



UnB - Universidade de Brasília
LabCat - Laboratório de Catálise



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE ARGILAS MONTMORILONITAS MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE

Nome: Flávia Cardoso Genaro de Mattos

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti

Brasília
Outubro de 2012



UnB - Universidade de Brasília

LabCat - Laboratório de Catálise



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE ARGILAS MONTMORILONITAS MODIFICADAS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE

Flávia Cardoso Genaro de Mattos

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

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti

Brasília
Outubro de 2012

Aos meus pais e eternos professores, Rosangela e Jorge,

Ao Clezio, pelo carinho e por estar sempre ao meu lado,

A todos os membros da família LabCat.

“A good idea is often surprisingly simple.”

Ferdinand A. Porsche

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas maravilhosas oportunidades que me guiaram até este ponto.

Em segundo lugar, aos meus pais, que sem eles nada disto teria sido possível. Por todas as conversas e orientações que me transformaram na pessoa que sou hoje. Amo vocês incondicionalmente!

Aos meus professores Julio, Zeca, Silvia e Grace, por todos os ensinamentos ao longo de todos esses anos de laboratório. Não podia pedir melhores professores.

Gostaria também de agradecer ao meu irmão, que me fez tomar gosto pelo “mundo químico” e me deu forças para seguir o mesmo caminho. Obrigada Thi!

Ao Clezio, por todo carinho, compreensão e companheirismo. Te amo!

Obrigada a toda família LabCat: *Jonas, Brasil, Lu, Elon, Esdras, Lucas Caminha, Esdras, Andréia, Patrícia, Ana Elisa* e todos aqueles que fazem parte desse grupo que tanto respeito e admiro. Em especial Lia e Julinha, pelas ajudas e amizade.

Aos funcionários e professores do IQ, que contribuíram para minha formação.

A todos que não estão aqui citados, mas que são especiais para mim.

Finalmente, agradeço a *CAPES* por me conceder o incentivo financeiro através da bolsa para concluir o mestrado e ao *DPP/UnB*.

Flávia Mattos,
Outubro de 2012.

RESUMO

As argilas montmorilonita e bentonita (Aldrich e Nacalai Tesque, respectivamente) foram impregnadas com sete ácidos de Lewis/surfactantes combinados (cério, cobalto, cobre, cromo, gadolínio, lantânio e samário), usando duas técnicas diferentes: troca iônica e impregnação incipiente. Vale destacar que a troca iônica foi utilizada para verificar se seria melhor sintetizar o complexo na intercâmara das argilas ou inseri-lo previamente preparado. Esse procedimento foi realizado somente para a síntese das argilas com o complexo de cobre, para fins de teste. Já a impregnação incipiente foi usada para preparar as argilas modificadas com três concentrações dos complexos (1, 2,5 e 5% m/m). Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, DRX, análise elementar (CHN e FRX/EDX) e TG/DTG/DTA. Os resultados de FTIR dos complexos puros mostraram bandas correspondentes aos modos de vibração dos grupos alquilas e do grupo aniônico (OSO_3). Após a síntese das argilas modificadas, as bandas dos grupos alquilas se mostraram presentes, porém as do grupo aniônico foram encobertas pelas bandas das argilas. Os resultados de análise elementar dos complexos puros demonstraram que as quantidades teóricas e experimentais dos elementos se aproximaram bastante, confirmando a formação dos complexos. Da mesma forma, os resultados de análise elementar feitos para as argilas modificadas mostraram a concentração efetiva dos complexos nos materiais preparados. As análises de DRX mostraram que os complexos puros apresentam estrutura lamelar. Para o catalisador sintetizado na bentonita por troca iônica, foi possível a observação dos picos do dodecilsulfato de cobre, mostrando que parte do complexo se encontra na superfície externa. Os catalisadores sintetizados na montmorilonita pela técnica de impregnação incipiente mostraram um aumento na intercâmara de acordo com a maior porcentagem de complexo. O mesmo foi observado para os complexos de cobalto, cromo e cobre na bentonita. As atividades catalíticas dos materiais foram testadas em até três reações: esterificação do ácido acético e do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja. Os resultados mostraram que as atividades dependem dos centros ativos metálicos e da acessibilidade do sítio ativo na lamela das argilas.

ABSTRACT

Montmorillonite (Aldrich) and bentonite (Nacalai Tesque) clays were impregnated with seven different Lewis Acid-Surfactant Combined (LASC's) (cerium, cobalt, copper, chrome, gadolinium, lanthanum and samarium), using two methods: ionic exchange and wetness impregnation. It is worth mentioning that the ionic exchange was used to verify whether it was better to synthesize the complex inside the clay's layer or to insert it already prepared. This procedure was realized only for the copper complex. On the other hand, the wetness impregnation was used to prepared the modified clays with the seven complexes in three concentrations (1, 2,5 and 5% w/w). The obtained solids were characterized by FTIR, XRD, elementary analysis (CHN and FRX/EDX) and TG/DTG/DTA. The results of FTIR of the complexes showed bands that correspond to the vibration mode of the anionic (OSO_3) and alquil groups. After modifying the clays with the complexes, the same alquil bands were present on the FTIR spectra, although the anionic bands were covered by the clay bands. The results of the elementary analysis of the pure complexes demonstrated that the content of the elements were consisted with the expected theoretical values. Likewise, the results of the elementary analysis obtained for the modified clays showed the real concentration of the complexes on the prepared materials. The XRD patterns of the pure complexes were characteristic of lamellar arrangements, while the diffractograms of the copper, chrome and samarium complexes presented some other peaks that differ from those on the pattern. It was possible to observe, for the catalyst synthesized inside the bentonite clay using ionic exchange, peaks that can be assigned to the copper dodecylsulfate. This proves that part of the complex was located on the external surface. The catalysts synthesized in the montmorillonite clay by incipient wetness impregnation technique showed an increase in the interlayer according to the highest percentage of compound. The same result was observed for cobalt, chrome and copper in the bentonite clay. The catalytic activities of the prepared materials were tested in up to three reactions: esterification of acetic and oleic acid and transesterification of the soybean oil. The results showed that the activities depend on the active metal centers and the accessibility of the active site of the clay.

ÍNDICE

CAPA

Folha de Rosto	i
Folha de Aprovação	ii
Dedicatória	iii
Folha de Citação.....	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract.....	vii
Índice.....	viii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras.....	xv
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Catalisadores de Lewis.....	18
1.2. Argilas	20
1.2.1. Argilas Modificadas	23
1.3. Heterogeneização de catalisadores.....	24
1.3.1 Produção de Biodiesel.....	22
1.4. Objetivos.....	27
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
2.1. Materiais:	29
2.2. Preparação dos catalisadores	30
2.2.1. Ativação da MMT e BNT por HCl.....	30
2.2.2. Síntese dos catalisadores de Lewis	30
2.2.3. Síntese das argilas modificadas com Cu(II) e [Cu(DS) ₂]	31
2.2.4. Síntese das argilas modificadas com os catalisadores de Lewis preparados.	31
2.3. Difração de Raios X.....	32
2.4. Análise Elementar	33

2.5.	Medidas de Infravermelho	33
2.6.	Análises Térmicas.....	33
2.7.	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	33
2.8.	Testes de Reatividade.....	34
2.8.1.	Reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	34
2.8.2.	Reciclo dos catalisadores.....	35
2.8.3.	Reação de esterificação/ transesterificação do ácido oleico/ óleo de soja com etanol	36
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1.	Síntese e Caracterização da Ativação das Argilas Puras (MMT, HMMT, BNT e HBNT)	39
3.2.	Síntese, Caracterização e Aplicação dos Catalisadores Ácidos de Lewis	45
3.3.	Síntese, Caracterização e Aplicação de Argilas Modificadas com Cu(II) e [Cu(DS)₂]	54
3.4.	Síntese, Caracterização e Aplicação de Argilas Modificadas com Catalisadores Ácidos de Lewis.....	62
3.4.1.	Caracterização da montmorilonita modificada com catalisadores ácidos de Lewis.....	62
3.4.2.	Caracterização da bentonita modificada com catalisadores ácidos de Lewis	72
4.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	84
5.	REFERÊNCIAS	86
ANEXO 1.....	90
ANEXO 2.....	131
ANEXO 3.....	137
ANEXO 4.....	155

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

BM X% - bentonita modificada com um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado (*M*) na concentração X (1, 2,5 e 5%).

BNT – bentonita.

BNT- Cu – bentonita trocada com cobre (II).

BNT- DSC – bentonita modificada com dodecilsulfato de cobre (II).

BNT- DSN – bentonita troca inicialmente com cobre e em seguida com dodecilsulfato de sódio.

CG – cromatografia gasosa.

CTC – capacidade de troca catiônica.

DRX – difração de raios X.

DBSA – ácido para-dodecilbenzeno sulfônico.

DS – dodecilsulfato.

DSN – dodecilsulfato de sódio.

DSC – dodecilsulfato de cobre.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

EtOH – etanol.

FID – detector de ionização de chama.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier.

FRX/EDX – fluorescência de raios X por energia dispersiva.

HBNT – bentonita protonada.

HCl – ácido clorídrico.

HMMT – montmorilonita protonada.

IV – infravermelho.

LASC's – ácido de Lewis/surfactantes combinados.

MM X% - montmorilonita modificada com um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado (M) na concentração X (1, 2,5 e 5%).

MMT – montmorilonita

MMT - Cu – montmorilonita trocada com cobre (II).

MMT- DSC – montmorilonita modificada com dodecilsulfato de cobre (II).

MMT- DSN – montmorilonita troca inicialmente com cobre e em seguida com dodecilsulfato de sódio.

PNPB – Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel.

PLS – mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares*).

PP – polipropileno.

TEM – microscopia eletrônica de transmissão.

TG – termogravimetria.

TOF – *turnover frequency*.

M(DS) – dodecilsulfato de metal.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Análise elementar das argilas determinada por FRX/EDX e CHN, após 24 h em ambiente hidratado.....	40
Tabela 3.2. Análise elementar dos catalisadores preparados.....	46
Tabela 3.3. Bandas de FTIR das cadeias de alquilas do [Cu(DS) ₂].....	48
Tabela 3.4. Produto da decomposição dos catalisadores em ar sintético e He, após cálculos teóricos da massa residual.....	50
Tabela 3.5. Conversões e taxas de reações dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com etanol.....	51
Tabela 3.6. Conversões e taxas de reações dos catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	52
Tabela 3.7. Conversões e taxas de reações dos catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.....	53
Tabela 3.8. Resultados de CHN e FRX/EDX dos catalisadores.....	54
Tabela 3.9. Resultados de conversão dos catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	61
Tabela 3.10. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de cobalto em diferentes porcentagens.....	64
Tabela 3.11. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de cromo em diferentes porcentagens.....	65
Tabela 3.12. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de cobre em diferentes porcentagens.....	65
Tabela 3.13. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de gadolínio em diferentes porcentagens.....	65
Tabela 3.14. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de lantânio em diferentes porcentagens.....	65
Tabela 3.15. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de samário em diferentes porcentagens.....	66
Tabela 3.16. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cério na reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	67
Tabela 3.17. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cobalto na reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	68
Tabela 3.18. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cromo na reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	68

Tabela 3.19. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cobre na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	68
Tabela 3.20. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com gadolínio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	69
Tabela 3.21. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com lantânio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	69
Tabela 3.22. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com samário na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	69
Tabela 3.23. Resultados de conversão dos reciclos dos catalisadores M _{Ce} 1%, M _{Cr} 1%, M _{La} 1% e M _{Sm} 1% na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	70
Tabela 3.24. Resultados de conversão e atividade catalítica das montmorilonitas modificadas nas reações de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja com etanol.	71
Tabela 3.25. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cério em diferentes porcentagens.	74
Tabela 3.26. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cobalto em diferentes porcentagens.	74
Tabela 3.27. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cromo em diferentes porcentagens.	74
Tabela 3.28. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cobre em diferentes porcentagens.	75
Tabela 3.29. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de gadolínio em diferentes porcentagens.	75
Tabela 3.30. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de lantânio em diferentes porcentagens.	75
Tabela 3.31. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de samário em diferentes porcentagens.	75
Tabela 3.32. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cério na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	78
Tabela 3.33. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cobalto na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	78
Tabela 3.34. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cromo na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	78
Tabela 3.35. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cobre na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	79

Tabela 3.36. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com gadolínio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	79
Tabela 3.37. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com lantânio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	79
Tabela 3.38. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com samário na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	80
Tabela 3.39. Resultados de conversão dos ciclos dos catalisadores BCr 1% e BSm 1% na reação de esterificação do ácido acético com etanol.	80
Tabela 3.40. Resultados de conversão e atividade catalítica das bentonitas modificadas nas reações de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja com etanol.	81

Lista de Figuras

Figura 1.1. Estruturas do catalisador tris-dodecilsulfato de cério(III), adaptado de [13].	19
Figura 1.2. Imagem de TEM do sistema ácido oleico/1-octanol/DBSA [2].....	20
Figura 1.3. Unidades estruturais dos argilominerías [14].....	21
Figura 1.4. Estrutura lamelar de uma argila do tipo esmectita (2:1), adaptado de [17]	22
Figura 2.1. Ilustração do procedimento utilizado nas reações de esterificação [51]. ...	35
Figura 3.1. Difratogramas de raios X da HMMT e MMT.	39
Figura 3.2. Montmorilonita com duas camadas de hidratação (a) com uma camada (b) e desidratada (c) [54].....	41
Figura 3.3. Difratogramas no raios X da BNT e HBNT: (m) montmorilonita, (q) quartzo e (f) feldspato.	42
Figura 3.4. Espectros no infravermelho da MMT e HMMT.	43
Figura 3.5. Espectros no infravermelho da BNT e HBNT.	44
Figura 3.6. Curvas DTG/DTA da montmorilonita em ar sintético (~25 – 1000 °C).	45
Figura 3.7. Difratogramas de raios X dos complexos [Ce(DS) ₃], [Co(DS) ₂] e [Cr(DS) ₃].	47
Figura 3.8. Espectro no IV do catalisador [Cu(DS) ₂].	48
Figura 3.9. Curvas DTG/DTA do complexo de gadolínio em ar (~25 – 1000 °C) e He (500 – 800 °C).....	50
Figura 3.10. Difratogramas de raios X dos materiais: MMT-Cu, MMT-DSN e MMT- DSC.	55
Figura 3.11. Difratogramas de raios X dos materiais: BNT-Cu, BNT-DSN e BNT-DSC.	57
Figura 3.12. Espectros no FTIR dos catalisadores MMT-Cu, MMT-DSN, MMT-DSC e do DSC.....	58
Figura 3.13. Espectros no FTIR dos catalisadores BNT-Cu, BNT-DSN e BNT-DSC. .	59
Figura 3.14. Curvas DTG/DTA da BNT-Cu em ar sintético (~25 - 1000 °C).....	60
Figura 3.15. Curvas DTG/DTA da MMT-Cu em ar sintético (~25 – 1000 °C).....	60
Figura 3.16. Gráfico de quantidade efetiva de complexo impregnado na montmorilonita.	63
Figura 3.17. Difratogramas de raios X dos materiais: MCE 1%, MCE 2,5% e MCE 5%.	64

- Figura 3.18.** Espectros no FTIR dos catalisadores MCe1%, MCe 2,5% e MCe 5%. ... 66
- Figura 3.19.** Gráfico de quantidade efetiva de complexo impregnado na bentonita. ... 72
- Figura 3.20.** Difractogramas de raios X dos materiais: BCe 1%, BCe 2,5% e BCe 5%. 73
- Figura 3.21.** Espectros no FTIR dos catalisadores BCe1%, BCe 2,5% e BCe 5%. 76

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

A catálise é de extrema importância na economia mundial, pois grande parte dos produtos químicos produzidos pela indústria moderna usam catalisadores em algum estágio do processo de produção como, por exemplo, combustíveis a partir do petróleo e remédios para a indústria farmacêutica [1,2]. Por vezes, os processos catalíticos são feitos via catálise homogênea devido ao baixo custo e alta atividade desses catalisadores. No entanto, a utilização desses materiais aumenta o número de etapas durante o processo para sua separação do meio reacional. Além disso, geram mais resíduos no meio ambiente, são corrosivos, possuem baixa seletividade e eliminam a possibilidade de serem reutilizados [3-5].

O desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, bem como a heterogeneização de catalisadores homogêneos, é motivada tanto por interesses econômicos quanto ambientais e ocupa um importante papel nas áreas de química, física, engenharias, etc. Nesta introdução, serão abordados os principais temas relativos aos objetivos desta dissertação.

1.1. Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados

Os ácidos de Lewis têm sido usados como catalisadores em diversas reações orgânicas, como reações eletrofílicas [6], Diels-Alder [7], Fiel-Crafts [8] e acetilação de álcoois [9]. No entanto, seu uso quase sempre requer uma etapa a mais para separação do catalisador de meio reacional [10]. Recentemente, catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados (LASC's), que não são corrosivos e são mais ambientalmente corretos, mostraram alta eficiência em catalisar transformações orgânicas. O modelo de reação proposto por Kobayashi diz que esse tipo de catalisador age como ácido, ativando as moléculas dos reagentes, e como surfactante, formando colóides estáveis com os reagentes orgânicos dentro de micelas em meio aquoso, aumentando o contato entre os reagentes [11].

Firouzabadi e colaboradores [12] mostraram esse comportamento com o catalisador trisdodecilsulfato de alumínio tri-hidratado. Eles reagiram aminas aromáticas com epóxidos em

meio aquoso e observaram conversões de 94% após 3 h, enquanto que a mesma reação sem o catalisador atingiu a conversão de 90%, após 48 h de reação. O resultado mostra que o catalisador é capaz de ativar os reagentes e mantê-los mais próximos dentro de micelas.

A aplicação de materiais semelhantes tem sido abrangente, como, por exemplo, Ghesti e colaboradores [13] sintetizaram o tris-dodecilsulfato de cério(III) e aplicaram nas reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos livres e de triacilglicerídeos de cadeia longa, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram boas atividades do catalisador para ambas as reações, com conversões superiores a 95% para a reação de transesterificação em três ciclos reacionais. Contudo, no quarto ciclo, o decaimento do desempenho catalítico ficou evidente (56%). O estudo mostrou a formação do sulfato de cério(III) ao final dos ciclos reacionais, ou seja, a ausência das cadeias carbônicas e a confirmação da degradação do catalisador. A eficiência do catalisador foi atribuída à alteração de sua estrutura lamelar no estado sólido para forma de micelas reversas na fase apolar (ácido oleico ou óleo de soja), vide Figura 1.1. Gang e colaboradores [2] confirmaram a formação dessas micelas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um sistema contendo ácido oleico, 1-octanol e ácido para-dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), Figura 1.2.

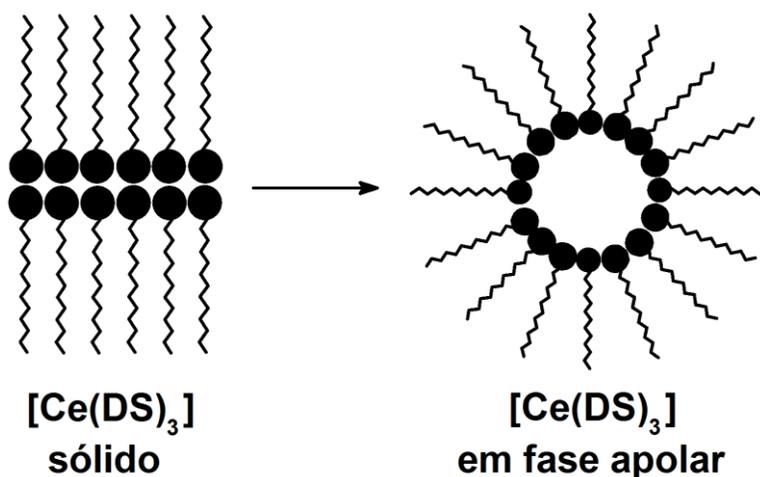


Figura 1.1. Estruturas do catalisador tris-dodecilsulfato de cério(III), adaptado de [13].

A estabilização dos catalisadores LASC's e/ou sua completa heterogeneização em suportes com alta área superficial aumentaria o campo de aplicação desses materiais na área de catálise. Dentre os diversos suportes que podem ser utilizados, as argilas se destacam

devido às propriedades intrínsecas de sua estrutura lamelar que permite a introdução de diferentes espécies ativas.

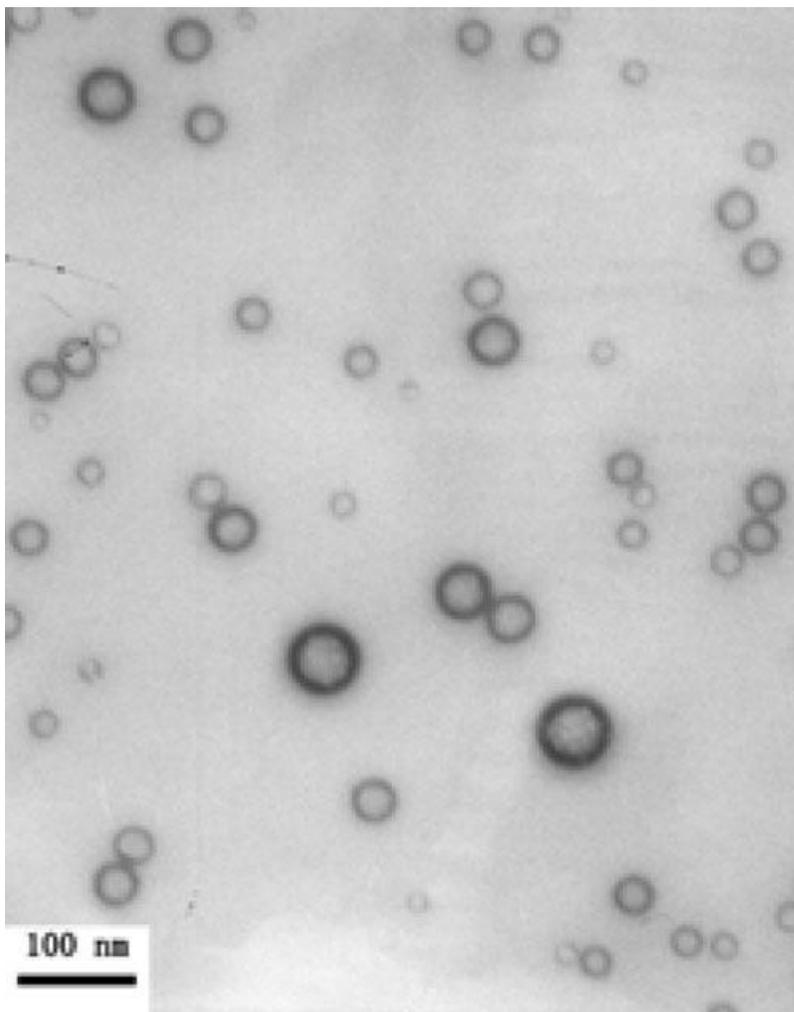


Figura 1.2. Imagem de TEM do sistema ácido oleico/1-octanol/DBSA [2].

1.2. Argilas

As argilas são silicatos hidratados de alumínio/magnésio que possuem estrutura cristalina lamelar ou fibrosa e são os principais componentes do solo. Suas unidades estruturais são tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros de alumínio (AlO_6). As unidades de silício se unem para formar folhas tetraédricas, sendo que a cada seis unidades orientadas para o mesmo sentido são constituídos hexágonos. O mesmo acontece para as unidades de

alumínio ou magnésio, que formam a folha octaédrica. As estruturas mencionadas podem ser observadas na Figura 1.3.

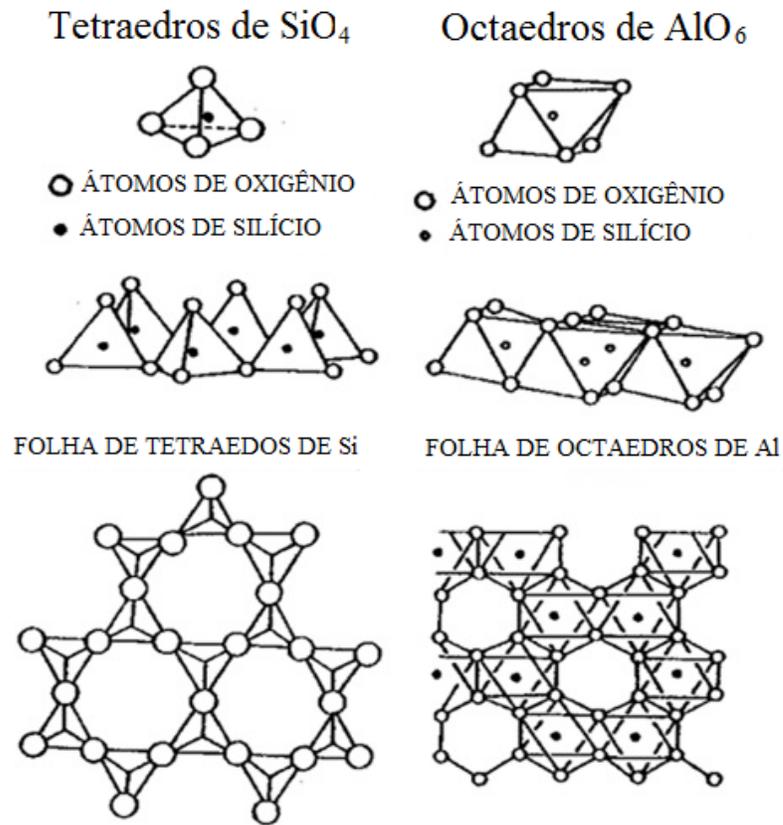


Figura 1.3. Unidades estruturais dos argilominerías [14].

A formação da estrutura lamelar das argilas acontece com a sobreposição das folhas tetraédricas e octaédricas. A razão de sobreposição dá a elas duas classes distintas. Quando ocorre a composição na razão de 1:1 (uma tetraédrica para uma octaédrica) os materiais são classificados como não expansíveis. Já ao acontecer a sobreposição 2:1 (duas tetraédricas para uma octaédrica) são chamados de expansíveis. Essa denominação é devida a possibilidade das argilas com composição 2:1 receberem em seus espaços interlamelares cátions e moléculas de água, sendo que nos minerais do grupo 1:1 ocorrem ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio dos grupos hidroxila das camadas octaédricas e os hidrogênios das folhas tetraédricas que impedem a entrada dessas espécies. Dessa forma os materiais desta classe possuem baixa área superficial, sendo ela restrita à superfície externa.

Na Tabela 1.1 podem ser vistos exemplos de grupos de minerais para as classificações citadas.

Tabela 1.1. Classificação dos grupos de minerais quanto à quantidade e ao posicionamento das folhas tetraédricas e octaédricas na camada da argila.

Classificação	Grupos de Minerais	
1:1	Caulim	--
2:1	Esmectita	Vermiculita

A montmorilonita, bentonita e hidroxiapatita são argilas do tipo esmectita, portanto são materiais do tipo 2:1. