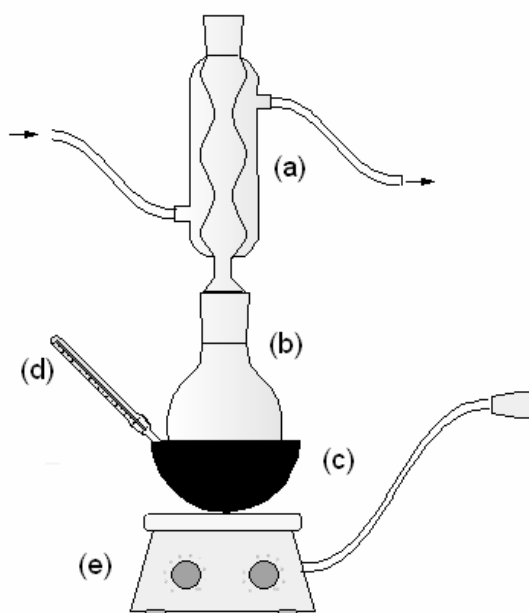
Adsorção de piridina em fase gasosa foi realizada simultaneamente para ambas as amostras. Cadinhos de platina carregados com as zeólitas foram enfileirados e colocados em um reator de vidro (fabricado no laboratório) adaptado a um forno tubular (Modelo F21135, Thermolyne). Os catalisadores foram desidratados em  $\text{N}_2$  anidro ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) 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  $\text{N}_2$  passasse pelas amostras por 1 h. Por fim, manteve-se a temperatura a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  em fluxo de  $\text{N}_2$  por 2 h para remover piridina fisicamente adsorvida. O esquema do experimento se encontra descrito na figura A.6. Após o fim do experimento, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR.



**Figura A.6:** Experimento de adsorção gasosa de piridina.

### A.3.8 Sistema de refluxo

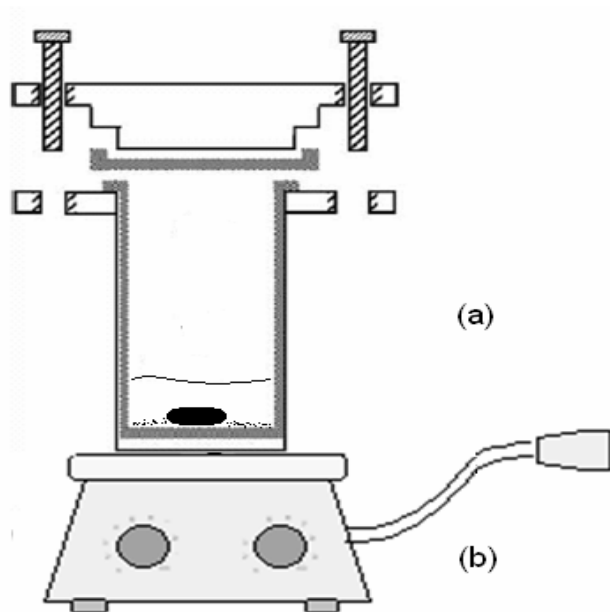
O sistema de refluxo foi montado de acordo com a figura A.7. O óleo mineral durante o experimento permaneceu a 100°C e a água do condensador a 15°C. Assim, o etanol que evaporava pela temperatura do óleo condensava ao entrar em contato com o condensador voltando ao meio reacional. A temperatura do óleo foi monitorada durante todo o experimento pelo termômetro do sistema. A reação ficou sob agitação durante todo o experimento. Após o fim da reação o sistema é desligado e a amostra é resfriada à temperatura ambiente.



**Figura A.7:** Sistema de refluxo onde (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.

### A.3.9 Sistema de reação com reator de aço inoxidável

O sistema de reação com o reator de aço inoxidável foi montado de acordo com a figura A.8. A placa de aquecimento se manteve durante toda a reação entre 180-200 °C sob agitação constante. Após o término da reação, o reator é resfriado até temperatura ambiente e, posteriormente, a amostra é retirada.



**Figura A.8:** sistema de reação com o reator de aço inoxidável onde (a) reator e (b) placa de agitação e aquecimento.

## Referências

1. Zang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1.
2. <http://www.biodiesel.org>, acessado em Julho 2006.
3. <http://www.biodiesel.ind.br>, acessado em Julho 2006.
4. Krawczyk, T.; *Biodiesel INFORM* **1996**, *7*, 801.
5. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 405.
6. Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 795.
7. Holanda, A.; *Cadernos de Altos Estudos nº 1: Biodiesel e Inclusão Social*, 1ª ed., Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações: Brasília, 2004.
8. <http://dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf>, acessado em Julho 2006.
9. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
10. Houghton, D.; *O Sulco* **2006**, *25*, 21.
11. Jakubaszko, R.; *DBO Agrotecnologia* **2006**, *7*, 6.
12. Rockmann, R.; *Revista Brasil* **2006**, *1*, 20.
13. [http://www.mme.gov.br/site/menu/select\\_main\\_menu\\_item.do?channelId=1432&pageId=4060](http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=4060), acessado em Julho 2006.
14. [http://www.vibesproject.ca/whatis\\_enviro.shtml](http://www.vibesproject.ca/whatis_enviro.shtml), acessado em Julho 2006.
15. Janssen, F. J. J. G.; Van Santen, R. A.; *Environmental Catálisis*, 1ª ed., Imperial Collage Press: London, 1999.
16. Kusdiana, D.; Saka, S.; *Fuel* **2001**, *80*, 693.
17. Schuchardt, U.; Serchelt, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
18. Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1609.
19. Ryan III, T. W.; Dodge, L. G.; Callahan, T. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1610.
20. [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuelfactsheets/prod\\_quality.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/prod_quality.pdf), acessado em Julho 2006.
21. Jitputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Bunyakiat, K.; Attanatho, L.; Jenvanitpanjakul, P.; *Chem. Eng. J.* **2006**, *116*, 61.
22. Basu, H. N.; Norris, M. E. *US pat.* **5,525,126** **1994**.
23. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 111.
24. Pioch, D.; Lozano, P.; Rasoanatrando, M. C.; Grailla, J.; Geneste, P.; Guida, A. *Oleagineux* **1993**, *48*, 289.
25. Dasari, M. A.; Goff, M. J.; Suppes, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 189.
26. Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *11*, 1781.
27. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1ª ed., Oxford University Press: Oxford, 2001.
28. Bagby, M. O.; Freedman, B.; Schwab, A.; *J. Am. Soc. Agric. Engrs.* **1987**, *87*, 1583.
29. Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P.; *Talanta* **2004**, *63*, 1021.
30. Neto, P. R. C.; Caro, M. S. B.; Mazzuco, L. M.; Nascimento, M. G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 1111.

31. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638.
32. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
33. Darnoko, D.; Cheryan, M.; *Bioresour. Technol.* **2000**, *77*, 1263.
34. Ziejewski, M.; Kaufman, K. R.; Schwab, A. W.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1620.
35. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *209*, 29.
36. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
37. Jackson, M. A.; King, J. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *73*, 353.
38. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Appl. Catal., A* **2004**, *257*, 213.
39. Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.; *Bioresour. Technol.*, no prelo.
40. Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y.; *Catal. Today* **2004**, *315*, 93.
41. Pan, W. B.; Chang, F. R.; Wei, L. M.; Wu, M. J.; Wu, Y. C.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 331.
42. Stern, R.; Hillion, G.; Rouxel, J. J.; *US pat. 6,147,196* **2000**.
43. Jeromin, L.; Peukert, E.; Wollomann, G.; *US pat. 4,698,186* **1987**.
44. Ono, T.; Yoshiharu, K.; *US pat. 4,164,506* **1979**.
45. Aksoy, H. A.; Kaharaman, I.; Karaosmanoglu, F.; Civelekoglu, H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 936.
46. Kobayashi, S.; Manabe, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1373.
47. Corma, A.; Garcia, H.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
48. Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K.; *Catal. Comm.* **2004**, *5*, 721.
49. Corma, A.; Iborra, S.; Miguel, S.; Primo, J.; *J. Catal.* **1998**, *173*, 315.
50. Warabi, Y.; Kusdiana, D.; Saka, S.; *Bioresou. Technol.* **2004**, *91*, 283.
51. Knothe, G.; *Trans. ASAE* **2001**, *44*, 193.
52. Plank, C.; Lorbeer, E.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *697*, 461.
53. Holčapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokeš, B.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *858*, 13.
54. Geldard, G.; Brés, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1239.
55. Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 489.
56. Drago, R. S.; *Physical Methods for Chemists*, 1<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishing: New York, 1992.
57. Vankeirsbilck, T.; Vercauteren, A.; Baeyens, W.; Van der Weken, G.; *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 869.
58. Chalmers, J. M.; Overall, N. J.; *Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 18.
59. Cooper, J. B.; Wise, K. L.; Jensen, B. J.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1973.
60. Barańska, H.; Łabudzińska, A.; Terpiński, J.; *Laser Raman Spectroscopy: Analytical Applications*, 1<sup>a</sup> ed., Ellis Horwood Limited: Chichester, 1987.
61. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 1<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishing: Philadelphia, 1997.
62. Cooper, J. B.; Wise, K. L.; Groves, J.; Welch, W. T.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4096.
63. Yu, Z.; Ma, C. Y.; Yuen, S. N.; Phillips, D. L.; *Food Chem.* **2004**, *87*, 477-481.

64. Ampiah-Bonney, R. J.; Walmsley, A. D.; *Analyst* **1999**, 124, 1817.
65. Thomas, E. V.; *Anal. Chem.* **1994**, 66, 795.
66. Geladi, P.; *Spectrochim. Acta* **2003**, 58, 767.
67. Hopke, P. K.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 365.
68. Gunstone, F. D.; *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, 1<sup>a</sup> ed., Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall: London, 1996.
69. Mendes, L. S.; Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 493, 219.
70. Beattie, J. R.; Bell, S. E. J.; Moss, A. W. A.; *Lipids* **2004**, 39, 407.
71. Giannetto, G.; *Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, 1<sup>a</sup> ed., Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
72. Deroune, E. G.; *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First Francqui Colloquium*, 1<sup>a</sup> ed., DeBoeck Université: Brussels, 1996.
73. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1<sup>a</sup> ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
74. <http://www.iza-online.org>, acessado em Julho 2006.
75. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 885.
76. Cundy, C. S.; Cox, P. A.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
77. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
78. Okuhara, T.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3641.
79. Handy, B. E.; Jacobo, A.; Galindo, M. G. C.; González, M.; Llanos, M. E.; Gúzman, M. L.; Hernández, F.; *Top. Catal.* **2002**, 19, 249.
80. Sanchez-Castillo, M. A.; Madon, R. J.; Dumesic, J. A.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2164.
81. Rakic, V.; Dondur, V.; Mioc, U.; Jovanovic, D.; *Topics Catal.* **2002**, 19, 241.
82. Hunger, B.; Heuchel, M.; Clark, L. A.; Snurr, R. Q.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3882.
83. Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E.; *Zeolites* **1995**, 15, 507.
84. Pazé, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Salvalaggio, M.; Zecchina, A.; Bellussi, G.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4740.
85. Lónyi, F.; Valyon, J.; Pál-Borbély, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 66, 273.
86. Karge, H. G.; Dondur, V.; *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 765.
87. Parrillo, D. J.; Adamo, A. T.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *Appl. Catal.* **1990**, 67, 107.
88. Sharma, S. B.; Meyers, B. L.; Chen, D. T.; Miller, J.; Dumesic, J. A.; *Appl. Catal. A* **1993**, 102, 253.
89. Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 147.
90. Auroux, A.; Datka, J.; *Appl. Catal. A* **1997**, 165, 473.
91. Auroux, A.; *Top. Catal.* **2002**, 19, 205.
92. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; Paulo, M.; de Souza, A. T. C. P.; *Catal. Today* **2003**, 85, 39.
93. Dias, S. C. L.; Macedo, J. L.; Dias, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5574.
94. Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 72, 119.
95. Sohn, J. R.; DeCanio, S. J.; Lunsford, J. H.; O'Donnell, D. J.; *Zeolites* **1986**, 6, 225.

