



SARA SILVEIRA VIEIRA

**ÓXIDO DE LANTÂNIO SULFATADO
SUPPORTADO SOBRE ZEÓLITAS
MODIFICADAS: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE
PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES E SUAS
APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO**

LAVRAS - MG

2014

SARA SILEIRA VIEIRA

**ÓXIDO DE LANTÂNIO SULFATADO SUPOSTADO SOBRE
ZEÓLITAS MODIFICADAS: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE
PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES E SUAS APLICAÇÕES EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

Coorientadora

Maria Filipa Ribeiro – IST – Universidade de Lisboa

LAVRAS – MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Vieira, Sara Silveira.

Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas : efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação / Sara Silveira Vieira. – Lavras: UFLA, 2014.

184 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Catálise heterogênea. 2. Biodiesel. 3. HZSM-5. 4. Superácidos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 547.27

SARA SILVEIRA VIEIRA

**ÓXIDO DE LANTÂNIO SULFATADO SUPORTADO SOBRE
ZEÓLITAS MODIFICADAS: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE
PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES E SUAS APLICAÇÕES EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 25 de julho de 2014.

Dra. Adelir Ap. Saczk	UFLA
Dra. Cláudia de Oliveira Veloso	UERJ
Dra. Cristiane Assumpção Henriques	UERJ
Dra. Iara do Rosário Guimarães	UFLA

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

Coorientadora

Maria Filipa Ribeiro – IST – Universidade de Lisboa

LAVRAS – MG

2014

Não é o mais forte quem sobrevive. Nem o mais inteligente. Mas o que melhor se adapta às mudanças. Charles Darwin

Dedico

A minha mãe, Dircéa, mulher mais maravilhosa que existe neste mundo, por sempre acreditar em meus sonhos, por sempre me levantar quando mais precisei, por ser essa GUERREIRA, essa FORTALEZA em forma de uma simples MULHER e MÃE.

Ao meu anjo da guarda, meu amigo, meu porto seguro e grande amor da minha vida, meu marido Alexandre.

AMO MUITO VOCÊS!!!!

AGRADECIMENTOS

Agradecer... Nada mais justo que agradecer, em primeiro lugar, a Deus e a Nossa Senhora, por terem iluminado e guiado o meu caminho até a vitória deste dia.

Aos meus pais, Vicente e Dircéa, pelo apoio em todos os momentos; ao meu irmão, Samir, pelo carinho e ao meu marido, Alexandre, pelo amor dedicado e por toda compreensão. AMO VOCÊS!

À minha orientadora, professora Zuy Maria Magriotis, por todos os ensinamentos e, principalmente, por sua amizade e carinho. Muito obrigada pela paciência, dedicação e, sobretudo, pelo “sim” no início da pós-graduação, quando acreditou que eu seria capaz de chegar até aqui.

À professora Adelir Aparecida Saczk, por ter sido a primeira pessoa a acreditar em mim e a confiar no meu trabalho. Obrigada por todos os conselhos nas horas CERTAS e por ser mais que uma professora para mim.

À professora Maria das Graças Cardoso, que me acolheu em seu laboratório no início da graduação e que me ensinou os primeiros passos do que é a pesquisa e, principalmente, o amor pela profissão. Obrigada por, até hoje, não se esquecer de mim, pelo carinho, amizade e, principalmente, pela confiança.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, por tudo o que fizeram por mim nestes quase 10 anos de UFLA e, em especial, ao professor Teodorico de C. Ramalho (Teo), por todas as conversas e conselhos nas horas certas e por ser um exemplo de profissional. Obrigada pela dedicação, amizade e, principalmente, pelos conhecimentos transmitidos. Espero, um dia, ser um grande “mestre” como vocês e tenham a certeza de que o exemplo de vocês permanecerá vivo dentro de mim para sempre.

À professora M. Filipa Ribeiro, que tão bem me acolheu em Lisboa, por tudo que me ensinou e mostrou durante o período em que estive em Portugal. Pode ter certeza de que foi durante este período que eu redescobri o meu fascínio pela ciência. A todos os professores e amigos que me ajudaram a tornar os dias mais fáceis e felizes durante este período longe de casa, professor Madeira Lopes, professor Carlos, professora Carla, Auguste, Inês, Suse, Carminha, Liliana, Marta, Raquel, Joana, Pedro, Rui, Acácio, Luis e Isabel. Um obrigado mais que especial ao Auguste, pela ajuda nos ensaios de FTIR-Py. Outro OBRIGADO muito mais que especial a duas AMIGAS que, tenho certeza, vou levar para sempre comigo, Inês e Suse. Vocês duas são muito especiais e sem vocês, com certeza, não teria vencido os sete meses em que fiquei fora da minha terra natal. Obrigada, Inês, por toda a ajuda nos experimentos e por todos os conselhos e sugestões.

Às professoras Cláudia, Cristiane, Iara, Adelar e Filipa, por terem aceitado o convite para participar da banca examinadora.

Aos amigos do Laboratório da Catálise e Biocombustível, Nadiene, Sabrina, Samara, Ricardo, Jéssica, Rafaella e Ana Cláudia, pela ajuda na realização dos experimentos e também aos amigos do Laboratório de Eletroanalítica e do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos.

Aos colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela amizade e ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus queridos avós, João e Nazaré (grandes amores da minha vida), por estarem ao meu lado sempre. Amo muito vocês dois e, com certeza, não teria chegado até aqui sem o carinho e o amor de vocês. A toda a minha família, tios, tias e primos que, em todos os momentos, torceram por mim.

Aos meus amigos de BOM SUCESSO... Não vou citar nomes, pois, graças a Deus, tenho muitos e seria até injusto se me esquecesse de alguém.

A Shirley, nosso anjo da guarda aqui da pós-graduação e minha grande amiga também. Sem você nós estaríamos mortos! (risos). A Lidy, minha amiga desde os tempos da graduação e que tanto me aconselha. Ao meu amigo Luiz Gustavo, um “sábio conselheiro” que tenho e que tanto me ajuda. Obrigada a vocês três por toda a ajuda durante todos esses anos e mais ainda pelos momentos felizes que passamos juntos.

Aos funcionários do Departamento de Química, Lidiany, Ana Cristina, Bruna, Dona Cida, Marcela, Dona Angela, Xulita, Joalis, Dedé, Marcelo, Wilsinho e Liége. Vocês também são muito importantes e, claro, não poderia deixar de agradecer-lhes.

Ao Centro de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade; à CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e à FAPEMIG e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que, durante esses anos, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste sonho, MUITO OBRIGADA!

A vida me ensinou...

*A dizer adeus às pessoas que amo, sem tirá-las do meu coração;
Fazer de conta que tudo está bem quando isso não é verdade, para que eu possa acreditar que tudo vai mudar;
Calar-me para ouvir; aprender com meus erros.
A lutar contra as injustiças; sorrir quando o que mais desejo é gritar todas as minhas dores para o mundo.
Ser carinhoso com todos que precisam do meu carinho;
Ouvir a todos que só precisam desabafar;
Amar aos que me machucam ou querem fazer de mim depósito de suas frustrações e desafetos;
Perdoar incondicionalmente, pois já precisei desse perdão;
Amar incondicionalmente, pois também preciso desse amor;
A alegrar a quem precisa; A pedir perdão; A sonhar acordado;
A acordar para a realidade (sempre que fosse necessário);
A aproveitar cada instante de felicidade;
A chorar de saudade sem vergonha de demonstrar;
Me ensinou a ter olhos para "ver e ouvir estrelas", embora nem sempre consiga entendê-las;
A ver o encanto do pôr-do-sol;
A sentir a dor do adeus e do que se acaba, sempre lutando para preservar tudo o que é importante para a felicidade do meu ser;
A abrir minhas janelas para o amor;
A não temer o futuro;
Me ensinou e está me ensinando a aproveitar o presente, como um presente que da vida recebi, e usá-lo como um diamante que eu mesmo tenha que lapidar, lhe dando forma da maneira que eu escolher.*

Charles Chaplin

RESUMO

A esterificação do ácido oleico para a produção de oleato de metila, um dos principais componentes do biodiesel, foi investigada sobre catalisadores ácidos à base de zeólita HZSM-5. Num primeiro momento, a HZSM-5 foi desaluminizada com ácido cítrico, avaliando-se o efeito da concentração do ácido orgânico e da temperatura do tratamento. Num segundo momento deste estudo, a HZSM-5 de partida e desaluminizada com ácido cítrico foi impregnada com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, avaliando o efeito da temperatura de calcinação sobre os novos catalisadores. Os catalisadores produzidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG/DTA), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), adsorção/dessorção de N_2 , espectroscopia de infravermelho (FTIR) na região estrutural e adsorção/dessorção de piridina e colidina acompanhada por FTIR para a determinação e a quantificação dos sítios ácidos de Brønsted, Lewis e acidez externa. As reações modelo de craqueamento do heptano e do metilciclo-hexano, assim como a reação de isomerização do 1-buteno, também foram utilizadas para caracterizar a acidez dos catalisadores em termos de força ácida e acessibilidade dos poros. Os resultados mostraram que a acidez de Brønsted foi reduzida, enquanto a acidez externa, determinada a partir da adsorção/dessorção de colidina acompanhada por FTIR, aumentou, para todos os catalisadores. Os resultados também mostraram que os catalisadores de HZSM-5 impregnada com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ apresentaram maiores valores de acidez externa. Em relação aos resultados catalíticos para a reação de esterificação, observa-se que os tratamentos foram eficientes, uma vez que proporcionaram melhora na acidez externa, parâmetro que mais influenciou a atividade catalítica destas zeólitas para a reação estudada. Para a reação de esterificação foi avaliado o efeito da porcentagem de catalisador, da razão molar dos reagentes ($n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$), da temperatura e do tempo na conversão do ácido oleico a oleato de metila. A análise das conversões mostrou que as modificações propostas neste estudo resultaram em catalisadores eficientes, mesmo em condições menos favoráveis de reação.

Palavras-chave: Zeólita. Desaluminização. Impregnação. Propriedades ácidas. Esterificação.

ABSTRACT

The esterification of oleic acid for the production of methyl oleate, a major component of biodiesel, was investigated over HZSM-5 zeolite-based acid catalysts. Initially, HZSM-5 was dealuminized with citric acid, evaluating the effect of organic acid concentration and temperature on the treatment. Secondly, the parent HZSM-5, dealuminized with citric acid, was impregnated with $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, evaluating the effect of the calcination temperature on the new catalysts. The produced catalysts were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA/DTA), X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), N_2 adsorption/desorption, Infrared spectroscopy (FTIR) in structural region and adsorption/desorption of pyridine and collidine monitored by FTIR for the determination and quantification of Brønsted and Lewis acid sites, and external acidity. The model cracking reactions of heptane and methyl-cyclohexane, as well as the isomerization reaction of 1-butene, were also used to characterize the acidity of the catalysts in terms of acid strength and pore accessibility. The results showed that, Brønsted acidity was reduced, while the external acidity, determined by collidine adsorption/desorption monitored by FTIR, increased for all catalysts. The results also showed that HZSM-5 catalysts impregnated with $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ showed higher external acidity values. Regarding the catalytic results for the esterification reaction, it is observed that the treatments were effective, since they provided an improvement in external acidity, which most influenced the catalytic activity of these zeolites for the studied reaction. For the esterification reaction, the effect of catalyst concentration, reagents molar ratio ($n_{\text{oleic acid}}/n_{\text{methanol}}$), temperature and time on the conversion of oleic acid to methyl oleate was evaluated. The analysis of the conversion reactions showed that the changes proposed in this study resulted in efficient catalysts, even under less favorable reaction conditions.

Keywords: Zeolite. Dealumination. Impregnation Acid properties. Esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados. Adaptado de Noda et al. (2005).....	28
Figura 2	Esquema da estrutura de uma zeólita mostrando a presença de um contraíon M ⁺ (MARTINS; CARDOSO, 2006)	33
Figura 3	Representação da estrutura da zeólita ZSM-5.....	35
Figura 4	Esquema de formação dos sítios ácidos de Brønsted	37
Figura 5	Propostas para a interação entre os átomos de oxigênio, hidrogênio, silício e alumínio presentes na estrutura de um aluminossilicato.....	37
Figura 6	Esquema do processo de desaluminização de uma zeólita	41
Figura 7	Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brønsted (b), segundo Zaki et al. (2001)....	47
Figura 8	Estruturas calculadas para a protonação do propeno em cluster, representando sítios ácidos de Brønsted	56
Figura 9	Reação de transesterificação	58
Figura 10	(a) Mecanismo de reação da reação de transesterificação catalisada por base. (b) Mecanismo de reação da reação de transesterificação catalisada por ácido (ARANSIOLA et al., 2014).....	59
Figura 11	Reação de saponificação ocorrida durante a transesterificação na presença de alto teor de ácidos graxos.....	60
Figura 12	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted.....	63
Figura 13	Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos) e (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico	64
Figura 14	Esquema da unidade experimental	84
Figura 15	Padrão de raio X da amostra HZSM-5 de partida e das amostras desaluminizadas	89
Figura 16	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ obtida para a HZ de partida e para algumas amostras desaluminizadas, sendo -□- isoterma de adsorção e -○- isoterma de dessorção	92
Figura 17	Espectros de FTIR obtidos para as zeólitas na região estrutural.....	96
Figura 18	Espectros de FTIR na região de grupos OH e espectros de Py-FTIR também na região de grupos hidroxil da HZ de partida e HZ modificada com ácido cítrico, (a) antes e (b) após a adsorção de piridina a 150 °C.....	98

Figura 19	Espectros de FTIR após a saturação com piridina e subsequente dessorção a 150 °C (a), 250 °C (b), 350°C (c) e 450 °C (d), para a HZ de partida.....	103
Figura 20	Espectros de FTIR após a saturação com colidina e subsequente dessorção, a 150 °C.	104
Figura 21	Estrutura tridimensional das moléculas de piridina e colidina.....	105
Figura 22	Área externa obtida a partir da isoterma de adsorção de N ₂ <i>adsorption isotherm</i> em função da acidez externa determinada a partir da adsorção de colidina	108
Figura 23	(a) Conversão inicial do heptano (TOS em 2 min) para a HZ de partida e HZ desaluminizadas e (b) avaliação da conversão inicial em função do número de sítios ácidos de Brønsted.....	109
Figura 25	Estrutura tridimensional dos reagentes e produtos usados na reação de esterificação.....	116
Figura 26	Avaliação da conversão do ácido oleico em função da área de superfície externa (a), acidez externa (b) e volume de mesoporos (c)	120
Figura 27	Influência do tempo e da temperatura (50 °C (Δ), 75 °C (○) e 100 °C (□) na conversão do ácido oleico a oleato de metila.....	122
Figura 28	Representação esquemática de um possível mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. Adaptado de Yan, Salley e Simon (2009). L+: Sítio ácido do catalisador; R1: grupo alquila do ácido graxo	123
Figura 29	Análise termogravimétrica dos catalisadores.....	128
Figura 30	DRX do La ₂ O ₃ (A) zeólita HZ (B) e OLS/HZ/350 (C).....	129
Figura 31	DRX das diferentes amostras sintetizadas neste estudo	130
Figura 32	Isotermas de adsorção e dessorção das amostras	132
Figura 33	Espectros de FTIR na região de 1.500 a 400 cm ⁻¹ , sendo Hz (a); HZmod (b); OLS/HZ/350 (c); OLS/HZ/600 (d); OLS/HZmod/350 (e); OLS/HZmod/600 (f).....	135
Figura 34	Espectros de FTIR na região dos grupos OH para as amostras pré-tratadas a 450 °C (a) e a 200 °C (b)	137
Figura 35	Espectro de FTIR-Py na região dos grupos hidroxilas da HZ e das amostras modificadas com AC (a) antes e (b) após a adsorção de piridina a 150 °C	139
Figura 36	Espectros de FTIR das diferentes amostras na região de 1.700-1.300 cm ⁻¹ (A), espectros das amostras OLS/HZ/350 (B), OLS/HZ/600 (C), OLS/HZ _{mod} /350 (D) e OLS/HZ _{mod} /600 (E) na região dos grupos SO ₄ ²⁻ , antes e após a adsorção de Py	141
Figura 37	Os espectros de FTIR na região 1.700-1.350 cm ⁻¹ após a adsorção de Py e 150 °C (a) e dessorção a 250 °C (b) 350 °C (c) e 450 °C (d).....	144

Figura 38	Espectros de FTIR após a saturação com colidina e subsequente dessorção a 150 °C	145
Figura 39	Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados suportados sobre zeólitas. Adaptado de Almeida et al. (2008)	147
Figura 40	Conversão do 1-buteno em TOS igual a 2 minutos (a), em função da área externa (b), em função da relação $[B]_{200^{\circ}C}/[L]_{200^{\circ}C}$ (c), em função do somatório dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis a 200°C (d) e em função da acidez externa a 200,°C (e)	152
Figura 41	Estrutura tridimensional otimizada no Gaussian 09 para ácido oleico, oleato de metila e metanol.....	155
Figura 42	Relação entre a conversão do ácido oleico diferentes parâmetros estruturais e ácidos obtidos para os diferentes catalisadores.....	159
Figura 43	Influência do tempo e da temperatura (50 °C (Δ), 75 °C (\circ) e 100 °C (\square)) na conversão do ácido oleico a oleato de metila	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Algumas zeólitas e tamanhos dos seus anéis para o canal principal (CORMA, 1995; GUISET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).....	33
Tabela 2	Propriedades ácidas e texturais obtidas para a HZSM-5 desaluminizada.....	43
Tabela 3	Características obtidas para cada zeólita Y desaluminizada com ácido cítrico (AC) e ácido nítrico (AN).	45
Tabela 4	Força da ligação da piridina adsorvida em sítios de Lewis e Brønsted.....	48
Tabela 5	Reações utilizadas para a caracterização da força ácida em sólidos ácidos (GUISET, 1990).....	51
Tabela 6	Propriedades do catalisador SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2 (PENG et al., 2008) .	66
Tabela 7	Propriedades texturais obtidas para os catalisadores a base de SnO_2	69
Tabela 8	Propriedades físico-químicas dos sólidos usados como catalisadores (PAN et al., 2013).....	71
Tabela 9	Propriedades texturais da zeólita HUSY e Ce/HUSY (BORGES et al., 2013).....	73
Tabela 10	Conversão obtida para HUSY e CE/HUSY nos três ciclos de reação (BORGES et al., 2013)	74
Tabela 11	Conversão de ácido graxo livre e TPD-NH ₃ das zeólitas HMFI e HMOR com diferentes razões Si/Al. Adaptado de Chung, Chang e Park (2008).....	76
Tabela 12	Principais picos característicos da estrutura da zeólita HZSM-5	90
Tabela 13	Razão Si/Al e cristalinidade das amostras	91
Tabela 14	Parâmetros texturais dos catalisadores.....	94
Tabela 15	Avaliação da acidez de Brønsted e Lewis (Total) e acidez externa para os diferentes catalisadores.....	106
Figura 24	(a) Conversão inicial do metilciclo-hexano (TOS em 2 minutos) para a HZ de partida e HZ desaluminizadas e (b) avaliação da conversão inicial do metilciclo-hexano em função do volume de mesoporos	111
Tabela 16	Distribuição dos produtos da reação (em % de massa) em TOS, a 2 minutos de reação para a transformação do heptano	112
Tabela 17	Distribuição dos produtos da reação (em % de massa) em TOS, a 2 minutos de reação para a transformação do metilciclo-hexano..	114
Tabela 18	Influência da razão molar de ácido oleico/metanol e da porcentagem de catalisador na conversão de ácido oleico em oleato de metila	117

Tabela 19	Parâmetros cinéticos dos catalisadores	125
Tabela 20	Energia de ativação determinada para os diferentes catalisadores para a reação de conversão do ácido oleico em oleato de metila ..	126
Tabela 21	Cristalinidade (%) e análise textural dos catalisadores	131
Tabela 22	Análise da acidez por adsorção de Py e colidina com pré-tratamento a 450 °C e adsorção a 150 °C e pré-tratamento a 200 °C e adsorção a 200 °C.....	149
Tabela 23	Conversões obtidas nas diferentes condições testadas a 100 °C....	156
Tabela 24	Parâmetros cinéticos determinados para cada catalisador.....	164
Tabela 25	Energia de ativação determinada para os diferentes catalisadores para a reação de conversão do ácido oleico em oleato de metila ..	165

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1	A catálise e o meio ambiente.....	22
2.2	Os catalisadores heterogêneos	23
2.3	Os catalisadores ácidos heterogêneos – catalisadores superácidos..	24
2.4	Óxidos metálicos sulfatados – sólidos superácidos.....	26
2.4.1	Óxido de lantânio.....	30
2.5	Zeólita ZSM-5	32
2.5.1	Formação de sítios ácidos em zeólitas	36
2.5.2	Modificação de zeólitas por desaluminização.....	40
2.6	Principais técnicas de caracterização de acidez de catalisadores	45
2.6.1	Espectroscopia na região do infravermelho de molécula sonda adsorvida.....	46
2.6.2	Reações modelo	50
2.7	A produção do biodiesel.....	56
2.8	A reação de esterificação	61
2.9	Estado da arte	65
3	MATERIAL E MÉTODO	77
3.1	Preparação dos catalisadores.....	77
3.1.1	Preparação da HZSM-5 desaluminizada com ácido cítrico.....	77
3.1.2	Preparação do óxido de lantânio (La ₂ O ₃).....	77
3.1.3	Preparação da HZSM-5 modificada com SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃	78
3.2	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	79
3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	79
3.2.2	Fluorescência de raios X.....	80
3.2.3	Difração de raios-X.....	80
3.2.4	Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	80
3.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho	81
3.2.6	Adsorção/dessorção de piridina ou colidina seguida por análise de espectroscopia na região do infravermelho	81
3.3	Reações modelo	83
3.3.1	Reações modelo de craqueamento do heptano e do metilciclohexano	83
3.3.2	Reação modelo de isomerização do 1-buteno	85
3.4	Testes catalíticos para a esterificação do ácido oleico.....	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
4.1	HZSM-5 Desaluminizada com ácido cítrico.....	88
4.1.1	Caracterizações dos catalisadores	88
4.2	Transformações do heptano e do metilciclo-hexano	108

4.3	Determinação das condições ótimas para a reação de esterificação do ácido oleico	115
4.3.1	Avaliação da melhor quantidade de catalisador e da melhor relação $n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$	116
4.3.2	Influência da temperatura e do tempo na reação de esterificação ..	120
4.4	Caracterizações dos catalisadores	127
4.5	Reação modelo para a conversão catalítica do 1-buteno	151
4.6	Testes catalíticos com a reação de esterificação do ácido oleico	154
4.6.1	Determinação das condições ótimas de reação.....	154
4.6.2	Influência da temperatura e do tempo na reação de esterificação ..	161
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	166
	REFERÊNCIAS.....	168

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de combustíveis de origem fóssil tem contribuído significativamente para o aumento dos problemas ambientais que afligem a sociedade moderna. Necessidades, como racionalização de formas de utilização de energias não renováveis, aprimoramento de processos de produção industrial e desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente, têm incentivado diversas pesquisas.

O uso do biodiesel como um combustível alternativo tem se apresentado como uma opção promissora, por ser ele menos agressivo ao meio ambiente e representar uma fonte de energia renovável que pode vir a substituir o diesel de petróleo. O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos, principalmente, a partir da transesterificação dos triglicerídeos e/ou esterificação de ácidos graxos, presentes em óleos vegetais ou em gordura animal. A reação é conduzida na presença de um álcool de cadeia pequena (metanol ou etanol) e de um catalisador adequado (ARANSIOLA et al., 2014; BADDAY; ABDULLAH; LEE, 2014; BORGES; DÍAZ, 2012; CHOUHAN; SARMA, 2011).

Atualmente, os catalisadores heterogêneos vêm sendo utilizados na indústria química e se tornaram extremamente importantes para inúmeros processos comerciais e industriais. Os catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais promissores e importantes utilizados na indústria química e petroquímica. A natureza dos sítios ácidos e o grande potencial desses catalisadores sólidos os tornaram economicamente atrativos e rentáveis, uma vez que, frequentemente, é possível modificar as propriedades químicas desses materiais em uma determinada direção, por meio de tratamentos pós-síntese, a fim de adequá-los à aplicação que se destina. As reações catalisadas por sólidos ácidos compreendem uma grande área de atuação da catálise heterogênea e, dentre os catalisadores sólidos heterogêneos mais utilizados, destacam-se as

zeólitas (BORGES et al., 2013; FEYZI; KHAJAVI, 2014; GRAÇA et al., 2011, 2013; VIEIRA et al., 2013), os óxidos e as suas formas modificadas (como zircônia e titânia sulfatada) (ALMEIDA et al., 2008; NODA et al., 2005; SHAO et al., 2013; SMIRNOVA et al., 2010; THIRUVENGADARAVI et al., 2012), os óxidos mistos (CORRO et al., 2014; RUSSBUELDT; HOELDERICH, 2010; YAN et al., 2009; YAN; SALLEY; SIMON, 2009) e os heteropoliácidos (NARKHEDE; PATEL, 2013; SHEIKH et al., 2013). O estudo de catalisadores heterogêneos mostra que a acidez destes materiais, acoplada a uma adequada estrutura superficial, volume e tamanho de poros, melhora a atividade catalítica e a seletividade destes catalisadores para uma série de reações que envolvem compostos orgânicos.

As zeólitas são uma classe de aluminossilicatos microporosos cristalinos, com poros de dimensões moleculares bem definidos, amplamente utilizados como catalisadores heterogêneos e adsorventes, em vários processos de refino do petróleo, petroquímica e química fina. As vastas aplicações industriais e comerciais destes materiais devem-se à combinação de uma série de propriedades, como, por exemplo, elevada área superficial específica, acidez, capacidade de troca iônica e seletividade de forma. A maioria destas propriedades surge devido à sua rede cristalina (constituída por canais, cavidades e intersecção de canais) que tem microporos, geralmente, com diâmetros na ordem de 0,25-1 nm (CORMA, 2003). No entanto, este caráter puramente microporoso das zeólitas resulta, frequentemente, em dificuldades de acesso das moléculas orgânicas aos centros ativos, o que pode causar impactos negativos na atividade global do catalisador. Assim, um desempenho mais eficiente destes sólidos como catalisadores poderia ser alcançado reduzindo o percurso de difusão das moléculas reagentes até seus centros ativos ácidos, o que pode ser conseguido por meio de modificações pós-sínteses, como a desaluminização.

O processo de desaluminização é um dos mecanismos de ajuste das propriedades das zeólitas mais utilizados. A desaluminização a vapor ou por lixiviação com hexafluorosilicato de amônio, ácido clorídrico, ácido oxálico ou agente quelante (como por exemplo, EDTA) é um método pós-síntese utilizado para controlar a acidez e a mesoporosidade das zeólitas (FAN et al., 2007). Isso porque este processo provoca mudanças significativas de acidez, na estabilidade e, inclusive, nas características hidrofílicas/hidrofóbicas que, conseqüentemente, determinarão as suas propriedades catalíticas.

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo geral de avaliar catalisadores sólidos ácidos baseados na zeólita HZSM-5 desaluminizada com ácido cítrico e modificada com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, em reações de esterificação para a produção de biodiesel. Para este estudo foi escolhida a reação de esterificação utilizando álcool metílico, pois, apesar de sua toxicidade, sua reação com o ácido graxo é garantida. Dentre os ácidos graxos, foi escolhido o ácido oleico, pois a reação de esterificação deste ácido com o metanol produz o oleato de metila, que é um dos principais compostos existentes no biodiesel.

Na primeira etapa deste trabalho foi estudada a desaluminização da zeólita HZSM-5 comercial com ácido cítrico. Nesta etapa foi avaliado o efeito da temperatura do tratamento e da concentração do ácido cítrico nos catalisadores produzidos. Nesta fase do trabalho, uma avaliação das propriedades ácidas e texturais dos catalisadores obtidos a partir da desaluminização foram estudadas e correlacionadas com a reação modelo de craqueamento do heptano e do metilciclo-hexano.

Na segunda etapa deste estudo, a zeólita HZSM-5 comercial e desaluminizada com ácido cítrico foi utilizada como suporte para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, visando, assim, obter um catalisador ainda mais ácido e eficiente que a zeólita pura. Nesta etapa, estes catalisadores também foram devidamente caracterizados

e as suas propriedades ácidas e texturais foram correlacionadas com a reação modelo de isomerização estrutural do 1-buteno.

A terceira etapa consistiu na avaliação dos diferentes catalisadores produzidos na reação de esterificação para a produção de biodiesel. Nesta fase foi avaliada a influência do tempo, da razão molar de ácido oleico e metanol ($n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$), da quantidade de catalisador e da temperatura na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Nesta etapa do trabalho, a energia de ativação para cada catalisador também foi determinada.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A catálise e o meio ambiente

A catálise é a chave para as transformações químicas. A maioria das sínteses industriais e quase todas as reações biológicas requerem catalisadores. Estima-se que cerca de 90% dos produtos químicos sejam obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção (ARMOR, 2011; FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). No cenário atual, por causa de problemas ambientais, a catálise parece ser ainda mais importante do que antes e constitui uma das principais fontes de melhorias dos processos químicos da nossa sociedade (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Os produtos sintetizados mediante processos catalíticos são muitos, indo desde os combustíveis líquidos, como a gasolina (ARMOR, 2011), e produtos de mercado, como o ácido sulfúrico, a polímeros, agroquímicos, aditivos, fragrâncias e fármacos, alguns dos quais apresentam estrutura química complexa e, em geral, são produzidos em quantidades pequenas, com alto valor agregado (são os chamados produtos de química fina) (ARMOR, 2011; BLASER, 2000; CHOUDARY et al., 2000; FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). A indústria química brasileira encerrou 2013 com um faturamento líquido de 344,5 bilhões de reais, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim).

A catálise foi e irá, sem dúvida, contribuir para os novos desafios do mundo moderno, tais como a obtenção de combustíveis limpos e de fontes renováveis, a síntese de produtos naturais, a obtenção de novos fármacos e defensivos agrícolas, além de contribuir significativamente em processos que visam ao desenvolvimento sustentável e à proteção ambiental, dentro do

conceito de química verde (“green chemistry”). Neste contexto, o conhecimento profundo, em âmbito molecular, do fenômeno catalítico será cada vez mais relevante para o melhor controle da reação (SANTOS; LAGO, 2007; VÉDRINE, 2014).

2.2 Os catalisadores heterogêneos

O fenômeno químico de aumentar a velocidade de uma reação é chamado de catálise e o catalisador, de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (1976, p. 71), é "uma substância que aumenta a taxa de reação, sem alterar a variação de energia total padrão de Gibbs da reação". Além disso, o catalisador não influencia a composição de equilíbrio termodinâmico após o término da reação e, assim, o efeito do catalisador é puramente cinético, acelerando a reação ao proporcionar novas vias reacionais com energias de ativação inferior (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

De forma geral, as reações catalíticas podem ser classificadas em homogêneas, se os catalisadores estão presentes na mesma fase dos reagentes ou heterogêneas, em que os catalisadores estão presentes em fase diferente daquela dos reagentes (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2007; SCHMAL, 2011).

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância, uma vez que o emprego de catalisadores homogêneos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais (VÉDRINE, 2014), como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores heterogêneos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam o fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo. Eles apresentam alta estabilidade térmica e

também altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação. Além disso, têm menor geração de resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2010), o que os caracteriza como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006). Dessa forma, a catálise heterogênea pode contribuir em dois níveis para uma produção química industrial mais limpa, em primeiro lugar, fornecendo melhoria dos processos de produção e, em segundo, ao ajudar a eliminar ou, até mesmo, transformar subprodutos tóxicos indesejados (BLASER, 2000).

2.3 Os catalisadores ácidos heterogêneos – catalisadores superácidos

Os catalisadores ácidos estão entre os mais usados pela indústria, sobretudo no refino de petróleo, petroquímica e química fina. Estes são responsáveis por produzir mais de 1×10^8 milhões t/ano de produtos. Entre os primeiros catalisadores ácidos usados pelo homem, destacam-se HF, H₂SO₄ e H₃PO₄ (em forma líquida ou suportada). No entanto, a partir da década de 1940, a tendência tem sido buscar a de substituição, quando possível, desses ácidos líquidos por sólidos ácidos, que apresentam muitas vantagens em relação aos ácidos líquidos até então utilizados (CORMA, 1997). A partir da década de 1960, vários tipos de sólidos ácidos foram encontrados, principalmente aqueles derivados de zeólitas.

Para que um sólido ácido possa ser empregado como catalisador, é necessário que ele apresente estabilidade nas condições operacionais, elevada área superficial específica e elevada atividade e seletividade (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2007; SCHMAL, 2011). Dessa forma, são encontrados, na literatura, trabalhos abordando diversos sólidos ácidos aplicados como catalisadores nas mais diferentes reações orgânicas, tais como a isomerização, a acilação, o craqueamento, a polimerização e a esterificação (CORMA, 1995).

Dentre estes sólidos têm-se as zeólitas (BLASCO; CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 2006; COELHO et al., 2013; GRAÇA et al., 2009, 2010, 2011; LIMA et al., 2010; VIEIRA et al., 2013) e os óxidos sulfatados (ALMEIDA et al., 2008; PAN et al., 2013; SHAO et al., 2013; SMIRNOVA et al., 2010; SUZUKI et al., 2011; VIEIRA et al., 2013; WESTERMANN; AZAMBRE, 2011).

A habilidade dos sólidos ácidos de agirem como catalisadores é consequência da presença de diferentes tipos de sítios ácidos. Normalmente, a atividade catalítica que esses materiais apresentam não está relacionada apenas com a quantidade destes sítios ácidos e de sua natureza, mas também com a força ácida destes sítios. Normalmente, eles não têm uma única classe de sítios ácidos, mas exibem larga distribuição de força ácida, resultado da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização dos sítios (BRUNNER, 1997).

Os sítios ácidos presentes na superfície dos catalisadores heterogêneos podem ser classificados em sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis (BRUNNER, 1997). Os centros de Brønsted, também chamados centros protônicos, são espécies químicas capazes de atuar como doadora do cátion hidrogênio (próton, H^+) para uma base e os centros de Lewis são espécies ácidas que podem receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis) (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2007; MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted e a eletrônica de Lewis respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos. A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocraqueamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons é usualmente

representado de forma simplificada como um H^+ ligado a um átomo de oxigênio em superfícies de óxidos e é chamado de sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*). A acidez de Lewis está comumente associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição por meio de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente, estes metais formam catalisadores heterogêneos com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Os sólidos ácidos despertam grande interesse em várias áreas, particularmente em síntese orgânica, os quais atuam como catalisadores, pois se tornou possível formar carbocátions estáveis em soluções, que antes só eram observáveis em fase gasosa. Muitas reações envolvendo hidrocarbonetos se tornaram extremamente simples com a utilização desses catalisadores sólidos ácidos (NODA, 1996).

2.4 Óxidos metálicos sulfatados – sólidos superácidos

O termo superácido foi relatado, pela primeira vez na literatura, em 1927, por Connat e Hall, que se referiram à capacidade de protonação de bases orgânicas fracas, aldeídos e cetonas, com uma mistura dos ácidos sulfúrico, perclórico e acético. A definição de superácido foi estabelecida de forma arbitrária por Gillespie, segundo o qual um superácido é qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%, o que corresponde a uma acidez de Hammet de $H_0 \leq -12$. Desde então, a incorporação de superacidez em sólidos tem atraído bastante atenção e vem se tornando uma área de pesquisa bastante ativa em torno da preparação e da utilização destes sólidos (FRAENKEL et al., 2010; YANG et al., 2003; YANG; LU; WANG, 2003).

A adsorção de diversos ânions, particularmente os ânions sulfato ou fosfato, sobre óxido tem sido utilizada como uma alternativa para melhorar a

atividade catalítica destes sólidos, aumentando, assim, sua acidez (KHALAF; MANSOUR; EL-MADANI, 2011). Os óxidos metálicos, quando são sulfatados, têm sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos (NODA et al., 2005) e, por isso, vêm sendo aplicados nas mais diferentes reações, tais como isomerização, craqueamento, alquilação, acilação e esterificação, dentre outras. O estudo de óxidos metálicos sulfatados foi relatado pela primeira vez em 1976 e tornou-se uma área promissora de pesquisa, devido à alta atividade catalítica destes sólidos para reações induzidas por carbocátions. Estes sólidos têm despertado grande interesse da comunidade científica em razão de sua alta atividade catalítica, que é devido à presença do grupo sulfato na matriz inorgânica do óxido (YAMAGUCHI, 1990; YANG et al., 2003; YANG; LU; WANG, 2003).

A superacidez destes materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos a sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desses catalisadores. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Já os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de água, como pode ser observado na Figura 1.

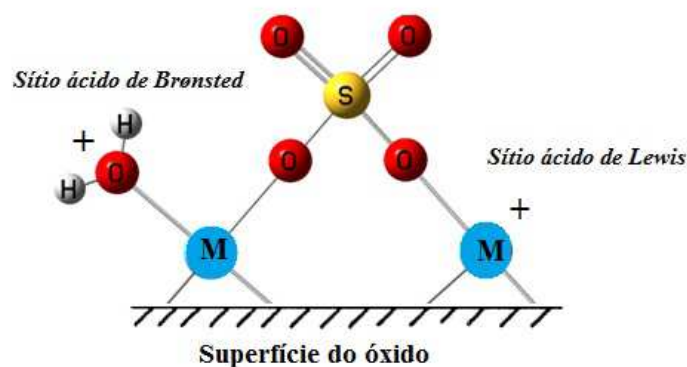


Figura 1 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados. Adaptado de Noda et al. (2005)

Nos óxidos metálicos sulfatados, a molécula de sulfato é ligada covalentemente ao centro metálico. Quando essa ligação ocorre pelos dois átomos de oxigênio, dois modos de coordenação podem ser encontrados: na forma quelato ou como ponte. Esses modos vibracionais de coordenação são refletidos nos espectros vibracionais das espécies sulfatadas (ALMEIDA et al., 2008).

De acordo com Yang et al. (2003) e Yang, Lu e Wang (2003), a atividade catalítica destes materiais depende fortemente do teor de enxofre presente na estrutura do óxido. Segundo estes autores, a curva correlacionando a atividade com o teor de enxofre apresenta um máximo, mas os desvios observados para alguns pontos indicam que outros fatores também podem desempenhar papel importante na acidez destes sólidos. Alguns estudos já comprovaram que as propriedades catalíticas destes sólidos dependem do óxido de partida, do agente sulfatante e do tratamento térmico empregado. Por isso, novas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de gerar sólidos com propriedades superácidas que tenham boa estabilidade (NODA et al., 2005). Outro aspecto que deve ser mencionado é que a sulfatação pode alterar as

propriedades texturais (área superficial, volume e diâmetro de poros), a acidez e a atividade catalítica destes sólidos, cuja intensidade depende da porcentagem de grupos SO_4^{2-} , da temperatura de calcinação e do método de preparação (ALAYA; RABAH, 2014).

Existem dois métodos para a preparação de óxidos sulfatados. O primeiro emprega a técnica de sol-gel em uma única etapa, misturando-se o íon sulfato com um alcóxido do metal e dissolvendo-o em um álcool. O segundo envolve duas etapas e é o mais utilizado. Consiste em preparar o óxido hidratado seguido de uma sulfatação. Neste processo utiliza-se uma solução aquosa do precursor do íon sulfato, sendo o ácido sulfúrico o mais empregado (NODA et al., 2005).

Óxidos metálicos sulfatados apresentam propriedades interessantes para diversos tipos de reação e, entre os óxidos sulfatados utilizados como catalisadores superácidos para reações de transesterificação e esterificação, podem-se destacar os óxidos de zircônio (DESHMANE; ADEWUYI, 2013; PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013; XU et al., 2014), titânio (ALMEIDA et al., 2008; SHAO et al., 2013), estanho (LAM; LEE; MOHAMED, 2009), lantânio (VIEIRA et al., 2013) e alumínio (PAN et al., 2013). Para a reação de isomerização, óxidos de zircônio (CORMA; MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 1996; NASCIMENTO et al., 1993; NAVIO et al., 1998; TANGCHUPONG et al., 2010), titânio (CORMA; MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 1996; NODA et al., 2005; SUZUKI et al., 2011), alumínio (SMIRNOVA et al., 2010) e estanho (CORMA; MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 1996) também já foram utilizados, promovendo altos níveis de conversão para a reação. Na reação de desidratação, óxidos sulfatados também foram empregados de forma eficiente por Suzuki et al. (2011), o óxido de titânio por Ahmed et al. (2008) e Cavani et al. (2010) e o óxido de zircônio por Dabbawala, Mishra e Hwang (2013).

Apesar da atividade catalítica já comprovada para diversos óxidos sulfatados e as diversas vantagens da sua utilização, um dos grandes inconvenientes do seu emprego é a sua rápida desativação. Algumas causas já foram relatadas e, dentre elas, pode-se destacar a desativação devido à lixiviação dos grupos sulfatos. A desativação geralmente ocorre, pois as espécies de enxofre suportadas sobre a superfície do óxido podem ser modificadas sucessivamente e transformadas em H_2SO_4 , HSO_4^- , e SO_2^{4-} pela presença de água livre presente em reações na fase aquosa, o que conduz à perda de sítios ativos presentes na superfície sólida. Lopez et al. (2005), ao testarem a zircônia sulfatada modificada com tungstênio e titânio em reações de transesterificação, observaram que os catalisadores apresentaram perda significativa dos grupos sulfatos (lixiviação) para o meio reacional, o que reduziu sua atividade catalítica ao longo da reação.

2.4.1 Óxido de lantânio

De acordo com a IUPAC (1976), chama-se de terras raras (TR) ao conjunto dos elementos da série do lantânio (La) com números atômicos de 57 a 71, mais o ítrio (Y) e o escândio (Sc). Outra terminologia também muito aplicada para a série do lantânio é o termo “lantânídeos” (ou série dos lantanídeos). Os elementos de terras raras apresentam propriedades químicas e físicas muito parecidas e ocorrem na natureza juntos, em proporções variadas e em diversas fontes minerais (ABRÃO, 1994).

Os principais depósitos minerais, a partir dos quais são extraídas as terras raras, encontram-se na China, nos Estados Unidos, na Austrália, na Índia, no Brasil e no Canadá. No Brasil, as ocorrências de TR são numerosas, com reservas geológicas importantes. Os três depósitos principais do país encontram-se no Planalto de Poços de Caldas (MG), em Catalão (GO) e no Complexo

Carbonatítico de Araxá (MG). Os recursos contidos nesses depósitos totalizam 3,26 milhões de toneladas (LOUREIRO, 1994).

As aplicações das terras raras têm crescido muito nos últimos anos. Atualmente, esses elementos são de vital importância no desenvolvimento tecnológico e industrial, com aplicações em diversas áreas das engenharias química, metalúrgica e de materiais, nas áreas nuclear, aeronáutica e eletrônica, dentre outras (ABRÃO, 1994; LOUREIRO, 1994).

O lantânio é um metal situado no bloco *f* que, geralmente, é encontrado na natureza na forma de um fluorocarbonato denominado bastnaesita. Seu estado de oxidação mais comum é +3, atingindo uma configuração igual ao gás nobre xenônio, sendo, portanto, muito eletropositivo. Seus compostos são incolores devido ao total preenchimento dos orbitais *d* e à ausência de elétrons em orbitais *f* que, no caso de alguns lantanídeos, são responsáveis pela coloração de seus compostos. O ambiente geométrico adquirido pelos complexos de lantânio depende muito da orientação e do volume do ligante, já que são relatados números de coordenação elevados para os compostos desse bloco (YAN et al., 2009).

O óxido de lantânio já vem sendo usado na catálise heterogênea e, na produção do biodiesel, o mesmo pode ser usado tanto em reações de esterificação como na reação de transesterificação. Este óxido vem sendo usado na forma pura, como apresentado por Russbueldt e Hoelderich (2010), junto com outro óxido, como o ZnO-La₂O₃, conforme os dados apresentados nos trabalhos de Yan, Salley e Ng (2009) e também impregnado em óxidos sulfatados, como o SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂/La³⁺, conforme apresentado por Li et al. (2010) e em zeólita HBEA (SHU et al., 2007).

Vieira et al. (2013), avaliando a eficiência do óxido de lantânio sulfatado em reações de esterificação do ácido oleico, observaram que o uso deste catalisador puro ou suportado sobre zeólitas pode vir a ser uma alternativa

eficiente para a produção do biodiesel. Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a sulfatação deste óxido levou ao surgimento de fortes sítios ácidos de Brønsted. Os resultados também mostraram que a impregnação do óxido sulfatado sobre a estrutura da zeólita levou ao surgimento de um catalisador ainda mais eficiente para a reação estudada e que, após três ciclos de reação, a atividade catalítica do mesmo foi reduzida a 50% do valor inicial. No entanto, neste estudo não foi realizada uma avaliação mais detalhada da importância das propriedades superficiais obtidas pelos materiais devido à influência do método de síntese, o que torna este trabalho interessante, do ponto de vista científico, visto os importantes resultados de conversão que foram obtidos nos estudos de Vieira et al. (2013).

2.5 Zeólita ZSM-5

As zeólitas são aluminossilicatos e constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) unidos entre si por meio de átomos de oxigênio compartilhados. Considerando a carga trivalente do alumínio, os tetraedros AlO_4^- induzem à formação de cargas negativas na estrutura das zeólitas. Estas cargas são neutralizadas por cátions de compensação passíveis de troca. Assim, cada unidade básica composta por AlO_4^- encontrada na rede leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion M^+ (Figura 2). A proporção de Al na rede é, portanto, uma propriedade extremamente importante, pois afeta a distribuição de densidade de carga negativa da rede cristalina que, por consequência, afeta a capacidade de troca iônica e a força dos sítios ácidos de Brønsted (CORMA, 1995).

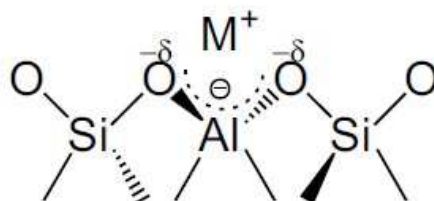


Figura 2 Esquema da estrutura de uma zeólita mostrando a presença de um contraíon M^+ (MARTINS; CARDOSO, 2006)

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os cátions de compensação e moléculas de água. Considerando-se o tamanho de seus canais, as zeólitas podem apresentar poros pequenos, intermediários, grandes e extragrandes (Tabela 1) (GIANNETTO, 1990; GUISET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Tabela 1 Algumas zeólitas e tamanhos dos seus anéis para o canal principal (CORMA, 1995; GUISET; RAMÔA RIBEIRO, 2004)

Tipo de poro	Tamanho do anel	Espécie	Código do tipo de rede (FTC)
Pequeno	8	Chabazita	CHA
		Erionita	ERI
		A	LTA
Intermediário	10	ZSM-5	MFI
		ZSM-11	MEL
		Ferrierita	FER
Grande	12	Faujasita	FAU
		Beta	BEA
		Mordenita	MOR
Extragrande	> 12	Cloverita	CLO
		VPI-5	VFI

Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas e sua eficiência na catálise se deve a algumas características, como alta área superficial e capacidade de adsorção; propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, dentro dos canais e cavidades, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagentes, de produtos e de estados de transição (CORMA, 1995; GIANNETTO, 1990; GUISET, 2004).

A zeólita ZSM-5 (*zeolite socony mobil*, sendo 5 a abertura do poro em Å) é um membro da família pentasil com baixo conteúdo de alumínio em sua estrutura. Sua estrutura apresenta dois sistemas de canais elípticos que se entrecruzam, um retilíneo e um sinusoidal, cuja entrada se dá através de aberturas formadas por anéis de dez átomos de oxigênio (10MR) com um diâmetro de cerca de 6 Å (GIANNETTO, 1990; GUISET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). A representação estrutural de uma ZSM-5 se encontra na Figura 3.

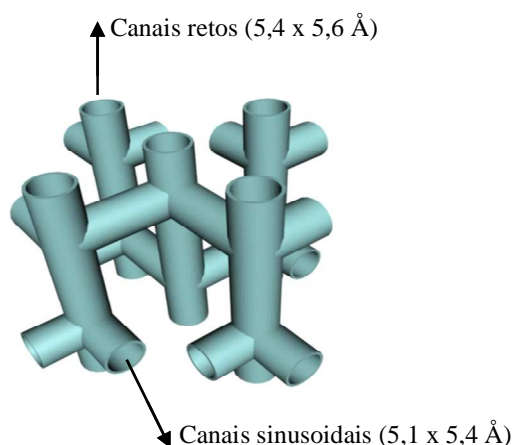


Figura 3 Representação da estrutura da zeólita ZSM-5

Devido ao seu tamanho de poros, alta resistência térmica e hidrotérmica e sua forte acidez a ZSM-5 apresenta grandes possibilidades de aplicação em diversos processos industriais, tais como craqueamento catalítico, desparafinação, isomerização xilenos, transformação de metanol em olefinas, etc. (GIANNETTO, 1990; RAMÔA RIBEIRO et al., 1995).

Atualmente, devido à larga utilização de sólidos ácidos em diversas áreas, como a petroquímica, a síntese orgânica e a química fina, tem colocado em evidência o uso de zeólita e, em especial, da ZSM-5. Suas aplicações catalíticas se destacam, principalmente, em processos de craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, isomerização, alquilação e reforma (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). Como exemplo, pode-se citar a ZSM-5 permutada com níquel que tem elevada seletividade de forma e tem sido extensamente utilizada em processos catalíticos envolvendo a recuperação do orto e paraxileno, a partir de hidrocarbonetos aromáticos em C8 (ÖHMAN et al., 2002). É também importante citar o elevado aumento da atividade desta zeólita na alquilação do benzeno, quando os átomos de Al da rede são parcialmente substituídos por Ga ou Fe (CHOUDHARY; JANA; KIRAN, 1999). Em alguns

trabalhos também tem sido citada a preparação desta zeólita com metais de transição ou terras raras, que tem se revelado uma área de intenso interesse por causa do caráter bifuncional que tais materiais adquirem frente as mais variadas reações e, também, devido à presença destes metais influenciarem a acidez do material (CORMA, 1995).

Assim sendo, seu uso em processos que envolvem a produção de biodiesel também pode ser importante, uma vez que a mesma já apresenta importância comprovada para outros processos catalíticos de destaque econômico industrial.

2.5.1 Formação de sítios ácidos em zeólitas

A acidez é, talvez, a propriedade mais importante das zeólitas e o conhecimento dos seus centros ácidos que vão promover as reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a relacionar as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas.

Uma maneira de se entender o porquê da ocorrência de acidez em zeólitas é imaginar uma estrutura zeolítica contendo tetraedros TO_4 , com T sendo somente silício. Nesse caso, o material seria neutro e nenhuma acidez seria encontrada. A substituição de átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} gera uma carga negativa nesta estrutura. Para compensar essa carga, um próton se liga ao oxigênio vizinho a um silício e a um alumínio, formando o chamado grupo hidroxila, responsável pela acidez de Brønsted (CORMA, 1995). Na Figura 4 observa-se a formação de sítios de Brønsted em uma zeólita.

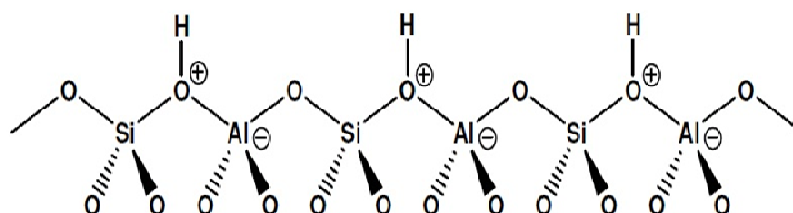


Figura 4 Esquema de formação dos sítios ácidos de Brønsted

A primeira proposta aceita para a interação entre os átomos de oxigênio, hidrogênio, silício e alumínio presentes na estrutura de um aluminossilicato afirmava que o oxigênio não estaria ligado efetivamente ao alumínio. Posteriormente, outra proposta foi criada, considerando que tanto o silício quanto o alumínio estariam quimicamente ligados ao oxigênio, de forma que essas ligações Si-O e Al-O podem ser consideradas equivalentes do ponto de vista global da estrutura (CORMA, 1995). Na Figura 5 apresentam-se estes dois esquemas.



Figura 5 Propostas para a interação entre os átomos de oxigênio, hidrogênio, silício e alumínio presentes na estrutura de um aluminossilicato.

Quando a segunda proposta foi criada, tornou-se possível explicar a maior acidez das zeólitas, quando comparadas aos aluminossilicatos amorfos. No entanto, algumas considerações precisariam ser levadas em conta. São elas:

- a) o comprimento da ligação mais próxima ao sítio em que a interação doador-receptor ocorre aumenta quanto maior for a força desta interação;

- b) o comprimento da ligação aumenta com o aumento do seu caráter iônico;
- c) o comprimento da ligação formada em um sítio de coordenação aumenta quando o número de coordenação aumenta (CORMA, 1995).

Assim sendo, a coordenação do oxigênio com o alumínio provoca um aumento do comprimento da ligação OH e, conseqüentemente, um aumento da força ácida do sítio. Da mesma forma, o aumento da eletronegatividade na vizinhança da hidroxila induz uma transferência de densidade eletrônica do hidrogênio para o oxigênio (do menos para o mais eletronegativo), aumentando o caráter iônico da ligação, tornando o comprimento da ligação maior e intensificando a acidez (CORMA, 1995).

As zeólitas tendem a aumentar a força ácida à medida que a razão Si/Al aumenta (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). Para obter um material com o maior número possível de centros ácidos, é preciso partir de uma zeólita com alto teor de alumínio, pois o número máximo de sítios protônicos será igual ao número de átomos de Al na rede. De acordo com a regra de Lowenstein, é proibida a existência de átomos de alumínio adjacentes (Al-O-Al), limitação decorrente da alta repulsão eletrostática entre cargas negativas. Por isso, o número máximo de centros protônicos é obtido com uma razão Si/Al = 1. Porém, não é possível preparar uma zeólita com valor tão baixo de Si/Al de rede (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Entretanto, é importante frisar a relação entre a quantidade de sítios ácidos de zeólitas puramente protônicas e a força ácida exercida por esses centros. Um átomo de alumínio tem menor eletronegatividade que um átomo de silício e, por isso, o oxigênio ligado ao Al tem uma maior carga negativa, o que aumenta a interação OH e reduz a força ácida. Ou seja, quanto maior a

quantidade de alumínio presente na rede zeolítica, menor será a força ácida desses centros (RAMÔA RIBEIRO et al., 1995).

Um exemplo é o da zeólita faujasita (H-FAU) com razões de Si/Al crescentes (ou seja, diminuição de átomos de alumínio e, conseqüentemente, menos sítios ácidos de Brønsted). Isso acontece porque, quando há menos alumínio na rede, ocorre uma maior transferência de densidade eletrônica negativa do átomo de oxigênio para o de silício e, da mesma maneira, do hidrogênio para o oxigênio. Dessa forma, o caráter iônico da ligação OH aumenta, intensificando, por sua vez, a força ácida desse sítio. Então, para zeólitas puramente protonadas, quanto mais isolados os átomos de alumínio estiverem uns dos outros, mais ácidos serão esses sítios, porém, existe um limite O-NNN a partir do qual a acidez não é mais afetada. A força ácida também depende do ângulo da ligação (T-O-T): quanto maior for essa angulação, mais ácidos são esses centros (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Essas relações de força ácida com razão Si/Al e angulação T-O-T são válidas somente para zeólitas puramente protônicas. Isso acontece devido à interação entre centros protônicos e espécies catiônicas extrarrede, que são conhecidas como sítios ácidos de Lewis (CORMA, 1995; GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). Essas espécies podem ser formadas devido à desaluminização do material quando submetido a processos de ativação mediante tratamento pós-síntese e à presença de átomos de alumínio, coordenados de forma trigonal em defeitos estruturais da rede da zeólita (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2007). Nesse caso, são conhecidas como espécies EFAL (alumínio fora da rede, do inglês “extra framework aluminium”) e podem assumir diferentes formas, como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{AlO}(\text{OH})$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Devido à formação dessas espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo aumentar ou diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted, polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química e catalisar

uma transformação química (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004; RAMÔA RIBEIRO et al., 1995).

No entanto, devido à natureza e às estruturas variáveis, o comportamento de cada uma das espécies EFAL pode variar de forma significativa, sendo possível tanto aumentar como diminuir a atividade do catalisador mediante uma determinada reação (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). Dessa forma, os procedimentos de tratamento pós-síntese interferem no potencial catalítico de um sólido, uma vez que definem tanto a quantidade quanto o tipo de espécies EFAL geradas (CORMA, 1995).

2.5.2 Modificação de zeólitas por desaluminização

As zeólitas são materiais que podem ser submetidas a diversos tipos de tratamento. A transformação de uma zeólita sintetizada ao estado que constitui um catalisador ideal requer, geralmente, diversas operações e as modificações feitas após sua síntese servem para ajustar as propriedades físicas e químicas necessárias e desejadas ao material, como acidez, porosidade, estabilidade, etc. Entre estes processos de modificação podem-se citar modificações por troca iônica, desaluminização, realuminização e tratamentos hidrotérmicos (GIANNETTO, 1990).

O processo de desaluminização de zeólita tem sido estudado há várias décadas, mas, recentemente, o interesse em relação a este método de modificação foi renovado, porque este pode ser considerado como uma alternativa para a criação de mesoporos e a formação de novos sítios ácidos, ambos fatores cruciais na determinação da atividade e da seletividade para uma reação catalisada por zeólitas (MIHÁLYI et al., 2012). Na Figura 6 observa-se um esquema da formação de novos mesoporos na superfície de uma zeólita.

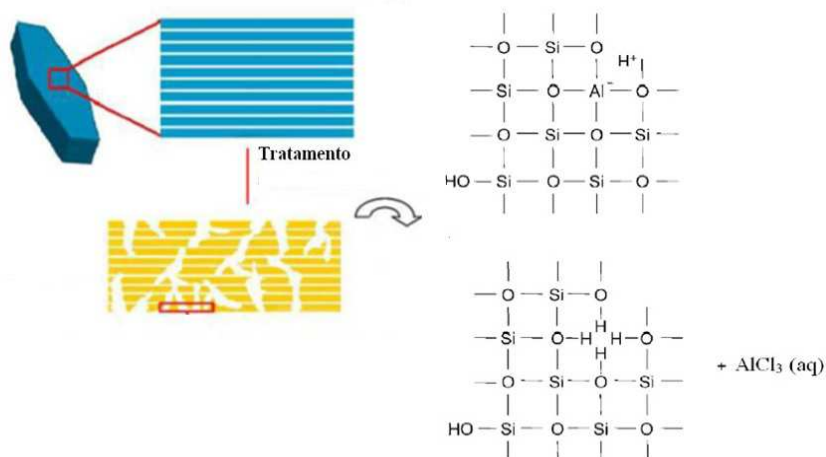


Figura 6 Esquema do processo de desaluminização de uma zeólita

A modificação de zeólitas utilizando a técnica de desaluminização foi primeiramente descrita por Barrer e Makki, na década de 1960, os quais observaram um aumento da razão Si/Al da zeólita natural clinoptilolita ao submetê-la a tratamento ácido. De forma sucinta, desaluminizar consiste em remover total ou parcialmente os átomos de alumínio do esqueleto cristalino, sem afetar preferencialmente o grau de cristalinidade do sólido (GIANNETTO, 1990). A desaluminização a vapor (*steaming*) e a lixiviação com hexafluorosilicato de amônio, ácido clorídrico (HCl), ácido orgânicos e agentes quelantes (por exemplo, EDTA), entre outros, são os métodos pós-síntese de desaluminização mais populares para controlar a acidez e a estrutura de poros das zeólitas (FAN et al., 2007).

Os ácidos inorgânicos (por exemplo, HCl) são, geralmente, utilizados como reagentes de lixiviação de Al, mas podem causar sérios danos à estrutura das zeólitas. Portanto, um método de desaluminização moderado que não afete seriamente os Al da rede da zeólita e remova o alumínio extrarrede (EFAL) deve ser buscado. Além disso, o uso de ácidos orgânicos em processos de

desaluminização pode melhorar o desempenho catalítico das zeólitas frente às mais diferentes reações, melhorando as propriedades destes sólidos, como a otimização da hidrofobicidade, da acidez e da estrutura de poros (LIN et al., 2007; XIAO et al., 2011).

Xin-Mei e Zi-Feng (2001) avaliaram a influência da desaluminização da zeólita Y por ácido cítrico na sua estrutura de poros e na sua acidez. Os resultados apresentados indicaram que este tipo de tratamento é um método eficaz para modificar zeólitas. Em relação ao volume de microporos, mesoporos e área externa, os valores obtidos para a zeólita não tratada foram de 0,2016; 0,1176 e 102,37, respectivamente; para a amostra tratada com ácido cítrico 0,5 M, a 90 °C, por 4 horas, estes mesmos parâmetros foram de 0,2441; 0,1383 e 80,58, respectivamente, indicando que a desaluminização com ácido cítrico pode promover uma leve abertura do volume micro e mesoporo de zeólita do tipo Y, no entanto, pode reduzir a área externa, muito provavelmente devido à abertura de novos canais na superfície, que ocorre devido à complexação do ácido cítrico com os átomos de alumínio presentes na estrutura do material. Ainda de acordo com os mesmos autores, a desaluminização com ácido cítrico ocorre preferencialmente na superfície exterior do cristal da USY e, de acordo com os dados de razão Si/Al apresentados, pode-se notar uma leve alteração também neste parâmetro (8,3 para a zeólita não desaluminizada e 10,4 para a amostra tratada), devido à remoção de átomos de Al da estrutura que, conseqüentemente, também alterou os valores de acidez determinados. Os resultados mostraram que houve um aumento da força ácida dos sítios presentes na superfície da USY, o que está de acordo com os dados de Si/Al obtido. De acordo com os autores, complexos de piridina-Al encontrados nas zeólitas modificadas podem ser considerados como sendo formados a partir de espécies EFAL que potencializaram os sítios ácidos de Lewis presentes neste sólido e que, conseqüentemente, ajudaram a aumentar a força ácida da USY

Fan et al. (2007), estudando a desaluminização da zeólita HZSM-5 com ácido cítrico, ácido clorídrico e *steaming*, mostraram que, em comparação com um tratamento único com ácido cítrico, clorídrico ou com vapor, o tratamento desta zeólita com vapor de água seguido de tratamento com ácido cítrico, aumenta a quantidade de espécies de Al extra-rede na estrutura. Os dados obtidos para acidez, volume de microporo, mesoporo e área externa, para os materiais desaluminizados, são apresentados na Tabela 2. De acordo com os dados apresentados, fica claro que os catalisadores desaluminizados somente com HCl e ácido cítrico têm sítios de Lewis e Brønsted quase idênticos a HZSM-5 de partida, enquanto o catalisador desaluminizado com *steaming* tem uma redução da acidez de Brønsted e um aumento da acidez de Lewis.

Tabela 2 Propriedades ácidas e texturais obtidas para a HZSM-5 desaluminizada

Catalisador	Acidez forte (mmol g ⁻¹)		t-plot		
	Lewis	Brønsted	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	A _{ext} (m ² g ⁻¹)
HZSM-5	13,4	265,3	0,109	0,132	101
HZ/HCl	11,3	259,4	0,107	0,131	102
HZ/ácido cítrico (AC)	12,1	262,1	0,107	0,132	101
HZ/ <i>steaming</i>	109,2	80,3	0,085	0,126	94
HZ/ <i>steaming</i> HCl	25,9	54,2	0,101	0,129	97
HZ/ <i>steaming</i> AC	20,7	97,8	0,106	0,133	102

Em relação à estrutura de poros, pode ser visto que, devido aos discretos efeitos dos tratamentos ácidos individuais nos parâmetros da estrutura de poros da HZSM-5 de partida, HZ/HCl e HZ/ácido cítrico (AC) têm quase as mesmas propriedades texturais. O HZ/*steaming* tem a menor área de superfície e volume de poro entre os seis catalisadores devido ao bloqueio do vapor gerado pelas espécies EFAL nos canais dos poros, especialmente nos microporos. Embora

tanto o HCl quanto o ácido cítrico usados subsequentemente ao tratamento a vapor (amostras HZ/*steaming* HCl e HZ/ *steaming* AC) possam remover uma parte das espécies EFAL formadas durante o *steaming*, tornando assim os canais de poros destes catalisadores mais abertos, suas estruturas não foram diferentes devido, muito provavelmente, ao efeito da realuminização provocado por estes ácidos na estrutura da HZSM-5.

Xiao et al. (2011) avaliaram o efeito da desaluminização com ácido nítrico e cítrico sobre as propriedades da zeólita Y e observaram que um melhor desempenho catalítico para a eterificação de glicerol com isobuteno foi conseguida com catalisadores obtidos a partir da lixiviação da zeólita Y com ácido cítrico. O tratamento levou a uma maior área de superfície, além, também, de aumentar o tamanho e volume total dos poros, como pode ser observado na Tabela 3. Os autores concluíram também que este tipo de tratamento pós-síntese envolve várias alterações físico-químicas e que o efeito deste sobre a estrutura é um pouco complicado. Em relação à acidez foi observada uma elevada redução deste parâmetro para todas as amostras em relação a HY de partida. Comparando-se a desaluminização da HY com os dois ácidos, observa-se que a perda de acidez foi maior para as amostras tratadas com ácido nítrico 2,0 M. A conclusão a que chegaram sobre a origem do melhor desempenho da zeólita desaluminizada com ácido cítrico é uma forte especulação com base em resultados de reação e mecanismos, tamanho molecular do produto, porosidade do catalisador e propriedades ácidas das zeólitas modificadas.

Tabela 3 Características obtidas para cada zeólita Y desaluminizada com ácido cítrico (AC) e ácido nítrico (AN).

Catalisador	SAR	Quantidade de sítios ácidos (mmol g ⁻¹)			Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
		Fraco	Forte	Total	
HY	12,3	1,75	2,01	3,76	0,48
HY (AC/1,0/80 °C)	56,1	0,44	0,91	1,35	0,56
HY (AC/2,0/80 °C)	67,8	0,22	0,77	0,99	0,57
HY (AN/1,0/80 °C)	32,8	0,39	1,01	1,40	0,55
HY (AN/2,0/80 °C)	101,6	0,02	0,46	0,48	0,57

2.6 Principais técnicas de caracterização de acidez de catalisadores

O estudo da acidez em sólidos utilizados como catalisadores tem sido objeto de diversas investigações científicas. Hoje é bem estabelecido o importante papel que a acidez desempenha em todas as reações orgânicas que ocorrem sobre catalisadores sólidos ácidos. Dessa forma, o conhecimento dos centros ativos destes sólidos que irão promover estas reações de caráter ácido é fundamental para interpretar sua atividade e seletividade, de modo a correlacionar as suas propriedades catalíticas com suas propriedades ácidas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Em geral, um catalisador ácido pode ser caracterizado pela sua interação com as espécies adsorvidas, se o número de sítios de adsorção, a força, a natureza da interação e a natureza química das espécies adsorvidas forem averiguadas (CORRO et al., 2014).

Para a determinação da acidez de um sólido, uma variedade de métodos pode ser utilizada (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2007). Os principais métodos de caracterização de acidez de catalisadores ácidos são:

- a) métodos de titulação ácido/base;

- b) adsorção de moléculas básicas, seguida de dessorção por aumento de temperatura (ex. TPD-NH₃);
- c) adsorção de moléculas básicas (geralmente piridina, seguida por dessorção) acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho;
- d) reações químicas modelo.

2.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho de molécula sonda adsorvida

A adsorção de moléculas sonda acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho é particularmente interessante para a obtenção de informações sobre o tipo e a distribuição de força dos sítios. De maneira geral, sólidos ácidos podem exibir tanto sítios de Brønsted como de Lewis e, utilizando diferentes moléculas, pode-se quantificar a acidez em diferentes sólidos ácidos.

Diferentes moléculas podem sondar diferentes tipos de sítios ácidos e as moléculas que interagem fracamente são mais específicas que aquelas que mais interagem fortemente e podem, portanto, fornecer informações mais detalhadas sobre os sítios ácidos. As moléculas como piridina, colidina, aminas e NH₃ formam uma ligação química com os prótons dos grupos hidroxila, dando informações sobre a concentração e a presença dos sítios ácidos (BRUNNER, 1997).

A técnica de infravermelho de piridina (Py) adsorvida é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de acidez de catalisadores, pois pode diferenciar sítios de Brønsted e de Lewis. Esta técnica fornece informações sobre as hidroxilas presentes no sólido, permitindo detectar qual delas pode interagir com a molécula sonda e, também, identificar os tipos de sítios ácidos que pertencem ao sólido e quais deles estão, ou não, acessíveis à base (CORMA,

1995). A escolha da piridina deve-se à sua característica de forte basicidade de Lewis e, por isso, tem a capacidade de adsorver tanto nos sítios ácidos de Lewis quanto nos de Brønsted presentes na superfície dos catalisadores. Por esta razão a piridina é amplamente utilizada como molécula sonda na caracterização das propriedades ácidas em catálise (MORTERRA; CERRATO, 1990).

As bandas relativas à adsorção de piridina que permitem identificar e quantificar os sítios ácidos presentes nos materiais localizam-se na região entre $1.545\text{-}1.555\text{ cm}^{-1}$ e $1.435\text{-}1.455\text{ cm}^{-1}$. A primeira banda corresponde à formação do íon piridínio devido à adsorção de piridina em sítios ácidos de Brønsted (Figura 7b). A segunda banda atribui-se à coordenação da molécula de piridina com os centros de Lewis, por transferência de elétrons (Figura 7a) (ZAKI et al., 2001).

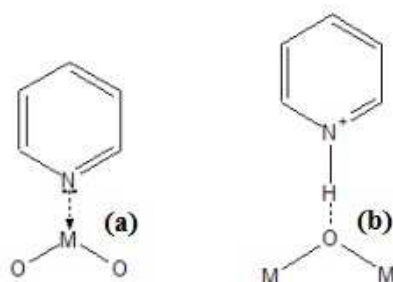


Figura 7 Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brønsted (b), segundo Zaki et al. (2001)

De acordo com Martins (2001), os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, pela análise de frequências de vibrações, são identificados nas frequências apresentadas na Tabela 4 e podem ser classificados em muito fortes, fortes e de média força.

Tabela 4 Força da ligação da piridina adsorvida em sítios de Lewis e Brønsted

Py ligada a sítios de Brønsted (cm⁻¹)	Py ligada a sítios de Lewis (cm⁻¹)
1655 F	1595 MF
1627 F	1575 M
1550 M	1442-1455 F
1490 MF	1490 F

M = média; F = forte e MF = muito forte

A distribuição da força ácida pode ser determinada pela diferença entre a quantidade de piridina adsorvida em diferentes temperaturas, que podem variar de 150 a 500 °C (menores que 200 °C, entre 200 e 350 °C e maiores que 400 °C, correspondendo à presença de sítios ácidos fracos, médios e fortes, respectivamente) (PEREGO et al., 1999).

A quantidade, o tipo, a força e a distribuição dos sítios ácidos presentes em ZSM-5 foram analisados por meio da técnica de FTIR, usando piridina como molécula sonda por Jin e Li (2009). De acordo com estes autores, o espectro de infravermelho desta zeólita apresenta bandas entre 3.600-3.620 cm⁻¹, o que é atribuído à presença de grupos hidroxil (AlOHSi); bandas entre 3.660-3.690 cm⁻¹ são atribuídas à presença de espécies EFAL e bandas entre 3.720-3.740 cm⁻¹, associadas a grupos silanóis terminais (SiOH). Bandas características de piridina associada a sítios ácidos de Brønsted e de Lewis também foram encontradas nos espectros desta zeólita, o que permitiu sua quantificação e distribuição da força ácida. Os resultados mostraram que a intensidade da banda centrada em, aproximadamente, 1.450 cm⁻¹ diminuiu com o aumento da temperatura, enquanto a intensidade da banda em, aproximadamente, 1.540 cm⁻¹ não se reduziu tão acentuadamente à medida que a temperatura foi de 125 a 450 °C, indicando que os sítios ácidos de Brønsted são mais fortes que os sítios ácidos de Lewis.

Os dados apresentados também indicam que os grupos SiOH não são ácidos de Brønsted e que piridina não fica adsorvida nesta região, pois a banda destes grupos não foi afetada pela adsorção desta molécula sonda. Os sítios de Brønsted (referentes à presença de bandas em, aproximadamente, 3.610 cm^{-1}) foram recuperados gradualmente com o aumento da temperatura de dessorção. No entanto, foi observado que diferentes bandas (referentes à presença de grupos hidroxil e de alumínio EFAL), com força ácida diferente, foram recuperadas a diferentes temperaturas.

Kim et al. (2012) também avaliaram a força e a distribuição ácida da zeólita ZSM-5 por FTIR, usando como molécula sonda a piridina e, assim como Jin e Li (2009), também observaram a presença de bandas características de piridina associada a sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Bases de diferentes diâmetros moleculares também são utilizadas para investigar a acidez de catalisadores sólidos, como as zeólitas. Neste caso, a acessibilidade dos sítios pode ser investigada. Para se investigar a concentração dos sítios ácidos na região da abertura dos poros, moléculas sondas, como a colidina (2, 4, 6 trimetil-piridina) que, assim como a piridina, também interage com os grupos hidroxilas presentes no material para formar o íon piridínio, também podem ser utilizadas. Como o diâmetro cinético da colidina é maior que o diâmetro da piridina, apenas sítios ácidos de superfícies ou das regiões de abertura dos poros serão acessíveis a essa base mais volumosa, enquanto a piridina consegue atingir a maioria dos sítios (THIBAUT-STARZYK et al., 2009). A colidina adsorvida sobre superfície de materiais como as zeólitas provoca o surgimento de bandas entre 1.635 e 1.649 cm^{-1} , que revelam a presença de colidina associada a sítios ácidos de Brønsted (THIBAUT-STARZYK; VIMONT; GILSON, 2001).

Kim et al. (2012) estudaram as propriedades ácidas da zeólita HZSM-5 usando as moléculas sondas piridina e colidina. De acordo com estes autores,

como a colidina é mais volumosa (diâmetro próximo a 0,8 nm), fica difícil a sua entrada nos canais da zeólita com estrutura MFI e, conseqüentemente, apenas pode ser adsorvida sobre os sítios ácidos presentes na superfície externa desta zeólita. Em contrapartida, a piridina tem tamanho suficientemente pequeno (0,5 nm) e pode, dessa forma, entrar nos canais internos desta zeólita, permitindo, assim, a quantificação total dos sítios ácidos presentes no material.

Wu et al. (2014) também avaliaram as propriedades ácidas da zeólita HZSM-5, utilizando, como moléculas sonda, piridina e colidina (2,4,6-trimetilpiridina). Estes autores concluíram que, por causa do seu diâmetro cinético, a colidina pode ser utilizada como uma sonda para os sítios ácidos de Brønsted presentes na superfície externa da HZSM-5. Os espectros apresentados por estes autores mostraram uma única banda larga em, aproximadamente, 1.635 cm^{-1} , devido à presença de colidina protonada na superfície da zeólita. A adsorção da molécula da 2,4,6-trimetilpiridina não resultou no desaparecimento completo dos grupos hidroxilas presentes no material, o que foi mais evidente quando piridina foi adsorvida devido à maior acessibilidade desta moléculas à maioria dos sítios de Brønsted presentes nos canais da HZSM-5 .

2.6.2 Reações modelo

As reações modelo são utilizadas para caracterizar as propriedades catalíticas dos materiais em condições similares às das reações catalíticas, o que nem sempre é possível com as técnicas físico-químicas (como a adsorção de Py acompanhada por FTIR e TPD de NH_3). Esse método baseia-se na medida da atividade da conversão de um reagente modelo e fornece informações sobre os sítios que efetivamente participam da reação, ou seja, aqueles que apresentam geometria, força e acessibilidade adequadas para que a reação ocorra. Porém, na maioria dos casos, a quantificação dos sítios não é possível. A análise dos

resultados, via de regra, é comparativa para uma série de catalisadores. Na Tabela 5 apresentam-se algumas reações utilizadas no estudo da acidez de sólidos ácidos.

Tabela 5 Reações utilizadas para a caracterização da força ácida em sólidos ácidos (GUISNET, 1990)

Reagente	T (°C)	Reação
3,3-dimetil-1-buteno	200	Isomerização estrutural
1-buteno	100	Isomerização estrutural
2,2,4-trimetilpentano	350	Craqueamento
2,4-dimetilpentano	350	Isomerização, craqueamento
2- metilpentano	400	Isomerização, craqueamento
hexano	400	Isomerização, craqueamento
Ciclo-hexano	450	Craqueamento
Ciclo-hexeno	200	Isomerização estrutural, transferência de hidrogênio
heptano	450	Craqueamento
o-xileno	350	Isomerização, desproporcionamento

O craqueamento catalítico de parafinas, hexano, heptano, octano e metilciclo-hexano é muito utilizado como modelo para estudar e caracterizar sólidos ácidos, em especial as zeólitas, estando o craqueamento destes compostos relacionado aos sítios ácidos de força expressiva e à sua acessibilidade (GUISNET; GILSON, 2002; GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). As reações de craqueamento consistem na ruptura das ligações C-C de hidrocarbonetos e, geralmente, acontecem sobre os sítios ativos ácidos de superfícies sólidas a partir da formação de carbocátions.

O craqueamento catalítico de parafinas, como o heptano, geralmente começa com a sua protonação pelo próton H^+ do catalisador, com posterior formação de um carbocátion penta-coordenado, seguido de cracking protolítico,

de onde, então, são formados os primeiros íons carbênio e parafinas. Estes primeiros íons carbênio, geralmente, são transformados em alcenos, regenerando novamente os centros ácidos nos quais eles foram adsorvidos, ou também podem dar origem a íons carbênio n-heptil por transferência de hidreto entre a molécula de heptano e os primeiros íons carbênio. Logo após a formação do carbocátion heptil, a reação prossegue através da isomerização deste carbocátion, formando diferentes espécies que vão seguidamente sofrer cisão- β , originando uma olefina e um novo carbocátion (CORMA; PLANELLES; TOMÁS, 1985; WOJCIECHOWSKI; CORMA, 1986).

O metilciclo-hexano é considerado uma molécula interessante para reações de craqueamento, uma vez que suas ligações C-C e C-H têm a mesma reatividade frente aos sítios ácidos presentes na superfície do catalisador. Essa transformação também é particularmente interessante porque permite uma melhor compreensão dos mecanismos de formação de aromáticos e coque. O craqueamento desta molécula pode ocorrer tanto por meio do mecanismo protolítico (monomolecular) quanto do mecanismo por cisão- β (bimolecular) (CORMA et al., 1991).

O mecanismo protolítico corresponde à protonação do metilciclo-hexano, formando um íon carbônio, seguido de cracking na posição α ao carbono com carga positiva. O cracking protolítico ocorre tanto nas ligações C-C quanto nas ligações C-H, do anel. A cisão- β leva à abertura do anel e à formação de carbocátions olefínicos. Estas espécies são muito reativas e podem sofrer rearranjos intermoleculares, com formação de novas e mais estáveis espécies adsorvidas. Estes íons carbênios olefínicos podem, então, por transferência de hidreto com a molécula de metilciclo-hexano, dar origem a heptenos, ou sofrer uma nova cisão- β , com a formação de espécies C3 e C4 (cracking secundário) (CORMA et al., 1991).

A atividade de craqueamento de alcanos como o heptano varia em função da acidez da zeólita. Quanto maior a força ácida do sólido catalisador, maior será a atividade de craqueamento. Já o craqueamento de moléculas como o metilciclo-hexano não necessita de zeólitas com força ácida tal expressiva, no entanto, para que essas moléculas sejam craqueadas, é preciso uma maior abertura dos poros para que os reagentes tenham maior acessibilidade aos centros ativos do catalisador (BOURDILLON; GUEGUEN; GUISET, 1990; FLORENTINO et al., 1997).

Zeólitas com estrutura FER, geralmente, apresentam um diâmetro de poro pequeno (0,42 x 0,54 nm), o que acaba por limitar a difusão de algumas moléculas por suas cavidades, provocando baixa conversão e, geralmente, a produção de produtos de cracking mais leves, como o eteno e o propeno. Já zeólitas USY com estrutura tipo FAU, conhecidas por cavidades com diâmetros que variam em torno de 1,3 nm, são conhecidas por proporcionarem mecanismos bimoleculares, como a transferência de hidrogênio, os quais são responsáveis pela baixa produção de olefinas leves. Já a ZSM-5 é conhecida por ser uma zeólita capaz de maximizar a produção de olefinas leves, devido à sua estrutura de poros (GUISET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Corma, González-Alfaro e Orchillés (2001), estudando o efeito da estrutura de poro de diferentes zeólitas ácidas com tamanhos variados, médio (ZSM-5, MCM-22), grande (FAU, BEA) e ultragrande (UTD-1), no craqueamento da decalina ($C_{10}H_{18}$), observaram que zeólitas do tipo UTD-1 apresentaram a maior taxa de conversão, o que foi atribuído à menor restrição difusional das moléculas reagentes. Para zeólitas dos tipos ZSM-5 e MCM-22, a produção de olefinas leves foi mais seletiva que para zeólitas do tipo FAU e BEA, que favoreceram reações de transferência de hidreto e formação de coque.

Outro parâmetro que também deve ser observado durante uma reação de craqueamento sobre zeólitas ácidas são os diferentes valores de Si/Al. De acordo

com Guisnet e Ramôa Ribeiro (2004), diferentes razões de Si/Al podem gerar diferentes forças ácidas dos sítios catalíticos, sendo que zeólitas com alto teor de alumínio podem gerar sítios com força ácida mais baixa, enquanto zeólitas com baixo teor de alumínio podem promover o surgimento de sítios ácidos mais fortes, levando a maiores conversões. Ainda de acordo com estes autores, zeólitas com maiores razões Si/Al são mais estáveis, o que pode promover a baixa formação de coque sobre o sólido. A formação de coque é um dos motivos para a desativação do catalisador, bem como o bloqueio dos canais, o que, conseqüentemente, provoca a queda da conversão. A atividade catalítica também é dependente do número de sítios ácidos presentes na superfície externa do sólido. Quanto maior a quantidade de sítios presentes na superfície externa e mais forte forem esses sítios, mais facilmente moléculas, como o heptano e o metilciclo-hexano, serão craqueadas.

Geralmente, os produtos formados por meio da transformação do heptano e do metilciclo-hexano podem ser divididos em três famílias, sendo elas os produtos de cracking, os isômeros e os aromáticos.

Pela distribuição dos diferentes produtos formados por meio do craqueamento do heptano, é possível verificar a presença de espécies C3 e C4, uma vez que resultam diretamente do mecanismo de cisão- β . Espécies C5 e C6 também são observadas durante o craking desta molécula, estando, normalmente, associadas a reações de cracking protolítico, transferência de H₂ e reações de oligomerização. Quando a produção de isômeros do heptano é menor que a de produtos de cracking, fica evidenciado que os isômeros do heptano não são facilmente dessorvidos e que sofrem reações de cracking, uma vez que são muito mais reativos do que o heptano (CORMA; MONTON; ORCHILLES, 1985).

A razão molar calculada entre a quantidade de olefinas e parafinas produzidas durante a reação de craqueamento indica a capacidade que o

catalisador tem de promover reações de transferência de hidrogênio. Quanto menor a razão olefinas/parafinas, maior é o consumo de olefinas em reações de transferência de H₂ (CORMA; MONTON; ORCHILLES, 1985).

A isomerização de alquenos como o 1-buteno também pode ser utilizada para caracterizar a acidez de sólidos catalisadores. Butenos são hidrocarbonetos de quatro átomos de carbono que têm dupla ligação em sua cadeia, podendo, dessa forma, existir em quatro formas isoméricas, que são 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno e o isobuteno. Devido à ligação dupla carbono-carbono, uma carga parcial negativa está presente na molécula e, com isso, estes isômeros podem ser submetidos a vários tipos de reações, tais como (DOMOKOS, 2000):

- a) alteração da dupla ligação;
- b) isomerização cis-trans;
- c) isomerização estrutural;
- d) hidrogenação;
- e) desidrogenação;
- f) dimerização/oligomerização, produzindo octenos ou oligômeros superiores em que, por exemplo, uma molécula de isobuteno é adicionada a uma molécula de buteno;
- g) reação de craqueamento, em que a ligação carbono-carbono é quebrada, levando a moléculas menores do que o buteno, em termos de número de carbonos;
- h) protonação, em que um próton ácido é adicionado à ligação dupla carbono-carbono, induzindo uma carga positiva parcial à molécula, formando uma nova ligação entre o isômero buteno e o catalisador (Figura 8). Esta etapa ocorre antes da maior parte das reações mencionadas sobre superfícies ácidas (DOMOKOS, 2000).

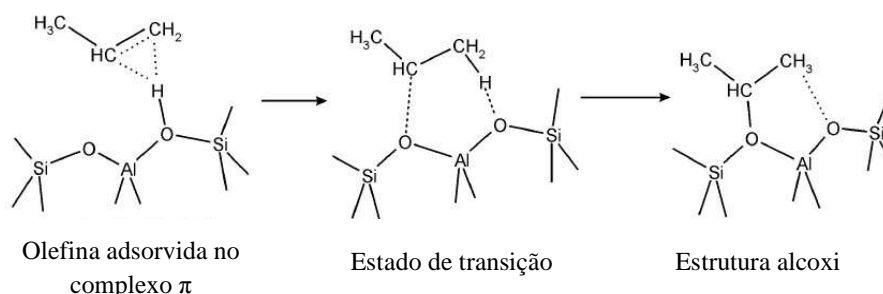


Figura 8 Estruturas calculadas para a protonação do propeno em cluster, representando sítios ácidos de Brønsted

Assim como no craqueamento, as dimensões dos poros, a força e a natureza dos sítios ácidos também são importantes para a reação de isomerização de butenos lineares. De acordo com Domokos (2000), a isomerização estrutural de butenos é catalisada por sítios ácidos de Brønsted. Este autor também comenta que sítios de Lewis não têm influência significativa nesta reação, embora possam promover reações colaterais, como a transferência de hidrogênio. Assim, a distribuição dos sítios ácidos de Brønsted sobre o desempenho catalítico global é um parâmetro bastante interessante para ser explorado, a fim de se obter uma melhor compreensão da isomerização estrutural de buteno.

2.7 A produção do biodiesel

O artigo 4° da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define biodiesel como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

O biodiesel é um combustível alternativo, biodegradável e não tóxico. Por ter origem vegetal, as emissões de CO₂ produzidas na queima do biodiesel contribuem para o ciclo de carbono na natureza. Outra vantagem do biodiesel é o fato de não possuir enxofre em sua composição, produzindo uma queima isenta de SO₂ e SO₃, óxidos estes causadores do fenômeno da chuva ácida. Além das mais diversas vantagens ambientais, o biodiesel apresenta lubrificidade melhorada, maior ponto de fulgor, redução da maioria das emissões de gases poluentes, viscosidade semelhante à do diesel de petróleo e número de cetano superior ao do diesel fóssil (BORGES; DÍAZ, 2012; CHOUHAN; SARMA, 2011; NARKHEDE; PATEL, 2013; PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013). O biodiesel pode ser quimicamente definido como um combustível composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (BORGES; DÍAZ, 2012; NARKHEDE; PATEL, 2013).

A reação de transesterificação, processo mais usado industrialmente para a produção de biodiesel, é o caminho por meio do qual moléculas de triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) sob ação de um catalisador básico, formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol (ARANSIOLA et al., 2014; BADDAY; ABDULLAH; LEE, 2014; BORGES; DÍAZ, 2012; CHOUHAN; SARMA, 2011). Na Figura 9 apresenta-se a reação.

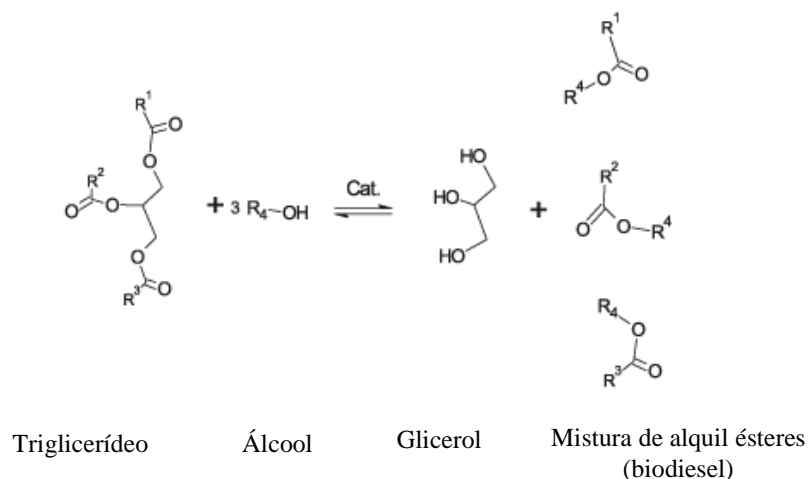


Figura 9 Reação de transesterificação

Geralmente, esta reação envolve o uso de catalisadores básicos homogêneos, como o NaOH e o KOH, mas catalisadores ácidos também podem ser utilizados. Os fatores-chave para a catálise envolvendo catalisadores ácidos são a protonação do grupo carbonilo do triglicerídeo e o ataque do álcool ao carbono protonado para criar um intermediário tetraédrico, conforme se observa na Figura 10. Já numa reação catalisada por catalisadores básicos, o fator-chave para que a reação ocorra é a criação de um alcóxido nucleofílico a partir do álcool, que irá atacar a parte eletrofílica do grupo carbonilo dos triglicerídeos. A quebra da molécula do triglicerídeo requer três passos (ARANSIOLA et al., 2014), que são:

- a) o primeiro passo é a produção de um intermediário tetraédrico, como mostrado no mecanismo de reação (Figuras 10a e b);
- b) o segundo passo é a quebra do intermediário tetraédrico instável em éster de ácido graxo e íon diglicerídeo;
- c) o passo final é a recuperação do catalisador. Estas três etapas são repetidas para a clivagem de cada éster de ácido graxo e, em

seguida, finalmente, três ésteres de ácidos graxos e glicerol são formados.

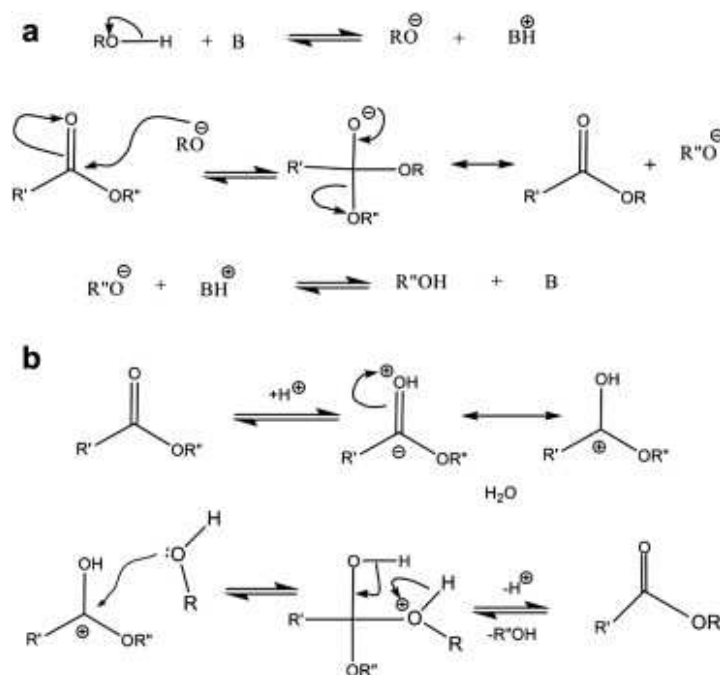


Figura 10 (a) Mecanismo de reação da reação de transesterificação catalisada por base. (b) Mecanismo de reação da reação de transesterificação catalisada por ácido (ARANSIOLA et al., 2014)

A produção de biodiesel por catálise básica homogênea tem baixo custo e fornece altos níveis de conversão do triglicerídeo ao éster correspondente. Entretanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, esta estratégia torna-se impraticável devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel, por causa da formação de sabão (Figura 11), que impede a separação final do biodiesel da glicerina (GAN et al., 2010; PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013).

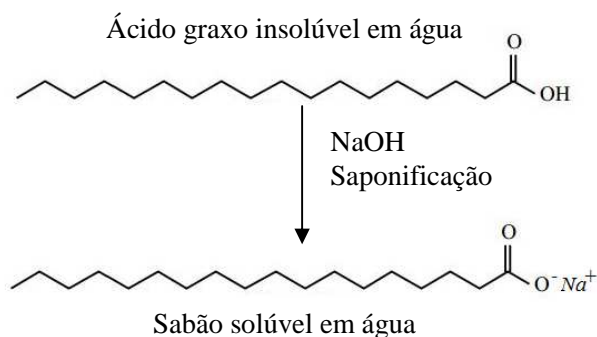


Figura 11 Reação de saponificação ocorrida durante a transesterificação na presença de alto teor de ácidos graxos

A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triglicerídeos) em biodiesel e, para alcançar este objetivo, outra reação, a esterificação dos ácidos graxos livres, pode ser conduzida, seguida de uma etapa de transesterificação para produzir ésteres alquílicos a partir dos triglicerídeos remanescentes (BASSAN et al., 2013).

Devido aos grandes problemas enfrentados pela catálise homogênea junto à indústria de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação, pesquisas têm sido realizadas sobre os benefícios que a catálise heterogênea pode trazer para a produção deste biocombustível.

Em geral, os processos de produção de biodiesel envolvendo catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2010), o que os caracteriza como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos (quando usados em reações de transesterificação). No entanto, os catalisadores heterogêneos ainda requerem condições extremas em relação ao rendimento e ao tempo da reação, quando comparados aos catalisadores homogêneos (ZHANG et al., 2010).

Em geral, os catalisadores sólidos básicos são mais ativos do que os catalisadores sólidos ácidos, pois requerem tempos de reação relativamente mais curtos e temperaturas de reação mais baixas. No entanto, os catalisadores ácidos sólidos têm várias vantagens sobre catalisadores básicos sólidos. A principal vantagem dos catalisadores sólidos ácidos é a sua capacidade de realizar, junto com a transesterificação, a esterificação dos ácidos graxos livres. Com isso, novas tendências são orientadas para a busca de novos catalisadores sólidos que podem realizar simultaneamente tanto a esterificação quanto a transesterificação (BORGES; DÍAZ, 2012).

2.8 A reação de esterificação

Diversos pesquisadores têm mostrado que é possível produzir biodiesel a partir de resíduos de diferentes óleos, como, por exemplo, o resíduo de óleo de cozinha, composto este rico em ácidos graxos livres. A utilização destes resíduos para a produção de biodiesel reduz o custo associado à matéria-prima e aumenta a sustentabilidade da sua produção, minimizando o consumo de recursos naturais (CHAI et al., 2014). No entanto, em óleos com altos teores de ácidos graxos livres, o processo de transesterificação alcalino é indesejável devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel, devido à formação de sabão que impede a separação

final do biodiesel da glicerina (GAN et al., 2010; PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013).

Estudos têm mostrado que o processo de conversão destes óleos em duas etapas, um pré-tratamento usando a reação de esterificação catalisada por centros ácidos para reduzir o teor de ácidos graxos livres, seguido pela reação transesterificação catalisada por centros alcalinos, pode ser utilizado eficientemente tanto pelas indústrias como pelos laboratórios de pesquisa (CHAI et al., 2014; CORRO et al., 2014). Dessa forma, um crescente número de pesquisas envolvendo a reação de esterificação para a produção de biodiesel é encontrado na literatura (ARANDA et al., 2009; BASSAN et al., 2013; CHAI et al., 2014; CHUNG; CHANG; PARK, 2008; CHUNG; PARK, 2009; CORRO et al., 2014; COSTA et al., 2012; KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006; NARKHEDE; PATEL, 2013; PAN et al., 2013; PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013; VIEIRA et al., 2013).

Nesta reação, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que, posteriormente, sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água, formando uma molécula de éster, como demonstrado na Figura 12 (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012).

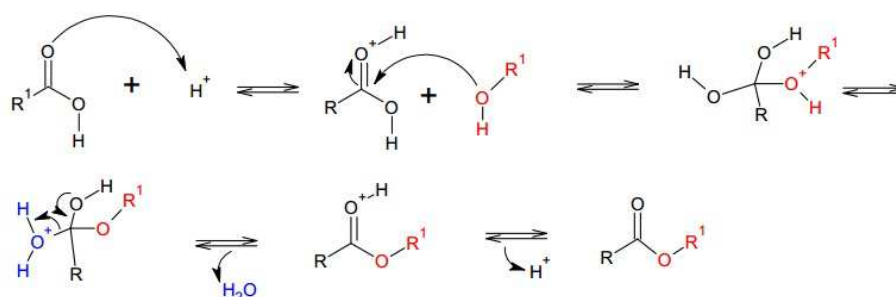


Figura 12 Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted

A reação de esterificação, geralmente, é de primeira ordem e a taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da forma como a reação é conduzida. Assim, o curso da esterificação para a produção de biodiesel é influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (OLIVEIRA et al., 2010).

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbono, da qual deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, proporcionando características ácidas. São conhecidos ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbono variando entre 2 e 30, porém, os mais comuns são aqueles que variam entre 12 e 22 átomos de carbono. A presença ou não de insaturações (duplas ligações na cadeia hidrocarbônica) classifica-os como saturados, apenas ligações simples, e insaturados, aqueles que possuem uma (monoinsaturados) ou mais de uma (poli-insaturados) insaturação na molécula. Estes compostos são, geralmente, representados por símbolos numéricos (por exemplo, C18:2 n6), em que o número justaposto ao C indica o número de átomos de carbono; o segundo número, após os dois pontos, aponta o número de duplas ligações e o número após o “n” expressa a posição da última dupla ligação a partir do grupamento metil terminal. Os ácidos graxos com 2-4

átomos de carbono são considerados ácidos graxos de cadeia curta ou voláteis; entre C6-C12, os de cadeia média, que formam os triglicerídeos de cadeia média e entre C14-C24, constituem cadeia longa (TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002). Na Figura 13 apresentam-se moléculas de alguns ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos ou gorduras vegetais.

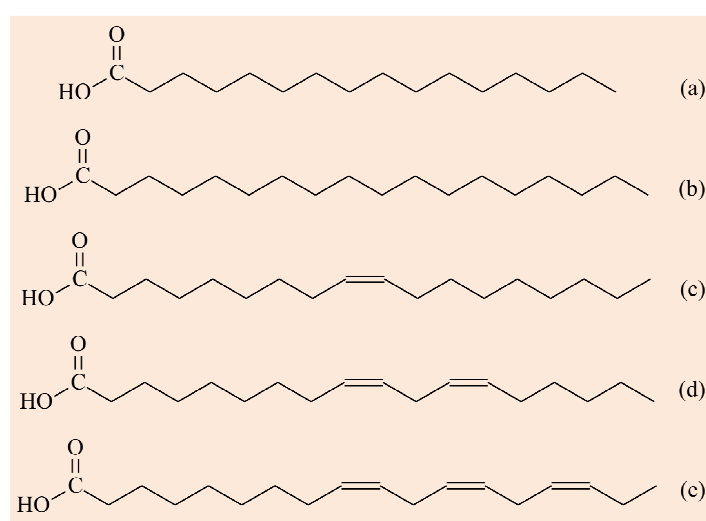


Figura 13 Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos) e (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico

A superioridade na acidez dos ácidos carboxílicos, em relação ao álcool, pode ser atribuída, principalmente, à estabilidade por ressonância do íon carboxilato. A estabilização por ressonância do ânion do ácido é maior porque são equivalentes e também nenhuma separação de cargas opostas ocorre nele. Isso diminui a energia livre do ânion e, desse modo, decresce a variação de energia livre positiva necessária para a ionização, tornando esta forma mais ácida. No caso dos alcoóis ou seus ânions, nenhuma estrutura de ressonância de estabilização é possível. A explicação alternativa da maior acidez de ácidos

carboxílicos é o efeito indutivo do grupo carbonila, em que a atração de elétrons do seu grupo carbonila (C=O) é superior quando comparado com o grupo -CH₂ do álcool, pois há um oxigênio fortemente eletronegativo deslocando a nuvem eletrônica. Dessa forma, o grupo carbonila é altamente polarizado e carrega uma grande carga positiva no carbono da carbonila (por causa da ressonância), o que adiciona seu efeito indutivo de atração de elétrons ao do átomo de oxigênio do grupo hidroxila ligado a ele; estes efeitos combinados tornam o próton da hidroxila muito mais positivo do que o próton do álcool, separando-se mais facilmente (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012).

Dessa forma, é possível que a adição de átomos de carbono na cadeia carbônica dos ácidos graxos diminua sua polaridade e, conseqüentemente, o efeito de ressonância, aumentando o efeito indutivo, implicando na diminuição da acidez e, por conseguinte, a reatividade (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012). Essa adição átomos de carbono à cadeia do ácido graxo, por meio da reação de esterificação, na presença de um álcool, é essencial para a transformação desta molécula em outra extremamente importante para a indústria de produção de biodiesel.

2.9 Estado da arte

A intensa busca por sólidos heterogêneos ácidos que podem vir a ser usados como catalisadores para a produção de biodiesel tem intensificado as pesquisas desta área nos últimos anos. A seguir é apresentada uma revisão sobre os principais catalisadores, suas conversões e principais propriedades obtidas com a síntese ou a modificação desses sólidos.

Peng et al. (2008) prepararam, caracterizaram e estudaram a atividade catalítica do catalisador sólido ácido SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ para a produção de biodiesel a partir de vários insumos de baixo custo com alto teor de ácidos

graxos livres. As propriedades texturais deste catalisador foram avaliadas por adsorção e dessorção de N₂ e suas propriedades químicas por XPS. Na Tabela 6 apresenta-se a caracterização deste sólido.

Tabela 6 Propriedades do catalisador SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ (PENG et al., 2008)

Área (m ² g ⁻¹)	258
Diâmetro dos poros (nm)	10,8
Volume de poros (mL g ⁻¹)	1,1
Ti (%)	6,7
S (%)	2,2
Si (%)	37,4

Pelos resultados é possível observar que a grande área específica do catalisador assegurou um bom contato entre as moléculas do reagente e os sítios ativos catalíticos. O diâmetro médio dos poros do catalisador foi grande e suficiente para que as moléculas do reagente e do produto pudessem passar através dos canais deste sólido. Todos estes fatores indicam que o catalisador SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ teria uma elevada atividade catalítica. Neste estudo foi avaliada a influência de diferentes parâmetros de reação e as condições otimizadas foram: temperatura de 200 °C, relação molar de metanol/óleo de 9:1 e quantidade de catalisador em massa de 3%. Os resultados catalíticos mostraram que o catalisador pode ser utilizado para a produção de biodiesel, apresentando rendimento acima de 85% nas condições otimizadas de reação. O estudo mostrou que o catalisador ácido sólido SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ é barato e favorável, tem alta atividade catalítica e é estável para a produção de biodiesel usando matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres.

A produção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos, usando zircônia sulfatada, foi avaliada nos trabalhos de Patel, Brahmkhatri e Singh (2013). O catalisador sintetizado foi caracterizado por várias técnicas físico-químicas, tais como EDS, FTIR, medidas de área de superfície BET e determinação da acidez usando a n-butilamina. O uso do catalisador sintetizado foi explorado para a produção de biodiesel por meio da esterificação do ácido oleico com metanol e a influência de diferentes parâmetros da reação (razão molar ácido graxo/álcool, quantidade de catalisador, temperatura de reação e tempo) no desempenho catalítico foi estudada para otimizar as condições para obter o rendimento máximo de oleato de metila. Os resultados mostraram que o catalisador modificado com H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou o melhor desempenho para a produção de biodiesel por esterificação de ácido oleico (razão molar óleo/metanol de 1:40, por 12 horas, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, com 0,5 g de catalisador em relação à massa do ácido graxo), com rendimento máximo de 90% de oleato de metila. Este catalisador foi o que apresentou o maior percentual de SO_4^{2-} sobre o ZrO_2 , de acordo com a análise química realizada. O resultado de área específica mostra que a sulfatação do ZrO_2 reduz a área de superfície do óxido (170,0 para $128,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente para ZrO_2 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$). Além disso, os autores também observaram que a calcinação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ diminui ainda mais a área do sólido que passa de 128,8 para $46,03 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No entanto, foi observado que a acidez medida a partir da adsorção da n-butil amina aumentou para o sólido sulfatado e calcinado, o que pode ser devido à formação de fase tetragonal, bem como o aumento na acidez de Lewis de zircônio devido à calcinação, o que pode ter ajudado a melhorar a atividade do catalisador frente à reação estudada.

Li et al. (2010) prepararam o $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ utilizando os métodos de precipitação e impregnação do La^{3+} sobre a estrutura do material sulfatado e o testaram em reações de esterificação. As influências das condições de preparação do catalisador (quantidade de La^{3+} : 0%-0,25%; concentração da

solução de H_2SO_4 : 0,1-3 mol L^{-1} e temperatura de calcinação de 400-700 °C) foram estudadas. Nenhuma caracterização físico-química da estrutura dos catalisadores propostos neste estudo foi feita. Os resultados mostraram que a melhor quantidade de La^{3+} foi de 0,1% e isso ocorre, muito provavelmente, pois a carga do átomo de lantânio na superfície de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ mudaria o estado químico dos átomos e também o aumento da capacidade de carga eletrônica deste íon metálico pode densificar os sítios ácidos de Lewis que estão intimamente correlacionados com a atividade catalítica do catalisador. A carga de lantânio também pode fortalecer a interação dos grupos SO_4^{2-} com a estrutura do $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, evitando a perda destes grupos. Os autores também concluíram, em seus estudos, que a melhor concentração de H_2SO_4 para a impregnação de grupos SO_4^{2-} na superfície do $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ foi de 0,5 mol L^{-1} , que foi atribuído à formação de fortes sítios ácidos de Lewis. Os autores concluíram que altas concentrações de H_2SO_4 poderiam promover a dissolução dos óxidos. Em relação à temperatura usada para a calcinação dos catalisadores, observou-se que a máxima eficiência de conversão foi obtida quando a temperatura utilizada foi de 550 °C. Os autores atribuem isso ao importante papel que a temperatura tem na formação da estrutura do cristal de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ com os grupos SO_4^{2-} e os átomos de La^{3+} , que estão relacionados com a força dos sítios ácidos ativos e a área de superfície específica. Além disso, os efeitos dos parâmetros de reação também foram estudados. Os autores avaliaram a quantidade de catalisador (1-6%), a quantidade de metanol (0,5-2,2 mL de metanol/g de ácido graxo) e a temperatura de reação (40-90 °C). Com uma quantidade de 5% de catalisador, na relação de 1 mL de metanol/g de ácido graxo, por um período de 5 horas a 60 °C, a reação atingiu conversões acima de 95%.

O óxido de estanho sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) puro e suportado sobre sílica ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$) e alumina ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi testado em reações de transesterificação, por Lam, Lee e Mohamed (2009). Para a preparação do SO_4^{2-}

/SnO₂, o SnO₂ foi adicionado a uma solução de H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ e calcinado em temperaturas que variaram de 200-500 °C, por períodos entre 2 e 5 horas. Para a preparação dos demais catalisadores (SO₄²⁻/SnO₂-SiO₂ e SO₄²⁻/SnO₂-Al₂O₃), o mesmo procedimento foi seguido adicionando-se o SnO₂ a SiO₂ (ou Al₂O₃) em razões que variaram de 1:1 a 5:1 e sulfatando em seguida. O efeito do catalisador foi estudado em diferentes relações de massa, a fim de reforçar a atividade catalítica de SnO₂. O efeito de diferentes parâmetros, como temperatura de reação (100-200 °C), razão mássica de metanol/óleo (5:1 a 30:1), quantidade de catalisador (1-8%) e tempo reação (1-3 horas), foram estudados, a fim de otimizar as condições de reação para se obter a maior porcentagem de biodiesel. Os resultados de área superficial BET para os diferentes catalisadores produzidos mostraram que a sulfatação reduziu os valores destes parâmetros, conforme os dados apresentados na Tabela 7 e isto pode estar relacionado à impregnação dos grupos sulfatos na superfície do SnO₂, que causaria um colapso da estrutura do óxido. No entanto, os grupos sulfato impregnados aumentaram a largura e o volume dos poros do catalisador. Os autores atribuem como positivo este fenômeno para a síntese de biodiesel utilizando sólido ácido, uma vez que poros maiores minimizam as limitações de difusão, especialmente para as moléculas de cadeia carbônicas maiores.

Tabela 7 Propriedades texturais obtidas para os catalisadores a base de SnO₂

Catalisador	Área BET (m ² g ⁻¹)	Largura média dos poros (nm)	Volume dos poros (cm ³ g ⁻¹)
SnO ₂	8,32	8,1	0,0216
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ (300°C)	6,77	16,4	0,0273
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂ (300°C)	13,90	13,7	0,0403
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -Al ₂ O ₃ (300°C)	14,04	13,2	0,0505

A adição de suportes (SiO_2 ou Al_2O_3) ao catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ proporcionou um aumento da área BET e manteve as suas propriedades de mesoporos (catalisadores com largura média de poros variando entre 10 e 50 nm). Os autores verificaram que o $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ apresentou boa atividade com um rendimento de 92,3%, em 3 horas de reação, a 150 °C, com 3% em massa de catalisador, com razão de metanol/óleo de 15:1.

Costa et al. (2012) avaliaram a influência da incorporação de WO_3 sobre zeólita USY. Neste trabalho, os autores buscaram elucidar a influência da acidez destes novos catalisadores na atividade catalítica para a reação de esterificação. Todos os testes catalíticos foram realizados a 200 °C, utilizando ácido oleico e etanol com uma proporção molar de 1: 6 (ácido: álcool) e 10% de catalisador em relação a massa do ácido. Os resultados deste estudo mostraram que o tungstênio foi depositado, preferencialmente, dentro da estrutura de zeólita, interagindo, dessa forma, com os sítios de Brønsted da USY e também com os grupos silanóis presentes na superfície deste sólido, formando pequenos agregados. Os resultados também mostraram que a USY modificada com WO_3 apresentou sítios ácidos de Brønsted mais fortes, no entanto, esta incorporação diminuiu a quantidade desses sítios. A quantidade relativa destes sítios ácidos (sítios de Brønsted e sítios de Lewis) foi estimada pela relação entre as áreas obtidas pelos espectros de piridina adsorvida sobre a zeólita de partida e modificada. De acordo com os espectros observados, foi possível perceber uma redução das bandas atribuídas a acidez de Brønsted para os sólidos modificados com WO_3 . Além disso, a razão Lewis/Brønsted para os catalisadores modificados aumentou (2,38 para HUSY e 2,51 para USY modificada com 11,4% de WO_3). Os resultados mostraram que todos os catalisadores de USY/ WO_3 foram mais ativos do que USY de partida para a reação de esterificação do ácido oleico com etanol com conversão superior a 74%.

Sólidos ácidos do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM-41}$ foram preparados por Pan et al. (2013) e aplicados nas reações de esterificação do ácido acético e do ácido cítrico com butanol. Na Tabela 8 apresentam-se algumas das principais propriedades dos catalisadores obtidos. Verificou-se que a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ tem uma pequena área de superfície BET ($88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e baixo volume de poro ($0,044 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), em relação aos demais catalisadores preparados. Por meio da impregnação da $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ sobre MCM-41, tanto a área quanto o volume dos poros deste novo catalisador foram superiores ao da $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$. Dessa forma, ficou evidente que um novo catalisador ácido mesoporoso foi obtido, que tem como vantagem uma estreita distribuição de poros e elevada área BET, assim como elevado diâmetro de poros. No entanto, foi observado que o aumento da proporção de 20 para 70 da quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ presente na superfície da MCM-41 reduz em mais da metade o valor da área BET e do volume de poros deste sólido, conforme observado na Tabela 8. Os autores atribuem este fato a um bloqueio parcial dos mesoporos da MCM-41 pelas espécies $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$, devido à grande quantidade destes grupos presentes no meio reacional.

Tabela 8 Propriedades físico-químicas dos sólidos usados como catalisadores (PAN et al., 2013)

Amostra	MCM-41	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$	$20\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM41}^\#$	$70\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM41}^\#$
BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	681	88	324	149
Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,769	0,044	0,412	0,148
Diâmetro de poro (nm)	2,8	-	2,7	-
Teor de enxofre (%)	-	9,8	6,9	9,4
Razão atômica S/Al	-	1:5,39	1:1,61	1:3,87

[#] em que 20 e 70 representam o percentual de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ sobre MCM-41

Ainda de acordo com os trabalho de Pan et al. (2013), as análises por FTIR-Py destes catalisadores mostraram que ambos apresentam sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Por meio das medidas de TPD-NH₃, verificou-se que todas as amostras apresentaram picos de dessorção na região de 100 °C a 650 °C, o que sugere uma ampla heterogeneidade de sítios ácidos. Em relação às condições de reação, variou apenas a quantidade de catalisador presente no meio reacional (variando de 0,38% a 1,55%). Os demais parâmetros foram mantidos constantes, sendo a temperatura fixa entre 115-118 °C, a razão molar de n-butanol para ácido acético foi de 3: 1 e o tempo de reação de 3 horas. A amostra 70Al₂O₃/SO₄²⁻/MCM41 apresentou o máximo de conversão (99,3%) quando 1,55% de catalisador foi usado no ambiente reacional. Os resultados de conversão estão de acordo com o número de sítios ácidos determinados por FTIR-Py e TPD-NH₃. A amostra 20Al₂O₃/SO₄²⁻/MCM-41 apresentou conversão muito próxima à da amostra 70Al₂O₃/SO₄²⁻/MCM-41 e mais elevada em comparação com Al₂O₃/SO₄²⁻. Isto pode ser justificado pela área BET superior encontrada para esta amostra em relação a Al₂O₃/SO₄²⁻.

Zeólitas do tipo HUSY e Ce/HUSY foram utilizadas como catalisadores para a produção de biodiesel por Borges et al. (2013). A caracterização destes sólidos é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 Propriedades texturais da zeólita HUSY e Ce/HUSY (BORGES et al., 2013)

Parâmetros	HUSY	Ce/HUSY
Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	635	565
Área de microporo ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	571	530
Área externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	64	35
Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,36	0,31
Volume de microporo ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,26	0,25
Nº de sítios ácidos (mmol g^{-1})	0,88	0,78
Teor de Ce	-	4,2
Si/Al (total)	2,2	2,2

De acordo com os dados obtidos, os autores concluíram que todos os parâmetros de superfície foram reduzidos após a impregnação com cério. Os autores constataram também que as espécies de cério foram depositadas sobre os microporos internos e sobre a superfície externa da zeólita. Já os dados de acidez destes sólidos mostraram que a zeólita HUSY exibe dois locais com fortes sítios ácidos de Brønsted e que as espécies de cério interagiram com esses sítios, gerando novos sítios ácidos de Lewis. De acordo com os resultados apresentados por estes autores, observa-se que a impregnação de cério em HUSY causa uma redução da acidez total deste material, devido a uma interação das partículas de CeO_2 ou de íons Ce com os sítios de Brønsted. A análise da atividade catalítica destes materiais foi avaliada durante três ciclos de reação e os resultados são apresentados na Tabela 10. Ambas as zeólitas apresentaram elevada atividade catalítica para a conversão dos triglicerídeos em biodiesel, no entanto, os resultados mostraram que a incorporação de cério na HUSY resultou numa maior estabilidade estrutural e ácida em relação à HUSY, o que fez com que a atividade deste catalisador se mantivesse acima de 99%, durante os três ciclos de reação.

Tabela 10 Conversão obtida para HUSY e CE/HUSY nos três ciclos de reação (BORGES et al., 2013)

Ciclos de reação	HUSY	Ce/HUSY
1	99,7	99,8
2	97,9	99,6
3	96,4	99,5

O uso de zeólita HBEA pura e impregnada com o íon lantânio (La^{3+}) na transesterificação do óleo de soja foi avaliado por Shu et al. (2007). O catalisador foi preparado pelo método da troca iônica e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado como precursor de troca iônica para incorporar íons La^{3+} na HBEA. Para as reações, foram avaliadas a quantidade de metanol (35-80 mL), a temperatura (45°-70°C) e a quantidade de catalisador (0,5-1,5 g). A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi avaliada por FTIR-Py e, pelo espectro, foi observada a presença do íon piridino (piridina em sítios de Brønsted) em 1.545 cm^{-1} e de piridina em sítios de Lewis, em 1.455 cm^{-1} . Os autores observaram que a conversão em ésteres metílicos elevou-se à medida que aumentaram os valores de todos os parâmetros do processo. A zeólita modificada com La^{3+} (10% em peso) se mostrou mais efetiva devido à presença do La^{3+} , alcançando 49% de rendimento dos triglicerídeos, com 1,1% de catalisador, com razão molar de 14,5 (álcool/óleo), em 4 horas de reação. Os autores também concluíram que, como o acesso dos triglicéridos ao interior da HBEA é restrito devido ao seu tamanho, a troca iônica com o La^{3+} provavelmente ocorreu na superfície externa da HBEA, devido ao grande tamanho do La^{3+} que, possivelmente, aumentou os sítios ácidos superficiais exteriores da HBEA. Assim, a HBEA/ La^{3+} tem maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted externos disponíveis para a reação.

A atividade catalítica de diferentes zeólitas foi estudada na esterificação do ácido oleico com metanol, por Chung e Park (2009). A influência de acidez e estrutura dos poros das zeólitas foi investigada em relação à conversão do ácido

oleico a oleato de metila. As razões Si/Al das zeólitas foram 25, 10, 3 e 13, para HMFI, HMOR, HFAU e HBEA, respectivamente. A medida de acidez revelou que HMFI e HMOR têm o maior número de sítios ácidos fortes, enquanto a HBEA tem sítios ácidos fracos e poucos sítios ácidos fortes e a HFAU, muitos sítios fracos. A conversão de ácido oleico foi de cerca de 80% nas zeólitas HMOR e HMFI. A conversão do ácido oleico a oleato de metila foi maior nestas zeólitas, pois a quantidade de sítios ácidos fortes em suas estruturas em relação às demais zeólitas é maior. Os autores concluíram que a quantidade de sítios ácidos das zeólitas afeta significativamente a atividade catalítica em reações de esterificação de ácido oleico. Para a HFAU e para a HBEA, as porcentagens de conversão foram de, aproximadamente, 75% e 70%, respectivamente.

Chung, Chang e Park (2008) avaliaram diferentes tipos de zeólitas na esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura. Nestes estudos foram testadas as zeólitas mordenita (MOR), faujasita (FAU), HZSM-5, HMFI e HBEA, com diferentes razões Si/Al e com diferentes forças ácidas. Pelos resultados, os autores concluíram que o aumento da razão Si/Al influencia negativamente a conversão dos ácidos graxos aos ésteres correspondentes, já que o aumento da quantidade de alumínio está diretamente ligado à força ácida, ou seja, a conversão é maior quanto maior for a quantidade de sítios ácidos do catalisador. Os autores observaram também que tanto a ZSM-5 quanto a MOR obtiveram resultados próximos e similares (78% e 80%, respectivamente) e os melhores dentre as outras zeólitas, à temperatura de 60 °C, em 3 horas de reação, razão molar de 30:1 (álcool/óleo) e 1 g de catalisador. Os autores observaram também que a acidez não é o único parâmetro importante para o processo, pois existem outros fatores, como a estrutura dos poros, que também precisam ser avaliados. Na Tabela 11 são apresentadas algumas características das zeólitas utilizadas na esterificação dos ácidos graxos.

Tabela 11 Conversão de ácido graxo livre e TPD-NH₃ das zeólitas HMF1 e HMOR com diferentes razões Si/Al. Adaptado de Chung, Chang e Park (2008)

Zeólita	Razão Si/Al	Acidez (mmol/g)	Temp. ^{máx} (°C)	% de conversão
HMF1	25	$7,9 \times 10^{-2}$	142	80,6
	50	$4,5 \times 10^{-2}$	122	77,1
	75	$3,8 \times 10^{-2}$	102	75,3
	350	$0,5 \times 10^{-2}$	87	60,6
HMOR	10	$15,1 \times 10^{-2}$	237	80,9
	13	$13,0 \times 10^{-2}$	235	79,4
	64	$6,6 \times 10^{-2}$	177	76,7
	100	$3,0 \times 10^{-2}$	152	76,5

Diante do exposto, a busca por um catalisador que seja ativo e eficiente para a reação de esterificação, visando à produção do biodiesel, é um assunto de extrema importância científica e tecnológica e, diante dos resultados apresentados, percebe-se que a busca por um material que tenha estrutura de poros, força e quantidade de sítios ácidos adequada é ainda mais importante. Sendo assim, o uso de zeólitas com uma estrutura de poros adequada e sítios superácidos pode ser uma alternativa atraente e interessante para a indústria de produção de biodiesel.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Preparação da HZSM-5 desaluminizada com ácido cítrico

A zeólita HZSM-5 de partida usada neste trabalho foi doada pela empresa Zeochem (lote nº V1148.4), com razão Si/Al de 14. A HZSM-5 de partida (HZ) foi desaluminizada com ácido cítrico (AC) (Vetec, 99,5%), tendo sido avaliada a influência da temperatura de tratamento (60 e 80 °C) e da concentração do ácido cítrico (AC) (0,5; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹). O procedimento consistiu no preparo da solução de ácido cítrico na concentração desejada, que foi mantida sob agitação e, após completa solubilização do mesmo, certa quantidade da zeólita foi adicionada ao béquer, mantendo uma relação de 1:20 de HZ:AC. Este sistema foi mantido sob agitação e aquecimento na temperatura desejada do tratamento por 3 horas. Após este período, a mistura foi filtrada a vácuo, lavada com água tipo II e seca em estufa, a 100 °C, por uma noite. O sólido resultante foi calcinado a 500 °C, em reator de quartzo, por 4 horas, à taxa de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹, para a obtenção dos seguintes catalisadores: HZ/0,5/60; HZ/0,5/80; HZ/1,0/60; HZ/1,0/80; HZ/2,0/60; HZ/2,0/80 (HZ/concentração de AC/temperatura de tratamento) (VIEIRA et al., 2015).

3.1.2 Preparação do óxido de lantânio (La₂O₃)

O óxido de lantânio (La₂O₃) foi sintetizado via rota do complexo polimerizável (método Pechini), indicada na literatura como uma metodologia capaz de fornecer materiais com composição desejada, alta cristalinidade e

homogeneidade estrutural. O procedimento consistiu no preparo de soluções do nitrato metálico correspondente ao átomo de lantânio, e que foram adicionadas na quantidade adequada a uma solução de ácido cítrico, de maneira que a relação entre o número de mols total de cátions metálicos (M) e o número de mols de ácido cítrico (AC), *i.e.*, M:AC fosse de 1:3. Essa mistura foi submetida à agitação em béquer e aquecida a 60 °C, por cerca de 1 hora, para homogeneização. Após este período, etilenoglicol (EG) foi adicionado à mistura na proporção mássica de 2:3 em relação ao ácido cítrico (EG:AC = 2:3), ainda sob agitação contínua, mas sob aquecimento a 100 °C, por cerca de 2 horas.

Após evaporação do solvente e liberação de vapores de NO_x, a resina formada (complexo polimerizado) foi levada à estufa, a 100 °C, para secagem, por uma noite. O material obtido foi triturado e, então, pré-calcinado em mufla sem circulação de ar, a 350 °C, por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para promover a pirólise dos compostos orgânicos. Após este tratamento obteve-se um polímero pirolisado correspondente a um material rico em matéria orgânica. Esse material foi desaglomerado em almofariz e pistilo e, em seguida, calcinado em reator de quartzo a 750 °C, por 5 horas, à taxa de 5 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 75 mL min⁻¹, para a obtenção do óxido de lantânio (La₂O₃) (PEDROSA et al., 2004).

3.1.3 Preparação da HZSM-5 modificada com SO₄²⁻/La₂O₃

Para a preparação dos catalisadores de HZ modificada com SO₄²⁻/La₂O₃, foram testadas zeólitas previamente desaluminizadas com ácido cítrico 1,0 mol L⁻¹, a 60 °C (este catalisador foi chamado de HZ_{mod}) e zeólitas não desaluminizadas (HZSM-5 de partida - HZ). Esta etapa do trabalho foi realizada a fim de se avaliar o efeito que o tratamento com o ácido cítrico poderia provocar sobre os novos catalisadores sintetizados. Para a preparação do SO₄²⁻

/La₂O₃/HZ_{mod}, 10 g de HZ_{mod} e 1 g de La₂O₃ sintetizado previamente pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) foram adicionados lentamente a 110 mL de ácido sulfúrico (Vetec, 98%) 3 mol L⁻¹ e mantidos sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. O sólido resultante foi filtrado a vácuo, lavado com água tipo II e seco em estufa, a 100 °C, por 15 horas. Parte deste material foi calcinada a 350 °C e a outra parte a 600 °C, por 3 horas, a uma taxa de 10°C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 150 mL min⁻¹, para a obtenção do material desejado (VIEIRA et al., 2013). Estes catalisadores foram chamados de OLS/HZ_{mod}/T (em que OLS corresponde ao SO₄²⁻/La₂O₃ e T à temperatura usada para calcinação a 350 ou 600 °C). Este mesmo procedimento foi realizado para a HZSM-5 de partida (HZ). Os catalisadores foram chamados de OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600. A preparação dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Catálise e Biocombustível da UFLA

3.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

O perfil de perda de massa (ATG) de cada amostra foi analisado em uma termobalança Setaram, modelo Setsys Evolution. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio (30 mL min⁻¹), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 °C (temperatura ambiente) a 900 °C. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

3.2.2 Fluorescência de raios X

A composição química dos diferentes catalisadores utilizados foi determinada por meio da análise por fluorescência de raios X (FRX) em um espectrômetro Philips PW1480 X-Ray (com tubo anodo de Rh), usando uma curva de calibração obtida a partir de diferentes zeólitas usadas como referência (zeólitas com diferentes razões Si/Al). As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

3.2.3 Difração de raios-X

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Bruker modelo AXS Advance D8, com uma radiação Cu-K α (1,5406 Å), operando com radiação incidente de 40 kV e 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos num intervalo de 5 to 65° (2 θ), com passo de varredura de 0,05 e espaço de tempo de 3 segundos. Este estudo teve como objetivo acompanhar a variação da cristalinidade das amostras de acordo com os tratamentos sofridos. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

3.2.4 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

Medidas de adsorção/dessorção física de N₂ a 196 °C foram feitas utilizando-se um analisador Micromeritics modelo ASAP 2010. Antes dos experimentos de adsorção as amostras foram degaseificadas a 350 °C, por um período de 4 horas. O volume de microporos (V_{micro}), assim como a área de superfície externa (S_{ext}), foi determinado utilizando o método t-plot. O volume

total de poros (V_{tot}) foi determinado a partir do volume adsorvido de N_2 para a pressão P/P_0 de 0,97. O volume de mesoporos (V_{meso}) foi determinado a partir da diferença entre o volume total e o volume de microporos. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Bruker Vertex 70V, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Os espectros de absorção de infravermelho foram obtidos com pastilhas de KBr, todas elas contendo 200 mg de KBr e 2 mg da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

3.2.6 Adsorção/dessorção de piridina ou colidina seguida por análise de espectroscopia na região do infravermelho

Os catalisadores foram submetidos à determinação qualitativa e quantitativa de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, pela técnica de espectroscopia de infravermelho, utilizando como moléculas sonda piridina e colidina em um aparelho Nicolet Nexus spectrometer, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans. As amostras, em forma de pastilhas autossuportadas (com massas entre 10 e 15 mg), foram pré-tratadas a 450°C, durante 3 horas, sob vácuo secundário, a 10^{-6} mbar. Para a adsorção da piridina, após o período de pré-tratamento, diminuiu-se a temperatura para 150 °C e colocou-se a pastilha em contato com 1,5 mbar de piridina, durante 10 minutos. O excesso de piridina foi removido, fazendo-se uma evacuação no sistema a 150 °C, durante 30 minutos, com vácuo secundário ($P = 10^{-6}$ mbar) e registrou-se o primeiro espectro. Elevou-se a temperatura para

250 °C (mantendo-se a pastilha nesta temperatura durante 30 minutos, também sob vácuo secundário) e registrou-se o segundo espectro, procedimento esse que foi repetido a 350 e a 450 °C. O espectro de background, sempre registrado em condições idênticas e sem a amostra, foi realizado antes de cada aquisição dos espectros e automaticamente subtraído. Para a adsorção de colidina, o mesmo procedimento foi seguido, porém, o espectro foi registrado apenas na temperatura de 150 °C.

Ensaio de adsorção de piridina e colidina também foram realizados à temperatura de 200 °C. Para este ensaio, foi realizado um pré-tratamento a 200°C, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, nas mesmas condições de pressão descritas. Após este período, a amina desejada foi inserida no sistema, colocou-se a pastilha em contato com a piridina ou a colidina durante 10 minutos e, em seguida, o excesso foi removido, aplicando-se vácuo secundário (10⁻⁶ mbar) no sistema a 200 °C, durante 30 minutos. Logo a seguir, foi registrado o espectro (a 200 °C).

Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram identificados pela análise dos espectros de FTIR de piridina adsorvida (150 °C) e dessorvida (250, 350 e 450 °C), por 30 minutos, sob alto vácuo, sendo que, a 150 °C, foi possível avaliar a quantidade de centros de Lewis e Brønsted enquanto que com a dessorção a 250, 350 e 450 °C foi possível avaliar a força ácida destes centros. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis capaz de reter a piridina foi determinada usando-se as áreas das bandas de absorvância a 1.545 e 1.450 cm⁻¹, respectivamente. As absorvâncias usadas foram 1,13 e 1,28 cm μmol⁻¹, para a ligação da piridina aos centros de Brønsted e Lewis, respectivamente (GUINNET; AYRAULT; DATKA, 1997). A acidez externa total foi medida a partir da adsorção da molécula de colidina. A quantificação foi feita usando o valor da área encontrada na região entre 1.600 a 1.700 cm⁻¹. A absorvância usada foi de 10,1 cm μmol⁻¹ (NESTERENKO et al., 2006). Para a quantificação,

todas as áreas foram normatizadas utilizando-se o software do programa OMNIC.

3.3 Reações modelo

3.3.1 Reações modelo de craqueamento do heptano e do metilciclo-hexano

As amostras de HZSM-5 desaluminizadas com ácido cítrico também foram caracterizadas no que diz respeito à sua acidez e à acessibilidade dos poros por meio da realização de duas reações modelo de transformação dos hidrocarbonetos: heptano, um alceno linear, cuja transformação é extremamente dependente da força ácida, e metilciclo-hexano, uma molécula volumosa em que a difusão para a rede porosa da HZSM-5 é limitada (GRAÇA et al., 2010, 2011).

As amostras estudadas (200 mg em base seca) passaram por um pré-tratamento a 450 °C, sob atmosfera de N₂ (60 mL min⁻¹), por um período de 8 horas e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O reator foi alimentado com 10% em mol do reagente (heptano ou metilciclo-hexano - Merck, 99%) e 90% em mol de N₂. O fluxo do reagente líquido (heptano ou metilciclo-hexano) foi mantido constante (4 mL h⁻¹) por uma bomba dosadora (B.Braun) e o fluxo de N₂ (120 mL min⁻¹) foi mantido constante por um controlador Brooks Instrument. As amostras do reator foram retiradas em diferentes *time-on-stream* (TOS), 2, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos, usando uma válvula VICI de 10 posições (o primeiro TOS era o tempo necessário para se obter uma pressão estável de reagente no reator). A saída do reator e a válvula permaneceram aquecidas por um conjunto de resistências, de modo que não houvesse condensação dos vapores dos produtos da reação. Os testes foram realizados com um tempo de contato ($\tau = 1/\text{WHSV}$) de 4 minutos. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID),

em um aparelho Shimadzu GC-14B. A coluna capilar usada foi a Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (50 m) de sílica fundida e nitrogênio foi usado como gás carreador.

O tratamento de dados (aquisição e integração) foi realizado por um computador com o auxílio do software comercializado pela Shimadzu, CLASS-VP (Chromatography Laboratory Automated Software System). A identificação dos vários picos baseou-se nos dados já existentes para a mesma instalação catalítica. A instalação experimental está apresentada e esquematizada na Figura 14.

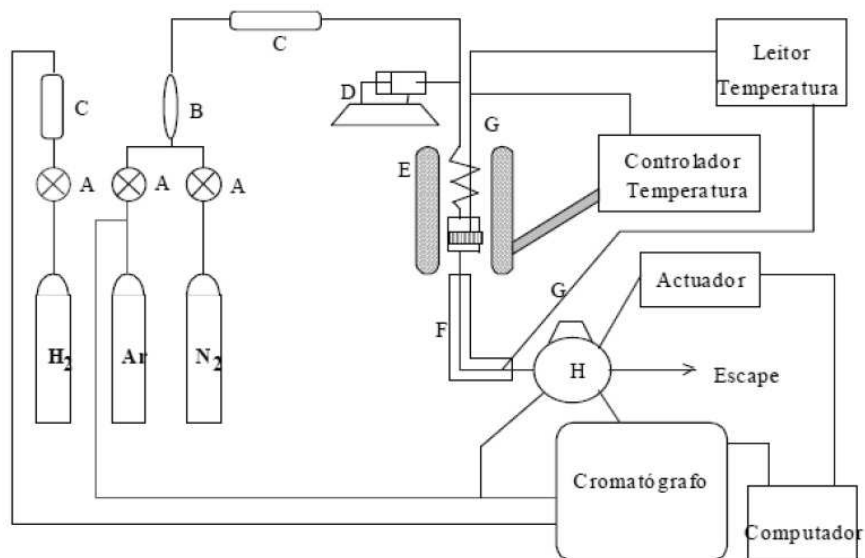


Figura 14 Esquema da unidade experimental

A = válvula de regulagem; B = fluxímetro; C = secantes; D = bombas de alimentação da carga; E = forno; F = aquecimento da linha de saída do reator; G = termopares; H = válvula de amostragem; = leito catalítico

Neste trabalho, as conversões foram determinadas para as transformações do heptano e do metilciclo-hexano utilizando-se a equação 1, em que foram estimadas de acordo com as áreas obtidas para os cromatogramas.

$$\text{Conversão (\%)} = \left(1 - \frac{A_{\text{Reagente}}}{A_{\text{Total}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

3.3.2 Reação modelo de isomerização do 1-buteno

A fim de se tentar compreender as propriedades ácidas e catalíticas dos sólidos estudados, realizaram-se testes com reação modelo de isomerização do 1-buteno. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo de pirex, na temperatura de 100 °C, à pressão atmosférica, em fase gasosa.

As amostras estudadas (100 mg em base seca) passaram por um pré-tratamento a 200 °C e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ (60 mL min⁻¹), pelo período de 1 hora. O reator foi alimentado com 8,5% em mol do 1-buteno e 91,5% em mol de N₂. O fluxo do 1-buteno gasoso e do N₂ foi mantido constante (5 e 60 mL min⁻¹, respectivamente) por um controlador Brooks. As amostras do reator foram retiradas em diferentes *time-on-stream* (TOS), 2, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos, usando uma válvula VICI de 10 posições. A saída do reator e a válvula permaneceram aquecidas por um conjunto de resistências, de modo que não houvesse condensação dos vapores dos produtos da reação. Os testes foram realizados com um tempo de contato de 56 minutos. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), em um aparelho Shimadzu GC-14B. A coluna capilar usada foi a Plot Al₂O₃/KCl (50 m) de sílica fundida e nitrogênio foi usado como gás carreador.

A unidade usada para os ensaios catalíticos foi a mesma apresentada na Figura 14. As conversões, o rendimento e a seletividade também foram calculados de acordo com a equação 1, já apresentada.

3.4 Testes catalíticos para a esterificação do ácido oleico

De modo a simular a produção de biodiesel via reação de esterificação, a conversão do ácido oleico (Vetec, 99 %) a oleato de metila na presença de metanol (JTBaker, 99,9 %) foi usada como reação modelo. Os experimentos foram realizados em batelada em reator cilíndrico de 20 mL de volume, em diferentes temperaturas (50, 75 e 100 °C), porcentagens de catalisador em relação à massa de ácido oleico (2, 5 e 10%) e relação molar ácido oleico/álcool (1:10, 1:20 e 1:45). Para todas as reações foi utilizado um volume fixo de metanol de 5 mL e apenas os volumes de ácido oleico eram variados de acordo com a razão molar estudada (razão molar de 1:10 – 4 mL; 1:20 – 2 mL e 1:45 – 0,9 mL de ácido oleico). Para se determinar as melhores condições de reação, o sistema foi avaliado por um período fixo de 4 horas. Para a determinação da energia de ativação das reações com os diferentes catalisadores, foram avaliadas conversões nos tempos de 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 horas nas melhores condições pré-estabelecidas pelo tempo de 4 horas. Para as reações, o sistema foi lacrado e mantido sob agitação constante por meio de um banho de silicone. Em tempos determinados, uma alíquota de 10 µL era retirada, diluída em 1 mL de hexano (Synth, 98,5%), juntamente com 50 µL de um padrão interno (tricaprilina - Sigma Aldrich, 99 %) e analisadas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise e Bicomcombustíveis do DQI/UFLA.

A quantificação do oleato de metila foi realizada em um aparelho Agilent Technology 7890 A. A coluna capilar usada foi a HP-5 Agilent (30 m x

0,320 mm x 0,25 μm), com fase polar 5% fenil metil siloxano. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 80 $^{\circ}\text{C}$, seguida de aquecimento até 250 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 1 minuto (sendo o tempo total de corrida de 28,71 minutos), temperatura do injetor de 250 $^{\circ}\text{C}$, temperatura do detector FID de 375 $^{\circ}\text{C}$, gás carreador hélio (1,1 mL min^{-1}), taxa de split 1:20 e volume injetado de 1 μL . As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

A conversão do ácido oleico a oleato de metila foi calculada por meio da área de cada pico formado durante as reações nas diferentes condições propostas. A conversão foi determinada de acordo com a equação 2.

$$\text{Conversão (\%)} = \left(1 - \frac{N_{\text{Final-éster}}}{N_{\text{Total-éster}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que $N_{\text{Total-éster}}$ = n $^{\circ}$ total de mol de éster formado, segundo a estequiometria da reação

$N_{\text{Final-éster}}$ = n $^{\circ}$ de mol de éster formado no final da reação e quantificado por CG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e a discussão dos resultados estão divididas em duas etapas. Na primeira etapa foram avaliados os catalisadores baseados na zeólita desaluminizada com ácido cítrico e na segunda etapa foram avaliados os catalisadores de zeólita modificada com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$.

4.1 HZSM-5 Desaluminizada com ácido cítrico

4.1.1 Caracterizações dos catalisadores

Na Figura 15 apresenta-se o difratograma de raios X da zeólita HZ e das amostras desaluminizadas. A identificação das fases está baseada na comparação dos difratogramas com padrões que podem ser de amostras conhecidas existentes no laboratório ou com dados colecionados pelo International Center for Diffraction Data (ICDD). No caso das zeólitas, existem espectros simulados de difração que podem ser utilizados como padrão (TREACY; HIGGINS, 2001).

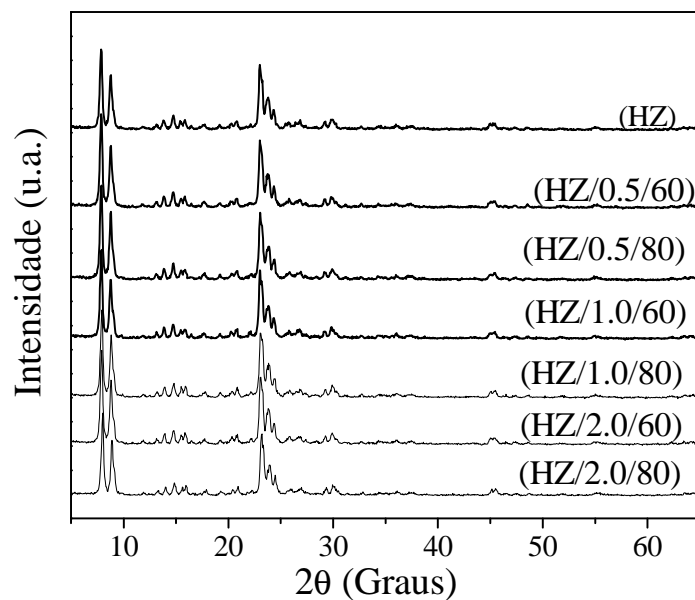


Figura 15 Padrão de raio X da amostra HZSM-5 de partida e das amostras desaluminizadas

Os principais picos presentes na estrutura da zeólita HZSM-5 (HZ) e as distâncias interplanares, calculados através da lei de Bragg, estão assinalados na Tabela 12. Para as amostras desaluminizadas foram encontrados os mesmos picos e valores de distâncias interplanares. A análise indica que as amostras apresentam picos característicos de zeólita com estrutura MFI, com elevada pureza e cristalinidade (TREACY; HIGGINS, 2001).

Tabela 12 Principais picos característicos da estrutura da zeólita HZSM-5

HZSM-5		
hkl	2θ	d_{hkl}
(011)	7,85	11,25
(020)	8,80	10,04
(051)	23,00	3,86
(511)	23,80	3,74
(-311)	24,35	3,65

Na Tabela 13 apresentam-se os valores de porcentagem de cristalinidade das amostras estudadas neste trabalho. A porcentagem de cristalinidade das zeólitas foi determinada por meio da equação 3.

$$\% C_{DRX} = \frac{\left(\sum A_{picos} (22 - 25^\circ)_{amostra} \right)}{\left(\sum A_{picos} (22 - 25^\circ)_{padrão} \right)} \times 100 \quad (3)$$

em que %C_{DRX}: porcentagem de cristalinidade da amostra; A_{picos}: área sob os picos do difratograma

Na avaliação da cristalinidade em zeólitas escolhem-se picos do difratograma, os quais são minimamente influenciados pela água de hidratação. No caso de zeólitas ZSM-5, a recomendação da literatura (KULKARNI et al., 1982) é considerar os picos localizados na região $2\theta = 22-25^\circ$. Pelos dados apresentados pode-se afirmar que as amostras tratadas com ácido cítrico em diferentes concentrações e temperaturas não perderam a sua cristalinidade, sendo estes valores compreendidos entre 90% e 100%.

Lin et al. (2007), avaliando o efeito do ácido cítrico 1,2 M, a 65 °C, por um período de 6 horas, como agente desaluminizante para a zeólita HZSM-5, observaram que os padrões de difração das amostras apresentam os mesmos picos, o que indica que o ácido cítrico não altera de forma significativa a sua

estrutura. Em relação ao percentual de cristalinidade, os autores observaram que, em relação à amostra de partida, um aumento de 4% deste parâmetro foi obtido.

Tabela 13 Razão Si/Al e cristalinidade das amostras

Catalisador	Si/Al ^a	Cristalinidade (%) ^b
HZ	11,4	100
HZ/0,5/60	14,4	97
HZ/0,5/80	14,6	97
HZ/1,0/60	13,9	95
HZ/1,0/80	14,6	96
HZ/2,0/60	14,0	94
HZ/2,0/80	15,0	95

^a obtida por FRX; ^b obtida por DRX

A razão Si/Al, determinada a partir da análise de FRX, é também apresentada na Tabela 13. A zeólita de partida HZ apresentou o menor valor para a razão Si/Al (11,4), ou seja, maior quantidade de alumínio na zeólita, enquanto as amostras desaluminizadas com ácido cítrico apresentaram razões Si/Al ligeiramente superiores (13,9-15,0). Estes resultados sugerem que parte do alumínio foi removida da estrutura da HZ durante este tratamento. Resultados semelhantes também foram obtidos por Xia et al. (2006). De acordo com estes autores, a capacidade do ácido cítrico em desaluminizar zeólitas é devido à capacidade de coordenação que existe entre esta molécula e os átomos de alumínio presentes na estrutura da zeólita.

Lin et al. (2007), ao avaliarem a HZSM-5 desaluminizada com ácido cítrico, observaram que a razão SiO/Al₂O₃ praticamente manteve-se inalterada devido ao tratamento (51,2 para HZSM-5 de partida e 51,7 para a amostra desaluminizada)

Na Figura 16 apresentam-se as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para a amostra HZ e das zeólitas desaluminizadas.

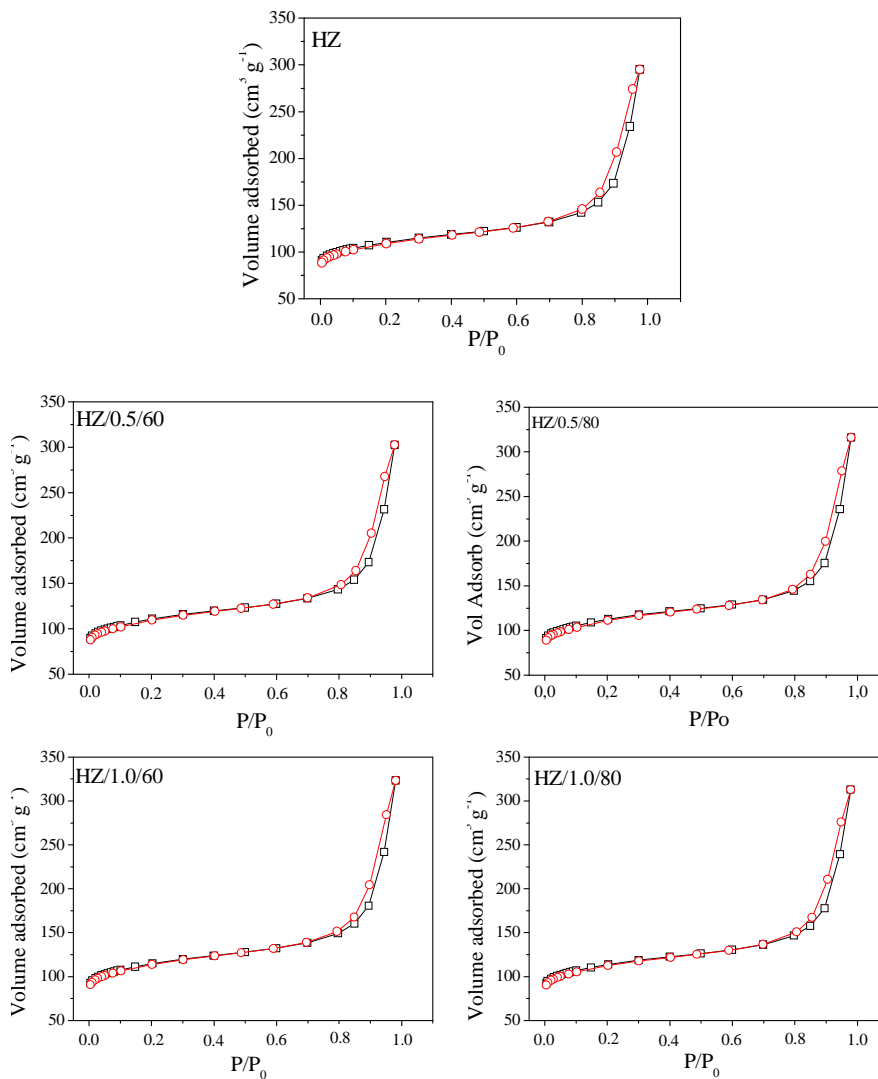
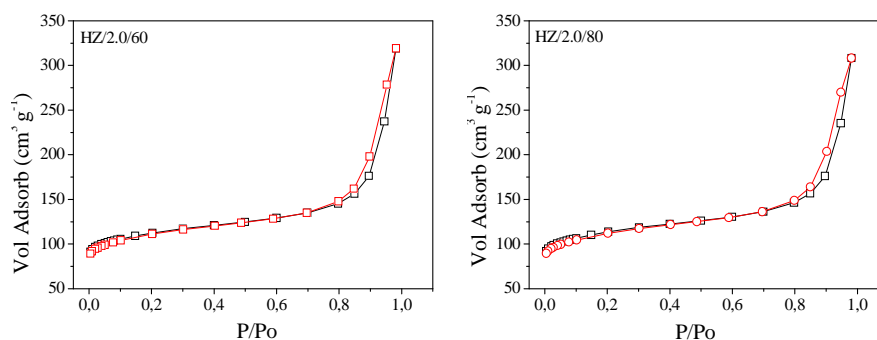


Figura 16 Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 obtida para a HZ de partida e para algumas amostras desaluminizadas, sendo $-\square-$ isoterma de adsorção e $-o-$ isoterma de dessorção

(...continua...)



As isothermas apresentaram perfis característicos de isoterma Tipo IV, com a presença de histerese em altas pressões, histerese do tipo H3, segundo classificação da IUPAC (1976). O consumo total a altas P/P0 pode ser controlado por três mecanismos que são: (1) preenchimento intracristalino, (2) adsorção em multicamadas sobre a superfície externa e (3) condensação capilar dentro da estrutura do poro (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Observa-se, na Figura 16, a existência de microporos devido à quantidade de N₂ adsorvido em baixas pressões relativas e, também, à presença de um ciclo de histerese na isoterma de adsorção/dessorção de N₂, indicando a presença de mesoporos que aparentam estar em grande quantidade na amostra, devido à acentuada subida do ramo de adsorção para P/P0 próximo a 1 (STORCK; BRETINGER; MAIER, 1998). Guisnet e Ramôa Ribeiro (2004) atribuem este tipo de isoterma à presença de mesoporos interpartícula, criados pela aglomeração de pequenos cristalitos e a superfície desses mesoporos (superfície externa dos cristalitos) pode conter centros ativos. Observa-se, também, a presença de microporos devido à quantidade de N₂ adsorvido em baixas pressões relativas.

Os dados da adsorção de N₂ foram tratados de acordo com o método t-plot (LIPPENS; LINSEN; BOER, 1964) e forneceram os valores de área externa

(A_{ext}), volume de microporos (V_{micro}) e total de poros (V_{total}). Os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 Parâmetros texturais dos catalisadores

Zeólita	$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})^a$	$V_{\text{total}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})^a$
HZ	0,14	0,45	69
HZ/0,5/60	0,15	0,49	71
HZ/0,5/80	0,14	0,46	73
HZ/1,0/60	0,15	0,50	77
HZ/1,0/80	0,15	0,49	73
HZ/2,0/60	0,14	0,49	74
HZ/2,0/80	0,15	0,48	72

a) obtido a partir do t-plot

Observa-se que a desaluminação da HZ com ácido cítrico não tem influência sobre os volumes de microporos (V_{micro}). No entanto, as amostras modificadas com ácido cítrico mostram que o volume total de poros (exceto HZ/0,5/80 e HZ/2,0/80) e a área externa (exceto HZ/0,5/60 e HZ/2,0/80) foram ligeiramente superiores em relação à amostra de partida, sendo o máximo obtido para a amostra HZ/1,0/60. Para a HZSM-5, a contribuição dos mesoporos é estimada em 25% do volume total de poros (GIL; MASSINON; GRANGE, 1995).

Uma tendência semelhante foi verificada em estudos de Xiao et al. (2011) que concluíram que a condição ideal de desaluminização foi concentração de ácido cítrico de 1,0 mol L⁻¹ e temperatura de 80 °C. Estes autores indicam, em seus trabalhos, que a criação de mesoporos e área externa com a desaluminização precisa ser equilibrada com a quantidade de sítios ácidos finais e que uma desaluminização muito grave poderia destruir parcialmente a estrutura da zeólita, deixando poucos sítios ácidos necessários para uma reação

catalítica. Além disso, Xin-Mei e Zi-Feng (2001) mostram que, durante o tratamento da zeólita Y, as moléculas de ácido cítrico podem formar complexos com os átomos de Al, dando origem a um alargamento e uma abertura dos microporos essencialmente presentes na superfície externa (por causa do tamanho da molécula cítrico ácido), e que uma concentração de ácido ideal também seria necessária para otimizar as propriedades texturais e ácidas finais da zeólita.

Em relação à temperatura em que o tratamento foi realizado, pode-se inferir que a mesma não foi um parâmetro determinante para a desaluminização da HZ, exceto para o tratamento a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que a amostra HZ/1,0/60 foi a que apresentou o maior S_{ext} ($77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O aumento observado para esta amostra em relação à HZ de partida foi de, aproximadamente, 11%. Já para amostra HZ/1,0/80, este aumento foi de, aproximadamente, 7%.

Na Figura 17 apresentam-se os espectros de FTIR da HZ de partida e das amostras desaluminizadas.

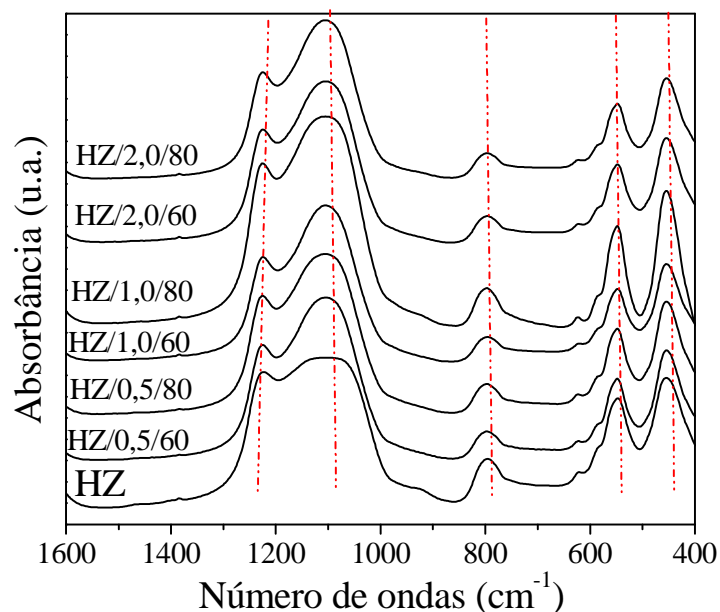


Figura 17 Espectros de FTIR obtidos para as zeólitas na região estrutural

Entre 300 e 1.300 cm^{-1} verifica-se a existência de vibrações de rede das zeólitas, as quais podem ser divididas em duas categorias: insensíveis à estrutura (por corresponderem a vibrações internas aos tetraedros TO_4) e sensíveis à topologia da rede (por corresponderem a vibrações das ligações externas entre tetraedros). A banda de absorção próxima a 1.218 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento assimétrico interno dos tetraedros SiO_4 e a banda próxima a 1.100 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico que ocorre entre os tetraedros. A banda presente na região de 798 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si da estrutura de rede da zeólita. A zeólita ZSM-5 tem banda de absorção característica observada na região entre 500 e 650 cm^{-1} e pode ser atribuída às vibrações dos anéis duplos de cinco membros que compõem a estrutura MFI. Para as amostras estudadas, essa banda foi observada na região de 547 cm^{-1} . A

banda em torno de 460 cm^{-1} está relacionada à deformação interna das ligações T-O dos tetraedros (FLANIGEN, 1976).

Uma questão que se pode avaliar por meio do infravermelho de zeólitas nesta região é a posição das bandas. Uma vez que a composição da rede zeolítica é um dos principais fatores que determinam a posição destas bandas no espectro, uma relação linear entre o número de onda e a fração molar de átomos de Al na rede pode ser feita. Esta situação pode ser explicada pelo fato de a ligação Al-O ($1,74\text{Å}$) ser maior que a ligação Si-O ($1,62\text{Å}$). Como a ligação Si-O é mais curta e a frequência de vibração é proporcional ao comprimento da ligação, a substituição de átomos de Al por átomos de Si pode deslocar as bandas estruturais para valores mais altos de número de ondas (GUISNET, 2004). Dessa forma, a desaluminização pode causar não só um afinamento das bandas do espectro de FTIR, mas também um deslocamento das mesmas para número de ondas mais altas. De acordo com os gráficos apresentados na Figura 17, observam-se pequenos deslocamentos destas bandas, muito provavelmente devido à baixa desaluminização que o tratamento com ácido cítrico provocou, o que pode ser confirmado pelos dados de FRX apresentados na Tabela 13.

Na Figura 18 apresentam-se os espectros de FTIR na região dos grupos OH e os espectros das amostras antes e após a adsorção de piridina.

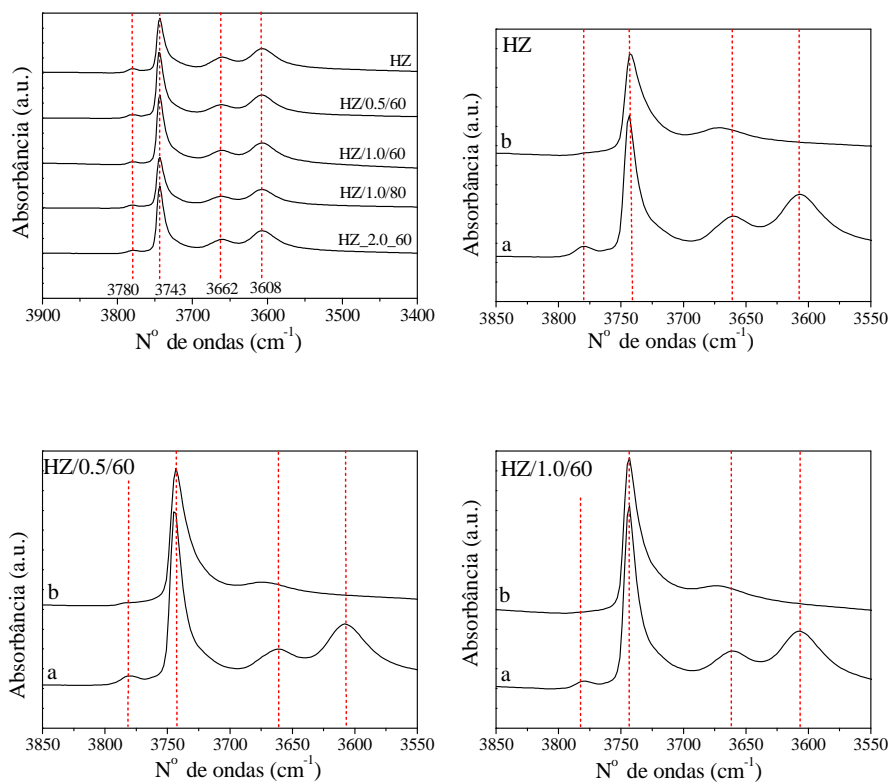
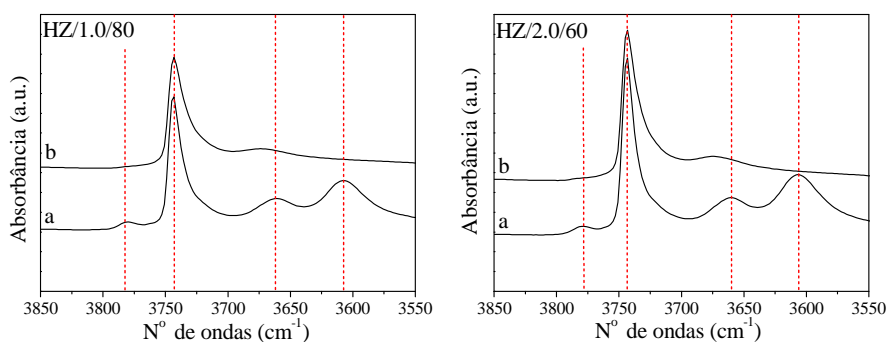


Figura 18 Espectros de FTIR na região de grupos OH e espectros de Py-FTIR também na região de grupos hidroxil da HZ de partida e HZ modificada com ácido cítrico, (a) antes e (b) após a adsorção de piridina a 150 °C

(...continua...)



Foram observadas bandas de estiramento vibracional dos grupos hidroxil (Si(OH)-Al) e as vibrações da banda de OH presente em grupos silanóis terminais (Si-OH) em 3.608 cm^{-1} e 3.743 cm^{-1} , respectivamente (LOEFFLER et al., 1990). Bandas em 3.662 e 3.780 cm^{-1} também foram encontradas nos sólidos estudados e são, geralmente, divididas, respectivamente, em: vibrações Al-OH em que o Al pertence a espécies EFAL (ex: Al^{3+} , Al(OH)^{2+} , AlO^+ , Al(OH)_2^+ , AlO(OH) , Al(OH)_3 , etc.) (BHERING; RAMÍREZ-SOLÍS; MOTA, 2003) e a átomos de Al tricoordenados ligados a átomos de oxigênio presentes na estrutura (BLASCO; CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 2006; MARQUES et al., 2003), sugerindo a existência de uma grande quantidade de espécies EFAL nestes sólidos. Normalmente, espécies de alumínio extrarrede (EFAL) estão associadas aos centros de Lewis. Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2004). Estas espécies não atuam como centros ativos nas reações de caráter ácido, embora possam desempenhar papel relevante, aumentando a força ácida dos demais centros protônicos (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2004), polarizando moléculas, aumentando sua reatividade química e catalisando uma transformação química.

A partir do gráfico apresentado na Figura 18 é possível observar que o tratamento da zeólita com AC em diferentes concentrações e temperaturas provoca pequenas alterações nas bandas desta região do espectro. Em relação à banda presente em 3.608 cm^{-1} , observa-se uma ligeira redução da mesma com o tratamento, ou seja, uma diminuição dos grupos Si-OH-Al; no caso da amostra HZ/1,0/80, esta redução foi de 23%, o que significa que a temperatura tem um efeito importante sobre esta banda do espectro. Para as demais amostras, este decréscimo foi menos pronunciado, sendo de cerca de 9%, 3% e 1%, para HZ/0,5/60, HZ/1,0/60 e HZ/2,0/60, respectivamente, o que indica que a temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem pouco ou quase nenhum efeito sobre a intensidade da banda Si-OH-Al.

Observa-se também que a banda em 3.743 cm^{-1} , referente à presença de grupos Si-OH, não varia tanto quanto a banda referente à vibração Si-OH-Al com o tratamento proposto. De acordo com Corma (1995), os grupos silanóis estão presentes na superfície interna e externa do cristal da zeólita. As bandas relativas à presença de espécies EFAL (presentes em 3.662 e 3.780 cm^{-1}) também sofreram uma leve redução, o que pode indicar que a desaluminização com ácido cítrico pode remover espécies EFAl por complexação e, portanto, reabrir canais e poros da estrutura de zeólitas (LIN et al., 2007).

Na Figura 18 também podem ser observados os espectros na região dos OH de FTIR-Py dos catalisadores antes da adsorção de piridina e com piridina adsorvida a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se, pelos espectros, que a banda encontrada em 3.608 cm^{-1} desaparece totalmente após a adsorção de Py, indicando que ocorre forte interação desta molécula com os sítios ácidos de Brønsted presentes nos sólidos. A banda presente na região de 3.662 cm^{-1} sofreu um deslocamento ao interagir com a piridina, provavelmente devido ao seu caráter ácido de Lewis. A banda presente na região de 3.780 cm^{-1} desaparece, indicando que as espécies EFAL, que geralmente são associadas aos centros ácidos de Lewis, também têm

certa acidez. A banda centrada em 3.743 cm^{-1} diminui muito ligeiramente e isso é devido ao caráter pouco ácido dos grupos silanóis.

Nas Figuras 19 e 20 observam-se os espectros de HZSM-5 de partida após a adsorção de piridina (A) e colidina (B), respectivamente, com as subsequentes dessorções nas diferentes temperaturas. Os espectros das amostras desaluminizadas com ácido cítrico também mostraram o mesmo conjunto de bandas, embora com diferentes intensidades. Os sítios de Brønsted em interação com a piridina podem ser encontrados entre $1.630\text{-}1.540\text{ cm}^{-1}$ (corresponde à piridina adsorvida em sítios de Brønsted, formando assim o íon piridínio) e os sítios de Lewis, na região de $1.455\text{-}1.450\text{ cm}^{-1}$. A banda encontrada na região de 1.490 cm^{-1} pode ser atribuída à piridina adsorvida simultaneamente em sítios de Brønsted e Lewis. Esta banda não é geralmente utilizada para caracterizar a acidez, uma vez que não permite distinguir os centros de Brønsted dos centros de Lewis (TYNJÄLÄ; PAKKANEN, 1996; WEITKAMP, 2000). Utilizando as áreas integradas das bandas em 1.545 e 1.455 cm^{-1} , respectivamente, foi possível determinar e quantificar o número de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes em cada uma das amostras. As absorvidades (ϵ) utilizadas foram retiradas da literatura (GUINET; AYRAULT; DATKA, 1997). A dessorção de piridina a diferentes temperaturas permitiu a avaliação da força dos seus respectivos sítios ácidos. A colidina (2,4,6-trimetilpiridina) também foi utilizada para a determinação e a quantificação dos sítios ácidos de Brønsted presentes na superfície externa dos materiais (NESTERENKO et al., 2006). A representação estrutural das moléculas de piridina e colidina pode ser observada na Figura 21 (estrutura tridimensional otimizada pelo programa Gaussian 09). O maior tamanho de colidina, quando comparado com o da piridina (impedimento estérico), não permite que a molécula interaja com os centros ácido de Lewis ou de Brønsted presentes no interior dos poros da estrutura de zeólitas com estrutura MFI (THIBAUT-STARYK; VIMONT; GILSON, 2001). A banda

usada para a quantificação da acidez externa da HZ de partida, assim como para as demais amostras, foi encontrada na região entre $1.660-1.620\text{ cm}^{-1}$, banda esta que está relacionada à interação da colidina com os sítios ácidos de Brønsted presentes na estrutura do catalisador.

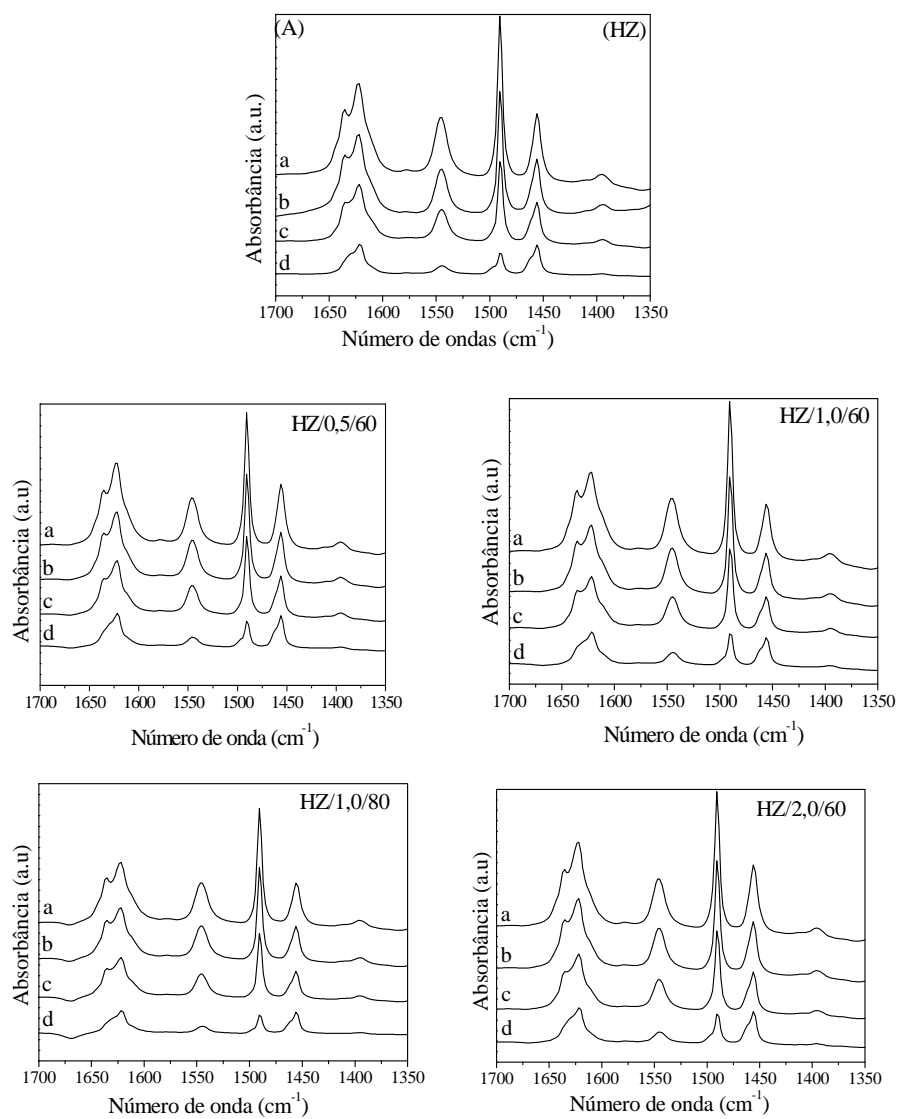


Figura 19 Espectros de FTIR após a saturação com piridina e subsequente dessorção a 150 °C (a), 250 °C (b), 350 °C (c) e 450 °C (d), para a HZ de partida

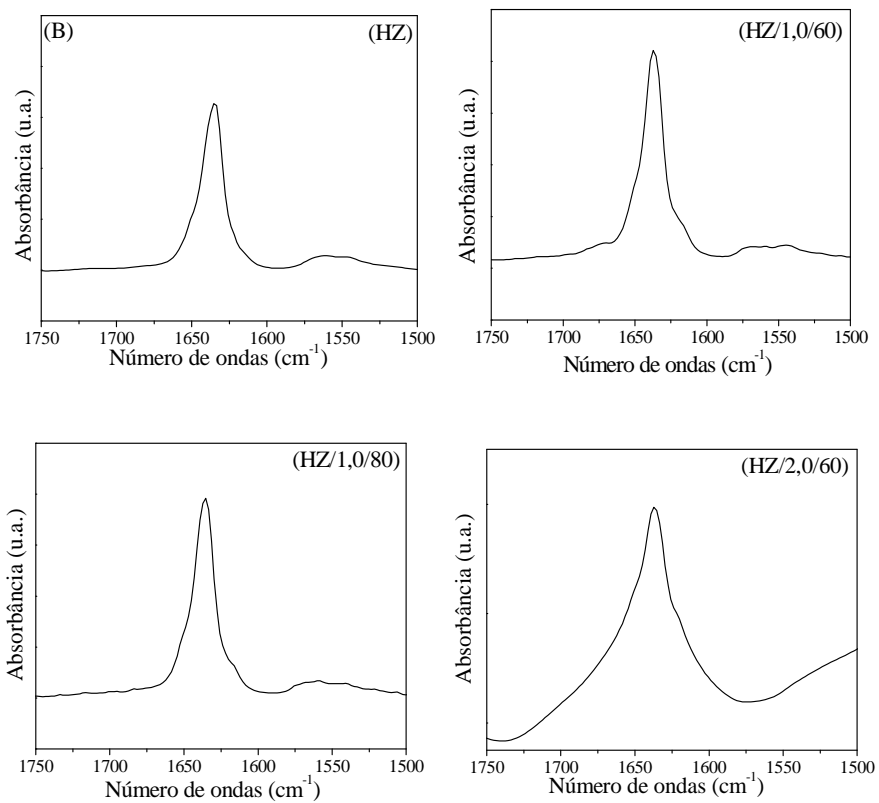


Figura 20 Espectros de FTIR após a saturação com colidina e subsequente dessorção, a 150 °C.

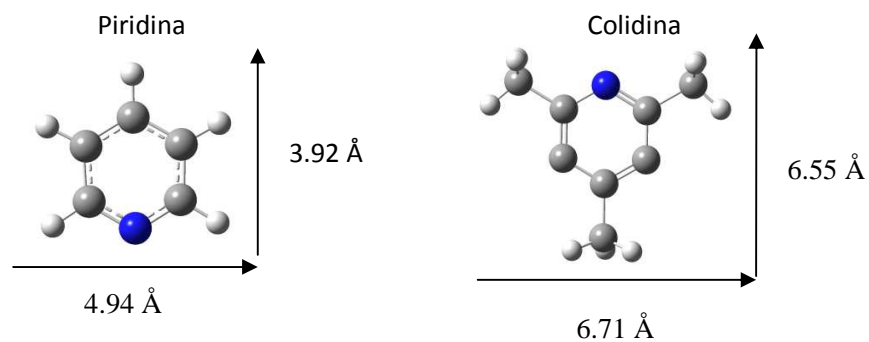


Figura 21 Estrutura tridimensional das moléculas de piridina e colidina

Na Tabela 15 apresenta-se a concentração dos centros ácidos de Brønsted e de Lewis, determinação a partir da adsorção da molécula de piridina ([B] e [L] para piridina), a razão entre a acidez de Brønsted e Lewis ([B]/[L]), a razão entre $B]_{450}/[B]_{150}$ e $[L]_{450}/[L]_{150}$, usada para avaliar a força dos centros ácidos e, finalmente, a acidez externa determinada a partir da molécula de colidina.

Tabela 15 Avaliação da acidez de Brønsted e Lewis (Total) e acidez externa para os diferentes catalisadores

Catalisador	[B] ^a ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	[L] ^b ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Acidez total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Acidez externa ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
			[B]/[L]	[B] ₄₅₀ /[B] ₁₅₀	[L] ₄₅₀ /[L] ₁₅₀	
HZ	351	236	1,48	0,13	0,49	34
HZ/0,5/60	275	232	1,18	0,19	0,52	-
HZ/1,0/60	327	194	1,68	0,21	0,57	44
HZ/1,0/80	243	152	1,60	0,16	0,53	40
HZ/2,0/60	298	256	1,17	0,21	0,51	44

^a[B] concentração dos sítios ácidos de Brønsted; ^b[L] concentração dos sítios ácidos de Lewis

A partir dos dados apresentados na Tabela 15, pode-se observar que a desaluminização causou uma redução tanto da acidez de Brønsted quanto da acidez de Lewis, o que está de acordo com a análise obtida a partir da FRX, que mostrou um aumento da relação Si/Al, ou seja, uma redução do teor de Al para todos os materiais modificados com ácido cítrico. Comparando-se as amostras obtidas a partir do tratamento realizado a 60 °C, observa-se que a amostra HZ/0,5/60 foi a que apresentou a maior redução da acidez (cerca de 21% menos que a HZ de partida), enquanto a amostra HZ/1,0/60 apresentou redução de apenas 7%. Isso é bem concordante com os resultados de FRX. Dessa forma, pode-se concluir que, embora o número de sítios ácidos sempre diminua com o tratamento com AC, esta redução não é linear com o aumento da concentração usada. No que diz respeito ao efeito da temperatura do tratamento, pode-se constatar que quanto maior a temperatura, maior foi a redução do número de sítios ácidos. De fato, HZ/1,0/80 apresenta um valor mais elevado para a razão Si/Al (14,6) em relação a HZ/1,0/60 (13,9).

No que diz respeito à acidez de Lewis, pode-se ver que as amostras HZ/1,0/60 e HZ/1,0/80 são aquelas em que se observa uma redução significativa destes sítios, mais uma vez mostrando que, para a desaluminização de HZSM-5 com ácido cítrico, existe uma condição ótima (concentração e temperatura) para a remoção de espécies EFAL da estrutura deste sólido.

Uma relação interessante a respeito dos resultados apresentados neste trabalho é sobre a acidez externa destes sólidos. Observa-se que a desaluminização com ácido cítrico provocou um aumento deste parâmetro, em relação à HZ, para as amostras apresentadas na Tabela 15. Este aumento foi maior quando as amostras foram tratadas a 60 °C. Analisando-se as amostras HZ/1,0/60 e HZ/1,0/80, observa-se que o aumento da acidez externa em relação a HZ foi de 22% e 14%, respectivamente. Este aumento da acidez externa para as amostras modificadas pode ser explicado pelo aumento da área de superfície

externa, que permitiu que novos sítios ácidos pudessem ser acessíveis à molécula colidina. Esta hipótese é confirmada na Figura 22, em que é observada uma relação linear entre a área da superfície externa obtida a partir de adsorção de N₂ (método t-plot) e a acidez externa determinada pela adsorção colidina para as diferentes amostras.

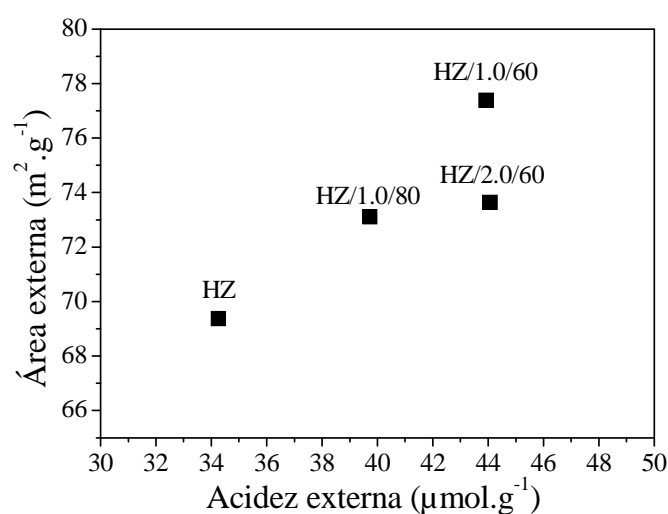


Figura 22 Área externa obtida a partir da isoterma de adsorção de N₂ *adsorption isotherm* em função da acidez externa determinada a partir da adsorção de colidina

4.2 Transformações do heptano e do metilciclo-hexano

Na Figura 23a observam-se as conversões iniciais do heptano (em TOS após 2 minutos), determinadas para a HZ de partida e para as amostras desaluminizadas. Observa-se que, apesar do pequeno aumento da S_{ext} observado para todas as amostras desaluminizadas (Tabela 14), o que acaba por melhorar a difusão da molécula dentro da rede de poros da zeólita, a desaluminização induziu a uma redução da conversão para as amostras HZ/0,5/60 e HZ/1,0/80.

Isto pode ser explicado pela maior redução da concentração dos centros de Brønsted observados para estas amostras em relação a HZ de partida e com as demais amostras desaluminizadas (Figura 23b). Por isso, para estas duas amostras, devido ao caráter ácido exigido para a transformação do heptano, o impacto sobre a conversão da diminuição da quantidade de sítios ácidos de Brønsted prevalece sobre o efeito do aumento da mesoporosidade e a força dos sítios ácidos (Tabela 15). Por outro lado, para as amostras HZ/1,0/60 e HZ/2,0/60, um aumento da conversão em relação a HZ de partida foi notado. Neste caso, como a redução do número de sítios ácidos de Brønsted causada pela desaluminização não foi tão significativa como para as outras duas zeólitas desaluminizadas e como as zeólitas HZ/1,0/60 e HZ/2,0/60 são as amostras que apresentaram maior força ácida (Tabela 15) e maior área externa (Tabela 15), melhores valores de conversão foram obtidos.

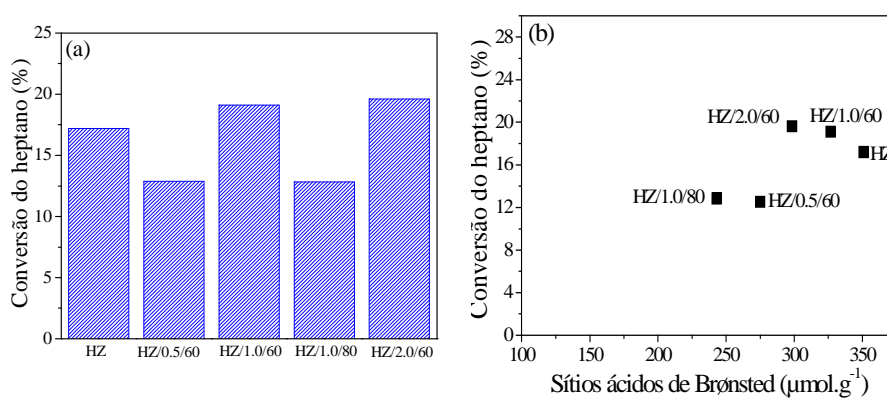


Figura 23 (a) Conversão inicial do heptano (TOS em 2 min) para a HZ de partida e HZ desaluminizadas e (b) avaliação da conversão inicial em função do número de sítios ácidos de Brønsted

Por outro lado, em relação aos resultados obtidos para a conversão do metilciclo-hexano (Figura 24a), pode ver-se que, apesar da diminuição do número total de sítios ácido de Brønsted com a desaluminização (Tabela 15), há

um aumento da atividade para todas as amostras desaluminizadas (Figura 24a), que pode ser correlacionado com o aumento da acidez externa devido ao tratamento ácido, tal como pode ser visto na Figura 24b. Este fato não é estranho, tendo em conta que a difusão de moléculas volumosas, tais como o metilciclo-hexano, através dos canais da HZSM-5, é, normalmente, limitado pelo espaço disponível, isto é, as dimensões dos canais. O metilciclo-hexano tem um diâmetro cinético (5,8 Å) que é ligeiramente maior do que o tamanho das aberturas dos poros da HZSM-5 (5,4 x 5,6 Å - 5,1 x 5,4 Å). Este fato também pode explicar os baixos valores de conversão encontrados para o metilciclo-hexano em relação ao heptano, considerando-se que, na falta de limitações difusionais, metilciclo-hexano, sendo uma molécula mais reativa que heptano, deve apresentar conversões mais elevadas (GRAÇA et al., 2010).

Observa-se também que a melhoria na conversão para as zeólitas desaluminizadas depende das condições do tratamento; as conversões mais elevadas foram obtidas para as amostras HZ/1,0/60 e HZ/2,0/60. Portanto, por meio da análise dos resultados de conversão do heptano e do metilciclo-hexano, pode concluir-se que HZ/1,0/60 e HZ/2,0/60 parecem ser as amostras com as propriedades mais apropriadas em termos de acidez e de acessibilidade.

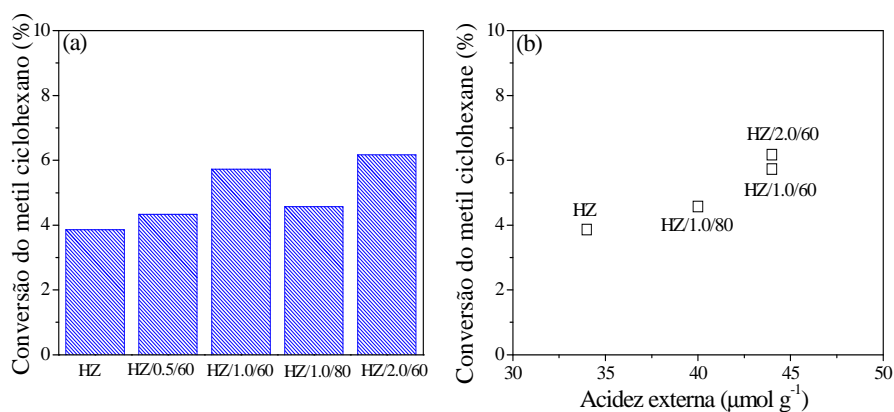


Figura 24 (a) Conversão inicial do metilciclo-hexano (TOS em 2 minutos) para a HZ de partida e HZ desaluminizadas e (b) avaliação da conversão inicial do metilciclo-hexano em função do volume de mesoporos

A fim de se verificar o efeito que a desaluminização causou sobre os produtos formados, compararam-se os resultados obtidos a 2 minutos de reação, para as amostras desaluminizadas. A partir da distribuição dos produtos obtidos, foi possível estabelecer uma comparação com a zeólita de partida. Os resultados são apresentados nas Tabelas 16 e 17. Os produtos formados por meio da transformação do heptano e do metilciclo-hexano podem ser divididos em três famílias, sendo elas os produtos de cracking, os isômeros e os aromáticos.

Tabela 16 Distribuição dos produtos da reação (em % de massa) em TOS, a 2 minutos de reação para a transformação do heptano

Catalisador	HZ	HZ/0,5/60	HZ/1,0/60	HZ/1,0/80	HZ/2,0/60
Conversão	17,20	12,66	19,12	12,84	19,60
Produtos do cracking					
Metano	0,014	0,002	0,003	0,002	0,003
Etano	0,186	0,136	0,274	0,158	0,143
Propileno	3,917	1,738	5,619	3,493	3,043
Butanos	1,468	0,966	3,618	2,379	2,029
Butenos	2,643	0,831	2,124	1,266	1,058
Pentanos	0,523	0,399	1,002	0,711	0,593
Pentenos	0,886	0,332	0,806	0,466	0,400
Hexanos	0,236	0,271	0,173	0,209	0,187
Hexenos	0,800	0,121	0,192	0,102	0,092
Heptenos	0	0	0	0	0
Isômeros do heptano	0	0	0	0	0
Aromáticos					
Toluenos	0,198	0,252	0,155	0,129	0,157
Xilenos	1,577	1,595	0,706	0,772	0,713
TMB	4,749	5,629	4,443	3,150	10,533
Razões molares					
Iso/n	0,70	0,68	0,72	0,74	0,74
P/O	1,79	1,10	1,83	1,95	1,97

Pela distribuição dos produtos formados a partir do craqueamento do heptano, é possível verificar que as zeólitas desaluminizadas apresentaram resultados muito próximos. As espécies C3 e C4 são as mais abundantes, uma vez que resultam diretamente do mecanismo de cisão- β . Neste mecanismo, há um passo de isomerização que precede o passo de cracking. No entanto, para todas as amostras não foi observada a presença isômeros do heptano, evidenciando que estas moléculas não são facilmente dessorvidas e sofrem reações de cracking, uma vez que são muito mais reativas do que o heptano. Os produtos formados a partir do cracking protolítico, da transferência de H₂ e das

reações de oligomerização (metano, C5 e C6) foram encontrados em quantidades mais baixas.

A razão molar parafina/olefinas (P/O), geralmente, indica a capacidade de transferência de hidrogênio que o catalisador pode promover. Quanto menor for esta razão, maior será o consumo de olefinas em reações de transferência de H₂. A partir da análise da Tabela 16, pode-se verificar que as razões molares P/O para os catalisadores obtidos foram praticamente idênticos, concluindo que o volume de poro não teve qualquer influência sobre a reação de transferência de H₂.

Em relação à razão iso/n (razão molar entre produtos de cracking ramificados e lineares), observa-se um ligeiro aumento da razão para as amostras HZ/1,0/60; HZ/1,0/80 e HZ/2,0/60 indicando que a formação de produtos ramificados é favorecida, em relação à HZ de partida. Isto pode ser devido a uma melhora do volume poroso das amostras em relação à HZ de partida, o que melhoraria a difusão dos produtos mais volumosos no interior da estrutura.

Tabela 17 Distribuição dos produtos da reação (em % de massa) em TOS, a 2 minutos de reação para a transformação do metilciclo-hexano

Catalisador	HZ	HZ/0,5/60	HZ/1,0/60	HZ/1,0/80	HZ/2,0/60
Conversão	3,86	4,34	5,73	4,57	6,12
Produtos do Cracking					
Metano	0,004	0,001	0,005	0,004	0,005
Etano	0,092	0,044	0,065	0,097	0,103
Propileno	0,496	0,253	0,407	0,632	0,848
Butanos	0,161	0,116	0,189	0,255	0,372
Butenos	0,191	0,107	0,138	0,213	0,184
Pentanos	0,051	0,058	0,071	0,068	0,088
Pentenos	0,076	0,045	0,072	0,090	0,066
Hexanos	0,047	0,047	0,037	0,025	0,026
Hexenos	0,037	0,019	0,037	0,054	0,044
Heptenos	0,367	0,825	0	0,273	0,201
Isômeros do metil ciclo-hexano	0	0,06	0	0,016	0
Aromáticos					
Toluenos	0,246	0,121	0,169	0,208	0,433
Xilenos	0,856	0,604	1,161	0,758	1,051
TMB	1,237	2,028	3,379	1,877	2,744
Razões molares					
Iso/n	0,42	0,44	0,57	0,30	0,28
P/O	1,17	1,24	1,67	1,69	3,09

Observa-se, de acordo com os dados apresentados na Tabela 17, que não existem grandes alterações na distribuição dos produtos obtidos a partir do craqueamento do metilciclo-hexano sobre as zeólitas desaluminizadas em relação a HZ de partida. De acordo com os produtos formados a partir do cracking, observa-se, a predominância de moléculas C3 e C4. Compostos com 5, 6 e 7 átomos de carbono também foram observados, embora em menor quantidade. Estes compostos resultam das reações de oligomerização entre

espécies adsorvidas e alcenos, formando por esta via compostos de maior peso molecular.

A quantidade praticamente nula de isômeros do metilciclo-hexano deve-se ao fato de os isômeros produzidos, como é o caso do dimetilciclopentano, serem volumosos demais para se difundir através dos canais desta zeólita. Quanto à distribuição dos produtos aromáticos, verifica-se que há uma grande quantidade de tolueno, resultante da ocorrência de reações de transferência de H_2 , assim como de xilenos e trimetil-benzenos (TMB), que são produzidos através de transformações secundárias do tolueno.

4.3 Determinação das condições ótimas para a reação de esterificação do ácido oleico

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de esterificação do ácido oleico em meio metílico como reação modelo para a produção de biodiesel. Como essas reações também podem ocorrer devido à influência da temperatura (ARANDA et al., 2009), testes de conversões térmicas foram realizados nas mesmas condições na ausência de catalisador. As conversões obtidas, sem o uso do catalisador, foram de 33%, 34% e 27%, para as razões molares 1:45, 1:20 e 1:10, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted nos ácidos graxos. Esses testes também foram realizados para verificar a influência da temperatura e do ambiente reacional, na ausência do catalisador, para comparação com os resultados obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Essa comparação permitiu confirmar a ocorrência de uma reação catalítica e sua contribuição para o aumento da conversão do ácido oleico a oleato de metila. O tamanho da estrutura tridimensional das moléculas dos reagentes e produtos

foram determinados a partir de otimizações no programa Gaussian 09 e os resultados são apresentados na Figura 25.

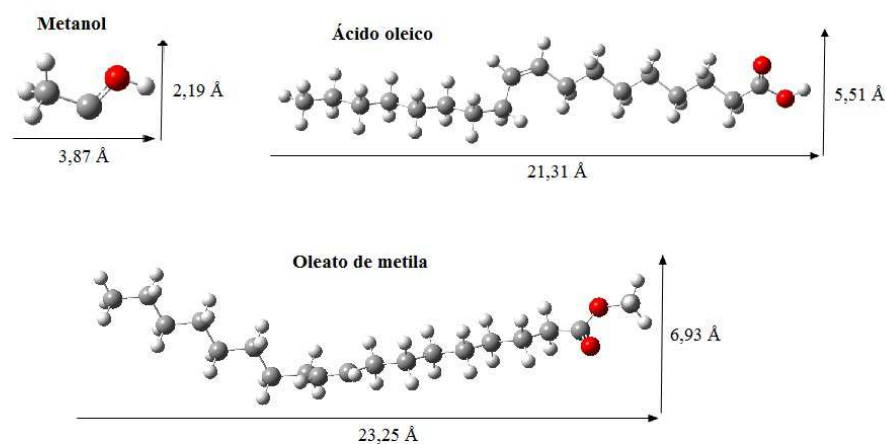


Figura 25 Estrutura tridimensional dos reagentes e produtos usados na reação de esterificação

4.3.1 Avaliação da melhor quantidade de catalisador e da melhor relação

$$n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$$

Estudar a influência da quantidade de catalisador nas reações químicas é de extrema importância, do ponto de vista econômico, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima e viável para um rendimento reacional máximo. A função do catalisador na reação é muito importante, pois é ele que vai proporcionar os sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra e, com isso, diminua a energia de ativação global da reação. A razão molar entre os reagentes também é uma variável importante na reação de esterificação, uma vez que a reação é reversível. Na Tabela 18 apresenta-se a influência da quantidade de catalisador e da razão molar $n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$ na conversão do ácido oleico a

oleato de metila. Estes resultados de conversão foram obtidos após um período de 4 horas de reação, na temperatura de 100 °C.

De maneira geral, observa-se que as zeólitas desaluminizadas foram mais ativas para a reação que a HZ de partida. Este aumento de atividade pode estar relacionado à menor quantidade de alumínio presente na estrutura (Tabela 13) que ocasionou maior área externa (Tabela 14) e acidez externa (Tabela 15). A HZSM-5 apresenta uma abertura de poro (5,1 x 5,5 Å) (CHUNG; CHANG; PARK, 2008) inferior ao diâmetro cinético do ácido oleico (5,51 x 23,31 Å) (Figura 25), portanto, muito dificilmente suas moléculas serão capazes de penetrar no interior dos poros da zeólitas e, dessa forma, a reação ocorrerá na superfície destes sólidos. Assim, pode-se inferir que a acidez externa poderia ser um dos principais parâmetros que influenciam este tipo de reação.

Tabela 18 Influência da razão molar de ácido oleico/metanol e da porcentagem de catalisador na conversão de ácido oleico em oleato de metila

Catalisador	1:10			1:20			1:45		
	2%	5%	10%	2%	5%	10%	2%	5%	10%
HZ	34	34	35	52	53	47	44	56	55
HZ/0,5/60	58	58	59	65	68	66	64	75	71
HZ/0,5/80	57	61	60	64	68	65	61	72	68
HZ/1,0/60	63	66	65	73	72	71	71	77	84
HZ/1,0/80	62	62	64	70	68	69	64	70	72
HZ/2,0/60	55	61	62	64	67	65	58	71	77
HZ/2,0/80	53	58	62	62	65	66	57	68	73

Quando se utilizam 5% e 10% de catalisador, verifica-se um aumento da conversão à medida que a concentração de metanol no meio reacional também aumenta. Do ponto de vista termodinâmico, é esperado que o aumento da razão molar entre o ácido oleico e o álcool favoreça a conversão da reação, uma vez que uma maior concentração de álcool no meio reacional desloca o equilíbrio

químico para o lado dos produtos (FEYZI; KHAJAVI, 2014). Observa-se, ainda, que a menor razão molar entre o ácido oleico e o metanol estudada (1:10) foi suficiente para obter conversões de, aproximadamente, 60% para todas as reações nas quais foram usadas HZ desaluminizadas.

As zeólitas desaluminizadas com AC 1,0 e 2,0 mol L⁻¹ foram os catalisadores que apresentaram os melhores resultados para a conversão do ácido oleico. Analisando-se as diferentes razões molares na porcentagem de 10% de catalisador, pode-se dizer que HZ/1,0/60 foi o material mais ativo para esta reação (84%; 71% e 65%, nas razões de 1:45, 1:20 e 1:10, respectivamente); já o catalisador HZ/0,5/80 foi o que apresentou as menores conversões (68%, 65% e 60%, nas razões de 1:45, 1:20 e 1:10, respectivamente). De acordo com estes resultados pode-se inferir que a desaluminização de HZSM-5 com ácido cítrico pode influenciar a conversão do ácido graxo ao éster correspondente e que a diminuição da conversão com a diminuição da razão molar foi menor nas zeólitas desaluminizadas, evidenciando que o tratamento com ácido cítrico melhorou as propriedades deste sólido para a reação em questão, podendo-se operar em condições reacionais mais adversas, ou seja, com menores quantidades de metanol.

Em relação à quantidade de catalisador utilizado, observa-se que, para a maioria das amostras, houve um aumento na conversão com o aumento da quantidade de catalisador. Isso pode ser explicado, pois, aumentando-se a quantidade de catalisador no ambiente reacional, aumenta-se, conseqüentemente, a quantidade de sítios ativos necessários para que a reação ocorra (LAM; LEE; MOHAMED, 2009). Percebe-se também, pelos resultados, que existe um limite em que a variação da quantidade de catalisador provoca um aumento insignificante na conversão, ou seja, a partir daquela quantidade, mesmo aumentando a massa de catalisador no meio reacional, não são observadas variações significativas nas conversões (FEYZI; KHAJAVI, 2014). Analisando-

se as diferentes porcentagens de catalisador testadas em uma mesma razão molar ($n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$ de 1:45), observa-se que HZ/1,0/60, novamente, foi a zeólita mais eficiente para esta reação, obtendo conversões de 71% com apenas 2% de catalisador no meio reacional.

O aumento da conversão de ácido oleico com o desaluminização pode ser resultado de vários efeitos. De acordo com Chung e Park (2009), que estudaram a esterificação do ácido oleico em diferentes zeólitas ácidas (HMFI, HMOR, HFAU e HBEA), a quantidade e a força dos sítios ácidos podem ter papel importante na conversão do ácido oleico, sendo este último parâmetro um dos mais relevantes. Para as zeólitas desaluminizadas no presente estudo, observou-se uma diminuição do número total de sítios ácidos de Brønsted, no entanto, esta redução foi acompanhada por um aumento da sua força ácida (Tabela 15), o que poderia também ajudar a justificar o aumento da conversão para estes catalisadores.

No entanto, apenas o aumento da força ácida não poderia explicar, em parte, as melhores conversões do ácido oleico obtido com as zeólitas tratadas. Na verdade, nesta análise, é também importante considerar que a molécula de ácido oleico apresenta um diâmetro cinético (5,5 Å, Gaussian programa 09) que é muito próximo do tamanho da abertura de poros da HZSM-5 (5,4 x 5,6 Å - 5,1 x 5,4 Å). Isto significa que a maior parte das moléculas de ácido oleico não é capaz de entrar e se difundir no interior dos canais da HZSM-5, ainda mais a baixas temperaturas de reação. Assim, a reação deve ocorrer, principalmente, na superfície exterior das zeólitas. Dessa forma, a conversão do ácido oleico foi estudada em função da área de superfície externa e a acidez externa total, conforme os gráficos apresentados na Figura 26.

Pelos dados é possível verificar que o aumento destes parâmetros também proporcionou o aumento dos valores de conversão, confirmando que, para esta zeólita em particular, a conversão de ácido oleico é essencialmente

governada pelo aumento das propriedades de superfície externa da zeólita. Na verdade, a criação de uma mesoporosidade adicional, principalmente na superfície externa, devido ao tratamento com ácido cítrico, pode conduzir a uma superfície externa mais elevada e, portanto, a um aumento do número de sítios ácidos acessíveis às moléculas de ácido oleico.

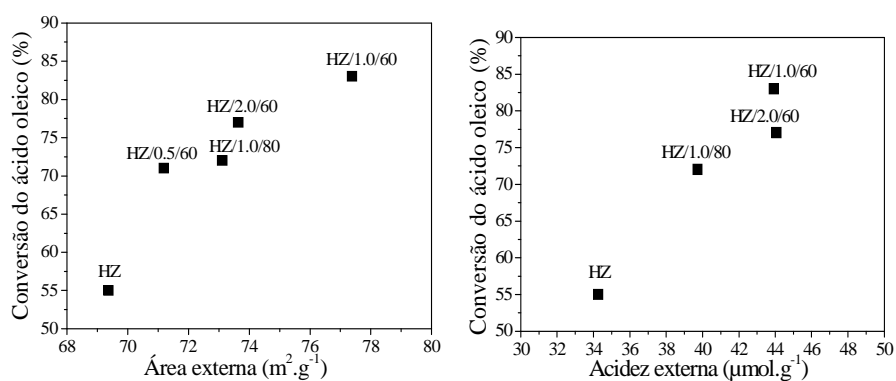


Figura 26 Avaliação da conversão do ácido oleico em função da área de superfície externa (a), acidez externa (b) e volume de mesoporos (c)

Assim, globalmente, os melhores resultados de conversão de ácido oleico foram obtidos para as amostras HZ/1,0/60 e HZ/2,0/60, amostras estas que registraram a menor perda de sítios de ácido de Brønsted e o maior aumento da força ácida, área de superfície externa e acidez externa. As características melhoradas dessas duas zeólitas também foram confirmadas para as transformações do metilciclo-hexano e do heptano.

4.3.2 Influência da temperatura e do tempo na reação de esterificação

Na Figura 27 pode-se observar a influência do tempo e da temperatura na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Estas reações foram todas

realizadas na razão molar $n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$ de 1:45 e quantidade de catalisador de 10% em relação à quantidade de ácido oleico.

O tempo de reação desempenha sempre papel importante na reação de esterificação, especialmente as reações catalisadas por catalisadores heterogêneos (FEYZI; KHAJAVI, 2014). De maneira geral, observa-se que o aumento do tempo reacional até 3 horas levou a um aumento no rendimento do éster e que, a partir de 2 horas, as conversões não apresentam grandes alterações. Inicialmente, o processo foi mais rápido, o que, provavelmente, está associado à disponibilidade de sítios catalíticos na superfície dos materiais.

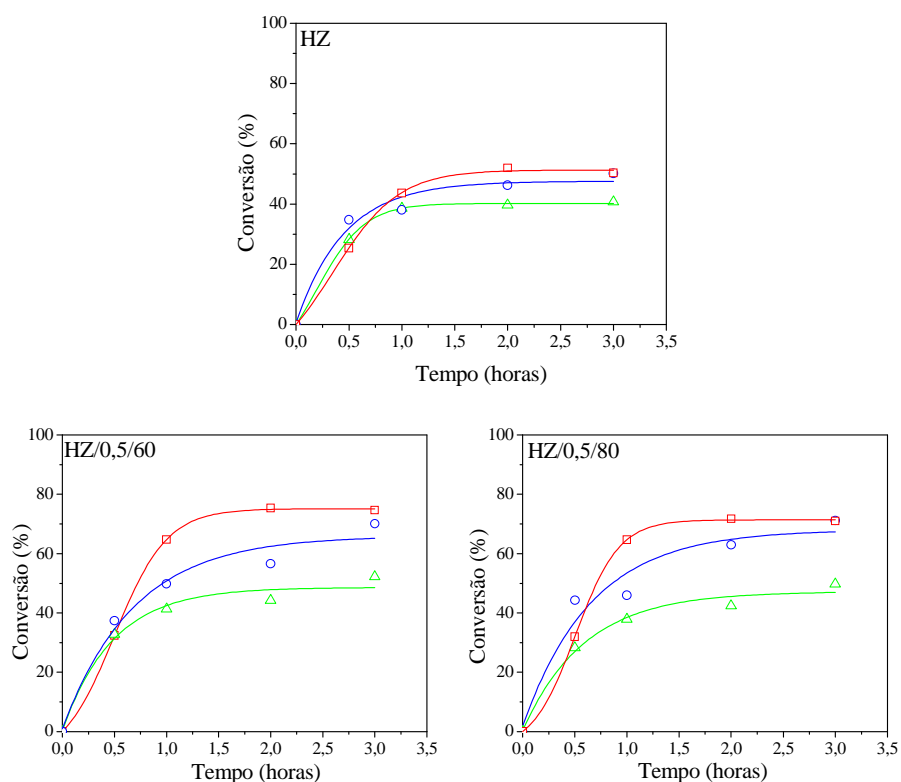
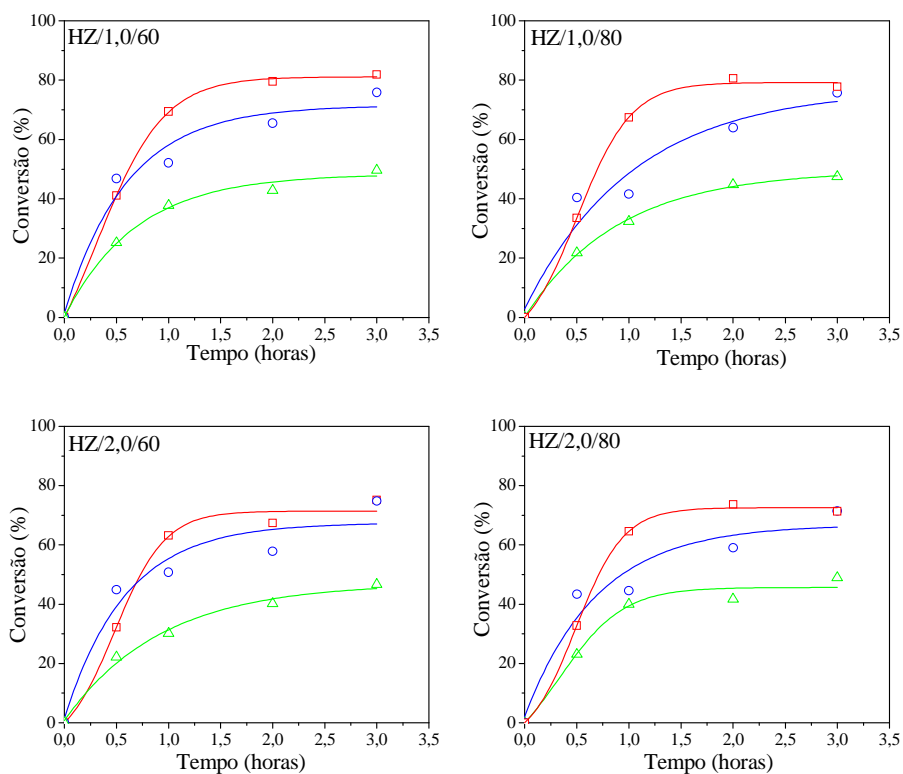


Figura 27 Influência do tempo e da temperatura (50 °C (Δ), 75 °C (\circ) e 100 °C (\square) na conversão do ácido oleico a oleato de metila (...Continua...)



Em relação à influência da temperatura, para todos os catalisadores utilizados, as conversões mais baixas foram obtidas na temperatura de 50 °C, tornando o processo inviável nessa temperatura. A literatura reporta que, em reações de esterificação via catálise heterogênea, maiores temperaturas de reação são exigidas (ARANDA et al., 2009; KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009). Segundo Ramesh, Prakash e Bhat (2010), devido ao fato de a reação de

esterificação ser endotérmica, um maior rendimento será alcançado quanto maior for a temperatura.

De acordo com Yan, Salley e Simon (2009), a reação de esterificação ocorre entre o ácido graxo adsorvido na superfície do catalisador e o álcool livre (mecanismo Rideal Eley). A interação do oxigênio carbonílico do ácido graxo com os sítios ácidos (L^+) do catalisador vai levar à formação do carbocátion. O ataque nucleofílico do álcool no carbocátion produzirá um intermediário tetraédrico, conforme observado na Figura 28. Durante a esterificação, o intermediário tetraédrico elimina a molécula de água para formar a molécula do éster. Nesta reação, como já mencionado, o excesso de álcool proporciona maior rendimento do éster.

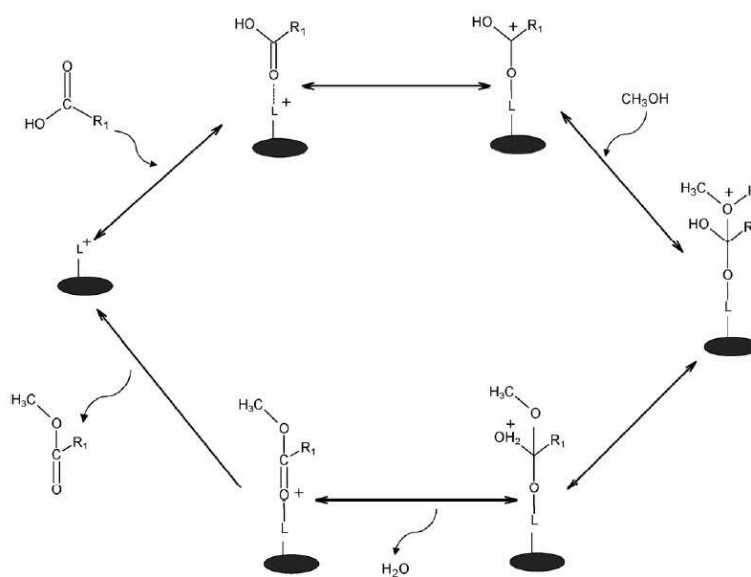


Figura 28 Representação esquemática de um possível mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. Adaptado de Yan, Salley e Simon (2009). L^+ : Sítio ácido do catalisador; R_1 : grupo alquila do ácido graxo

Para a determinação da ordem de reação, desconsiderou-se a

contribuição do álcool, pois, em todos os casos, o metanol foi usado em excesso, não sofrendo, dessa forma, variações significativas durante o processo. Portanto, a ordem da reação está relacionada somente com a concentração do ácido oleico.

Os sistemas foram avaliados para cada temperatura e para cada catalisador estudado. As análises foram feitas de acordo com o modelo cinético de primeira ordem (em relação ao ácido oleico), conforme equações 4 e 5. De acordo com Yan et al. (2009), as reações de esterificação seguem este modelo. Para a determinação da ordem da reação, trabalhou-se com os dados obtidos nas melhores condições.

$$(-r_A) = k C_{AO} \quad (4)$$

$$C_{AO} = C_{AO_0} e^{-k_1 t} \quad (5)$$

em que C_{AO} = concentração de ácido oleico no tempo t ; C_{AO_0} = concentração inicial de ácido oleico; k_1 = constante de primeira ordem; t = tempo em horas

Na Tabela 19 são apresentados os resultados.

Tabela 19 Parâmetros cinéticos dos catalisadores

Catalisador	T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	R ²
HZ	50	0,062	0,938
	75	0,111	0,978
	100	0,227	0,866
HZ/0,5/60	50	0,083	0,921
	75	0,324	0,935
	100	0,401	0,901
HZ/0,5/80	50	0,066	0,933
	75	0,439	0,963
	100	0,433	0,899
HZ/1,0/60	50	0,104	0,989
	75	0,401	0,942
	100	0,462	0,934
HZ/1,0/80	50	0,083	0,905
	75	0,383	0,959
	100	0,517	0,912
HZ/2,0/60	50	0,065	0,866
	75	0,417	0,956
	100	0,442	0,935
HZ/2,0/80	50	0,056	0,908
	75	0,445	0,927
	100	0,443	0,928

Pelos dados cinéticos apresentados pode-se concluir que a reação de esterificação do ácido oleico com metanol é de primeira ordem em relação ao ácido oleico, já que o metanol está em excesso.

A energia de ativação (E_a) para a reação de esterificação sobre os diferentes catalisadores testados foi determinada utilizando-se a equação Arrhenius (Equação 6). Para a determinação da ordem de reação, desconsiderou-se a contribuição do álcool, pois, em todos os casos, o metanol foi usado em excesso, não sofrendo, dessa forma, variações significativas durante o processo. Portanto, a ordem da reação está relacionada somente com a concentração do ácido oleico. Assim, as análises foram feitas utilizando-se o modelo cinético de

primeira ordem (YAN et al., 2009). Os valores determinados para cada catalisador são apresentados na Tabela 20.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

em que k = constante de velocidade (h^{-1}); A = fator de Arrhenius; E_a = energia de ativação do processo (kJ mol^{-1}); $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; T = temperatura da reação (K)

Tabela 20 Energia de ativação determinada para os diferentes catalisadores para a reação de conversão do ácido oleico em oleato de metila

Catalisador	E_a (kJ mol^{-1})	R^2
Reação sem catalisador	68,37	0,9927
HZ	42,27	0,9610
HZ/0,5/60	41,35	0,8416
HZ/0,5/80	41,54	0,8445
HZ/1,0/60	38,87	0,8223
HZ/1,0/80	40,29	0,7978
HZ/2,0/60	39,08	0,8512
HZ/2,0/80	40,41	0,8582

Os valores determinados para as energias de ativação estão de acordo com os resultados de conversão. O menor valor foi encontrado para o catalisador mais ativo (HZ/1,0/60). A energia de ativação para a reação não catalisada também foi determinada e verificou-se que o valor encontrado é superior aos valores obtidos para as reações catalisadas.

2ª ETAPA – HZ E HZ_{MOD} MODIFICADA COM SO₄²⁻/La₂O₃ (OLS)

4.4 Caracterizações dos catalisadores

Os resultados da análise termogravimétrica de alguns catalisadores OLS suportado sobre HZ_{mod} e da HZ e HZ_{mod} encontram-se na Figura 29. A HZ de partida e a HZ_{mod} apresentaram um perfil estável, mostrando apenas um pico endotérmico em 100 °C, referente à perda de água fisisorvida presente nas cavidades destes materiais. Em relação às amostras modificadas com SO₄²⁻/La₂O₃, observaram-se duas perdas de massa, a primeira ocorrendo também devido à água adsorvida nos poros da zeólita com um pico endotérmico próximo a 100 °C e a segunda devido à perda de grupos sulfatos. Observa-se que, para as amostras sulfatadas e calcinadas a 350 °C, ocorre uma perda de massa maior em relação à amostra calcinada a 600 °C. Esta segunda perda de massa começou a ocorrer para a amostra OLS/HZmod/350 em 330 °C, enquanto para a amostra OLS/HZmod/600 esta segunda perda começou a ocorrer em, aproximadamente, 480 °C, o que pode ser atribuído à eliminação dos grupos sulfato adsorvidos na superfície do sólido durante a etapa de sulfatação.

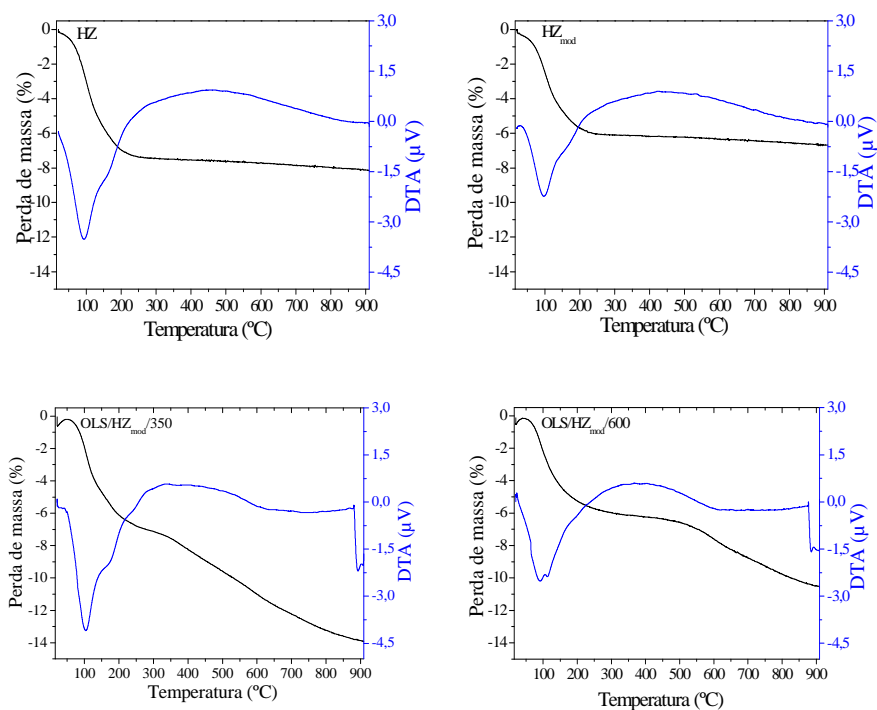


Figura 29 Análise termogravimétrica dos catalisadores

A análise do DTA das amostras sulfatadas não mostrou picos de eliminação de grupos sulfatos. Isso, provavelmente, ocorreu porque as análises foram feitas até 900 °C e, muito provavelmente, estes picos seriam vistos acima desta temperatura.

Na Figura 30 apresenta-se o difratograma de raios X do La_2O_3 , zeólita HZ e OLS/HZ/350. Em relação ao difratograma do La_2O_3 (Figura 30A), observam-se fases destes materiais devido à presença de um sinal muito forte em 2θ igual a 30° , que é relativo às fases de óxidos de terras raras (L - La_2O_3) (PEDROSA et al., 2004). De acordo com este autor, os óxidos de terras raras no estado de oxidação +3, como o La (La_2O_3), têm uma estrutura cristalina cúbica. A análise do difratograma apresentado na Figura 30B indica que a amostra

apresenta reflexões características da zeólita HZSM-5 (TREACY; HIGGINS, 2001), elevada pureza e cristalinidade. Os principais picos presentes na estrutura da HZSM-5 são em 2Θ igual a 7,85 (011), 8,80 (020), 23,00 (051), 23,80 (511) e 24,35 (-311). Para o difratograma da amostra OLS/HZ/350 (Figura 30C) observam-se também sinais característicos da zeólita HZSM-5. Neste difratograma não foi possível observar a presença de sinais de difração do La_2O_3 , sugerindo que este óxido possa estar amorfo, com cristalitas de dimensões muito pequenas e altamente disperso na superfície da HZSM-5. Zhang et al. (2014), avaliando o perfil de DRX de amostras de HZSM-5 modificadas com ferro e $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, também não observaram picos no difratograma referente ao óxido de zircônio. As demais amostras apresentaram o mesmo perfil e são apresentadas na Figura 31.

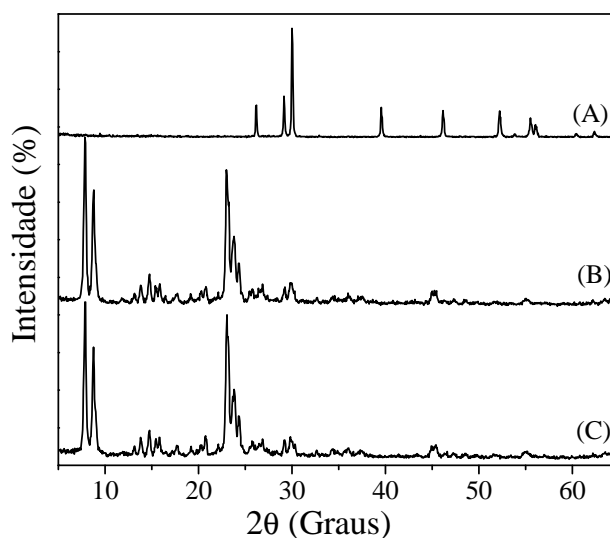


Figura 30 DRX do La_2O_3 (A) zeólita HZ (B) e OLS/HZ/350 (C)

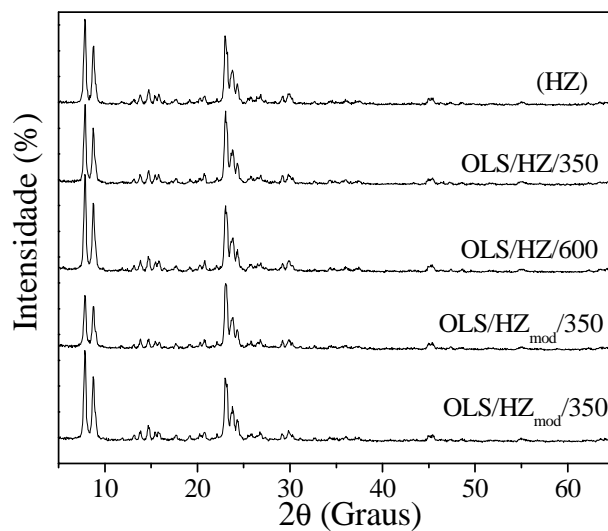


Figura 31 DRX das diferentes amostras sintetizadas neste estudo

A porcentagem de cristalinidade das zeólitas foi determinada por meio da equação 7.

$$\% C_{DRX} = \frac{\left(\sum A_{picos} (22 - 25^\circ)_{amostra} \right)}{\left(\sum A_{picos} (22 - 25^\circ)_{padrão} \right)} \times 100 \quad (7)$$

em que $\% C_{DRX}$: porcentagem de cristalinidade da amostra; A_{picos} : área sob os picos do difratograma

Na avaliação da cristalinidade em zeólitas escolhem-se picos do difratograma, os quais são minimamente influenciados pela água de hidratação. No caso de zeólitas ZSM-5, a recomendação da literatura, para a fonte de DRX utilizada (KULKARNI et al., 1982), é considerar os picos localizados na região $2\theta = 22-25^\circ$. Na Tabela 21 apresenta-se a cristalinidade das amostras estudadas.

Observa-se que a incorporação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ sobre a estrutura da HZ e da HZ_{mod} provocou uma redução da cristalinidade. Essa perda de cristalinidade foi mais sensível ao aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 21 Cristalinidade (%) e análise textural dos catalisadores

Catalisador	Cristalinidade (%)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
HZ	100	0,14	0,45	69
HZ_{mod}	97	0,15	0,50	77
OLS/HZ/350	93	0,14	0,46	74
OLS/HZ/600	88	0,14	0,45	72
OLS/ HZ_{mod} /350	89	0,15	0,45	62
OLS/ HZ_{mod} /600	82	0,15	0,43	60

Na Figura 32 pode-se observar a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , a -196°C , para as amostras. As isotermas apresentaram perfis característicos de isoterma Tipo IV, com a presença de histerese em altas pressões, histerese do tipo H3, segundo classificação da IUPAC (1976). O consumo total a altas P/P0 pode ser controlado por três mecanismos: (1) preenchimento intracristalino, (2) adsorção em multicamadas sobre a superfície externa e (3) condensação capilar dentro da estrutura do poro (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Observa-se, na Figura 32, a existência de microporos devido à quantidade de N_2 adsorvido em baixas pressões relativas e, também, a presença de um ciclo de histerese na isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , indicando a presença de mesoporos que aparentam estar em grande quantidade na amostra devido à acentuada subida do ramo de adsorção para P/P0 próximo a 1 (STORCK; BRETINGER; MAIER, 1998). Guisnet e Ramôa Ribeiro (2004) atribuem este tipo de isoterma à presença de mesoporos interpartícula, criados pela aglomeração de pequenos cristalitos e a superfície desses mesoporos

(superfície externa dos cristalitos) pode conter centros ativos. Observa-se, também, a presença de microporos devido à quantidade de N_2 adsorvido em baixas pressões relativas. Os dados experimentais foram tratados de acordo com Lippens, Linsen e Boer (1964) (método t-plot) e forneceram os valores de área externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{micro}) e volume total de poros (V_{total}) das diferentes amostras. Esses dados também foram apresentados na Tabela 21.

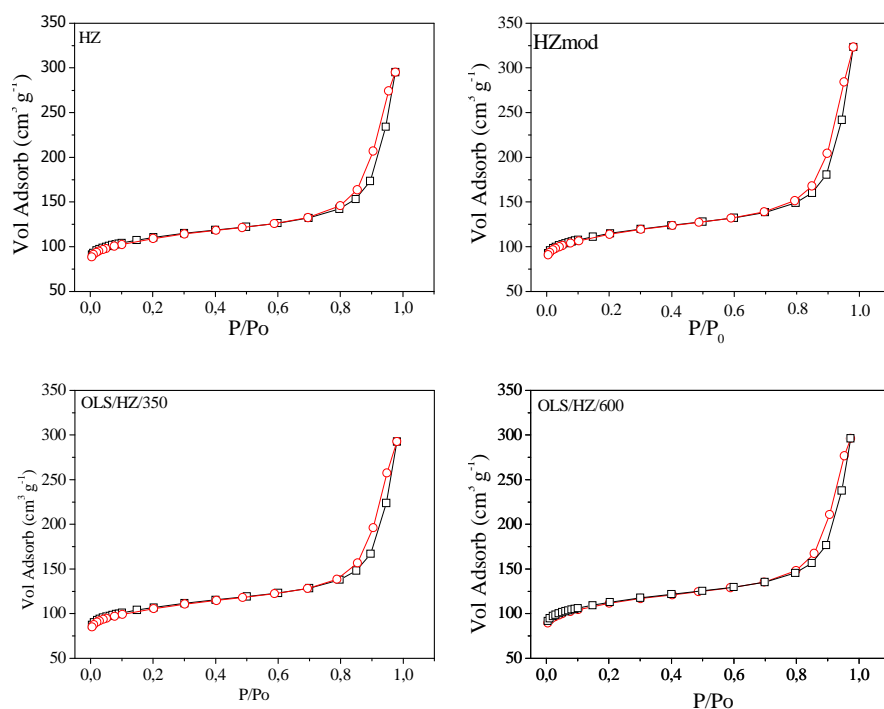
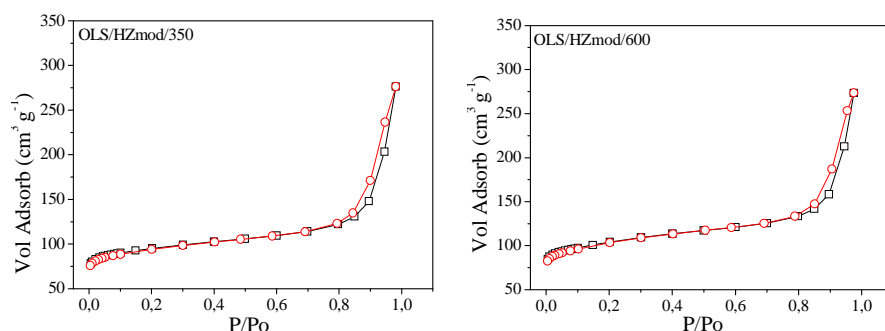


Figura 32 Isothermas de adsorção e dessorção das amostras

(...continua...)



O tratamento com ácido cítrico aumentou os parâmetros texturais, da HZ em relação a HZ_{mod}, indicando que a HZ foi desaluminizada. De maneira geral, pode-se perceber que a incorporação do SO₄²⁻/La₂O₃ sobre HZ ou HZ_{mod} não alterou o V_{micro} das amostras. Em relação ao V_{total}, observa-se que, para as amostras OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600, este parâmetro ficou inalterado, enquanto para as amostras OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600 ocorreu ligeira redução. Para a HZSM-5, a contribuição dos mesoporos é estimada em 25% do volume total de poros (GIL; MASSINON; GRANGE, 1995). Para a S_{ext} observa-se que, para a amostra OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600, ocorreu ligeiro aumento, enquanto para OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600, uma redução de, aproximadamente, 20% para ambas as amostras foi obtida.

A redução da S_{ext} para as amostras OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600 pode ser devido ao fato de a HZ_{mod} estar mais susceptível a modificações que a HZ de partida, devido à desaluminização prévia, o que permitiria um colapso estrutural do Al tetraédrico devido ao ataque do ácido sulfúrico (SELVARAJ; SINHA; PANDURANGAN, 2004) e também devido à presença do SO₄²⁻/La₂O₃ na superfície desta zeólita modificada, uma vez que, em relação à HZ de partida, HZ_{mod} apresentou V_{total} e S_{ext} maiores, o que pode ter favorecido a deposição do SO₄²⁻/La₂O₃ com maior facilidade na superfície e nos poros do material. Zhang et al. (2014), estudando SO₄²⁻/ZrO₂/FeZSM-5, também observaram a redução de

parâmetros como o V_{micro} e a S_{ext} devido à incorporação de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ sobre FeZSM-5. Estes autores atribuíram este fato à estrutura da zeólita ZSM-5 que, em certa medida, é destruída e, com isso, seus poros são parcialmente ocupados pelo $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$.

Em relação à temperatura de calcinação, observa-se que ela não influenciou o V_{total} e a S_{ext} . Resultados diferentes foram obtidos por Suzuki et al. (2011) que, avaliando o efeito de diferentes temperaturas de calcinação sobre $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, observaram uma redução da área BET dos materiais com o aumento da temperatura de calcinação. Estes autores atribuíram este fato a uma maior instabilidade dos grupos sulfatos em temperaturas iguais ou superiores a 600 °C. Khder et al. (2008) sugerem que o aumento da temperatura de calcinação pode provocar uma redução de área e propriedades superficiais, isto porque, em temperaturas mais baixas, poderia haver interações entre os grupos sulfatos e a superfície estabilizando os cristais e, conseqüentemente, evitando a perda de área e propriedades superficiais que ocorreriam em temperaturas mais altas.

Na Figura 33 apresentam-se os espectros de IV obtidos para as amostras na região de bandas estruturais. A banda de absorção próxima a 1.218 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento assimétrico interno dos tetraedros SiO_4 e a banda próxima a 1.103 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico que ocorre entre os tetraedros. A banda presente na região de 798 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si da estrutura de rede da zeólita. A zeólita ZSM-5 tem banda de absorção característica observada na região entre 543 cm^{-1} , que pode ser atribuída a vibrações dos anéis duplos de cinco membros que compõem a estrutura MFI. A banda em torno de 460 cm^{-1} está relacionada à deformação interna das ligações T-O dos tetraedros (FLANIGEN, 1976; XIAONING et al., 2007; ZHANG et al., 2014).

Os padrões de vibração de infravermelho para as amostras modificadas com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ são muito semelhantes aos apresentados pela HZ e HZmod,

indicando que modificações desta natureza não trazem mudanças significativas na estrutura de HZSM-5. Isso ocorre porque as interações entre os cátions e a estrutura da zeólita são, geralmente, fracas. No entanto, algumas pequenas diferenças nos espectros podem ser observadas, principalmente na simetria ou no deslocamento das bandas.

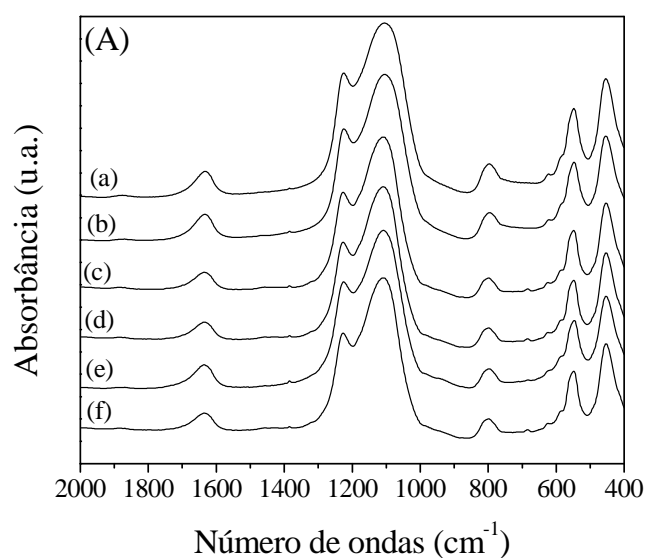
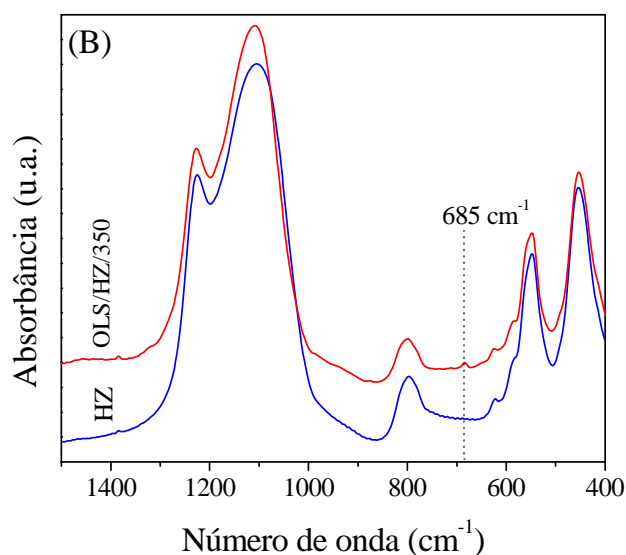


Figura 33 Espectros de FTIR na região de 1.500 a 400 cm^{-1} , sendo Hz (a); HZmod (b); OLS/HZ/350 (c); OLS/HZ/600 (d); OLS/HZmod/350 (e); OLS/HZmod/600 (f)

(...continua...)



Em relação aos espectros apresentados na Figura 33B observa-se que, para a amostra HZ de partida, não foi observada uma banda em 685 cm⁻¹, banda esta observado para a amostra OLS/HZ/350, o que pode ser atribuído à presença de La₂O₃ suportada sobre HZ. Yu e Zhai (2008), caracterizando SBA-15/La₂O₃, observaram a presença de um pico em 642 cm⁻¹, que os autores atribuíram à presença de La₂O₃ suportada sobre SBA. Yu e Zhai (2008) concluíram que quando SBA-15 é dopado com La₂O₃, este óxido pode estar tanto nos poros deste material quanto disperso uniformemente sobre sua superfície. As demais amostras não foram apresentadas, pois também apresentaram a mesma banda em 685 cm⁻¹.

As Figuras 34 apresentam os espectros na região de OH das amostras pré-tratadas a 450 °C e a 200 °C, respectivamente.

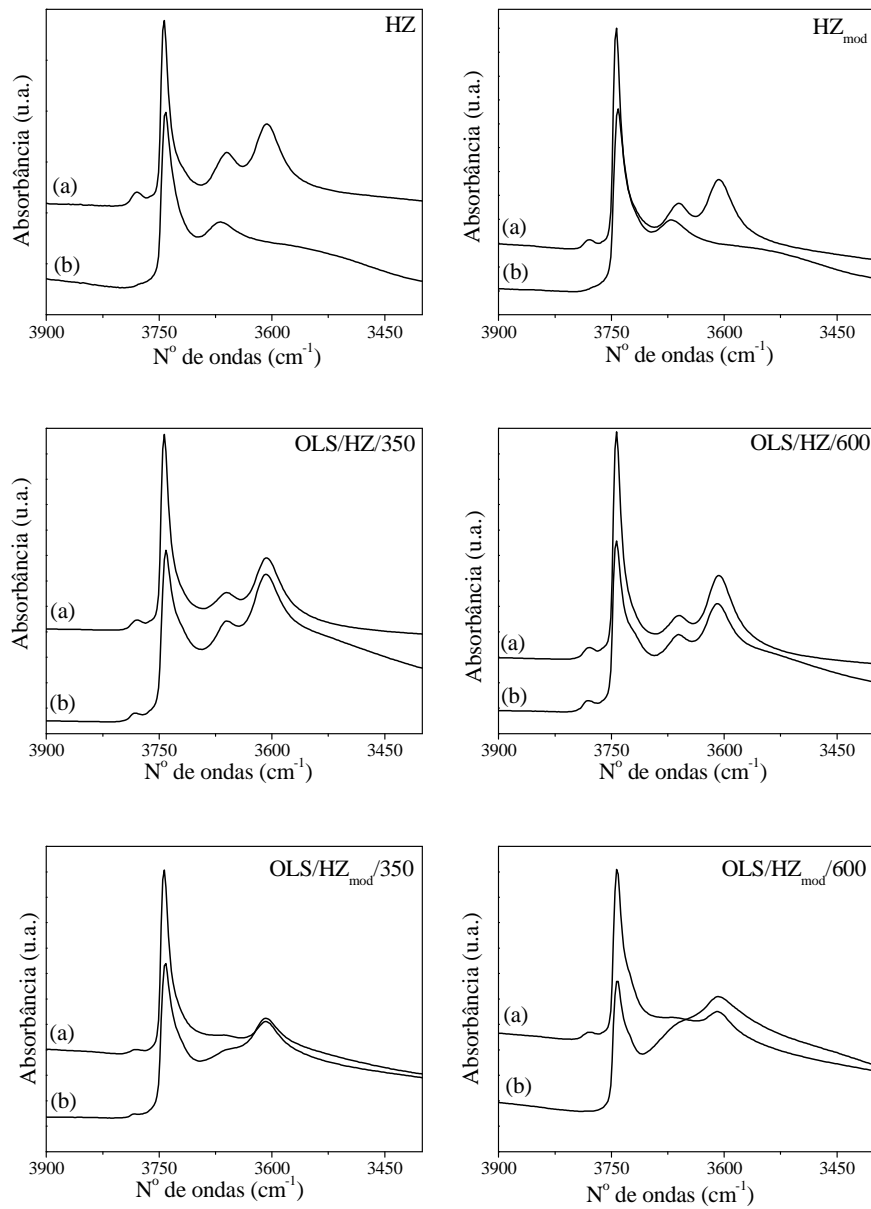


Figura 34 Espectros de FTIR na região dos grupos OH para as amostras pré-tratadas a 450 °C (a) e a 200 °C (b)

Observa-se que o pré-tratamento a 200 °C não permite a total remoção de água da estrutura das zeólitas, no entanto, as bandas relativas aos grupos OH presentes na superfície das zeólitas podem ser identificadas. Pela análise da Figura 34, observam-se a banda de estiramento vibracional dos grupos hidroxil (Si(OH)-Al) e as vibrações da banda de OH presente em grupos silanóis terminais (Si-OH) em 3.608 cm^{-1} e em 3.743 cm^{-1} , respectivamente (LOEFFLER et al., 1990), em todas as amostras. Bandas em 3.660 e 3.779 cm^{-1} também foram encontradas nos sólidos HZ, HZ_{mod}, OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600 e são, geralmente, divididas, respectivamente, em: vibrações Al-OH, em que o Al pertence a espécies EFAL (ex: Al^{3+} , Al(OH)^{2+} , AlO^+ , Al(OH)_2^+ , AlO(OH) , Al(OH)_3), etc. (BHERING; RAMÍREZ-SOLÍS; MOTA, 2003) e a átomos de Al tricoordenados ligados a átomos de oxigênio presentes na estrutura (BLASCO; CORMA; MARTÍNEZ-TRIGUERO, 2006; MARQUES et al., 2003), sugerindo a existência de uma grande quantidade de espécies EFAL nestes sólidos. Normalmente, espécies de alumínio extrarrede (EFAL) estão associadas aos centros de Lewis. Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo aumentar a força ácida dos demais centros protônicos (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2004), polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química e catalisar uma transformação química. Nas amostras OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600 não foram encontradas estas duas últimas bandas, isto porque, provavelmente, o tratamento da HZ_{mod} com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ pode ter promovido a remoção das espécies EFAL desta estrutura, restando apenas grupos hidroxil (Si(OH)-Al) e as vibrações da banda de OH presente em grupos silanóis terminais (Si-OH).

Observa-se, nestes espectros, uma diminuição da banda presente na região de 3.608 cm^{-1} para as amostras OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600, mas, principalmente, para OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600. Isto pode estar

relacionado à interação de espécies de terras raras com espécies EFAL via grupos-OH (MOREIRA et al., 2007).

Na Figura 35 apresentam-se os espectros na região dos OH de FTIR-Py dos catalisadores antes da adsorção de piridina e com piridina adsorvida a 150 °C.

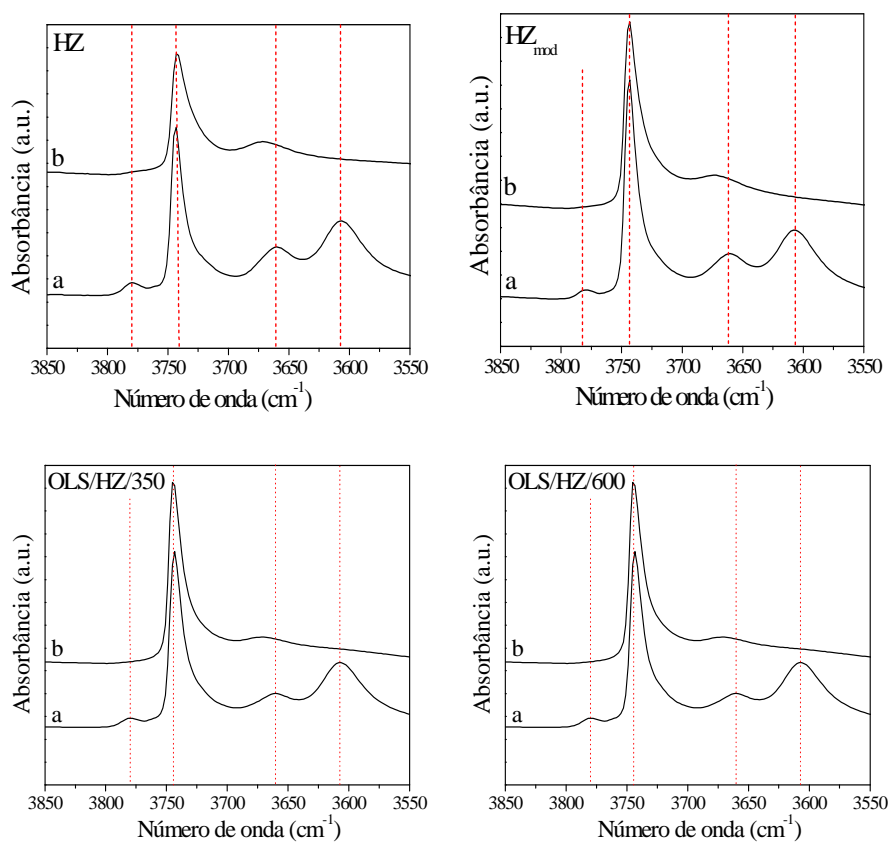
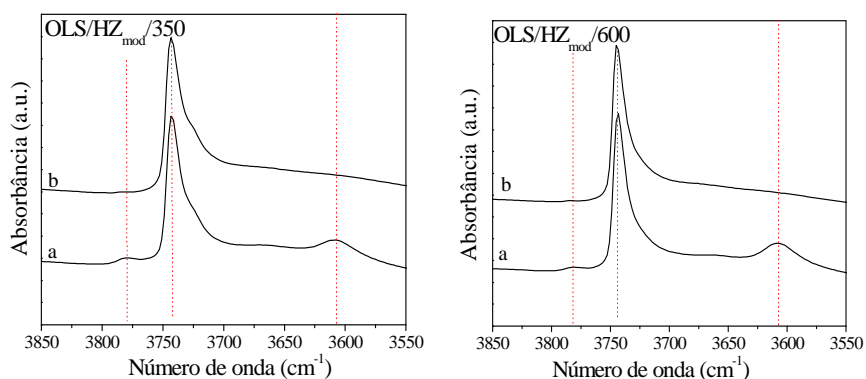


Figura 35 Espectro de FTIR-Py na região dos grupos hidroxilas da HZ e das amostras modificadas com AC (a) antes e (b) após a adsorção de piridina a 150 °C



Observa-se, pelos espectros apresentados na Figura 35, que a banda encontrada em 3.608 cm^{-1} desaparece totalmente após a adsorção de Py, indicando que ocorre forte interação desta molécula com os sítios ácidos de Brønsted presentes nos sólidos. A banda presente na região de 3.662 cm^{-1} sofreu um deslocamento ao interagir com a piridina, provavelmente devido ao seu caráter ácido de Lewis. A banda presente na região de 3.780 cm^{-1} desaparece, indicando que as espécies EFAL, que geralmente são associadas aos centros ácidos de Lewis, também possuem acidez. A banda centrada em 3.743 cm^{-1} diminui muito ligeiramente e isso é devido ao caráter pouco ácido dos grupos silanóis.

Na Figura 36 apresenta-se o espectro das amostras na região do infravermelho em que são identificadas as vibrações dos grupos sulfatos.

Espectros de compostos de óxidos metálicos sulfatados geralmente apresentam bandas compreendidas entre as regiões de $1.300\text{-}1.440$ e $900\text{-}1.170\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas a frequências de estiramento $\text{S}=\text{O}$ ($\nu_{\text{S}=\text{O}}$) e estiramento de $\text{S}-\text{O}$, respectivamente (LEI; XU; GAO, 1999; SMIRNOVA et al., 2010; WOLTZ; JENTYS; LERCHER, 2005). Apenas o estiramento da banda $\text{S}=\text{O}$ é observado nos espectros da Figura 36 por causa da forte absorção das bandas

dos tetraedros TO_4 que constituem as unidades primárias da estrutura das zeólitas nas frequências abaixo de 1.200 cm^{-1} (WOLTZ; JENTYS; LERCHER, 2005). A banda compreendida entre $1.365\text{-}1.410 \text{ cm}^{-1}$ demonstra que as amostras estão sulfatadas.

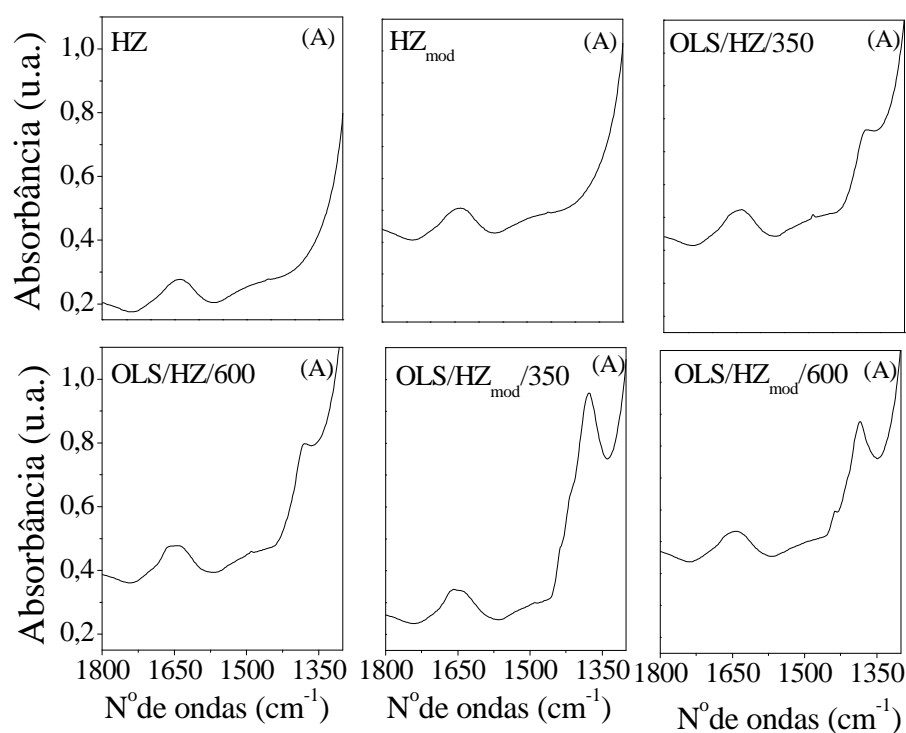
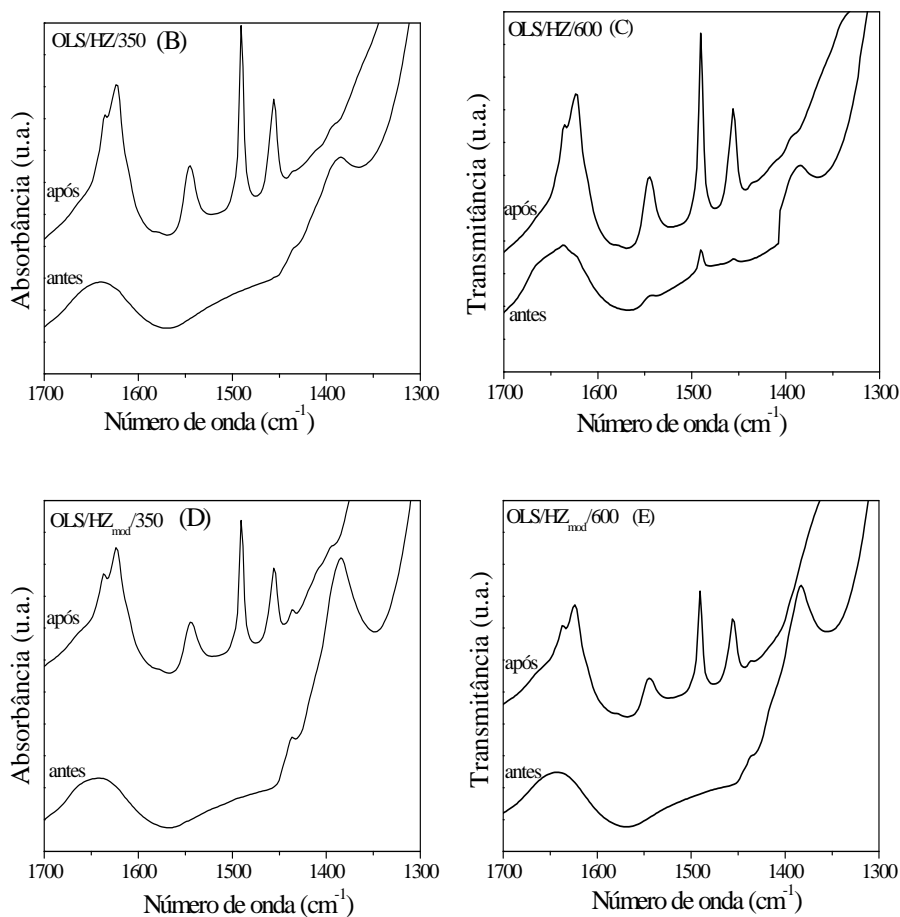


Figura 36 Espectros de FTIR das diferentes amostras na região de $1.700\text{-}1.300 \text{ cm}^{-1}$ (A), espectros das amostras OLS/HZ/350 (B), OLS/HZ/600 (C), OLS/HZ_{mod}/350 (D) e OLS/HZ_{mod}/600 (E) na região dos grupos SO_4^{2-} , antes e após a adsorção de Py

(...continua...)



De acordo com os espectros apresentados nas Figuras 36B-36E, pode-se perceber uma mudança das bandas de IR na região de estiramentos S=O observados após a adsorção Py, o que evidencia uma forte interação entre as moléculas de Py adsorvidas e os grupos sulfatos presentes na superfície destes materiais. Isto demonstra a capacidade destes grupos sulfatos em absorver os elétrons a partir de uma molécula básica, com conseqüente redução da banda S=O. Smirnova et al. (2010) propõem que esta interação seja realizada por meio do cátion metálico com o grupo sulfato presente na superfície.

A identificação e a quantificação do tipo e da força dos centros ácidos presentes nos catalisadores estudados neste trabalho também foram avaliadas. Os sítios ácidos de Brønsted em interação com a molécula de piridina podem ser encontrados entre $1.630\text{-}1.540\text{ cm}^{-1}$ (corresponde à piridina adsorvida em sítios de Brønsted, formando assim o íon piridínio) e os sítios ácidos de Lewis, na região de $1.455\text{-}1.450\text{ cm}^{-1}$ (TYNJÄLÄ; PAKKANEN, 1996; WEITKAMP, 2000). A banda encontrada na região de 1.490 cm^{-1} pode ser atribuída à piridina adsorvida simultaneamente em sítios de Brønsted e Lewis. Esta banda não é, geralmente, usada para caracterizar a acidez, uma vez que não permite distinguir os centros de Brønsted dos centros de Lewis. O efeito da temperatura na concentração dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foi também avaliado a fim de se determinar a força dos sítios ácidos das zeólitas. Na Figura 37 ilustram-se os espectros de adsorção de Py a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e dessorção a 250 , 350 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as amostras sintetizadas e, na Figura 38, os espectros de adsorção de colidina.

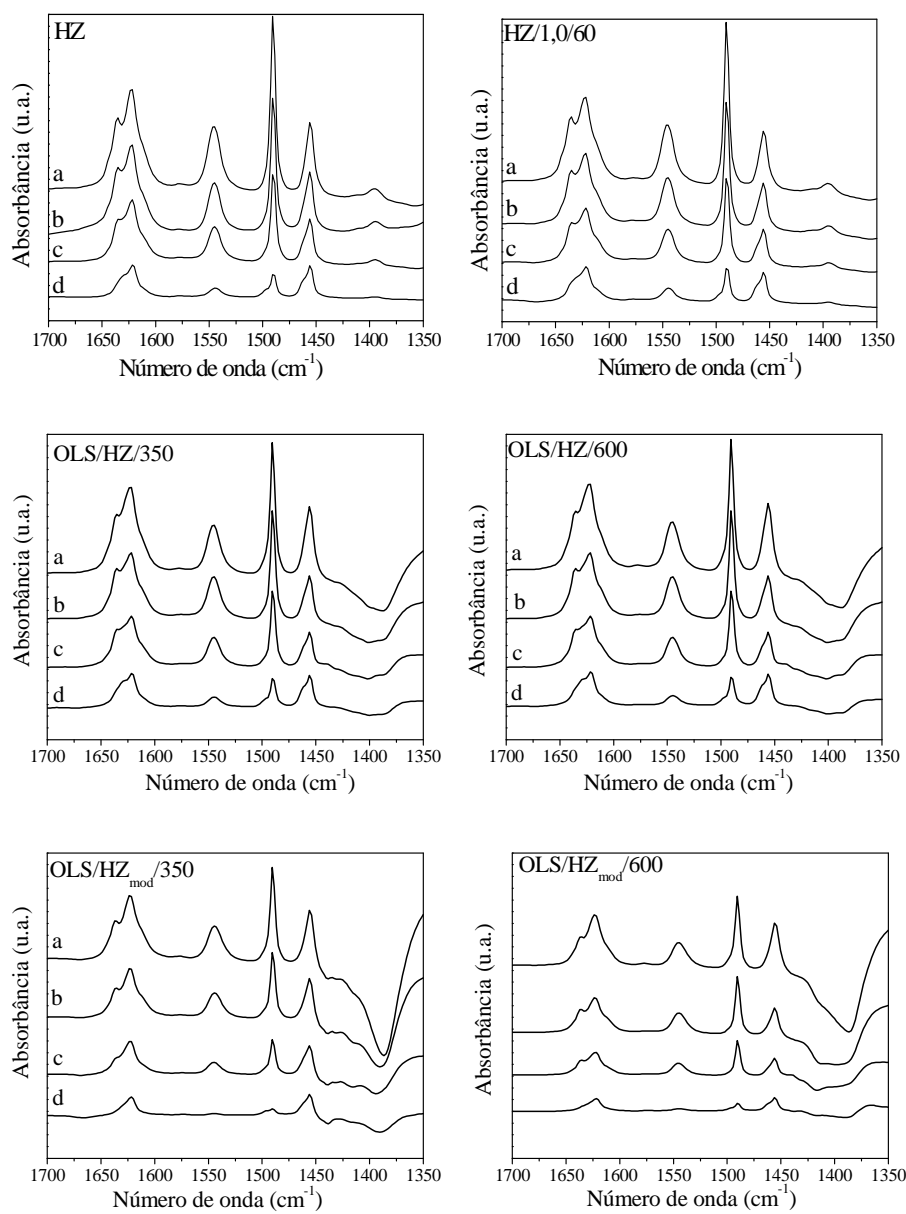


Figura 37 Os espectros de FTIR na região 1.700-1.350 cm⁻¹ após a adsorção de Py e 150 °C (a) e dessorção a 250 °C (b) 350 °C (c) e 450 °C (d)

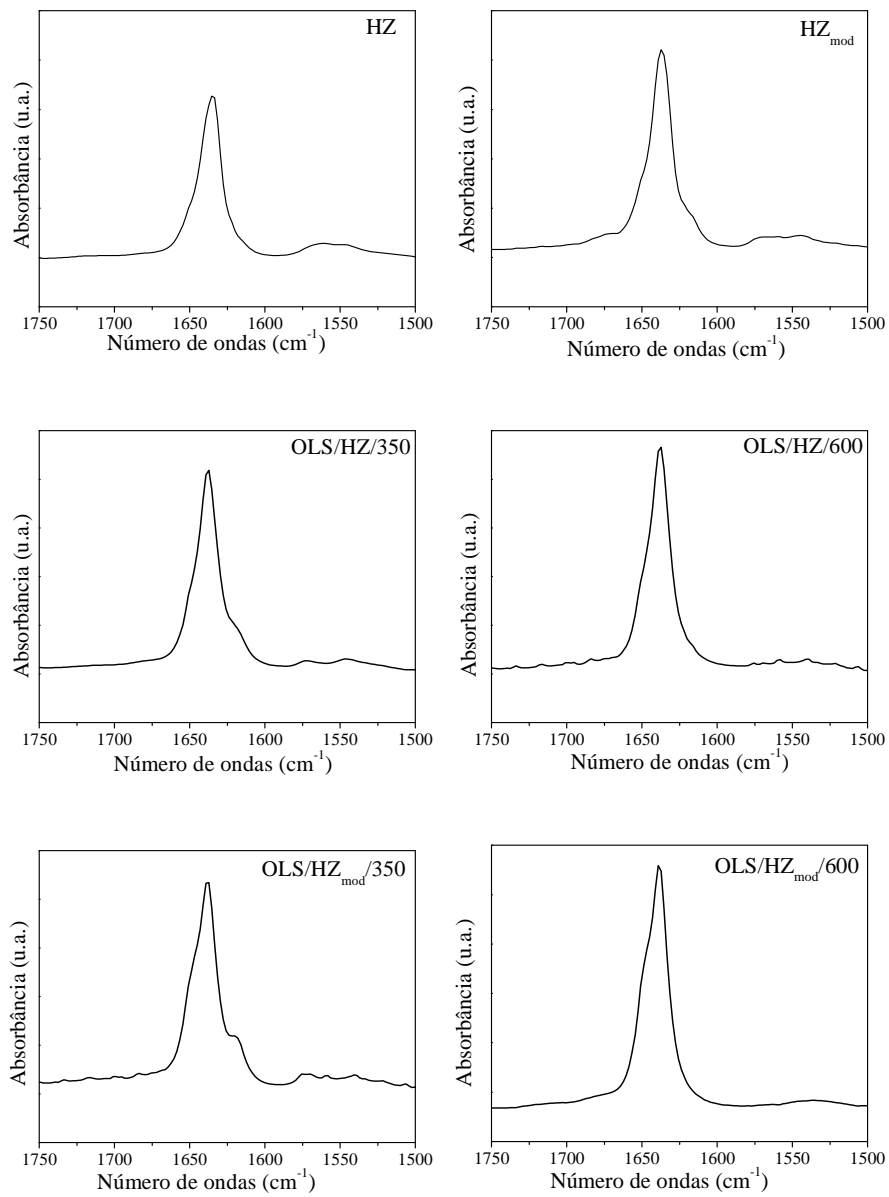


Figura 38 Espectros de FTIR após a saturação com colidina e subsequente dessorção a 150 °C

Na Tabela 22 apresentam-se as concentrações de centros ácidos de Brønsted e de Lewis, obtidas a partir das amostras pré-tratadas a 450 °C e a 200 °C, determinadas a partir da adsorção/dessorção de piridina. A acidez externa dos materiais, determinada por FTIR-colidina, também é apresentada.

Em relação às amostras pré-tratadas a 450 °C, observa-se que a incorporação de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ sobre HZ e HZ_{mod} causou uma redução na quantidade de sítios ácidos de Brønsted e um aumento da acidez de Lewis. Analisando a acidez de Brønsted das amostras, observa-se que OLS/ $\text{HZ}_{\text{mod}}/350$ e OLS/ $\text{HZ}_{\text{mod}}/600$ tiveram maiores reduções deste parâmetro, cerca de 36% e 55%, respectivamente, enquanto OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600 tiveram reduções de 23% e 29%, respectivamente, em relação às suas amostras de partida. Este resultado sugere que as amostras de HZSM-5 submetidas à desaluminização com ácido cítrico (HZ_{mod}) se tornam mais sensíveis a modificações da acidez de Brønsted, quando modificadas com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, que as amostras não desaluminizadas. Em relação ao efeito da temperatura de calcinação sobre a acidez de Brønsted, pode-se perceber que o aumento da mesma causou maiores reduções neste parâmetro, o que, provavelmente, está associado à perda de água. Este fato pode ser explicado a partir da estrutura apresentada na Figura 39. Como pode ser observado na estrutura de óxidos metálicos sulfatados, a acidez de Brønsted está relacionada à presença de uma molécula de água.

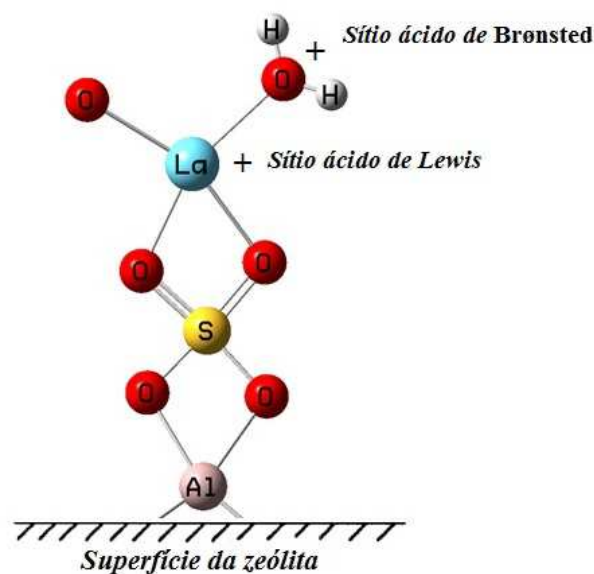


Figura 39 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados suportados sobre zeólitas. Adaptado de Almeida et al. (2008)

Em relação à acidez de Lewis, observa-se que ocorreu um aumento deste parâmetro para todas as amostras e que este aumento foi mais acentuado para as amostras tratadas a 350 °C. Estes novos sítios ácidos de Lewis podem ter sido formados devido ao efeito indutor gerado pelo grupo sulfato sobre os átomos de lantânio e também sobre os íons de alumínio EFAL que ocorreu devido à impregnação dos sólidos com ácido sulfúrico, que pode ter levado ao surgimento de novos sítios de Lewis na sua superfície (SELVARAJ; SINHA; PANDURANGAN, 2004).

A relação entre a acidez de Brønsted e de Lewis das amostras pré-tratadas a 450 °C também foi avaliada e encontra-se na Tabela 22. De acordo com os resultados, pode-se inferir que a incorporação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, tanto sobre HZ como HZ_{mod} , provocou uma redução desta relação, sendo esta redução

mais evidente para OLS/ $HZ_{\text{mod}}/600$, devido à menor acidez de Brønsted desta amostra.

Tabela 22 Análise da acidez por adsorção de Py e colidina com pré-tratamento a 450 °C e adsorção a 150 °C e pré-tratamento a 200 °C e adsorção a 200 °C

Catalisador	Pré-tratamento a 450 °C				Pré-tratamento a 200 °C			
	[B] ^a ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	[L] ^b ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	[B] _{150 °C} ^o /[L] 150 °C	Acidez externa ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	[B] ^a ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	[L] ^b ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	[B] _{200 °C} ^o /[L] 200 °C	Acidez externa ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) [
HZ	351	236	1,48	34	358	236	1,52	-
HZ _{mod}	327	194	1,68	44	320	163	1,96	-
OLS/HZ/350	272	263	1,03	46	357	128	2,8	49
OLS/HZ/600	249	252	0,99	45	270	123	2,19	47
OLS/HZ _{mod} /350	208	218	0,96	51	358	135	2,65	56
OLS/HZ _{mod} /600	148	203	0,73	49	263	129	2,03	53

^a[B] concentração dos sítios ácidos de Brønsted; ^b[L] concentração dos sítios ácidos de Lewis

A acidez externa também foi outro parâmetro afetado pelo tratamento proposto neste trabalho. Em relação às amostras OLS/HZ/350 e OLS/HZ/600, este aumento foi de 25% e 32%, respectivamente, enquanto, para as amostras OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600, o aumento foi de 12% e 17%, respectivamente. Percebe-se que, mais uma vez, a temperatura de calcinação influenciou a acidez do material, no entanto, para a acidez externa, ao contrário da acidez de Lewis e de Brønsted, o aumento desta temperatura favoreceu o aumento deste parâmetro. O aumento deste parâmetro pode estar relacionado à presença de grupos $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ na superfície da zeólita, que também são ácidos. Estes grupos, juntamente com a acidez da zeólita, aumentaram a quantidade de grupos ácidos presentes na superfície externa dos catalisadores.

Na Tabela 22 também são apresentados os dados de acidez obtidos para as amostras pré-tratadas a 200 °C. Percebe-se que, em relação à acidez de Brønsted, ocorreu um aumento da mesma em relação às amostras pré-tratadas a 450 °C. Já em relação à acidez de Lewis, uma diminuição deste parâmetro foi observada. A acidez externa também foi afetada pela temperatura.

Este fato pode ser explicado a partir da estrutura apresentada na Figura 39, que mostra que, na estrutura de óxidos metálicos sulfatados, a acidez de Brønsted está relacionada à presença de uma molécula de água. Dessa forma, o aumento da temperatura de pré-tratamento das amostras pode ter causado a remoção de moléculas de água estrutural, reduzindo, conseqüentemente, a acidez de Brønsted e aumentando a acidez de Lewis. A literatura mostra que a acidez de Brønsted é favorecida em amostras com maior teor de grupos sulfatos em sua superfície, e também que o grau de hidratação e a temperatura de calcinação são fatores importantes para a superacidez destes materiais (CHEN et al., 1993; NASCIMENTO et al., 1993).

Em relação à acidez obtida com pré-tratamento a 200 °C, pode-se inferir que o aumento da temperatura de calcinação provocou uma redução da acidez de

Brønsted. Para OLS/HZ/350 em relação à OLS/HZ/600, essa redução foi de 25%, enquanto para OLS/HZ_{mod}/350 em relação à OLS/HZ_{mod}/600, essa redução foi de 22%. Em relação à acidez de Lewis, a temperatura de calcinação das amostras pouco influenciou os valores finais. Em relação à razão Brønsted/Lewis, um aumento foi observado em relação às amostras HZ e HZ_{mod}.

4.5 Reação modelo para a conversão catalítica do 1-buteno

Devido à sua grande simplicidade, a isomerização de buteno é uma das reações modelo mais utilizadas. Esta reação pode ocorrer em sítios metálicos básicos, bem como em sítios ácidos por uma grande variedade de mecanismos. No entanto, a isomerização estrutural só ocorre em sítios ácidos de Brønsted via intermediários de íons carbênio por um mecanismo em três fases que irá envolver: a) a protonação do reagente, b) rearranjo dos íons carbênio formado e c) dessorção do produto.

Na Figura 40 apresentam-se os resultados de conversão do 1-buteno sobre os catalisadores estudados neste trabalho. De acordo com os dados apresentados, observa-se que os catalisadores modificados com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ foram mais ativos para a reação de isomerização que as zeólitas de partida HZ e a HZ_{mod}. A conversão do 1-buteno para HZ e HZ_{mod} foram, respectivamente, de 38% e 43%, enquanto para as amostras OLS/HZ/350, OLS/HZ/600, OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600, foram, respectivamente, 54%, 49%, 59% e 53%.

De acordo com estes resultados, pode-se perceber que a impregnação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ sobre a HZ e a HZ_{mod} provocou um aumento da atividade catalítica frente a reação estudada. Nota-se também que maiores conversões foram obtidas para os catalisadores OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600, indicando que a desaluminização prévia da zeólita HZSM-5 (HZ) com ácido cítrico pode levar a

ligeiros aumentos da atividade catalítica dos sólidos produzidos a partir da incorporação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ sobre a HZ_{mod} .

Os resultados obtidos indicam que a temperatura de calcinação dos catalisadores também influencia a reação de isomerização do 1-buteno. Os resultados mostram que maiores conversões são obtidas quando os sólidos foram calcinados a 350 °C.

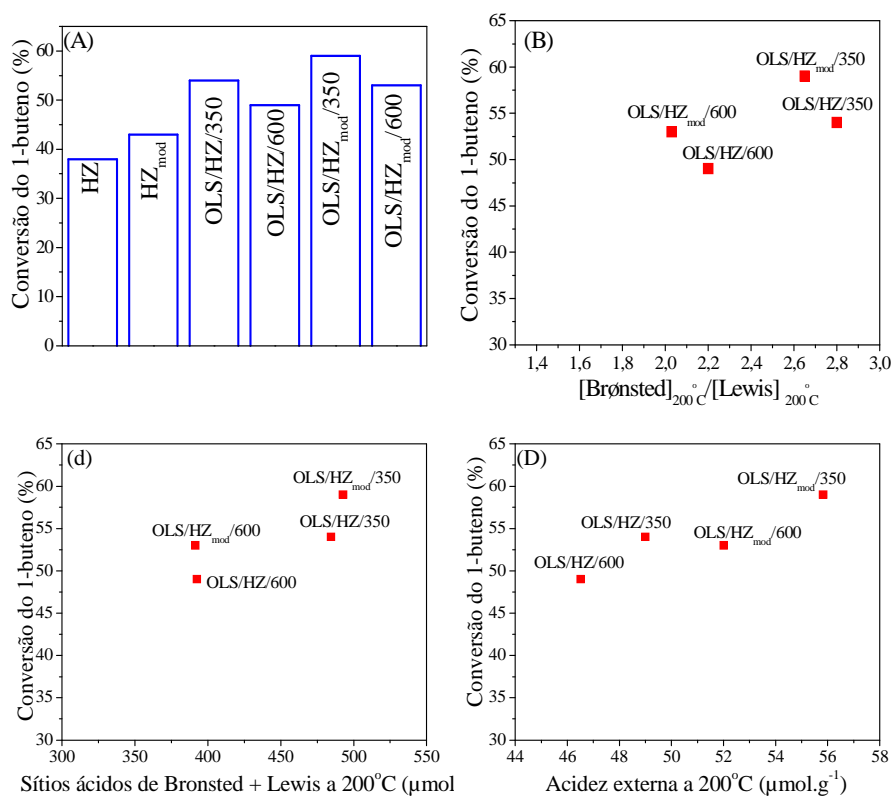


Figura 40 Conversão do 1-buteno em TOS igual a 2 minutos (a), em função da área externa (b), em função da relação $[\text{B}]_{200^\circ\text{C}}/[\text{L}]_{200^\circ\text{C}}$ (c), em função do somatório dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis a 200°C (d) e em função da acidez externa a 200,°C (e)

Na Figura 40b apresenta-se a relação entre a conversão e a razão entre a quantidade de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Os resultados não foram discutidos em função da temperatura de pré-tratamento de 450 °C, pois o pré-tratamento usado para os catalisadores na reação de isomerização do 1-buteno foi de 200 °C. De acordo com o gráfico, é possível perceber uma relação entre a conversão com a relação [B]/[L]. Observa-se que à medida que aumenta esta relação aumenta também a conversão do 1-buteno. Outra tendência observada para este gráfico é em relação à temperatura usada para a calcinação dos catalisadores. Maiores conversões foram obtidas para as reações usando-se catalisadores calcinados a 350 °C.

Na Figura 40c apresenta-se a relação entre a conversão e o somatório dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Observa-se um aumento da conversão com o aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para as amostras OLS/HZ/350, OLS/HZ/600, OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600. De acordo com estes dados, observa-se que maiores valores de acidez foram obtidos para as amostras calcinadas a 350 °C e, conseqüentemente, maiores valores de conversão do 1-buteno também foram obtidos para estas amostras. Jin et al. (2008), estudando a reação de isomerização de buteno em MCM-49 modificada com ácido fosfórico, observaram que existe uma correlação linear entre a concentração de sítios ácidos e a atividade catalítica. Estes mesmos autores, combinando os resultados de TPD-NH₃ e FTIR, concluíram que o equilíbrio entre a força ácida e a concentração dos centros ácidos de Brønsted é fundamental para a obtenção de alta eficiência catalítica em reações de isomerização estrutural de buteno.

Em relação à acidez externa das amostras, observa-se, de acordo com os dados apresentados na Figura 40d, que à medida que a acidez externa aumentou, aumentou também a conversão da reação de isomerização do 1-buteno. Portanto,

pode-se deduzir que a acidez externa e a relação $[B]/[L]$ foram parâmetros importantes para a reação de isomerização 1-butenos.

4.6 Testes catalíticos com a reação de esterificação do ácido oleico

4.6.1 Determinação das condições ótimas de reação

Para testar a eficiência dos catalisadores, a reação de esterificação do ácido oleico em meio metílico foi utilizada como reação modelo, uma vez que esta reação pode ser também usada para a produção de biodiesel. Como essa reação também pode ocorrer devido à influência da temperatura (ARANDA et al., 2009), testes de conversões térmicas foram realizados nas mesmas condições na ausência de catalisador e observaram-se conversões de 33,50; 34,82 e 26,90, para as razões molares 1:45, 1:20 e 1:10, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted presente nos ácidos graxos. Esses testes também foram realizados para verificar a influência da temperatura e do ambiente reacional, na ausência do catalisador, para comparação com os resultados obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio, isso porque, como reações de esterificação têm geralmente baixas constantes de equilíbrio, normalmente exigem a adição de um catalisador, a fim de se obter rendimentos elevados.

As estruturas tridimensionais dos reagentes e produtos utilizados nesta reação foram otimizadas no programa Gaussian 09, a fim de se ter uma ideia do tamanho destas moléculas e, assim, verificar se a reação se procede na superfície destes materiais ou no interior dos seus poros. Na Figura 41 apresentam-se estas estruturas.

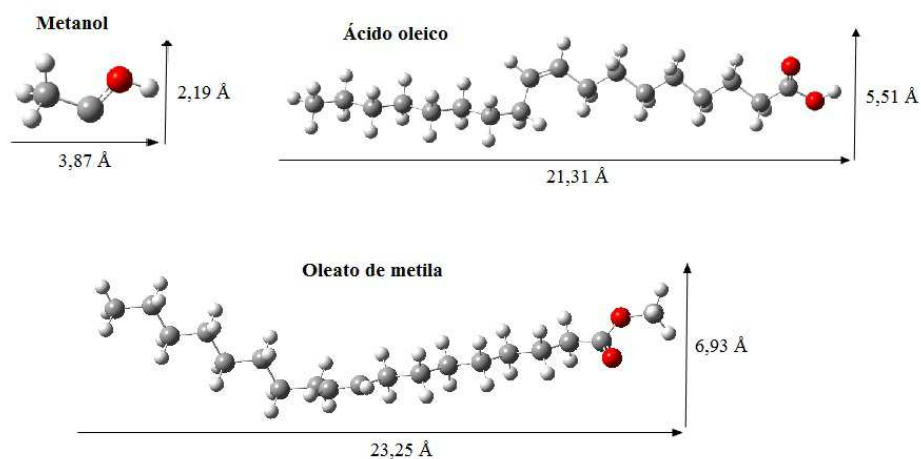


Figura 41 Estrutura tridimensional otimizada no Gaussian 09 para ácido oleico, oleato de metila e metanol

A HZSM-5 apresenta uma abertura de poro inferior ($5,1 \times 5,5\text{Å}$) (CHUNG; CHANG; PARK, 2008) ao diâmetro cinético do ácido oleico ($5,51 \times 23,31\text{Å}$ - Fig. 4) e do oleato de metila ($6,93 \times 23,25\text{Å}$) (Figura 44), portanto, muito dificilmente suas moléculas serão capazes de penetrar no interior dos poros da zeólitas e, dessa forma, a reação ocorrerá na superfície destes sólidos. Assim, pode-se inferir desde já que a acidez externa poderia ser um dos principais parâmetros que podem influenciar este tipo de reação.

Os dados da Tabela 23 demonstram a influência da quantidade de catalisador e da razão molar $n_{\text{ácido oleico}}/n_{\text{metanol}}$ na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Estes resultados de conversão foram obtidos após um período de 4 horas de reação a 100 °C .

Tabela 23 Conversões obtidas nas diferentes condições testadas a 100 °C

Catalisador	1:10			1:20			1:45		
	2%	5%	10%	2%	5%	10%	2%	5%	10%
HZ	34	34	35	52	53	47	44	56	55
HZ _{mod}	63	66	65	73	72	71	71	77	84
OLS/HZ/350	55	64	79	77	83	91	92	96	100
OLS/HZ/600	59	67	74	77	82	86	87	96	100
OLS/HZ _{mod} /350	60	67	85	71	84	89	95	100	100
OLS/HZ _{mod} /600	59	64	77	78	89	88,50	99	99	100

De maneira geral, pode-se observar que impregnação de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ sobre HZ e HZ_{mod} levou à formação de catalisadores mais ativos para a reação de esterificação em todas as condições estudadas. O aumento da conversão para OLS/HZ/350, OLS/HZ/600, OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600, provavelmente, ocorreu devido ao fato de a impregnação do $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ sobre a superfície da zeólita gerar sítios superácidos na superfície deste sólido. De acordo com NODA et al., 2005, a acidez destes materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos de sítios ácidos de Lewis fortes e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez destes catalisadores. Os sítios ácidos de Lewis aparecem devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Já os sítios de Brønsted são formados pela presença de água, como pode ser observado na Figura 39.

Analisando-se a Figura 39 é possível justificar por que o pré-tratamento destas amostras para a determinação da acidez foi realizado a 200 °C e não a 450 °C, como realizado para as amostras HZ e HZ_{mod}. É razoável supor que, a 450 °C, praticamente toda água é retirada da estrutura desses sólidos. A acidez de Brønsted dos catalisadores que contém óxido de lantânio sulfatado está diretamente ligada à molécula de água presente na sua estrutura. Assim, o pré-tratamento a 450 °C reduz a acidez de Brønsted e a acidez externa destes catalisadores, fato este que seria insignificante para HZ e HZ_{mod}, uma vez que a

água presente na estrutura não iria influenciar as propriedades ácidas destes materiais.

Em relação às conversões obtidas para HZ e HZ_{mod}, observa-se que a desaluminização da zeólita com ácido cítrico proporcionou maiores conversões do ácido oleico a oleato de metila em todas as condições apresentadas. Este aumento de atividade pode estar relacionado à menor quantidade de alumínio presente na estrutura desaluminizada, maior área externa (Tabela 21) e acidez externa (Tabela 22).

Em relação aos catalisadores SO₄²⁻/La₂O₃/zeólita observa-se que, de maneira geral, eles foram mais ativos que HZ e HZ_{mod}. Analisando a influência da quantidade de catalisador usado nas diferentes razões molares, é possível afirmar que a reação foi dependente da quantidade de catalisador utilizado na reação. Este fato pode ser interpretado pela maior quantidade de sítios ativos devido ao aumento da massa de catalisador (LIU et al., 2014). Para a razão molar de 1:10 com 2% de catalisador, observa-se que o catalisador que apresentou a menor conversão (HZ: 34%) foi o material que também apresentou a menor acidez externa, de acordo com os dados apresentados na Tabela 22. A mesma relação entre conversão e acidez externa foi observada para HZ em reações com 5% e 10% de catalisador nesta razão molar.

HZ_{mod}, também na razão molar de 1:10 e com 2% de catalisador, foi o catalisador que proporcionou a maior conversão (62,52%). Para os demais catalisadores, as conversões foram próximas a 60%, nesta condição de reação. De acordo com os dados apresentados na Tabela 22, percebe-se que estes catalisadores apresentaram acidez externa acima de 40 μmol g⁻¹, indicando que existe uma acidez mínima necessária para que a reação de esterificação alcance bons rendimentos, o que foi verificado com estes resultados. Nesta condição vale destacar que a S_{ext} obtida para HZ_{mod} pode ter sido um fator determinante para a obtenção desta conversão em relação às demais amostras. Na análise da

conversão ainda para a razão molar de 1:10, sendo a porcentagem de catalisador de 5% e 10%, verifica-se que o aumento da conversão foi diretamente relacionado com o aumento da acidez externa. O aumento da quantidade de catalisador levou a um aumento da conversão. Para as demais razões molares, a conversão obtida também está relacionada à acidez externa

Ainda de acordo com os dados da Tabela 23, percebe-se que a conversão aumenta à medida que a concentração de metanol no meio reacional também aumenta (maiores conversões foram obtidas na razão molar de 1:45). Do ponto de vista termodinâmico, é esperado que o aumento da razão molar entre o álcool e o ácido oleico favoreça a conversão da reação, uma vez que uma maior concentração de álcool no meio reacional desloca o equilíbrio químico para o lado dos produtos (FEYZI; KHAJAVI, 2014). Outra questão está relacionada à difusão dos reagentes. Na razão molar de 1:10, a difusão das moléculas de álcool será menor que na razão de 1:45, dificultando a possibilidade de choques efetivos entre as moléculas reagentes que possibilitariam a formação do produto.

Para as amostras OLS/HZ/350, OLS/HZ/600, OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600, observa-se que a impregnação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ sobre a HZ e HZ_{mod} melhorou as propriedades deste sólido para a reação em questão. A análise da conversão na razão molar 1:10 mostra que a modificação proposta neste estudo resultou em catalisadores que podem ser utilizados em condições menos favoráveis de reação e, mesmo assim, promover altos rendimentos reacionais. Em relação à HZ de partida, o aumento da conversão foi de 46%, 39%, 50% e 41%, respectivamente para OLS/HZ/350, OLS/HZ/600, OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600. Maiores conversões foram obtidas para os catalisadores calcinados a 350 °C, indicando que esta seria a temperatura ideal para a síntese de catalisadores sulfatados suportados sobre zeólitas.

Na Figura 42 apresentam-se relações entre as diferentes propriedades dos catalisadores e a conversão da reação de esterificação de ácido oleico realizada na razão molar de 1:10 com 10% de catalisador.

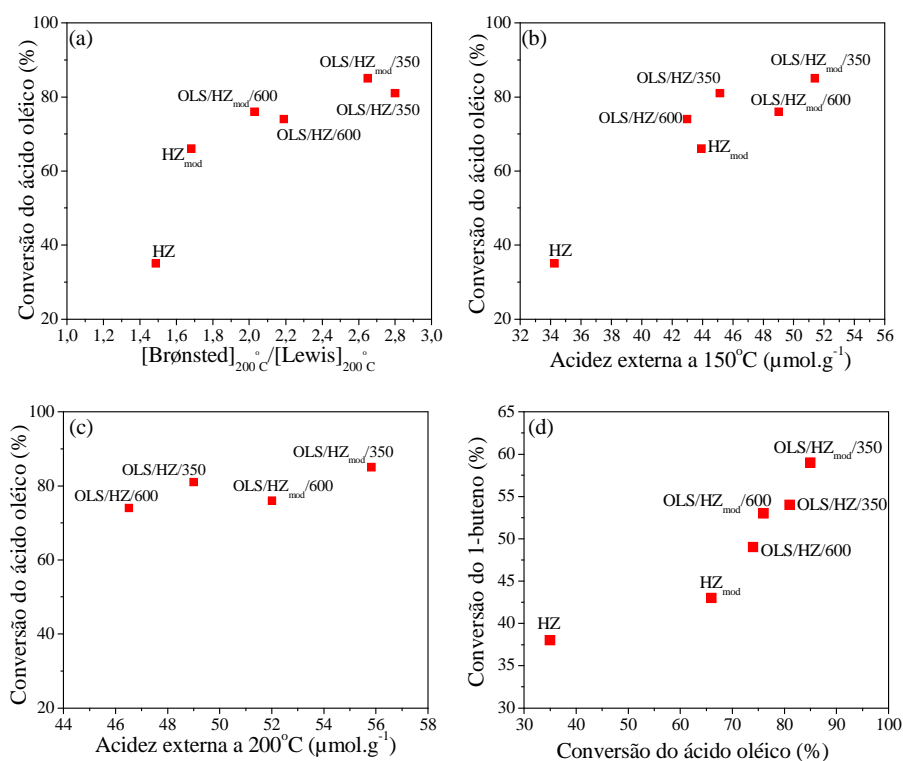


Figura 42 Relação entre a conversão do ácido oleico diferentes parâmetros estruturais e ácidos obtidos para os diferentes catalisadores.

Na Figura 2A é possível observar uma tendência do aumento da razão da concentração dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis com o aumento da conversão. As amostras OLS/HZ/350 e OLS/HZ_{mod}/350 apresentaram as maiores razões [B]/[L]. Vale destacar novamente o efeito da temperatura de calcinação. Para estes dois catalisadores, observa-se, de acordo com os dados apresentados na Tabela 22, que a concentração de sítios ácidos de Brønsted é praticamente a

mesma. O que diferenciou estas duas amostras foi a concentração de sítios ácidos de Lewis. A amostra OLS/HZ_{mod}/350 apresentou 8 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ a mais que OLS/HZ/350 e isso ocorreu, muito provavelmente, devido à desaluminização prévia da HZ com ácido cítrico. Já as amostras OLS/HZ/600 e OLS/HZ_{mod}/600 apresentaram menores valores de concentração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, o que, conseqüentemente, resultou numa menor conversão e razão [B]/[L].

Nas Figuras 42B e 42C apresenta-se a relação da conversão com a acidez externa, determinada a partir da adsorção da molécula de colidina. A HZSM-5 apresenta uma abertura de poro inferior (5,1 x 5,5 Å) (CHUNG; CHANG; PARK, 2008) ao diâmetro cinético do ácido oleico (5,51 x 23,31 Å) (estrutura tridimensional otimizada pelo programa Gaussian 09), portanto, muito dificilmente suas moléculas serão capazes de penetrar no interior dos poros da zeólitas e, dessa forma, a reação, provavelmente, irá ocorrer na superfície destes sólidos. Assim, pode-se inferir que a acidez externa poderia ser um dos principais parâmetros que influenciam este tipo de reação.

Chung e Park (2009), ao avaliarem diferentes zeólitas (HMFI, HMOR, HFAU e HBEA) na esterificação do ácido oleico, concluíram que a quantidade de sítios ácidos afeta significativamente a atividade catalítica. Já Chung, Chang e Park (2008) observaram também que nem só a acidez é importante para o processo, pois existem outros fatores importantes que também precisam ser avaliados, como, por exemplo, a estrutura de poros. Nos dois gráficos observa-se uma tendência linear do aumento da acidez externa com o aumento da conversão, tendo a amostra que apresentou maior valor de acidez externa e conversão sido a OLS/HZ_{mod}/350. Destaca-se, novamente, nesta fase do estudo, a influência da temperatura em que os catalisadores foram calcinados, indicando que 350 °C seria a temperatura ideal para a preparação de catalisadores de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ suportados sobre zeólita.

Na Figura 42d observa-se a relação da conversão obtida tanto para a isomerização quanto para a esterificação. Para as duas reações estudadas, o catalisador mais ativo foi OLS/HZ_{mod}/350, seguido do OLS/HZ/350, OLS/HZ_{mod}/600 e OLS/HZ/600. Em todos os casos, os catalisadores produzidos foram mais ativos que o material de partida.

4.6.2 Influência da temperatura e do tempo na reação de esterificação

A temperatura é uma das variáveis mais importantes na determinação da conversão de ácido graxo a ésteres. De modo a otimizar as condições de reação, o efeito da temperatura de reação foi investigada no intervalo de 50-100 °C. A influência da temperatura, juntamente com a influência do tempo na conversão do ácido oleico, é apresentada na Figura 43.

O tempo de reação desempenha sempre um papel importante na reação de esterificação, especialmente as reações catalisadas por catalisadores heterogêneos (FEYZI; KHAJAVI, 2014). De maneira geral, observa-se que o aumento do tempo reacional até 3 horas levou a um aumento no rendimento do éster e que, a partir de 2 horas, as conversões não apresentaram grandes alterações. Inicialmente, o processo foi mais rápido, o que, provavelmente, está associado à disponibilidade de sítios catalíticos na superfície dos materiais.

Como mostrado na Figura 43, o aumento da temperatura proporcionou também o aumento da conversão, porque o aumento da temperatura causa um aumento da velocidade das moléculas, além, também, de proporcionar melhores transferências de massa. Altas temperaturas podem acelerar consideravelmente a velocidade de reação e melhorar a limitação de transferência de massa entre reagente e catalisador. Além disso, temperaturas elevadas podem ajudar a reduzir a possibilidade de que moléculas de água formadas durante a reação

permaneçam na superfície do catalisador, o que, eventualmente, pode limitar o acesso aos sítios ativos (LIU et al., 2014).

No entanto, para os catalisadores OLS/HZ/350, OLS/HZ/600, OLS/HZ_{mod}/350 e OLS/HZ_{mod}/600 na temperatura de 75 °C, já é possível observar conversões muito próximas à obtida para a temperatura de 100 °C.

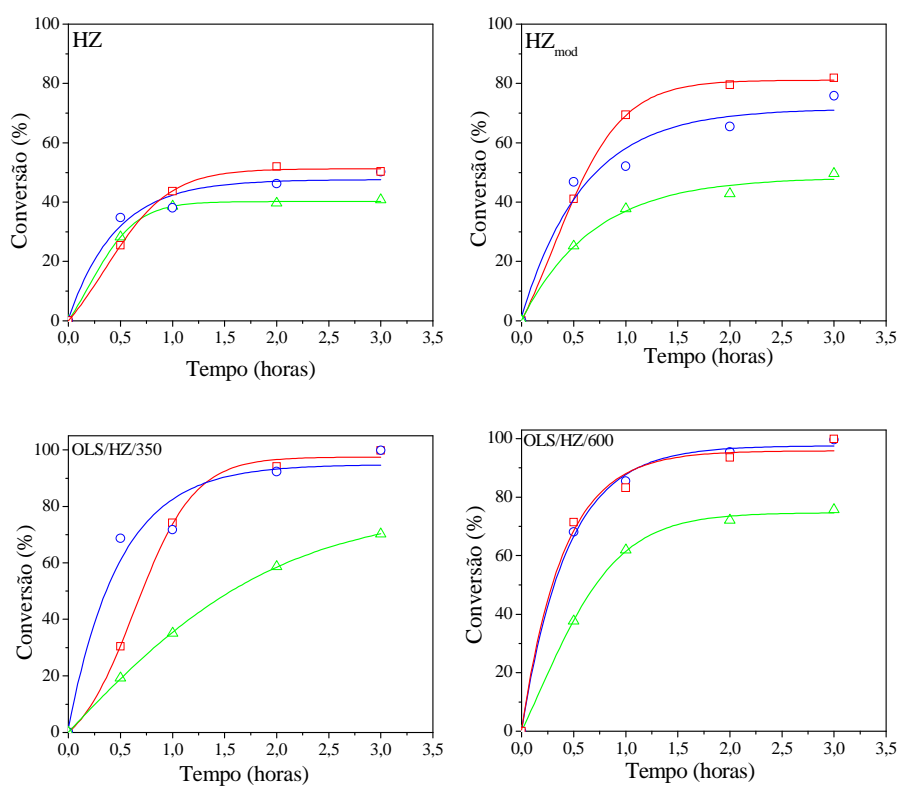
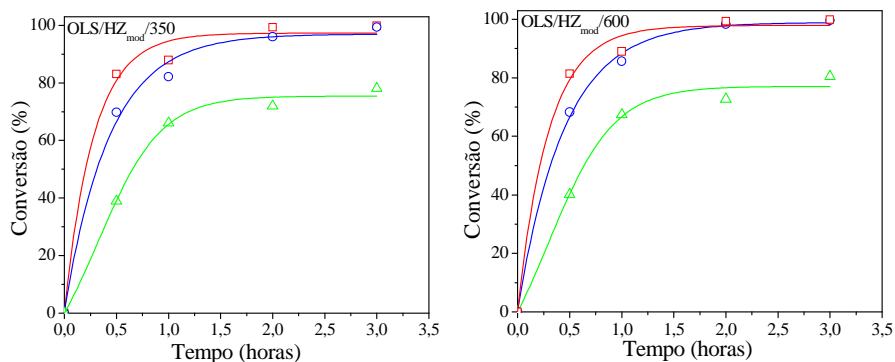


Figura 43 Influência do tempo e da temperatura (50 °C (Δ), 75 °C (○) e 100 °C (□)) na conversão do ácido oleico a oleato de metila

(...continua...)



Para a determinação da ordem de reação, desconsiderou-se a contribuição do álcool, pois, em todos os casos, o metanol foi usado em excesso, não sofrendo, dessa forma, variações significativas durante o processo. Portanto, a ordem da reação está relacionada somente com a concentração do ácido oleico.

Os sistemas foram avaliados para cada temperatura e para cada catalisador estudado. As análises foram feitas de acordo com o modelo cinético de primeira ordem (em relação ao ácido oleico), conforme equações 8 e 9. De acordo com a literatura (YAN et al., 2009), as reações de esterificação seguem este modelo. Para a determinação da ordem da reação, trabalhou-se com os dados obtidos nas melhores condições.

$$(-r_A) = k C_{AO} \quad (8)$$

$$C_{AO} = C_{AO_0} e^{-k_1 t} \quad (9)$$

em que C_{AO} = concentração de ácido oleico no tempo t ; C_{AO_0} = concentração inicial de ácido oleico; k_1 = constante de primeira ordem; t = tempo em horas.

Na Tabela 24 são apresentados os resultados.

Tabela 24 Parâmetros cinéticos determinados para cada catalisador

Catalisador	T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	R ²
HZ	50	0,062	0,938
	75	0,111	0,978
	100	0,227	0,866
HZ _{mod}	50	0,104	0,989
	75	0,401	0,942
	100	0,462	0,934
OLS/HZ/350	50	0,403	0,992
	75	1,544	0,927
	100	2,21	0,969
OLS/HZ/600	50	0,349	0,889
	75	1,700	0,955
	100	2,253	0,901
OLS/HZ _{mod} /350	50	0,363	0,866
	75	1,551	0,985
	100	2,016	0,956
OLS/HZ _{mod} /600	50	0,395	0,902
	75	1,818	0,991
	100	2,278	0,983

Pelos dados cinéticos apresentados pode-se concluir que a reação de esterificação do ácido oleico com metanol é de primeira ordem em relação ao ácido oleico, já que o metanol está em excesso.

A energia de ativação (E_a) para a reação de esterificação sobre os diferentes catalisadores testados foi determinada usando-se a equação Arrhenius (equação 10). Para a determinação da ordem de reação, desconsiderou-se a contribuição do álcool, pois, em todos os casos, o metanol foi usado em excesso, não sofrendo, dessa forma, variações significativas durante o processo. Portanto, a ordem da reação está relacionada somente com a concentração do ácido oleico. Assim, as análises foram feitas utilizando-se o modelo cinético de primeira

ordem (YAN et al., 2009). Os valores determinados para cada catalisador são apresentados na Tabela 25.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

em que k = constante de velocidade (h^{-1}); A = Fator de Arrhenius; E_a = energia de ativação do processo (kJ mol^{-1}); $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; T = temperatura da reação (K)

Tabela 25 Energia de ativação determinada para os diferentes catalisadores para a reação de conversão do ácido oleico em oleato de metila

Catalisador	E_a (KJ mol^{-1})	R^2
Reação sem catalisador	68,37	0,9927
HZ	42,27	0,9610
HZ _{mod}	38,87	0,8223
OLS/HZ/350	34,45	0,8454
OLS/HZ/600	36,22	0,7754
OLS/HZ _{mod} /350	34,12	0,7778
OLS/HZ _{mod} /600	35,47	0,7471

Os valores determinados para as energias de ativação estão de acordo com os resultados de conversão. A energia de ativação para a reação não catalisada também foi determinada e verificou-se que o valor encontrado é superior aos valores obtidos para as reações catalisadas. Em relação a HZ e HZ_{mod}, os catalisadores de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{zeólitas}$ apresentaram menores valores de E_a . Os catalisadores calcinados a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram menor E_a que os catalisadores calcinados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores ácidos heterogêneos sintetizados neste trabalho foram ativos para a reação de esterificação do ácido oleico para a produção de oleato de metila, um dos principais componentes do biodiesel. As metodologias propostas para a síntese destes catalisadores se mostraram eficientes.

Os resultados indicaram que a leve desaluminização da zeólita HZSM-5 com ácido cítrico é vantajosa para a reação de esterificação de ácido oleico a oleato de metila. Nas zeólitas modificadas com ácido cítrico, utilizando diferentes concentrações e temperaturas, foram evidenciados ligeiro aumento de áreas de superfície externa e redução de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, o que está de acordo com o aumento da relação Si/Al. As amostras tratadas a 60 °C apresentaram a maior força ácida e a maior área externa, o que explica o aumento da acidez externa medida por adsorção colidina seguido por FTIR. Estas amostras apresentam as propriedades mais apropriadas em termos de acidez e acessibilidade para promover a conversão do ácido oleico, que parece ser regido, principalmente, pela melhoria das propriedades da superfície externa da HZSM-5. Os resultados também mostraram que, qualquer que seja a razão molar ácido oleico/metanol utilizada, um aumento da conversão do ácido oleico a oleato de metila foi observado, usando-se zeólitas desaluminizadas, quando comparado com a zeólita HZ de partida.

Os resultados também indicam que HZSM-5 modificadas com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ promovem a formação de eficientes catalisadores para a reação de esterificação para a produção de biodiesel. Os resultados também mostram que a desaluminização prévia da zeólita antes da impregnação com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ pode conduzir a materiais com melhores propriedades estruturais.

A temperatura de calcinação é um parâmetro que influencia o preparo desse tipo de material, uma vez que a atividade catalítica de catalisadores

sulfatados depende fortemente do teor de SO_4^{2-} presente na estrutura e este teor de SO_4^{2-} irá depender da temperatura usada durante a calcinação. Os resultados mostram que 350 °C seria a temperatura ideal para a calcinação desses sólidos.

As conversões obtidas para estes sólidos mostram que, independente da razão molar utilizada, estes catalisadores sulfatados foram mais eficientes que a zeólita de partida na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Os rendimentos obtidos para estes sólidos foram próximos a 100% na razão molar de 1:45 e próximos a 90% para a razão molar de 1:20, nas temperaturas de 75 °C e 100 °C. O aumento da acidez externa pode ter sido a principal influência para a alta atividade catalítica destes materiais. A razão entre as concentrações dos sítios de Brønsted e de Lewis obtidos a 200 °C pode também ser um parâmetro importante para esta reação.

A partir dos dados experimentais apresentados, pode-se concluir que os catalisadores ácidos heterogêneos testados mostraram-se eficientes e promissores para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p. (Série Tecnologia Mineral, 66).
- AHMED, A. I. et al. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, n. 1/3, p. 62-70, Mar. 2008.
- ALAYA, M. N.; RABAH, M. A. Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO₃/SnO₂ catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521200233X>>. Acesso em: 10 set. 2014.
- ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, n. 1, p. 100-105, Sept. 2008.
- ARANDA, D. A. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, New York, v. 22, n. 7, p. 709-716, 2009.
- ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 61, p. 276-297, Feb. 2014.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 3-9, Apr. 2011.

BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Transesterification of crude Jatropha oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system. **Renewable Energy**, Oxford, v. 62, p. 10-17, Feb. 2014.

BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 106, p. 619-624, Feb. 2013.

BHERING, D. L.; RAMÍREZ-SOLÍS, A.; MOTA, C. J. A. A density functional theory based approach to extra-framework aluminum species in zeolites. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, n. 18, p. 4342-4347, May 2003.

BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. **Journal of Catalysis**, New York, v. 237, n. 2, p. 267-277, Jan. 2006.

BLASER, H. U. Heterogeneous catalysis for fine chemicals production. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 60, n. 3/4, p. 161-165, July 2000.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, June 2012.

BORGES, L. D. et al. Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: influence of structural and acidity parameters. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 450, p. 114-119, Jan. 2013.

BOURDILLON, G.; GUEGUEN, C.; GUISET, M. Characterization of acid catalysts by means of model reactions: I., acid strength necessary for the catalysis of various hydrocarbon reactions. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 123-139, May 1990.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 8.

BRUNNER, E. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 38, n. 3, p. 361-376, Nov. 1997.

CAVANI, F. et al. The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zirconia. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 100, n. 1/2, p. 197-204, Oct. 2010.

CHAI, M. et al. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 125, p. 106-113, Sept. 2014.

CHEN, F. R. et al. Supercritical and catalytic properties of sulfated zirconia. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 143, n. 2, p. 616-626, Oct. 1993.

CHOUDARY, B. M. et al. New and ecofriendly options for the production of speciality and fine chemicals. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 57, n. 1/2, p. 17-32, Mar. 2000.

CHOUDHARY, V. R.; JANA, S. K.; KIRAN, B. P. Alkylation of benzene by benzyl chloride over H-ZSM-5 zeolite with its framework Al completely or partially substituted by Fe or Ga. **Catalysis Letters**, Basel, v. 59, n. 2/4, p. 217-219, 1999.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 15, n. 9, p. 4378-4399, Dec. 2011.

CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.; PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 16, p. 7438-7443, Nov. 2008.

CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 15, n. 3, p. 388-392, May 2009.

COELHO, A. et al. 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: part 1, effect of reaction conditions. **Fuel**, London, v. 111, p. 449-460, Sept. 2013.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 3, p. 559-614, May 1995.

CORMA, A. Solid acid catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, New York, v. 2, n. 1, p. 63-75, Feb. 1997.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 216, n. 1/2, p. 298-312, May 2003.

CORMA, A. et al. Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 67, p. 307-310, 1991.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil. **Journal of Catalysis**, New York, v. 200, n. 1, p. 34-44, May 2001.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ, C. The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO₂, TiO₂ and SnO₂ catalysts during isobutane/2-butene alkylation. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 144, n. 1/2, p. 249-268, Sept. 1996.

CORMA, A.; MONTON, J. B.; ORCHILLES, A. V. Cracking of n-heptane on a HZSM-5 zeolite, the influence of acidity and pore structure. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 16, p. 65-67, 1985.

CORMA, A.; PLANELLES, J.; TOMÁS, F. The influence of branching isomerization on the product distribution obtained during cracking of n-heptane on acidic zeolites. **Journal of Catalysis**, New York, v. 94, p. 445-451, 1985.

CORRO, G. et al. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids esterification in *Jatropha curcas* crude oil for biodiesel production. **Fuel**, London, v. 115, p. 625-628, Jan. 2014.

COSTA, A. A. et al. Structural effects of WO₃ incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 147, n. 1, p. 142-148, Jan. 2012.

DABBAWALA, A. A.; MISHRA, D. K.; HWANG, J. S. Sulfated tin oxide as an efficient solid acid catalyst for liquid phase selective dehydration of sorbitol to isosorbide. **Catalysis Communications**, New York, v. 42, p. 1-5, Dec. 2013.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Mesoporous nanocrystalline sulfated zirconia synthesis and its application for FFA esterification in oils. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 462/463, p. 196-206, July 2013.

DOMOKOS, L. **Skeletal isomerization of n-butene over medium pore zeolites**. 2000. 151 p. Thesis (Doctoral) - Universiteit Twente, Enschede, 2000.

FAN, Y. et al. Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolite by citric acid treatment and its application in preparing FCC gasoline hydro-upgrading catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1/3, p. 174-181, Jan. 2007.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 189, n. 1, p. 2-27, July 2012.

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, London, v. 58, p. 298-304, July 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 p.

FLANIGEN, E. M. Structural analysis by infrared spectroscopy. In: RABO, J. A. (Ed.). **Zeolite chemistry and catalysis**. Washington: American Chemical Society, 1976. p. 80-117. (ACS Monograph, 171).

FLORENTINO, A. O. et al. Characterization and catalytic properties of hzsm5 zeolite modified by niobium. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 9-13, fev. 1997.

FRAENKEL, D. et al. Acid strength of solids probed by catalytic isobutane conversion. **Journal of Catalysis**, New York, v. 274, n. 1, p. 29-51, Aug. 2010.

GAN, S. et al. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 19, p. 7338-7343, Oct. 2010.

GIANNETTO, G. **Zeolitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Innovacion Tecnologica, 1990. 170 p.

GIL, A.; MASSINON, A.; GRANGE, P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays. **Microporous Materials**, New York, v. 4, n. 5, p. 369-378, Aug. 1995.

GRAÇA, I. et al. Bio-oils and FCC feedstocks co-processing: impact of phenolic molecules on FCC hydrocarbons transformation over MFI. **Fuel**, London, v. 90, n. 2, p. 467-476, Feb. 2011.

GRAÇA, I. et al. Bio-oils upgrading for second generation biofuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 1, p. 275-287, Jan. 2013.

GRAÇA, I. et al. Effect of phenol addition on the performances of H-Y zeolite during methylcyclohexane transformation. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 353, n. 1, p. 123-129, Jan. 2009.

GRAÇA, I. et al. Effect of phenol adsorption on HY zeolite for n-heptane cracking: comparison with methylcyclohexane. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 385, n. 1/2, p. 178-189, Sept. 2010.

GUISNET, M. R. Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 23, n. 11, p. 392-398, Nov. 1990.

GUISNET, M.; AYRAULT, P.; DATKA, J. Acid properties of dealuminated mordenites studied by IR spectroscopy: 1., accessibility of acid sites and their interaction with adsorbed molecules. **Polish Journal of Chemistry**, Weinheim, v. 71, n. 10, p. 1445-1454, 1997.

GUISNET, M.; GILSON, J. P. **Zeolites for cleaner technologies**. London: World Scientific, 2002. 388 p.

GUISNET, M.; RAMÔA RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units: appendix II, definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry: part II. **Heterogeneous Catalysis**, Research Triangle Park, v. 46, n. 1, p. 71-90, 1976. Disponível em: <<http://iupac.org/publications/pac/reports/division/6/>>. Acesso em: 8 jul. 2014.

JIN, F.; LI, Y. A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 145, n. 1/2, p. 101-107, July 2009.

JIN, M. et al. Acid properties and catalytic performance for phosphonic acid modified MCM-49 zeolites in skeletal isomerization of n-butene. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 2, p. 146-149, Nov. 2008.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, n. 2, p. 271-276, Feb. 2009.

KHALAF, H. A.; MANSOUR, S. E.; EL-MADANI, E. A. The influence of sulfate contents on the surface properties of sulfate-modified tin(IV) oxide catalysts. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, Bahrain, v. 10, n. 1, p. 15-20, Sept. 2011.

KHDER, A. S. et al. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n. 5, p. 769-777, Mar. 2008.

KIM, K. et al. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences. **Journal of Catalysis**, New York, v. 288, p. 115-123, Apr. 2012.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 299, p. 185-192, Jan. 2006.

KULKARNI, S. B. et al. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. **Zeolites**, London, v. 2, n. 4, p. 313-318, Oct. 1982.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 93, n. 1/2, p. 134-139, Nov. 2009.

LEI, T.; XU, J. S.; GAO, Z. Acidity enhancement of H-mordenite by sulfation. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 60, n. 2, p. 177-181, Aug. 1999.

LI, Y. et al. Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst /ZrO₂-TiO₂/La³⁺. **Applied Energy**, London, v. 87, n. 1, p. 156-159, Jan. 2010.

LIMA, S. et al. Dehydration of xylose into furfural in the presence of crystalline microporous silico-aluminophosphates. **Catalysis Letters**, Basel, v. 135, n. 1/2, p. 41-47, Mar. 2010.

LIN, X. et al. A novel method for enhancing on-stream stability of fluid catalytic cracking (FCC) gasoline hydro-upgrading catalyst: Post-treatment of HZSM-5 zeolite by combined steaming and citric acid leaching. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 125, n. 3/4, p. 185-191, July 2007.

LIPENS, B.; LINSEN, B.; BOER, J. H. D. Studies on pore systems in catalysts I: the adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. **Journal of Catalysis**, New York, v. 3, n. 1, p. 32-37, Feb. 1964.

LIU, W. et al. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 82, p. 83-91, June 2014.

LOEFFLER, E. et al. Study of different states of nonframework aluminum in hydrothermally dealuminated HZSM-5 zeolites using diffuse reflectance i.r. spectroscopy. **Zeolites**, London, v. 10, p. 266-271, 1990.

LÓPEZ, D. E. et al. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 295, n. 2, p. 97-105, Nov. 2005.

LOUREIRO, F. E. V. L. **Terras raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994. 183 p.

MARQUES, J. et al. Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 60, n. 1/3, p. 251-262, June 2003.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Catalytic applications of basic micro and mesoporous molecular sieves. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 358-364, abr. 2006.

MARTINS, R. L. **Espectroscopia ao infravermelho: acidez de catalisadores**. São Carlos: UFSCar, 2001. 218 p.

MIHÁLYI, R. M. et al. Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 417/418, p. 76-86, Feb. 2012.

MOREIRA, C. R. et al. Nature and location of cerium in Ce-loaded Y zeolites as revealed by HRTEM and spectroscopic techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 100, n. 1/3, p. 276-286, Mar. 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MORTERRA, C.; CERRATO, G. On the use of pyridine adsorption as an analytical tool in surface chemistry. **Langmuir**, Morgantown, v. 6, p. 1810-1812, 1990.

NARKHEDE, N.; PATEL, A. Biodiesel production by esterification of oleic acid and transesterification of soybean oil using a new solid acid catalyst comprising 12-Tungstosilicic acid and zeolite H β . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 38, p. 13637-13644, Sept. 2013.

NASCIMENTO, P. et al. ZrO₂-SO₄-Catalysts: nature and stability of acid sites responsible for n-Butane isomerization. **Studies in Surface Science and Catalysis**, New York, v. 75, p. 1185-1197, 1993.

NAVIO, J. A. et al. Catalytic properties of sulfated and non-sulfated ZrO₂-SiO₂: effects of the sulfation submitted before or after the calcination process, in the cyclohexene isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 135, n. 2, p. 155-162, Oct. 1998.

NESTERENKO, N. S. et al. The use of the consecutive adsorption of pyridine bases and carbon monoxide in the IR spectroscopic study of the accessibility of acid sites in microporous/mesoporous materials. **Kinetics and Catalysis**, Berlin, v. 47, n. 1, p. 40-48, Jan. 2006.

NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 135-147, mar./abr. 1996.

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 225, n. 1, p. 39-46, Jan. 2005.

ÖHMAN, L. O. et al. Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM-5. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 73, n. 2/3, p. 263-267, Jan. 2002.

OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 11, p. 2581-2584, Nov. 2010.

PAN, H. et al. Preparation of sulfated alumina supported on mesoporous MCM-41 silica and its application in esterification. **Catalysis Communications**, New York, v. 35, p. 27-31, May 2013.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 51, p. 227-233, Mar. 2013.

PEDROSA, A. M. G. et al. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 374, n. 1/2, p. 223-225, July 2004.

PENG, B. X. et al. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 86, n. 6, p. 441-447, Nov. 2008.

PEREGO, C. et al. Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 27, n. 2/3, p. 345-354, Feb. 1999.

RAMESH, S.; PRAKASH, B. S.; BHAT, J. Y. S. Enhancing brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 159-163, Mar. 2010.

RAMÔA RIBEIRO, F. R. et al. Structure-activity relationship in zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 96, n. 3, p. 245-270, Mar. 1995.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications**. San Diego: Academic, 1999. 467 p.

RUSSBUELDT, B. M. E.; HOELDERICH, W. F. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. **Journal of Catalysis**, New York, v. 271, n. 2, p. 290-304, May 2010.

SANTOS, E. N.; LAGO, R. M. Publications in the area of catalysis involving Brazilian institutions: a comparison between specialized and SBQ journals. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1480-1483, dez. 2007.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.

SELVARAJ, M.; SINHA, P. K.; PANDURANGAN, A. Synthesis of dypnone using SO₄²⁻/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 70, n. 1/3, p. 81-91, May 2004.

SHAO, G. N. et al. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania-silica catalysts synthesized by the sol-gel process from less expensive precursors. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 215/216, p. 600-607, Jan. 2013.

SHEIKH, R. et al. Study on the solid acid catalysts in biodiesel production from high acid value oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 19, n. 4, p. 1413-1419, July 2013.

SHU, Q. et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 12, p. 2159-2165, Dec. 2007.

SMIRNOVA, M. Y. et al. Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: catalysis, acidity, and surface sulfate species. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 152, n. 1/4, p. 17-23, July 2010.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 2, 494 p.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 137-146, Nov. 1998.

SUZUKI, T. et al. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst: influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 408, n. 1/2, p. 117-124, Nov. 2011.

TANGCHUPONG, N. et al. Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 1, p. 121-126, Jan. 2010.

THIBAUT-STARZYK, F. et al. Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites: the accessibility index. **Journal of Catalysis**, New York, v. 264, n. 1, p. 11-14, May 2009.

THIBAUT-STARZYK, F.; VIMONT, A.; GILSON, J. P. 2D-COS IR study of coking in xylene isomerisation on H-MFI zeolite. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 70, n. 1/3, p. 227-241, Oct. 2001.

THIRUVENGADARAVI, K. V. et al. Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Fuel**, London, v. 98, p. 1-4, Aug. 2012.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. London: Elsevier, 2001. 586 p.

TURATTI, J. M.; GOMES, R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos: aspectos fundamentais e novastendências**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2002. 78 p.

TYNJÄLÄ, P.; PAKKANEN, T. T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba²⁺, Al³⁺ and La³⁺ ion-exchange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 110, n. 2, p. 153-161, Aug. 1996.

VÉDRINE, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 474, p. 40-50, Mar. 2014.

VIEIRA, S. S. et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 133, p. 248-255, Apr. 2013.

VIEIRA, S. S. et al. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 201, p. 160-168, Jan. 2015.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 131, n. 1/2, p. 175-188, June 2000.

WESTERMANN, A.; AZAMBRE, B. Performances of novel sulfated ceria-zirconia catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 176, n. 1, p. 441-448, Nov. 2011.

WOJCIECHOWSKI, B. W.; CORMA, A. **Catalytic cracking: catalysts, chemistry and kinetics**, chemical industries. New York: CRC, 1986. 248 p.

WOLTZ, C.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Characterization of acidic properties of sulfated zeolite Beta. In: ČEJKA, P. N. J. (Ed.). **Studies in surface science and catalysis**. New York: Elsevier, 2005. p. 1763-1770.

WU, L. et al. Acidic properties of nanolayered ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 189, p. 144-157, May 2014.

XIA, J. et al. Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 91, n. 1/3, p. 33-39, Apr. 2006.

XIAO, L. et al. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 393, n. 1/2, p. 88-95, Feb. 2011.

XIAONING, W. et al. Effects of light rare earth on acidity and catalytic performance of HZSM-5 zeolite for catalytic cracking of butane to light olefins. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 25, n. 3, p. 321-328, June 2007.

XIN-MEI, L.; ZI-FENG, Y. Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 68, n. 1/3, p. 145-154, July 2001.

XU, D.; MA, H.; CHENG, F. Preparation and application of zirconium sulfate supported on SAPO-34 molecular sieve as solid acid catalyst for esterification. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 53, p. 15-20, May 2014.

YAMAGUCHI, T. Recent progress in solid superacid. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 1-25, May 1990.

YAN, S. et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 360, n. 2, p. 163-170, June 2009.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 353, n. 2, p. 203-212, Feb. 2009.

YANG, H. et al. Sulfated binary oxide solid superacids. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 80, n. 1, p. 68-72, Apr. 2003.

YANG, H.; LU, R.; WANG, L. Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania-silica nanomaterials. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, n. 5/6, p. 1190-1196, Jan. 2003.

YU, H.; ZHAI, Q. Z. Preparation and characterization of (SBA-15)-La₂O₃ host-guest composite materials. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 181, n. 9, p. 2424-2432, Sept. 2008.

ZAKI, M. I. et al. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 190, n. 3, p. 261-274, Oct. 2001.

ZHANG, J. et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, London, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, Oct. 2010.

ZHANG, X. et al. Synthesis of 3-picoline from acrolein and ammonia through a liquid-phase reaction pathway using SO₄²⁻/ZrO₂-FeZSM-5 as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 253, p. 544-553, Oct. 2014.