96. Macedo, J. L.; Garcia, F. A.; Souza, A. T. C. P.; Caliman, E.; Ghesti, G. F.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.*
97. Drago, R. S.; *Applications of Electrostatic-Covalent Models in Chemistry*, 1ª ed., Surfside Scientific Publishers: Gainesville, 1994.
98. Chronister, C. W.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4793.
99. Drago, R. S.; Dias, S. C.; Torrealba, M.; Lima, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
100. Drago, R. S.; Dias, S. C.; McGilvray, M.; Mateus, A. L. M. L.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1508.
101. Lutz, W.; Rüscher, C. H.; Heidemann, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 193.
102. Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; *Catal. Today* **1999**, *49*, 441.
103. Braga, V. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Macedo, J. L.; *Chem. Mater.* **2004**, *17*, 690.
104. Souza-Aguiar, E. F.; Camorim, V. L. D.; Zotin, F. M. Z.; Santos, R. L. C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 25.
105. Rauscher, M.; Kesore, K.; Mönnig, R.; Schwieger, W.; Tibler, A.; Turek, T.; *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 249.
106. Bonn, M.; Bakker, H. J.; Domen, K.; Hirose, C.; Kley, A. W.; Van Santen, R. A.; *Catal. Rev.* **1998**, *40*, 127.
107. Boréave, A.; Auroux, A.; Guimon, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1997**, *11*, 275.
108. Liu, X.; Truitt, R. E.; Hodge, G. D.; *J. Catal.* **1998**, *176*, 52.
109. Jacobs, P. A.; Uytterhoeven, J. B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *2*, 373.
110. Fritz, P. O.; Lunsford, J.H.; *J. Catal.* **1989**, *118*, 85.
111. Sulikowski, B.; Find, J.; Karge, H. G.; Herein, D.; *Zeolites* **1997**, *19*, 395.
112. Jia, C.; Beaunier, P.; Massiani, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 69.
113. Lónyi, F.; Lunsford, J.H.; *J. Catal.* **1992**, *136*, 566.
114. Pieterse, J. A. Z., Tese de Doutorado, Universidade de Utrecht, Holanda, 1999.
115. Williams, B. A.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Kung, H. H.; *Microporous Mater.* **2000**, *61*, 35.
116. Pinto, R. R. C.; Valle, M. L. M.; Sousa-Aguiar, E. F.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 439.
117. Makarova, M. A.; Karim, K.; Dwyer, D.; *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 243.
118. Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; Paulo, M.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Microporous Mesoporous Mater.*, submetido.
119. Morin, S.; Ayrault, P.; Gnep, N. S.; Guisnet, M.; *Appl. Catal., A* **1998**, *166*, 281.
120. Kuehne, M. A.; Babitz, S. M.; Kung, H. H.; Miller, J. T.; *Appl. Catal., A* **1998**, *166*, 293.
121. Biaglow, A. I.; Parrillo, D. J.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 213.
122. Parrillo, D. J.; Gorte, R. J.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8786.
123. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muralledharan, C.; *Bioresour. Technol.* **2002**, *85*, 253.
124. <http://www.lipidlibrary.co.uk/nmr/1NMRconj/index>, acessado em Julho

- 2006.
125. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley: New York, 1992.
  126. Rives, V.; *Catal. Today* **2000**, *56*, 357.
  127. Azevedo, M.; *Análise Térmica de Materiais*, 1<sup>a</sup> ed., Editora: São Paulo, 2002.
  128. Araújo, A. S. Em 2<sup>o</sup> Curso Ibero-americano sobre Catalisadores e Adsorventes; Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F., eds.; São Carlos, 2001.
  129. Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
  130. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
  131. Juskelius, M. V.; Slanga, J. P.; Roberie, T. G.; Peters, A. W.; *J. Catal.* **1992**, *138*, 391.
  132. Mieville, R. L.; Meyers, B. L.; *J. Catal.* **1982**, *74*, 196.
  133. Ghosh, A. K.; Curthoys, G.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1130.
  134. Perego, G.; *Catal. Today*, **1998**, *41*, 251.
  135. Ryczkowski, J.; *Catal. Today* **2001**, *68*, 263.
  136. Parry, E. P.; *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
  137. Basila, M. R.; Kantner, T. R.; Rhee, K. H.; *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3197.
  138. Hughes, T. R.; White, H. M.; *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2192.
  139. Datka, J.; Turek, A. M.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E.; *J. Catal.* **1992**, *135*, 186.
  140. Emeis, C. A.; *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
  141. Martins, R. L. Em 2<sup>o</sup> Curso Ibero-americano sobre Catalisadores e Adsorventes Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F., eds; São Carlos, 2001.
  142. Lercher, J. A.; Grundling, C.; Eder-Mirth, G.; *Catal. Today* **1996**, *27*, 353.
  143. Hunger, M.; Weitkamp, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2954.
  144. Scaf, S. F.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; *Livro de Resumos da 24<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2001.
  145. Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, 1<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, 1987.
  146. Lee, C.; Parrillo, D. J.; Gorte, R. J.; Farneth, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3262.
  147. Lim, Y. Y.; Drago, R. S.; Babich, M. W.; Wong, N.; Doan, P. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 169.
  148. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, 1<sup>a</sup> ed., VCH Publishers: Tokyo, 1992.
  149. Davis, M. E.; Suib, S. L.; *ACS Symp. Series: Selectivity in Catalysis*, American Chemical Society: Washington, 1993.
  150. Drago, R. S.; Kob, N. E.; Young, V.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5127.
  151. Kob, N. E.; Drago, R. S.; Young, V.; Osegovic, J.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, *66*, 205.
  152. Macedo, J.L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.



*Anexo II -*  
*Artigos e trabalhos publicados*

# Application of Raman Spectroscopy to Monitor and Quantify Ethyl Esters in Soybean Oil Transesterification

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo\*, Valdeilson S. Braga,  
Antonio T.C.P. de Souza, Vicente C.I. Parente, Esdras S. Figuerêdo,  
Inês S. Resck, José A. Dias, and Sílvia C.L. Dias\*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brazil

**ABSTRACT:** Biodiesel (FA esters) has become very attractive as an alternative diesel fuel owing to its environmental benefits. Transesterification is the most usual and important method to make biodiesel from vegetable oils. This article investigates the potential for using Raman spectroscopy to monitor and quantify the transesterification of soybean oil to yield ethyl esters. The differences observed in the Raman spectra of soybean oil after transesterification were a peak at  $2932\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), the displacement of the  $\nu_{\text{C=O}}$  band from  $1748$  to  $1739\text{ cm}^{-1}$ , and the bands at  $861$  ( $\nu_{\text{R-C=O}}$  and  $\nu_{\text{C-C}}$ ) and  $372\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CO-O-C}}$ ). Uni- and multivariate analysis methods were used to build several analytical curves and then applied in known samples, treated as unknowns, to test their ability to predict concentrations. The best results were achieved by Raman/PLS calibration models (where PLS = partial least squares regression) using an internal normalization standard ( $\nu_{\text{C-H}}$  band). The correlation coefficient ( $R^2$ ) values so obtained were 0.9985 for calibration and 0.9977 for validation. Univariate regression analysis between biodiesel concentration and the increasing intensity of  $\nu_{\text{CH}_2}$  band or  $\nu_{\text{C=O}}$  displacement showed  $R^2$  values of 0.9983 and 0.9742, respectively. Although spectroscopic methods are less sensitive than chromatographic ones, the data obtained by spectroscopy can be correlated with other techniques, allowing biodiesel yield and quality to be quickly assessed.

Paper no. J11295 in *JAACS* 83, 597–601 (July 2006).

**KEY WORDS:** Biodiesel, ethyl esters, multivariate analysis, partial least squares, quantification, Raman spectroscopy, soybean oil, transesterification.

Monoalkyl esters of long-chain FA (biodiesel) derived from renewable resources, such as animal fats and vegetable oils, have become more and more attractive owing to their environmental benefits (1). Biodiesel is biodegradable, nontoxic, has low emission profiles, and is potentially an alternative fuel to be used either pure or blended with petroleum-derived diesel fuel (1,2).

Transesterification (also called alcoholysis) is the most widespread and important method to make biodiesel from vegetable oils (1). It consists of the reaction between an animal fat or vegetable oil [e.g., soybean (3–5), peanut (5), rapeseed (1), palm (6), etc.] and an alcohol [e.g., methanol (5,6), ethanol

(3–5)] to form esters and glycerol. A base [e.g., NaOH (4,5), KOH (6)], an acid [e.g.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5)], or an enzyme [e.g., lipase (7)] is usually used to improve kinetics and yield (8).

Although the development and optimization of methods for the production of biodiesel have motivated a great number of publications (5,9), several studies have focused on the development of analytical methods for monitoring biodiesel production and quality (10). The analytical procedures reported in the literature include chromatographic methods [GC (11), HPLC (12), gel permeation chromatography (GPC) (10), and size exclusion chromatography (SEC) (3)], and spectroscopic methods [ $^1\text{H}$  NMR (4,13), NIR spectroscopy (2), and FTIR (3)]. Good agreement between NIR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic methods (correlated by simple equations) was also reported (14).

Vibrational spectroscopic techniques are fast and can more easily be adapted to routine process analysis (10) than time-consuming and expensive methods, such as GC. They also allow nondestructive measurements of the samples (15). For example, Raman spectroscopy has been used in pharmaceutical (16) and polymer industries (17), and its application in industrial process control is growing quickly (18). Raman spectra present well-defined peaks, the intensity of which depends directly on the substance concentration (19). Since the development of NIR laser sources, many of the problems related to fluorescence in Raman spectroscopy have been overcome (20). Furthermore, the light-scattering nature of the Raman process allows the design of simple, inexpensive, efficient, and stable fiber-optic probes (18).

Uni- and multivariate analyses have been widely used to develop calibration models based on Raman spectroscopic data. Cooper and co-workers (21) determined octane numbers and Reid vapor pressures of commercial petroleum fuels using FT-Raman and partial least squares (PLS) regression. Yu and co-workers (22) reported a univariate linear fit between the C=O vibrational band of the Raman spectrum and the degree of O-esterification in isolated acetylated soy protein. Ampiah-Bonney and Walmsley (23) used Raman spectroscopy to monitor the acid-catalyzed esterification of ethanol by acetic acid and principal component analysis (PCA) to extract the pure Raman signal.

Multivariate analyses were applied in spectroscopy to overcome limitations of univariate calibrations. Their advantages rely on the possibility of analyzing spectral features (e.g., overlapping bands, broad peaks, etc.) over wide ranges (24). A clear

\*To whom correspondence should be addressed at Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil.  
E-mail address: julio@unb.br or scdias@unb.br.



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

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, Vicente C. I. Parente, José A. Dias e Sílvia C. L. Dias\*

Laboratório de Catalise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil.

Tel.: (55 61) 3307-2162, fax: (55 61) 3368-6901, e-mail address: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br), homepage:

<http://www.unb.br/ig/labpesq/qi/labcatalise.htm>.

### Resumo-Abstract

A acidez das zeólitas USY e Ce/USY foram caracterizadas por microcalorimetria e adsorção de piridina em fase líquida (Cal-Ad), termogravimetria e infravermelho. A entalpia de interação média determinada por microcalorimetria foi  $-125,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a zeólita USY e  $-99,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a Ce/USY. Uma distribuição heterogênea de sítios ácidos foi encontrada para ambas as zeólitas. Medidas de DRIFTS mostraram que a zeólita USY apresenta apenas sítios de Brønsted e que após a impregnação com cério houve a formação de sítios relacionados à acidez de Lewis. Análises termogravimétricas mostraram que a impregnação com cério leva a uma maior estabilização da zeólita USY. O número total de sítios titulados indica que nem todos os átomos de alumínio na estrutura zeolítica estão disponíveis a moléculas de piridina. Caracterizações estruturais foram feitas por DRX, ICP-AES e FTIR.

Zeolites USY and Ce/USY acidities were characterized by microcalorimetry and adsorption studies of pyridine in liquid phase (Cal-Ad), thermogravimetry, and infrared analysis. The  $\Delta H_{AVE}$  of adsorption determined by microcalorimetry was  $-125.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  for zeolite USY and  $-99.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  for Ce/USY. A heterogeneous distribution of acid sites was found for both zeolites. DRIFTS measurements after pyridine adsorption showed that USY zeolite presents only Brønsted sites and that cerium impregnation led appearance of Lewis acidity. Thermogravimetric analysis showed that the impregnation of cerium in the USY leads to a more stable zeolite. The total number of sites titrated indicates that not all Al sites are available to pyridine molecule. XRPD, ICP-AES, and FTIR were used for structural characterizations.

### Introdução

Zeólitas são catalisadores extremamente importantes para diversos processos comerciais [1-3]. Terras raras em zeólitas Y desaluminizadas têm sido extensivamente usadas como componentes catalíticos fundamentais de catalisadores de craqueamento em leito fluidizado (FCC) [4-5]. A substituição de catalisadores líquidos ácidos por zeólitas ou outros sólidos ácidos requer o melhor conhecimento possível de suas propriedades ácidas [6-7]. Várias técnicas (FTIR [8-10], TPD [11-13], RMN [14], microcalorimetria em fase gasosa [15-16], método Cal-Ad (Calorimetria e Adsorção [17-19], etc.) utilizando diversas moléculas prova ( $\text{NH}_3$ , piridina, CO, isopropilamina,  $\text{N}_2$ , óxido de trietilfosfina, etc.) têm sido usadas para determinar a natureza, número, força e distribuição dos sítios ativos em catalisadores heterogêneos.

A termodessorção programada (TPD) e a espectroscopia de infravermelho (FTIR) são as técnicas mais utilizadas para determinação da acidez de catalisadores [20-21]. O primeiro envolve a dessorção térmica a taxas controladas de moléculas prova básicas pré-adsorvidas e o acompanhamento da evolução da base

em diversas temperaturas por mudança do peso [22], condutividade térmica [23], ou espectroscopia de massa [24]. TPD de amônia tem sido considerado uma técnica não confiável para a determinação da acidez de sólidos ácidos. Juskelius e colaboradores [25] mostraram que a amônia pode adsorver fortemente em sólidos ácidos e básicos. Por outro lado, FTIR de piridina adsorvida tem se tornado comum em laboratórios de caracterização, pois permite diferenciar sítios de Brønsted, Lewis e ligações de hidrogênio [26]. Por esta razão, piridina também tem sido usada em experimentos de TPD [11-12,27-28]. Em um trabalho recente, Stevens Jr. e colaboradores [29] mostraram, por TPD acoplado a DRIFTS, que a molécula de piridina adsorvida nos sítios de Lewis da Zircônia sulfatada se decompõe em  $\text{CO}_2$  entre  $500\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que o TPD de piridina é uma técnica não confiável para a caracterização desse catalisador. Para materiais porosos, como as zeólitas, a dessorção de piridina é limitada pela difusão molecular [13], o que torna as análises cinéticas mais complexas. No entanto, evidências de que a piridina é uma molécula prova apropriada para acompanhar a acidez da superfície de materiais porosos e é capaz de fornecer análise

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

Grace F. Ghesti\* (PG), Julio L. de Macedo (PG), Esdras S. de Figuerêdo (IC), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias\* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. Endereço eletrônico: [grace@unb.br](mailto:grace@unb.br) e [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Zeólita USY, Caracterização da Acidez, Calorimetria e Adsorção.

### Introdução

Zeólitas USY se tornaram catalisadores FCC de uso comum devido a sua estabilidade aos ambientes severos dos reatores e das unidades de regeneração, baixa formação de coque e alta seletividade para alquenos, que resulta numa gasolina de alto número de octanagem.<sup>1</sup> Zeólitas faujasitas trocadas com terras-raras apresentam considerável importância tecnológica devido ao seu uso como catalisadores de craqueamento.<sup>2</sup> Os efeitos da incorporação de cério na acidez e estabilidade da zeólita USY foram analisados por calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida, TG/DTA, DRIFTS, DRX e ICP-AES.

### Resultados e Discussão

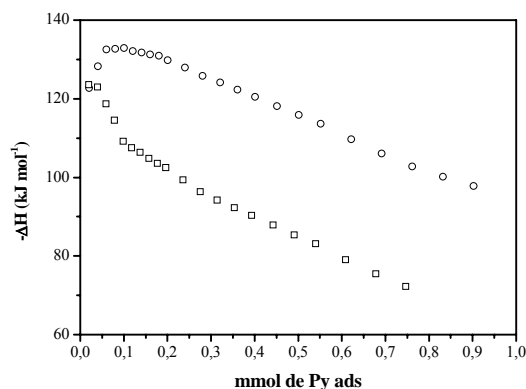
A zeólita HUSY foi obtida por calcinação em mufla (550 °C/8 h) da NH<sub>4</sub>USY (Zeolyst International). Já a Ce/HUSY foi obtida por impregnação em fase líquida da NH<sub>4</sub>USY com solução de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5 % em massa) seguido de calcinação em mufla (550 °C/8 h). Os experimentos calorimétricos e de adsorção foram realizados em um calorímetro Isoperipol (Modelo 4300 da CSC) modificado no laboratório e em um espectrofotômetro UV/VIS (DU 650 da Beckman), respectivamente.

O cálculo da razão Si/Al total por ICP-AES e da rede por DRIFTS mostraram que a amostra Ce/HUSY apresenta uma menor perda de Al estrutural, indicando uma maior estabilidade da zeólita USY após a impregnação de cério. Análises de DRX mostraram que o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> é totalmente convertido para CeO<sub>2</sub> após calcinação.

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos para reação das amostras com piridina.

Parâmetros	HUSY	Ce/HUSY-1
n Py (mmol g <sup>-1</sup> ) – TG/DTA	0,88	0,78
n Py (mmol g <sup>-1</sup> ) – Calorimetria	0,90	0,74
-ΔH <sub>total</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	102,9	72,8

O espectro de DRIFTS da HUSY após adsorção de Py mostrou apenas bandas relativas à acidez de Brønsted. A incorporação de Ce provocou a redução do número de sítios, geração de sítios de menor força e o aparecimento de bandas relativas à acidez de Lewis (Tabela 1). As titulações calorimétricas mostram que a HUSY apresenta sítios com força acima de 130 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto que os sítios mais fortes da Ce/HUSY apresentam valores entre 130 e 100 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 1).



**Figura 1.** ΔH de interação vs. mmol de Py adsorvida para HUSY(o) e Ce/HUSY (□).

### Conclusões

Através de experimentos de DRIFTS e calorimetria pode-se concluir que a zeólita HUSY apresenta sítios de Brønsted heterogêneos. A incorporação de cério provocou um aumento na estabilidade da zeólita e uma redução na acidez total e no número de sítios. Bandas relativas à acidez de Lewis só foram observadas após a introdução de cério.

### Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), UnB-IG, CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra.

<sup>1</sup> Nery, J.G.; Giotto, M.V.; Mascarenhas, Y.P.; Cardoso, D.; Zotin, F.M.Z. e Souza-Aguiar, E.F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 281.

<sup>2</sup> Higgins, J.B. em Heaney, P.J.; Prewitt, C.T. e Gibbs, G.V. (Ed.), *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters, Inc., Washington, D.C., **1994**, p. 507.

# Determinação da Acidez da Zeólita Beta por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida (Cal-Ad)

Julio L. de Macedo\* (PG), Grace F. Ghesti (PG), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias\* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. Endereço eletrônico: [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br) e [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Zeólita Beta, Caracterização da Acidez, Calorimetria e Adsorção.

## Introdução

A forma protônica da zeólita beta (BEA) é um catalisador bastante ativo para uma variedade de reações. Por causa disso, diversos estudos têm se concentrado em entender a natureza, força e função catalítica de seus sítios ácidos.<sup>1</sup> Este trabalho reporta o estudo da acidez da zeólita beta por Cal-Ad (Calorimetria-Adsorção), onde a interação de uma molécula prova básica com os sítios ácidos do sólido é calculada pela combinação de medidas calorimétricas e de adsorção. Esse método tem sido aplicado com sucesso na caracterização de materiais zeolíticos.<sup>2,3</sup> A amostra também foi caracterizada por ICP-AES, DRX, TG/DTA, DRIFTS e RMN de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al.

## Resultados e Discussão

A zeólita beta protônica (HBEA) foi obtida por calcinação da NH<sub>4</sub>BEA (Zeolyst International) em mufla (550 °C/8 h). As titulações calorimétricas e os experimentos adsorção foram realizados em um calorímetro Isoperipol (Modelo 4300 da Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório e em um espectrofotômetro UV/VIS (DU 650 da Beckman), respectivamente.

Os resultados obtidos das análises de ICP-AES e RMN mostraram que a amostra apresenta espécies de Al fora da rede (EFAL). A análise dos dados obtidos por Cal-Ad (Figura 1) mostrou que a zeólita HBEA apresenta dois sítios ácidos (Tabela 1).

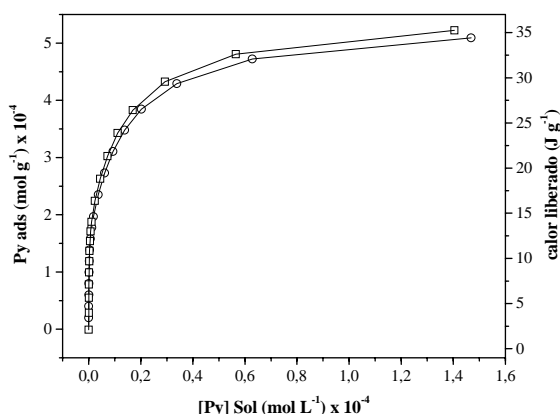


Figura 1. Isoterma (○) e calor de adsorção (□) vs. concentração de Py em solução ajustados para 2 sítios (—).

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos obtidos para reação da zeólita HBEA com piridina.

Parâmetros	HBEA
$n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,1612 ± 0,0005
$K_1$ (L mol <sup>-1</sup> )	(9,63 ± 0,17) × 10 <sup>6</sup>
$-\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	83,6 ± 0,3
$n_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,3820 ± 0,0014
$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )	(7,01 ± 0,16) × 10 <sup>4</sup>
$-\Delta H_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	62,8 ± 0,2

O espectro de DRIFTS após adsorção de piridina (Py) evidenciou bandas relativas a sítios de Brønsted e de Lewis. Calcinações intermediárias por TG/DTA após adsorção de Py seguidas de FTIR mostraram os sítios mais fracos como centros de Brønsted ( $n_2$ ) e os mais fortes como sítios de Lewis ( $n_1$ ). Esses resultados sugerem que a 550 °C a zeólita HBEA perde seus sítios de Brønsted mais fortes, gerando sítios de Lewis. De fato, quando ativada a 450 °C por 1h, a amostra apresentou um  $\Delta H$  máximo de -162,2 kJ mol<sup>-1</sup>.

## Conclusões

A caracterização da acidez de materiais sólidos é um importante campo na área de catálise. Diversas técnicas têm sido utilizadas para obter o melhor conhecimento de um sítio ativo. O método Cal-Ad permite a diferenciação e quantificação de sítios ácidos. A partir dos resultados obtidos foi proposto um modelo de dois sítios para a zeólita beta.

## Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), UnB-IG, CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra.

<sup>1</sup> Jia, C.; Massiani, P. e Barthomeuf, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3659.

<sup>2</sup> Dias, S.C.L.; Macedo, J.L. e Dias, J.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.

<sup>3</sup> Macedo, J.L.; Dias, S.C.L. e Dias, J.A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.





## Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Ce e Mn.

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, Vicente C. I. Parente, Sílvia C. L. Dias\* e José A. Dias

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, e-mail: [scdias@umb.br](mailto:scdias@umb.br).

### Resumo

Zeólitas Y ultra-estabilizadas modificadas por impregnação de manganês e cério em diferentes proporções (5 e 15 %) foram caracterizadas por TG/DTG e FTIR após adsorção gasosa de piridina. Os experimentos de adsorção foram realizados simultaneamente para todas as amostras. Caracterizações estruturais foram realizadas por DRX e FTIR. Os resultados mostraram que nem todos os sítios de Al são acessíveis à molécula de piridina. Os resultados de FTIR mostraram que a zeólita HUSY apresenta apenas bandas relativas à acidez de Brønsted e que todas as amostras impregnadas mostraram o surgimento de bandas relativas à acidez de Lewis. A incorporação de cério e de manganês 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.

### Introdução

Zeólitas USY são componentes de catalisadores FCC de uso comum devido a sua estabilidade aos ambientes severos dos reatores e das unidades de regeneração, baixa formação de coque e alta seletividade, o que resulta numa gasolina com alto número de octanagem (1). Zeólitas faujasitas trocadas com terras-raras apresentam considerável importância tecnológica devido ao seu uso como catalisadores de craqueamento (2). Zeólitas contendo manganês são bastante empregadas em reações de oxi-redução em decorrência de suas propriedades físico-químicas (3).

A termodesorção programada (TPD) e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) são provavelmente os métodos mais extensivamente usados para caracterizar a acidez de catalisadores (4-5). TPD envolve a medida da dessorção térmica, a taxas controladas, de moléculas sondas básicas pré-adsorvidas. TG/DTG podem ser ferramentas úteis para caracterizar perfis de TPD de catalisadores (6). FTIR de piridina adsorvida se tornou rotina em laboratórios de catálise, pois pode diferenciar, simultaneamente, sítios de Brønsted, Lewis e ligação de hidrogênio (7). Neste trabalho, o estudo da acidez de zeólitas Y modificadas com cério e manganês foi feito por TG/DTG e FTIR. Caracterizações estruturais foram realizadas por ICP-AES, DRX e FTIR.

### Experimental

#### Preparação dos Catalisadores

As amostras Ce/HUSY contendo 5 e 15% foram preparadas por impregnação em fase líquida, método

bastante utilizado para preparação de suportes. A zeólita NH<sub>4</sub>USY (CBV 500 - Zeolyst International) foi adicionada a uma solução de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (BDH Chemicals) contendo a quantidade para preparar catalisadores com 5% e 15% de CeO<sub>2</sub> em peso. Em seguida, os materiais foram calcinados em mufla a 550°C por 8h. O mesmo procedimento foi feito para a Mn/HUSY, onde uma solução de Mn(acac)<sub>3</sub> (BDH Chemicals) foi utilizada para preparar as amostras Mn5%/HUSY e Mn15%/HUSY. A zeólita HUSY foi obtida por calcinação do material de origem nas mesmas condições.

#### Pré-adsorção de Piridina

Para os experimentos de adsorção de piridina (Py) em fase gasosa, montou-se um sistema que permitisse a adsorção simultânea em todas as amostras. Os catalisadores foram enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e então inseridos em um tubo de vidro. O tubo de vidro contendo as amostras foi adaptado a um forno tubular e a entrada do tubo conectada a um sistema que permitia, através de conexões, a passagem direta de N<sub>2</sub> puro ou que este passasse primeiramente sobre piridina líquida antes de entrar no tubo. À saída do tubo conectou-se uma armadilha contendo solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl para neutralizar o excesso de base. As amostras foram primeiramente desidratadas a 300°C sob fluxo de N<sub>2</sub> por 1h. Depois, resfriou-se para 100 °C aonde permitiu-se a passagem do gás pela piridina anidra por 1h e, por fim manteve-se a temperatura a 100°C por 1h, para remoção de piridina fisicamente adsorvida. Após o fim do experimento, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR.

## Resultados e Discussão

A banda na região entre 570 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , relativa às ligações externas dos anéis duplos de seis membros (8), é considerada a banda mais sensível à estrutura da zeólita Y e pode ser usada para calcular a razão Si/Al intra-reticular segundo a equação (8):  $x = 3,857 - 0,00621w_{\text{DR}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), onde  $w_{\text{DR}}$  é o modo de vibração dos anéis duplos e  $x = [1 + (\text{Si}/\text{Al})]^{-1}$ . A Tabela 1 mostra os resultados de razão Si/Al total calculada por ICP-AES e da rede calculada por FTIR. A partir desses dados, pôde-se observar que as zeólitas contendo 15 % de Mn ou Ce apresentaram uma razão Si/Al maior quando comparadas com as respectivas de 5%. Embora, a acetil acetona presente no precursor  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  seja um agente de desaluminização, todas as amostras apresentaram valores inferiores ao da HUSY.

**Tabela 1.** Razão Si/Al total e da rede calculada por ICP-AES e FTIR, respectivamente.

Amostras	Si/Al <sub>(total)</sub>	Si/Al <sub>(rede)</sub>
NH <sub>4</sub> USY	2,2 ± 0,1	3,7
HUSY	2,2 ± 0,1	5,1
Mn/HUSY 5%	2,2 ± 0,1	4,3
Mn/HUSY 15%	2,2 ± 0,1	5,0
Ce/HUSY 5%	2,2 ± 0,1	4,0
Ce/HUSY 15%	2,2 ± 0,1	4,2

**Tabela 2.** Número de sítios ácidos das amostras calculados por TG.

Amostras	$n_{\text{Py}}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$n_{\text{Py}}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Tipos de Sítios <sup>c</sup>
HUSY	1,05	0,88	Brønsted (1541 $\text{cm}^{-1}$ )
Mn/HUSY 5%	1,12	0,83	Brønsted (1538 $\text{cm}^{-1}$ ) e Lewis (1446 $\text{cm}^{-1}$ )
Mn/HUSY 15%	0,90	0,66	Brønsted (1543 $\text{cm}^{-1}$ ) e Lewis (1446 $\text{cm}^{-1}$ )
Ce/HUSY 5%	0,95	0,78	Brønsted (1546 $\text{cm}^{-1}$ ) e Lewis (1456 $\text{cm}^{-1}$ )
Ce/HUSY 15%	0,81	0,61	Brønsted (1538 $\text{cm}^{-1}$ ) e e Lewis (1445 $\text{cm}^{-1}$ )

a – piridina dessorvida de 200 a 1000°C. b - piridina dessorvida de 300 a 1000°C. c – tipos de sítios encontrados por FTIR após adsorção de Py.

Na determinação do número total de sítios ácidos das amostras a partir dos dados de TG/DTG, normalizaram-se os dados para 1 g e fez-se a subtração das amostras antes e após da adsorção de Py.

Foi constatada por DRX a formação de agregados nos catalisadores que apresentam 15% de impregnação. Isso reflete tanto na estabilização da estrutura, como observado na razão Si/Al da rede, quanto na acidez desses materiais (Tabela 2). Após a adsorção gasosa de piridina, observou-se que houve uma redução dos sítios mais fortes (de 300 a 1000°C) devido à formação de sítios de Lewis, e que nem todos os sítios de Al da zeólita Y são acessíveis à molécula de Py ou que estes apresentam interações fracas.

## Conclusões

Os resultados mostraram que a impregnação de Ce e de Mn em fase líquida leva a uma estabilização da estrutura nessa mesma temperatura, sem perdas consideráveis de acidez para as amostras de 5%. Nas amostras de 15% foi observado por DRX a formação de agregados, o que influenciou diretamente na estabilização e na acidez. A comparação entre a zeólita HUSY e as com Ce e Mn mostrou que o material impregnado na zeólita levou ao aparecimento de sítios relacionados à acidez de Lewis, o que provocou uma ligeira redução dos sítios mais ácidos. A metodologia utilizada neste trabalho mostrou ser rápida e eficiente na obtenção do número total de sítios das amostras, bem como na identificação dos tipos de sítios existentes.

## Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES/PQI, FINATEC, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra, UnB-IQ e FAPDF/SCDT/CNPq.

## Referências Bibliográficas

1. J. G. Nery; M. V. Giotto; Y. P. Mascarenhas; D. Cardoso; F. M. Z. Zotin; E. F. Souza-Aguiar *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 281.
2. J. B. Higgins in *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs, Ed.; Book Crafters, Inc.; Washington, D.C., **1994**; 507.
3. J. L. Macedo; S. C. L. Dias; J.A. Dias *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
4. W. E. Farneth; R. J. Gorte *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
5. J. Ryczkowski *Catal. Today* **2001**, *68*, 263.
6. D. J. Parrillo; A. T. Adamo; G. T. Kokotailo; R. J. Gorte *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 107.
7. E. P. Parry *J. Catal.* **1963**, *2*, 371
8. W. Lutz; C. H. Rüscher; D. Heidemann *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 193.



## Caracterização da Acidez de Zeólitas HUSY e HBEA por Cal-Ad

Julio Lemos de Macedo, Grace Ferreira Ghesti, José Alves Dias e Sílvia Cláudia Loureiro Dias\*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, \*e-mail: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

### Resumo

A acidez das zeólitas HUSY e HBEA foi caracterizada pelo método Cal-Ad (calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida). Dois sítios foram determinados para cada uma das zeólitas. Medidas de FTIR mostraram que a zeólita HBEA apresenta sítios de Brønsted e Lewis, enquanto que a HUSY apresenta apenas acidez de Brønsted. Os sítios mais fortes da HBEA foram assinalados como centros de Lewis. Os dados obtidos por TG/DTG (número total de sítios e temperatura máxima de dessorção) foram correlacionados com os parâmetros termodinâmicos determinados por Cal-Ad e indicam que nem todos os sítios de alumínio estão disponíveis à molécula de piridina.

### Introdução

Catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais comumente usados na indústria química (1). Dentre eles, zeólitas se tornaram extremamente importantes para inúmeros processos comerciais, incluindo, refino de petróleo, craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa em gasolina de alta octanagem, separação de gases, tratamento de água e em síntese orgânica na produção de produtos químicos finos e especializados (2). Estas aplicações requerem a melhor caracterização possível das propriedades ácidas das zeólitas. No entanto, a determinação da quantidade, natureza e força de sítios ácidos em catalisadores sólidos continua a ser um problema chave na área de catálise, principalmente em sólidos com estrutura microporosa, como as zeólitas.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar a acidez de zeólitas de poros volumosos (HUSY e HBEA) pelo método Cal-Ad (calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida). Essa técnica produz constantes de equilíbrio, entalpias e quantidade de sítios para os i-ésimos tipos de sítios diferentes presentes no sólido (3-4). Caracterizações adicionais foram feitas por ICP-AES, TG/DTG, RMN no estado sólido de <sup>27</sup>Al, FTIR e DRIFTS.

### Experimental

#### Material

Zeólita beta (CP814E) na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>BEA) foi obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25; área superficial = 680 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,05 % de Na<sub>2</sub>O em peso. Zeólita USY (CBV 500) na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>USY) foi obtida da Zeolyst International: razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,6; área superficial = 750 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>;

parâmetro de cela unitária = 24,53 e 0,2 % de Na<sub>2</sub>O em peso.

#### Preparação dos Catalisadores

As zeólitas HUSY e HBEA foram obtidas por calcinação do material de origem em um forno a 550 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 8 h. Para os experimentos de calorimetria e adsorção, as amostras foram secas em um reator de leito fixo de vidro por 4 h a 300 °C sob vácuo e transferidas para uma câmara seca.

#### Calorimetria e Adsorção em Fase Líquida (Cal-Ad)

As titulações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro isoperipol (Modelo 4300 da CSC) modificado no laboratório para titulações heterogêneas. Para os experimentos de adsorção, a absorvância da piridina (251 nm) foi medida com um espectrofotômetro UV-Vis (Modelo DU 650 da Beckman). Em ambos os experimentos, preparou-se uma suspensão, em câmara inerte, de 0,50 g da zeólita e 50 mL de ciclohexano anidro. Logo depois, pequenas adições de solução de piridina anidra 0,1 mol L<sup>-1</sup> em ciclohexano foram feitas em intervalos de 3 min. O procedimento completo dos experimentos de calorimetria e adsorção, bem como os cálculos do Cal-Ad já foram descritos na literatura (4-5). Após o experimento de adsorção, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR.

### Resultados e Discussão

#### Propriedades Estruturais dos Catalisadores

Cálculos por RMN de <sup>29</sup>Si e FTIR mostraram uma razão Si/Al da rede igual a 14,7 para a zeólita HBEA e 5,2 para a HUSY. O espectro de DRIFTS da zeólita HBEA desidratada apresenta, além dos clássicos sinais de grupos hidroxila nas pontes Si-O(H)-Al (3602 cm<sup>-1</sup>) e de grupos SiOH diferentes (3738 cm<sup>-1</sup>), bandas em: (i) 3665



e 3649  $\text{cm}^{-1}$ , as quais têm sido assinaladas a grupos AIOH de sílica-alumina fora da rede e em (ii) 3775  $\text{cm}^{-1}$ , assinalada como grupos OH de sítios de Al parcialmente ligados a rede por duas ou três ligações (5). Já a zeólita HUSY apresenta uma banda em 3735  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a diversos grupos SiOH, e uma banda larga e intensa com ombros em 3642, 3589 e 3566  $\text{cm}^{-1}$ . Zeólitas USY são obtidas por tratamento hidrotérmico e esse tratamento leva a formação de novas espécies, mudanças na superfície e, conseqüentemente, novas bandas (6).

#### Propriedades Ácidas dos Catalisadores

A Tabela 1 mostra os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo método Cal-Ad para as zeólitas HUSY e HBEA. Um modelo de dois sítios foi melhor ajustado para ambas as amostras. Para a zeólita HBEA obteve-se  $n_1 = 0,1612 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_1 = -83,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $n_2 = 0,3820 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_2 = -62,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O espectro de FTIR após adsorção de piridina mostrou bandas relativas a sítios de Brønsted (1545 e 1491  $\text{cm}^{-1}$ ) e Lewis (1491 e 1451  $\text{cm}^{-1}$ ). Análises por TG/DTG seguidas de FTIR indicaram os sítios mais fracos como centros de Brønsted ( $n_2$ ), máximo de dessorção em 410 °C, e os mais fortes como sítios de Lewis ( $n_1$ ), máximo de dessorção em 603 °C. A zeólita HUSY apresenta dois sítios fortes,  $n_1 = 0,1385 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_1 = -134,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $n_2 = 0,7365 \text{ mmol g}^{-1}$  com  $\Delta H_2 = -101,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De acordo com o espectro de infravermelho após adsorção de piridina, ambos os sítios titulados são de Brønsted (1543 e 1489  $\text{cm}^{-1}$ ). A curva DTG da amostra HUSY após adsorção de piridina mostra pelo menos duas etapas de dessorção diferentes, com máximos em 622 e 801 °C.

**Tabela 1.** Parâmetros termodinâmicos obtidos em ciclohexano para reações das zeólitas HUSY e HBEA com piridina.

Parâmetros	Zeólita HUSY	Zeólita HBEA
$n_1$ (mmol $\text{g}^{-1}$ )	$0,1385 \pm 0,0006$	$0,1612 \pm 0,0005$
$K_1$ (L $\text{mol}^{-1}$ )	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^8$	$(9,6 \pm 0,2) \times 10^6$
$\Delta H_1$ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	$-134,0 \pm 0,6$	$-83,6 \pm 0,3$
$n_2$ (mmol $\text{g}^{-1}$ )	$0,7365 \pm 0,0015$	$0,3820 \pm 0,0014$
$K_2$ (L $\text{mol}^{-1}$ )	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^6$	$(7,0 \pm 0,2) \times 10^4$
$\Delta H_2$ (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	$101,5 \pm 0,2$	$62,8 \pm 0,2$

A correlação entre os valores de  $\Delta H$  e temperatura máxima de dessorção apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9712. Além disso, o número total de sítios encontrados por TG/DTG e Cal-Ad para ambas as amostras foram bastante similares, aproximadamente 0,54

mmol  $\text{g}^{-1}$  para a zeólita HBEA e 0,88 mmol  $\text{g}^{-1}$  para a HUSY, mas inferiores ao conteúdo de Al determinado por ICP-AES. Isso indica que nem todos os sítios de Al são acessíveis à molécula de piridina. Diversos fatores podem contribuir para esses resultados: (i) espécies EFAL podem estar bloqueando poros e/ou sítios ácidos (7); (ii) o processo de ultra-estabilização aplicado na HUSY pode levar a amorfização e/ou mudanças nos tamanhos de poros (8); (iii) efeito estérico (9); e (iv) nem todos os átomos de Al da rede são capazes de produzir sítios fortes de Brønsted (11). De fato, ambos os sítios da zeólita beta são sítios fracos de adsorção quando comparados com a HUSY. Para esta última, embora o espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  tenha mostrado um alto conteúdo de espécies EFAL (35 %), essas espécies parecem não participar, pelo menos diretamente, na distribuição dos sítios mais ácidos do catalisador.

#### Conclusões

Os resultados obtidos por Cal-Ad mostraram que ambas as zeólitas estudadas apresentam dois sítios ácidos diferentes. A caracterização dos sítios evidenciou que os sítios mais fortes da zeólita HBEA são centros de Lewis e que a HUSY apresenta apenas sítios de Brønsted. Além disso, os dados de TG/DTG e Cal-Ad puderam ser correlacionados. Esses resultados indicaram que a zeólita HUSY apresenta uma acidez superior a da zeólita HBEA.

#### Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), UnB-IG, CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra.

#### Referências Bibliográficas

1. A. Corma *Chem. Rev* **1995**, 95, 559.
2. A. Corma *Chem. Rev* **1997**, 97, 2373.
3. S. C. L. Dias; J. L. Macedo; J. A. Dias *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5574.
4. J. L. Macedo; S. C. L. Dias; J. A. Dias *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 72, 119.
5. A. Vimont; F. Thibault-Starzyk; J. C. Lavalley *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 286.
6. X. Liu; R. E. Truitt; G. D. Hodge *J. Catal.* **1998**, 176, 52.
7. F. Lónyi; J. H. Lunsford *J. Catal.* **1992**, 136, 566.
8. B. A. Williams; J. T. Miller; R. Q. Snurr; H. H. Kung *Microporous Mater.* **2000**, 35-36, 61.
9. R. R. C. Pinto; M. L. M. Valle; E. F. Sousa-Aguiar *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 67, 439.
10. B. E. Handy; A. Jacobo; Ma. G. C. Galindo; M. González; Ma. E. Llanos; Ma. L. Gúzman; F. Hernández *Top. Catal.* **2002**, 19, 249.

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

Grace F. Ghesti\* (PG), Julio L. de Macedo (PG), Esdras S. de Figuerêdo (IC), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias\* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. Endereço eletrônico: [grace@unb.br](mailto:grace@unb.br) e [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Zeólita USY, Caracterização da Acidez, Calorimetria e Adsorção.

### Introdução

Zeólitas USY se tornaram catalisadores FCC de uso comum devido a sua estabilidade aos ambientes severos dos reatores e das unidades de regeneração, baixa formação de coque e alta seletividade para alquenos, que resulta numa gasolina de alto número de octanagem.<sup>1</sup> Zeólitas faujasitas trocadas com terras-raras apresentam considerável importância tecnológica devido ao seu uso como catalisadores de craqueamento.<sup>2</sup> Os efeitos da incorporação de cério na acidez e estabilidade da zeólita USY foram analisados por calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida, TG/DTA, DRIFTS, DRX e ICP-AES.

### Resultados e Discussão

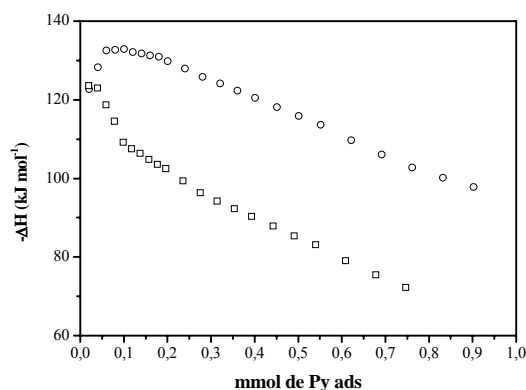
A zeólita HUSY foi obtida por calcinação em mufla (550 °C/8 h) da NH<sub>4</sub>USY (Zeolyst International). Já a Ce/HUSY foi obtida adicionando-se a NH<sub>4</sub>USY a uma solução de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mantida a 80 °C sob agitação até evaporação completa e calcinada em mufla (550 °C/8 h). A quantidade de Ce impregnada foi de 5 % em massa. As titulações calorimétricas e os experimentos de adsorção foram realizados em um calorímetro Isoperipol (Modelo 4300 da Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório e em um espectrofotômetro UV/VIS (DU 650 da Beckman), respectivamente.

O cálculo da razão Si/Al total por ICP-AES e da rede por DRIFTS mostraram que a amostra Ce/HUSY apresenta uma menor perda de Al estrutural, indicando uma maior estabilidade da zeólita USY após a impregnação de cério. Análises de DRX mostraram que o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> é totalmente convertido para CeO<sub>2</sub> após calcinação.

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos para reação das amostras com piridina.

Parâmetros	HUSY	Ce/HUSY-1
n Py (mmol g <sup>-1</sup> ) – TG/DTA	0,88	0,78
n Py (mmol g <sup>-1</sup> ) – Calorimetria	0,90	0,74
-ΔH <sub>total</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	102,9	72,8

O espectro de DRIFTS da zeólita HUSY após adsorção de Py mostrou apenas bandas relativas à acidez de Brønsted. A incorporação de Ce provocou a redução no número de sítios, geração de sítios de menor força e o aparecimento de bandas relativas à acidez de Lewis. As titulações calorimétricas mostram que a zeólita HUSY apresenta sítios com força acima de 130 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto que os sítios mais fortes da Ce/HUSY-1 apresentam valores entre 130 e 100 kJ mol<sup>-1</sup>.



**Figura 1.** ΔH de interação vs. mmol de Py adsorvida para HUSY(o) e Ce/HUSY (□).

### Conclusões

Através de experimentos de DRIFTS e calorimetria pode-se concluir que a zeólita HUSY apresenta sítios Brønsted heterogêneos. A incorporação de cério provocou um aumento na estabilidade da zeólita e uma redução na acidez total e no número de sítios. Bandas relativas à acidez de Lewis só foram observadas após a introdução de cério.

### Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), UnB-IQ, CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra.

<sup>1</sup> Nery, J.G.; Giotto, M.V.; Mascarenhas, Y.P.; Cardoso, D.; Zotin, F.M.Z. e Souza-Aguiar, E.F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 281.

<sup>2</sup> Higgins, J.B. em Heaney, P.J.; Prewitt, C.T. e Gibbs, G.V. (Ed.), *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters, Inc., Washington, D.C., **1994**, p. 507.

# Determinação da Acidez da Zeólita Beta por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida (Cal-Ad)

Julio L. de Macedo\* (PG), Grace F. Ghesti (PG), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias\* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. Endereço eletrônico: [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br) e [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Zeólita Beta, Caracterização da Acidez, Calorimetria e Adsorção.

## Introdução

A forma protônica da zeólita beta (BEA) é um catalisador bastante ativo para uma variedade de reações. Por causa disso, diversos estudos têm se concentrado em entender a natureza, força e função catalítica de seus sítios ácidos.<sup>1</sup> Este trabalho reporta o estudo da acidez da zeólita beta por Cal-Ad (Calorimetria-Adsorção), onde a interação de uma molécula prova básica com os sítios ácidos do sólido é calculada pela combinação de medidas calorimétricas e de adsorção. Esse método tem sido aplicado com sucesso na caracterização de materiais zeolíticos.<sup>2,3</sup> A amostra também foi caracterizada por ICP-AES, DRX, TG/DTA, DRIFTS e RMN de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al.

## Resultados e Discussão

A zeólita beta protônica (HBEA) foi obtida por calcinação da NH<sub>4</sub>BEA (Zeolyst International) em mufla (550 °C/8 h). As titulações calorimétricas e os experimentos de adsorção foram realizados em um calorímetro Isoperipol (Modelo 4300 da Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório e em um espectrofotômetro UV/VIS (DU 650 da Beckman), respectivamente.

Os resultados obtidos das análises de ICP-AES e RMN mostraram que a amostra apresenta espécies de Al fora da rede (EFAL). A análise dos dados obtidos por Cal-Ad (Figura 1) mostrou que a zeólita HBEA apresenta dois sítios ácidos (Tabela 1).

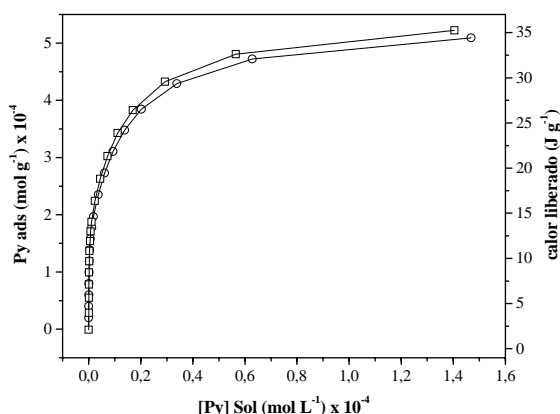


Figura 1. Isoterma (○) e calor de adsorção (□) vs. concentração de Py em solução ajustados para 2 sítios (—).

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos obtidos para reação da zeólita HBEA com piridina.

Parâmetros	HBEA
$n_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,1612 ± 0,0005
$K_1$ (L mol <sup>-1</sup> )	(9,63 ± 0,17) × 10 <sup>6</sup>
$-\Delta H_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	83,6 ± 0,3
$n_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,3820 ± 0,0014
$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )	(7,01 ± 0,16) × 10 <sup>4</sup>
$-\Delta H_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	62,8 ± 0,2

O espectro de DRIFTS após adsorção de piridina (Py) evidenciou bandas relativas a sítios de Brønsted e de Lewis. Calcinações intermediárias por TG/DTA após adsorção de Py seguidas de FTIR mostraram os sítios mais fracos como centros de Brønsted ( $n_2$ ) e os mais fortes como sítios de Lewis ( $n_1$ ). Esses resultados sugerem que a 550 °C a zeólita HBEA perde seus sítios de Brønsted mais fortes, gerando sítios de Lewis. De fato, quando ativada a 450 °C por 1h, a amostra apresentou um  $\Delta H$  máximo de -162,2 kJ mol<sup>-1</sup>.

## Conclusões

A caracterização da acidez de materiais sólidos é um importante campo na área de catálise. Diversas técnicas têm sido utilizadas para obter o melhor conhecimento de um sítio ativo. O método Cal-Ad permite a diferenciação e quantificação de sítios ácidos. A partir dos resultados obtidos foi proposto um modelo de dois sítios para a zeólita beta.

## Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), UnB-IG, CNPq, CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra.

<sup>1</sup> Jia, C.; Massiani, P. e Barthomeuf, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3659.

<sup>2</sup> Dias, S.C.L.; Macedo, J.L. e Dias, J.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.

<sup>3</sup> Macedo, J.L.; Dias, S.C.L. e Dias, J.A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.

## Modificação de Calorímetro Isoperibol para Titulações Heterogêneas

Julio L. de Macedo\* (PG), Fillipe A. Garcia (IC), Antônio T. C. P. de Souza (TC), Ednéia Caliman (PQ), Grace F. Ghesti (PG), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias\* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. Endereço eletrônico: [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br) e [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Calorímetro, Catalisadores heterogêneos, Modificação.

### Introdução

A caracterização da acidez de materiais sólidos é um importante campo na área de catálise. Diversas técnicas têm sido utilizadas para obter o melhor conhecimento de um sítio ativo. Dentre eles, o método Cal-Ad (Calorimetria-Adsorção) permite a diferenciação e a quantificação de sítios ácidos.<sup>1</sup> Este trabalho reporta a modificação de um calorímetro isoperibol comercial para aplicação na caracterização de catalisadores heterogêneos.

### Resultados e Discussão

Os catalisadores testados foram a zeólita beta protônica (HBEA-Zeolyst) e o ácido fosfotungstico (HPW-Aldrich). As titulações foram realizadas em um calorímetro Isoperipol (Modelo 4300-CSC) antes e após modificação. Esta envolveu a construção e posicionamento de um agitador magnético submerso no calorímetro (Fig. 1).

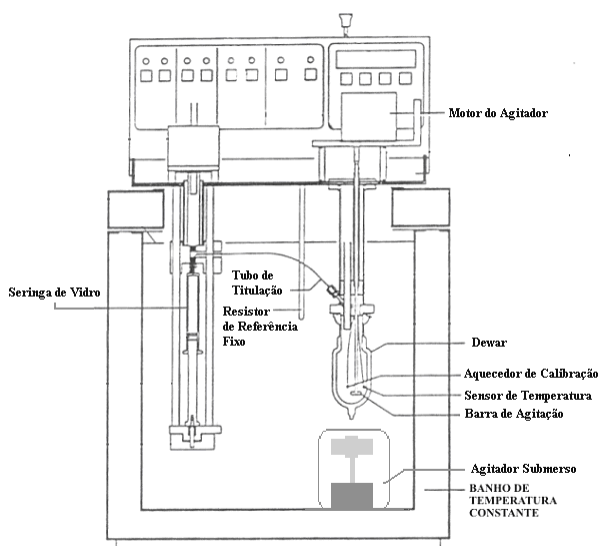


Figura 1. Esquema do calorímetro modificado.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos após adição de 0,05 mL de solução de Py 0,1 mol L<sup>-1</sup> em ciclohexano a uma suspensão de 0,50 g de HPW em 50 mL de ciclohexano. Antes da modificação o sinal apresenta bastante ruído e baixo calor de interação. Após a modificação, há uma intensa redução do ruído e obteve-se um calor de interação correspondente ao relatado na literatura.<sup>2</sup> Além

disso, a titulação após modificação rendeu diversos pontos, enquanto que antes só foi possível medir o calor da 1ª adição, evidenciando que a agitação do sólido é um fator crítico nessas medições.

Tabela 1. Parâmetros obtidos do calorímetro antes e após a modificação do calorímetro.

Amostra	Parâmetros	Antes	Depois
HPW	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	11,0	31,0
HBEA	$-\Delta H_{\text{total}}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	3,0	14,5

Ao utilizar um catalisador menos denso (zeólita HBEA) as corridas calorimétricas antes e após modificação apresentaram grandes diferenças (Fig. 2). Apesar de ter sido possível medir todos os pontos, os valores obtidos foram bastante inferiores aos obtidos no calorímetro modificado.

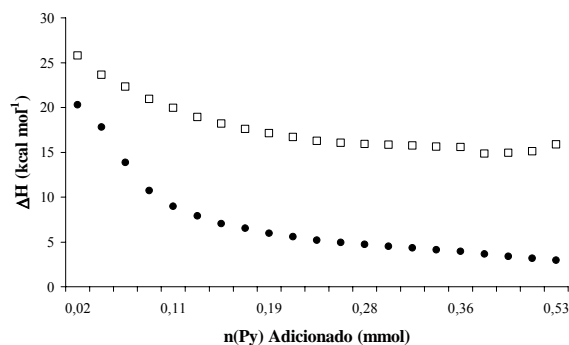


Figura 2. Titulação calorimétrica da zeólita HBEA antes (●) e após (□) modificação do calorímetro.

### Conclusões

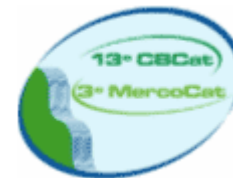
Neste trabalho, a modificação de um calorímetro isoperibol comercial forneceu uma grande redução no ruído e grande melhoria no sistema de agitação, evidenciado pelo maior valor de entalpia e número de pontos experimentais na titulação calorimétrica.

### Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), CNPq, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/CT-Petro, FINATEC.

<sup>1</sup> Dias, S.C.L.; Macedo, J.L. e Dias, J.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.

<sup>2</sup> Dias, J.A.; Osegovic, J.P. e Drago, R.S. *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.



## Análises Térmica e Espectroscópica de Zeólitas Y Modificadas Utilizando Piridina como Molécula Prova

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo\*, Mônica Paulo, José A. Dias e Sílvia C. L. Dias\*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, e-mail: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br) e [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br).

### Resumo-Abstract

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.

Several modified Y zeolites were characterized by TG/DTG and FTIR after pyridine adsorption. The adsorption experiments were carried out simultaneously for all samples. XRD, ICP-AES and FTIR were used for structural characterizations. The main samples were Y and USY (ultrastable Y) zeolites. The results showed that not all Al sites are available to pyridine molecule. Both samples showed similar DTG curves and FTIR results evidenced only Brønsted sites. Besides, a Y zeolite treated with HCl resulted in an amorphous sample with fewer Brønsted sites. The incorporation of cerium in the USY matrix leads to a more stable zeolite without appreciable acidity loss. The methodology used in this work for catalysts characterization showed to be fast and efficient to obtain the type and the total number of acid sites in those samples.

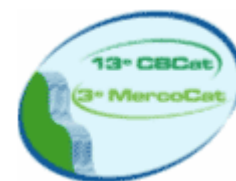
### Introdução

Zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais (1-3). Dessa forma, uma caracterização adequada de sua acidez é necessária, visto que, a atividade catalítica das zeólitas depende de suas propriedades ácidas e dos tipos de sítios disponíveis (4-5). Diversas técnicas, e.g., FTIR (6-8), TPD (9-11), RMN (12), microcalorimetria (13-14), Cal-Ad (Calorimetria-Adsorção) (15-17), etc, utilizando diversas moléculas prova (NH<sub>3</sub>, piridina, CO, isopropilamina, N<sub>2</sub>, óxido de trietilfosfina, etc.), têm sido usadas para determinar a natureza, força, distribuição e número de sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos.

A termodessorção programada (TPD) e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) são provavelmente os métodos mais extensivamente usados para caracterizar a acidez de catalisadores (18-19). TPD envolve a medida da dessorção térmica, a taxas

controladas, de moléculas provas básicas pré-adsorvidas por meio de medidas da perda de massa (20), ou da condutividade térmica (21) ou da espectrometria de massa (5). TPD de amônia tem sido considerada uma técnica não confiável para medir a acidez de catalisadores sólidos. Juskelius e colaboradores (22), mostraram que a amônia pode ser fortemente adsorvida por sólidos ácidos e não-ácidos. Por outro lado, FTIR de piridina adsorvida se tornou rotina em laboratórios de catálise, pois pode diferenciar, simultaneamente, sítios de Brønsted, Lewis e ligação de hidrogênio (23). Por essa razão, piridina também tem sido usada em experimentos de TPD (9-10, 24-25). Em um trabalho recente, Stevens Jr. e colaboradores (26) mostraram, por TPD acoplado a DRIFTS, que piridina ligada a sítios de Lewis em zircônia sulfatada decompõe-se em CO<sub>2</sub> a 500-550 °C, indicando que TPD de piridina não é uma boa técnica para a caracterização deste catalisador.





## Hidroisomerização-craqueamento de n-Decano Sobre Zeólitas Bifuncionais

Julio L. de Macedo<sup>1\*</sup>, José F. Padilha<sup>2</sup>, Luiz A. M. Pontes<sup>2</sup>, Mônica Paulo<sup>1</sup>, Grace F. Ghesti<sup>1</sup>, José A. Dias<sup>1</sup> e Sílvia C. L. Dias<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, \*e-mail: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br) e [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br). <sup>2</sup>Departamento de Engenharia, Universidade Salvador, Salvador-BA, e-mail: [jose.padilha@unifacs.br](mailto:jose.padilha@unifacs.br).

### Resumo-Abstract

A transformação do n-decano foi estudada a 300 °C, 15 bar e razão molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>10</sub> = 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 C<sub>10</sub>. 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-C<sub>10</sub>. 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.

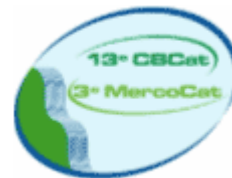
Transformation of n-decane was studied at 300 °C, 15 bar and H<sub>2</sub>/n-C<sub>10</sub> molar ratio = 6 on Pt/HUSY and Pt/HBEA catalysts containing 1 wt. % Pt. The acidity of both zeolites, before the introduction of Pt, was characterized by liquid phase calorimetry of pyridine and thermal analysis. Despite the differences in nature, number and strength of the acid sites, both catalysts were very active in cracking and poorly selective for C<sub>10</sub> isomerization. The performance of the samples was quite similar in conversion, selectivity and stability. The zeolites without Pt showed poorer stability and activity for n-C<sub>10</sub> conversion when compared with the bifunctional catalysts. However, they were more selective for n-C<sub>10</sub> isomerization. Global conversion and, particularly cracking of n-decane followed the same order: Pt/HBEA ≈ Pt/HUSY > HUSY > HBEA. For the isomerization reaction the following order was observed: HUSY > HBEA > Pt/HBEA > Pt/HUSY. These results indicate that metallic sites prevent deactivation of the stronger acid sites of the catalysts, and extend the lifetime activity for cracking reactions.

### Introdução

Catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais comumente usados na indústria química (1). Dentre os sólidos ácidos, zeólitas se tornaram extremamente importantes como catalisadores para inúmeros processos comerciais, incluindo, refino de petróleo, craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa em gasolina de alta octanagem, separação de gases, tratamento de água e em síntese orgânica na produção de produtos químicos finos e especializados (2). O principal problema relacionado a esses catalisadores é sua rápida desativação devido ao acúmulo de coque, com conseqüências nos custos de regeneração e nos custos operacionais do processo. Uma das soluções possíveis é associar uma função redox ao

catalisador ácido que, quando operando sob hidrogênio, limita a formação de coque, favorecendo assim o aumento da atividade e da estabilidade (3-4).

Catalisadores bifuncionais são ativos em reações que não podem ocorrer simplesmente através da função ácida, e.g., isomerização do etilbenzeno (5), e também apresentam alta seletividade para os produtos de interesse (6). Por causa disso, catalisadores bifuncionais são usados em vários processos industriais, e.g., hidroisomerização de alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, hidrocrackeamento, desparafinação, etc (7-8). Nesses catalisadores, a atividade, estabilidade e seletividade dependem das características de seus sítios ácidos e metálicos (9), bem como, no caso de zeólitas, do



## Correlação entre Conversão Catalítica e Parâmetros de Acidez de Catalisadores Heterogêneos

Julio L. de Macedo<sup>1\*</sup>, José F. Padilha<sup>2</sup>, Luiz A. M. Pontes<sup>2</sup>, Ednéia Caliman<sup>1</sup>, Mônica Paulo<sup>1</sup>, Grace F. Ghesti<sup>1</sup>, José A. Dias<sup>1</sup> e Sílvia C. L. Dias<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, \*e-mail: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br) e [julio@unb.br](mailto:julio@unb.br). <sup>2</sup>Departamento de Engenharia, Universidade Salvador, Salvador-BA, e-mail: [jose.padilha@unifacs.br](mailto:jose.padilha@unifacs.br).

### Resumo-Abstract

A atividade catalítica de catalisadores heterogêneos na conversão do n-decano mostrou uma relação linear ( $R^2 = 0,9998$ ;  $0,9993$  e  $0,9999$ ) com diversos parâmetros de acidez (número total de sítios; força total e número de sítios de Brønsted, respectivamente). A acidez dos catalisadores foi determinada por TG/DTA, FTIR e Cal-Ad.

The catalytic activity of different heterogeneous catalysts in the n-decane conversion showed a linear correlation ( $R^2 = 0,9998$ ;  $0,9993$  e  $0,9999$ ) with several acidic parameters (total number of sites; total strength and Brønsted sites, respectively). Catalyst acidities were determined by TG/DTA, FTIR, and Cal-Ad.

### Introdução

Catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais comumente usados na indústria química (1) e uma correlação entre acidez e conversão catalítica se faz necessária, já que reações ácido-catalisadas dependem de diferentes forças ácidas (2).

Neste trabalho, o estudo da correlação entre acidez e atividade catalítica de zeólitas e heteropolíácidos (HPA's) foi feito utilizando-se a transformação do n-decano como reação modelo. A acidez dos catalisadores foi determinada por TG/DTA, FTIR e medidas de calorimetria e adsorção (método Cal-Ad) de piridina em fase líquida (3-5).

### Experimental

#### Materiais

Piridina (Vetec) e ciclohexano (Vetec) foram destilados e armazenados sobre peneira molecular 4A (Aldrich). N-decano (Vetec) foi utilizado como fornecido. As zeólitas HBEA e HUSY foram obtidas por calcinação do material de origem (Zeolyst International) em forno a 550 °C por 8 h. O HPA Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CsHPW) foi obtido por Dias e colaboradores (6). Para os experimentos de calorimetria e adsorção, as amostras foram secas em reator de leito fixo por 4 h a 300 °C (zeólitas) ou 200 °C (HPA) sob vácuo e depois transferidas para uma câmara seca.

#### Medidas de Acidez

As curvas calorimétricas foram obtidas em um calorímetro isoperibólico (Model 4300, Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório para titular suspensões (7). Para os experimentos de adsorção, a absorvância da piridina em 251 nm foi medida com um espectrofotômetro UV-Vis (DU 650, Beckman). O procedimento completo dos experimentos de calorimetria e adsorção já foi descrito anteriormente (3-5). Após os experimentos de adsorção as amostras foram analisadas por TG/DTA (2960 Simultaneous DSC-TGA, TA Instruments) e FTIR (Equinox 55, Bruker).

#### Ensaio Catalítico

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um reator de refluxo interno do tipo Berty, utilizando 1 g dos catalisadores (24 e 42 mesh-tyler) diluídos em 2 g de  $\gamma$ -alumina, sob as seguintes condições: rotação = 2000 rpm; temperatura = 300 °C; razão molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>10</sub> = 6; pressão total = 15 bar e WHSV = 4 h<sup>-1</sup>. Antes de iniciar as reações, os catalisadores foram ativados *in situ* a 300 °C por 1 h sob fluxo de N<sub>2</sub> (150 mL min<sup>-1</sup>). Os produtos da reação foram analisados em linha por CG-FID (GC-17A, Shimadzu) usando uma coluna de metil silicone da shimadzu (100 m x 0,25 mm x 0,5  $\mu$ m) nas condições descritas no método ASTM D5134, com identificação dos componentes feita com base na análise do padrão Nafta Supelco 4-8265-U.

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

Grace F. Ghesti (IC), Julio L. de Macedo (PG), Mônica Paulo (PG), Antonio T. C. P. de Souza (TC), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias (PQ)\*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF. E-mail: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Análises Térmicas, Transesterificação, Biodiesel.

### Introdução

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais tem atraído bastante atenção por gerar um combustível de fonte renovável, biodegradável e não-tóxico [1]. A conversão de óleos vegetais em biodiesel pode ser obtida por transesterificação, pirólise, craqueamento, etc [2]. Os métodos analíticos mais utilizados para monitorar a conversão de biodiesel são: CG, CLAE, RMN de  $^1\text{H}$  e, mais recentemente, NIR. Nesse trabalho foi investigada a potencialidade do uso de análises térmicas na determinação da conversão e da qualidade do biodiesel.

### Resultados e Discussão

As amostras foram analisadas por TG-DSC utilizando um SDT 2960 da TA Instruments. As curvas termogravimétricas foram obtidas em cadinho de alumínio até a temperatura de 600 °C ( $10\text{ °C min}^{-1}$ ) em fluxo de  $\text{N}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ). A curva DTG do óleo de soja comercial (Bunge) decompõe-se principalmente em duas etapas: uma com máximos em 385 e 405 °C (Figura 1). Já na curva do biodiesel, obtido pela reação de transesterificação com etanol e um catalisador homogêneo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , observou-se a principal decomposição em 218 °C. O subproduto mais importante é o glicerol que se decompõe em duas etapas: 328 e 355 °C. Com esses resultados pode-se determinar quantitativamente a conversão do óleo vegetal em biodiesel (56 %).

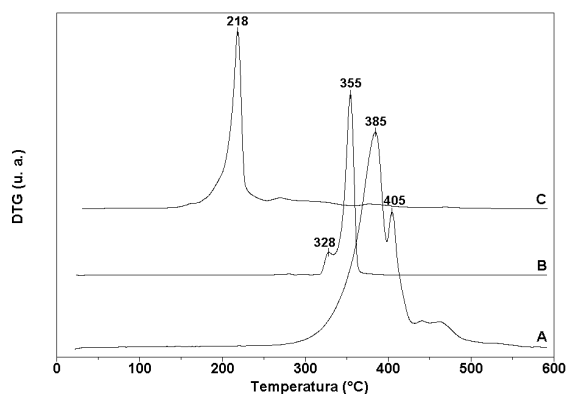


Figura 1. Curvas DTG do (A) óleo de soja, (B) glicerol e (C) biodiesel.

O uso de análises térmicas também permitiu a determinação da qualidade do biodiesel obtido após as etapas de purificação. A curva DTG mostrou que o produto apresentou 88 % de fase combustível. Ao comparar esse produto com o diesel comercial, que se decompõe completamente em uma única etapa em 221 °C, pode-se observar um padrão similar de decomposição térmica (Figura 2). Além disso, outros estudos têm mostrado que pode ser possível monitorar a formação de sabão em reações catalisadas por base e que o limite de detecção da técnica pode estar dentro dos padrões da ASTM, pelo menos quanto à quantidade permitida de glicerol no biocombustível.

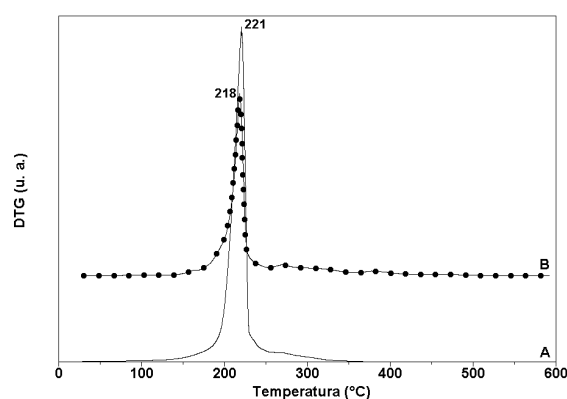


Figura 2. Curvas DTG do (A) diesel comercial e (B) biodiesel.

### Conclusões

Os resultados mostraram que as análises térmicas podem ser uma ferramenta valiosa na determinação do grau de conversão de óleo vegetal em biodiesel, bem como no controle de sua qualidade. Além disso, mostrou ser uma técnica de menor custo se comparada com as atualmente utilizadas.

### Agradecimentos

A UnB-IQ, CNPq, CAPES, FINATEC, FINEP-CTPetro, FAPDF/SCDT/CNPq.

<sup>1</sup> Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. *J. Bioscience Bioengineering* **2001**, *92*, 405.

<sup>2</sup> Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **2004** (Artigo no Prelo).



# Determinação das Propriedades Ácidas da Zeólita Beta por Calorimetria em Fase Líquida e Análise Térmica: Efeito da Temperatura de Ativação

Julio L. de Macedo (PG), Mônica Paulo (PG), Grace F. Ghesti (IC), José A. Dias (PQ), Sílvia C. L. Dias\* (PQ)

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF. E-mail: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br).

Palavras Chave: Zeólita Beta, Acidez, Caracterização.

## Introdução

Desde sua descoberta, o interesse pela zeólita beta (BEA) vem crescendo devido a suas promissoras propriedades catalíticas [1]. Embora, a reatividade da zeólita BEA tenha gerado um grande número de publicações, diversos estudos [2] têm se concentrado em entender suas propriedades fundamentais, como a força ácida de seus sítios e a influência de sua estrutura. Esse trabalho envolve a caracterização da acidez da zeólita beta por DRX, ICP-AES, RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , DRIFTS, TG/DTA e Calorimetria-Adsorção de piridina (Py) em fase líquida.

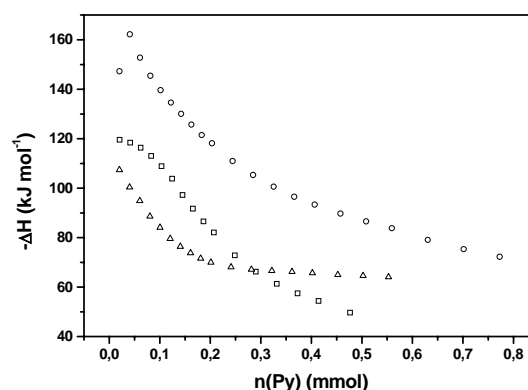
## Resultados e Discussão

A zeólita beta na forma amoniacal foi submetida a três tratamentos térmicos diferentes: (i) 550 °C por 8 h (BEA\_550); (ii) 450 °C por 1 h (BEA\_450) e (iii) 700 °C por 1 h (BEA\_700). Antes das medidas calorimétricas, todas as amostras foram secas em um reator de vidro por 4 h a 300 °C sob vácuo. Após os experimentos de calorimetria, as amostras foram analisadas por TG/DTA e DRIFTS. A amostra BEA\_550 mostrou um número total de sítios igual a 0,54 mmol g<sup>-1</sup> e um calor médio de 76 kJ mol<sup>-1</sup> (vide Tabela 1). O espectro de DRIFTS mostrou bandas relativas à acidez de Brønsted e Lewis. Calcinações intermediárias seguidas de análises por DRIFTS mostraram que o sítio mais forte desta amostra (máximo de dessorção em 603 °C) está relacionado com sítios de Lewis. Esses sítios de Lewis têm sido assinalados como átomos de Al da rede parcialmente ligados a estrutura e puderam ser evidenciados por bandas em 3775 e 878 cm<sup>-1</sup>[3].

**Tabela 1.** Resultados das análises por TG/DTA e calorimetria e fase líquida.

Amostra	$n_{\text{total}}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{(\text{méd})}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
BEA_450	0,73	115
BEA_550	0,54	76
BEA_700	0,44	87

Além disso, o espectro de DRIFTS mostrou a formação de uma nova banda (1479 cm<sup>-1</sup>) na região da piridina quando a amostra é calcinada a 550 °C. Essa banda pode estar relacionada com os sítios de Lewis formados. Quando a zeólita beta é ativada a 450 °C apresenta um  $\Delta H_{(\text{méd})} = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No entanto, os valores iniciais para a interação da molécula de Py com a zeólita mostram valores em torno de ~160 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 1) e a análise térmica mostra uma temperatura máxima de dessorção de 836 °C. Esses sítios estão provavelmente relacionados a sítios de Brønsted fortes que são desidroxilados a 550 °C. A 700 °C a zeólita apresenta um  $\Delta H_{(\text{méd})} = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O espectro de infravermelho mostrou apenas bandas relativas a sítios de Lewis.



**Figura 1.** Titulação calorimétrica das amostras BEA\_450 (o), BEA\_550 (Δ) e BEA\_700 (□).

## Conclusões

Os resultados mostraram o efeito da temperatura na acidez da zeólita beta. A 450 °C a amostra apresenta sítios de Brønsted fortes e a 550 e 700 °C apresenta sítios de Lewis fortes.

## Agradecimentos

Ao CNPq, FINATEC, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra, UnB-IQ e FAPDF/ (PPP) pelos auxílios financeiros.

<sup>1</sup> Jia, C.; Massiani, P. e Barthomeuf, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3659.

<sup>2</sup> Bourgeat-Lami, E.; Massiani, P.; Di Renzo, F.; Espiau, P. e Fajula, F. *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 139.

<sup>3</sup> Vimont, A.; Thibault-Starzyk, F.; Lavalley, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 286.

## Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Cério

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, Sílvia C. L. Dias, Mônica Paulo, Luiz M. Dezaneti e José A. Dias

Laboratório de Catálise, Universidade de Brasília, Instituto de Química, Caixa Postal 04478, 70910-970, Brasília-DF, Brasil. Endereço eletrônico: [scdias@unb.br](mailto:scdias@unb.br)

### INTRODUÇÃO

Zeólitas USY se tornaram catalisadores FCC de uso comum devido a sua estabilidade aos ambientes severos dos reatores e das unidades de regeneração, baixa formação de coque e alta seletividade para alquenos, que resulta numa gasolina de alto número de octanagem [1]. Zeólitas faujasitas trocadas com terras-raras apresentam considerável importância tecnológica devido ao seu uso como catalisadores de craqueamento [2]. Neste trabalho, os efeitos da incorporação de cério na estabilidade e acidez da zeólita USY foram analisados por DRX, TG/DTA, DRIFTS e calorimetria de piridina (Py) em fase líquida.

### EXPERIMENTAL

#### *Preparação dos Catalisadores*

A zeólita NH<sub>4</sub>-USY (CBV 500 - Zeolyst International) foi calcinada em forno a 550 °C por 8 h para obter-se a forma protônica H-USY. Cério foi introduzido na zeólita por duas rotas diferentes. Na primeira (CeH-USY-1), a zeólita NH<sub>4</sub>-USY foi adicionada a uma solução de Ce<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, mantida sob agitação a 80 °C até evaporação completa e calcinada em forno a 550 °C por 8 h. Na segunda rota (CeH-USY-2), a amostra foi preparada por troca iônica no estado sólido. H-USY e Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O foram cuidadosamente misturados e aquecido em forno por 32 h a 400 °C.

#### *Calorimetria*

As titulações calorimétricas foram realizadas em um Calorímetro Isoperibol CSC Modelo 4300. Pequenas adições de uma solução de Py em cicloexano foram feitas a uma suspensão do catalisador seco (300 °C/4 h/vácuo) em cicloexano e o aumento de temperatura registrado [3].

### RESULTADOS & DISCUSSÃO

As análises por DRX mostraram que o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> é totalmente transformado para CeO<sub>2</sub> nas condições de calcinação utilizadas. O mesmo não foi observado para o Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Curvas de DTG mostraram que mesmo após 32hs a amostra CeH-USY-2

ainda apresenta um pico relacionado à decomposição de um óxido de enxofre. Já as curvas de DTG da amostra CeH-USY-1 mostraram que houve um considerável aumento de estabilidade térmica da zeólita na faixa de temperatura onde ocorre a desidroxilação dos sítios ácidos (600 - 1000 °C).

A análise dos dados calorimétricos para a amostra H-USY revelou a existência de duas populações com sítios de força diferentes (Tabela 1). O espectro de DRIFTS após adsorção de Py mostrou que ambos os sítios são relativos à acidez de Brønsted. A incorporação de cério por ambos os métodos provocou a remoção dos sítios mais fortes da zeólita H-USY e a geração de sítios populacionais de menor força. Ambas as amostras apresentaram após adsorção de Py o aparecimento de bandas relativas à acidez de Lewis (1489 e 1458  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabela 1:** Números de sítios (n) e força populacional ( $\Delta H$ ) das amostras.

$-\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$n_{(\text{H-USY})}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$n_{(\text{CeH-USY-1})}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$n_{(\text{CeH-USY-2})}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
> 130	0,14	-	-
130 – 100	0,62	0,18	0,50
100 - 70	-	0,58	0,39

## CONCLUSÕES

Através de experimentos de DRIFTS e calorimetria pode-se concluir que para a H-USY ambos os sítios são de Brønsted. A incorporação de cério provocou um aumento na estabilidade da zeólita e uma redução na acidez total ( $123 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{H-USY} > 105 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{CeH-USY-2} > 97 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{CeH-USY-1}$ ). Bandas relativas à acidez de Lewis só foram observadas após a introdução de cério. Cálculos computacionais envolvendo a análise de dados de calorimetria e adsorção (Cal-Ad) estão sendo realizados para se obter uma melhor descrição de n e  $\Delta H$ .

## REFERÊNCIAS

1. J.G. Nery, M.V. Giotto, Y.P. Mascarenhas, D. Cardoso, F.M.Z. Zotin, E.F. Souza-Aguiar, *Microporous Mesoporous Mater.* 41 (2000) 281.
2. J.B. Higgins, em P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs (Ed.), *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters, Inc., Washington, D.C., 1994, p. 507.
3. J.L. Macedo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, *Microporous Mesoporous Mater.* 72 (2004) 119.

*Anexo III -  
Curriculum Vitae*

Grace Ferreira Ghesti

**CURRICULUM VITAE**

BRASILIA  
2006

# CURRICULUM VITAE

Julho, 2006

## 1 DADOS PESSOAIS

Nome: Grace Ferreira Ghesti  
Nome em citações bibliográficas: GHESTI, G. F.  
Filiação: Luiz Vicente Ghesti e Hilda Ferreira Ghesti  
Nascimento: 11/02/1984, Brasília/DF - Brasil

Endereço profissional: Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise.

Campus Universitario Darcy Ribeiro, ICC Ala Sul, BSS-141  
Asa norte  
70904970 Brasília, DF - Brasil - Caixa Postal: 4478  
Telefone: (061) 33072162 Fax: 32734149  
E-mail: [grace@unb.br](mailto:grace@unb.br)  
URL da home page:

<http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatálise.htm>

## 2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2001 - 2004	Graduação em Bacharelado Em Química. Universidade de Brasília, UNB, Distrito Federal, Brasil.
2005	Mestrado em Química. Universidade de Brasília, UNB, Distrito Federal, Brasil. Título: Estudo de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Raman. Orientador: Sílvia Cláudia Loureiro Dias. Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, Brasil. Palavras-chave: Biodiesel; Raman; USY; Zeólita; Transesterificação; Cério. Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica; Química Inorgânica; Métodos Óticos de Análise. Setores de aplicação: Fabricação de catalisadores; Desenvolvimento de novos materiais; Outros setores.

## 3 ÁREAS DE ATUAÇÃO

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

## 4 IDIOMAS

Compreende:	Espanhol (Bem), Inglês (Bem).
Fala:	Espanhol (Bem), Inglês (Razoavelmente).
Lê:	Espanhol (Bem), Inglês (Bem).
Escreve:	Espanhol (Bem), Inglês (Razoavelmente).

## 5 PRODUÇÃO CIENTÍFICA, TECNOLÓGICA E ARTÍSTICA/CULTURAL

### 5.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 5.1.1 Trabalhos completos em anais de eventos

- 1 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; PARENTE, Vicente Cavalcanti I.; DIAS, José Alves;  
DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. 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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de petróleo.  
Referências adicionais: Classificação do evento: Internacional; Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso; Homepage:  
<http://congresscentral.locaweb.com.br/xxsicat/>.  
Trabalho aceito para apresentação.
- 2 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; PAULO, Mônica; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Análise Térmica e Espectroscópica de Zeólitas Y Modificadas Utilizando Piridina como Molécula Prova. In: 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E 3° CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 2005, Foz do Iguaçu - PR. Anais do 13° CBCat e 3° 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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores.  
Referências adicionais: Classificação do evento: Internacional; Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso; Homepage:  
<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 nazeólita 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.
- 3 MACEDO, Julio Lemos de; PADILHA, José F; PONTES, Luiz A Magalhães; PAULO, Mônica; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Hidroisomerização-craqueamento de n-Decano Sobre Zeólitas Bifuncionais. In: 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E 3° CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 2005, Foz do Iguaçu - PR. Anais do 13° CBCat e 3° MercoCat. 2005. v. 3, p. 1553-1558.

Decano. Palavras-chave: Hidroisomerização; Hidrocraqueamento; Zeólita USY; Zeólita Beta; Bifuncional;  
Química. Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica; Cinética Química e Catálise; Termodinâmica  
Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de  
petróleo.  
Referências adicionais: Classificação do evento: Internacional; Brasil/Português; Meio de  
divulgação: Impresso; Homepage:  
<http://200.152.208.135/cbcat/>.  
Resumo: A transformação do n-decano foi estudada a 300 °C, 15 bar e razão molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>10</sub> = 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 C<sub>10</sub>. 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-C<sub>10</sub>. 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.

### 5.1.2 Resumos simples em anais de eventos

- 1 MACEDO, Julio Lemos de; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro.  
Determinação da Acidez da Zeólita Beta por Calorimetria e Adsorção de Piridina em Fase Líquida (Cal-Ad). 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. 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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores.  
Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português; Meio de divulgação:  
Impresso; Homepage:  
<http://www.s bq.org.br/29ra/>.
- 2 MACEDO, Julio Lemos de; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro.  
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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores.  
Referências adicionais: Classificação do evento: Regional; Brasil/Português; Meio de divulgação:  
Digital.
- 3 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; FIGUERÊDO, Esdras Santos; DIAS, José Alves;  
DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Determinação da Acidez de Zeólitas HUSY e Ce/HUSY por Calorimetria e



Adsorção de Piridina em Fase Líquida. 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. 34-34.

Palavras-chave: Zeólita; Cério; Terra-rara; Calorimetria; Acidez.

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

Química.

Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português; Meio de divulgação:

Impresso; Homepage:

<http://www.s bq.org.br/29ra/>.

4 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; FIGUERÊDO, Esdras Santos; DIAS, José Alves;

DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. 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. QI-08.

Palavras-chave: Zeólita; Calorimetria; Cério.

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

Química.

petróleo.

Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de

Referências adicionais: Classificação do evento: Regional; Brasil/Português; Meio de divulgação:

Digital.

5 MACEDO, Julio Lemos de; GARCIA, Fillipe A; SOUZA, Antonio Thyrso Corsino Pereira de; CALIMAN,

Ednéia; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro; DIAS, José Alves. 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 aplicação: Outros.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português; Meio de divulgação:

Impresso; Homepage:

<http://www.s bq.org.br/29ra/>.

6 MACEDO, Julio Lemos de; PAULO, Mônica; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia

Cláudia Loureiro. 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 SOCIEDAD

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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português;

Meio de divulgação:

Impresso; Homepage: <http://www.s bq.org.br/28ra/>.

7 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; PAULO, Mônica; SOUZA, Antonio Thyrso Corsino

Pereira de; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. 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 28ª 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 aplicação: Outros.

Referências adicionais: Classificação do evento: Nacional; Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso; Homepage:

<http://www.s bq.org.br/28ra/>.

### 5.1.3 Resumos expandidos em anais de eventos

1 MACEDO, Julio Lemos de; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro.

Caracterização da Acidez de Zeólitas HUSY e HBEA por Cal-Ad. In: VI ENCONTRO

NORTE/NORDESTE/DF DE CATÁLISE, 2006, Aracaju - SE. 2006.

Palavras-chave: Acidez; Caracterização; USY; Beta; Cal-Ad; Calorimetria.

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica; Cinética Química e Catálise; Termodinâmica Química.

Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de petróleo.

Referências adicionais: Classificação do evento: Regional; Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso.

Trabalho aceito para apresentação.

2 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; PARENTE, Vicente Cavalcanti I.; DIAS, Sílvia

Cláudia Loureiro; DIAS, José Alves. Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Ce e Mn. In: VI

ENCONTRO NORTE/NORDESTE/DF DE CATÁLISE, 2006, Aracaju - SE. 2006.

Palavras-chave: Caracterização; Zeólita; USY; Modificação; Cério; Manganês.

Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica; Cinética Química e Catálise; Termodinâmica Química.

Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de petróleo.

Referências adicionais: Classificação do evento: Regional; Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso.

Trabalho aceito para apresentação.

3 MACEDO, Julio Lemos de; PADILHA, José F; PONTES, Luiz A Magalhães; CALIMAN, Ednéia; PAULO,

Mônica; GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Correlação entre

Conversão Catalítica e Parâmetros de Acidez de Catalisadores Heterogêneos. In: 13º CONGRESSO

BRASILAEIRO 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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de

petróleo. Referências adicionais: Classificação do evento: Internacional; Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso; Homepage:

<http://200.152.208.135/cbcat/>.

4 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro; PAULO, Mônica;

DEZANETI, Luíz Marcos; DIAS, José Alves. Caracterização de Zeólitas USY Modificadas com Cério. In:

V ENCONTRO NORTE/NORDESTE 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 aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores.

Referências adicionais: Classificação do evento: Regional; Brasil/Português; Meio de divulgação:

Impresso; Homepage:

[www.ufpe.br/v\\_encat](http://www.ufpe.br/v_encat).

#### 5.1.4 Artigos completos publicados em periódicos

1 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; BRAGA, Valdeilson Souza; SOUZA, Antonio Thyrso

Corsino Pereira de; PARENTE, Vicente Cavalcanti I.; FIGUERÉDO, Esdras

Santos; RESCK, Inês

Sabioni; DIAS, José Alves; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Application of Raman

Spectroscopy to Monitor

and Quantify Ethyl Esters in Soybean Oil Transesterification. Journal of the

American Oil Chemists

Society (JAOCS), Estados Unidos, v. 83, n. 7, p. 597-601, 2006.

Palavras-chave: Biodiesel; Transesterificação; Raman; Análise Multivariada;

PLS; Quantificação.

Áreas do conhecimento: Química Analítica; Métodos Óticos de Análise.

Setores de aplicação: Outros setores.

Referências adicionais: Estados Unidos/Inglês; Meio de divulgação: Vários; Homepage:

[http://www.aocs.org/press/jabs.asp?abs\\_id=4075&issue=7&yr=2006](http://www.aocs.org/press/jabs.asp?abs_id=4075&issue=7&yr=2006); ISSN/ISBN: 000321X.

Abstract: Biodiesel (FA esters) has become very attractive as an alternative diesel fuel owing to its environmental benefits.

Transesterification is the most usual and important method to make biodiesel from vegetable oils.

This article investigates the

potential for using Raman spectroscopy to monitor and quantify the transesterification of soybean

oil to yield ethyl esters. The

differences observed in the Raman spectra of soybean oil after transesterification were a peak at

2932 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>), the

displacement of the C=O band from 1748 to 1739 cm<sup>-1</sup>, and the bands at 861 (R-C=O and C-C)

and 372 cm<sup>-1</sup> (CO-O-C). Uni-

and multivariate analysis methods were used to build several analytical curves and then applied in

known samples, treated as

unknowns, to test their ability to predict concentrations. The best results were achieved by

Raman/PLS calibration models (where

PLS = partial least squares regression) using an internal normalization standard (=C-H band). The

correlation coefficient (R<sup>2</sup>)

values so obtained were 0.9985 for calibration and 0.9977 for validation. Univariate regression

analysis between biodiesel

concentration and the increasing intensity of CH<sub>2</sub> band or C=O displacement showed R<sup>2</sup> values

of 0.9983 and 0.9742,

respectively. Although spectroscopic methods are less sensitive than chromatographic ones, the

data obtained by spectroscopy

can be correlated with other techniques, allowing biodiesel yield and quality to be quickly

assessed.

2 GHESTI, Grace Ferreira; MACEDO, Julio Lemos de; PARENTE, Vicente Cavalcanti I.; DIAS, José Alves;

DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Investigation of Pyridine Sorption in USY and

Ce/USY Zeolites by Liquid

Phase Microcalorimetry and Thermogravimetry Studies. Microporous and

Mesoporous Materials,

Amsterdã, 2006.

Palavras-chave: Zeólita; USY; Cério; Calorimetria; Cal-Ad; Acidez.

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

Química.

Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de petróleo.

Referências adicionais: Holanda/Inglês; Meio de divulgação: Vários; Homepage:

[http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws\\_home/600760/description#description](http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/600760/description#description);

ISSN/ISBN: 13871811.

Submetido para publicação.

## 5.2 DEMAIS TRABALHOS

- 1 GHESTI, Grace Ferreira; DIAS, Sílvia Cláudia Loureiro. Preparação e Caracterização de Catalisadores Envolvendo Sais de Cério em Zeólitas USY (Projeto PIBIC). 2005. (Demais trabalhos relevantes).  
Palavras-chave: Zeólita; USY; Cério; Preparação; Caracterização; Catalisadores.  
Áreas do conhecimento: Físico Química Inorgânica; Cinética Química e Catálise; Termodinâmica Química.  
Setores de aplicação: Desenvolvimento de novos materiais; Fabricação de catalisadores; Refino de petróleo.  
Referências adicionais: Brasil/Português; Meio de divulgação: Impresso; Finalidade: Iniciação Científica; Local do evento: Universidade de Brasília.

## 6 DADOS COMPLEMENTARES

### 6.1 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 1 1º Workshop de Pós-Graduação da Química do Centro-Oeste e 1º Encontro Regional da DF da SBQ. 2006. (Participação em eventos/Encontro).  
Áreas do conhecimento: Química.  
Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: Encontro Regional do DF da SBQ; Nome da instituição promotora: Sociedade Brasileira de Química; Local: Universidade de Brasília; Cidade: Brasília - DF.
- 2 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2006. (Participação em eventos/Congresso).  
Áreas do conhecimento: Química.  
Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: Química é Energia: Transforma a Vida e Preserva o Ambiente; Nome da instituição promotora: Sociedade Brasileira de Química; Local: Centro de Convenções do Hotel Monte Real Resort; Cidade: Águas de Lindóia - SP.
- 3 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2005. (Participação em eventos/Congresso).  
Áreas do conhecimento: Química.  
Referências adicionais: Brasil; Nome da instituição promotora: Sociedade Brasileira de Química; Cidade: Poços de Caldas - MG.
- 4 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004. (Participação em eventos/Congresso).  
Áreas do conhecimento: Química.  
Referências adicionais: Brasil; Nome da instituição promotora: Sociedade Brasileira de Química; Local: Centro de Convenções; Cidade: Salvador - BA.
- 5 V Encontro Norte/Nordeste de Catálise. 2004. (Participação em eventos/Encontro).  
Áreas do conhecimento: Química.  
Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: V Encontro Norte/Nordeste de Catálise; Nome da instituição promotora: GRCAT; Local: UFPE; Cidade: Recife.

## 7 INDICADORES DE PRODUÇÃO

Produção bibliográfica

Artigos publicados em periódicos - 2  
Completos - 2

Trabalhos em eventos - 14  
Completos - 3  
Resumos - 7

Resumo expandido - 4

Demais trabalhos

Dados complementares

Participação em eventos - 5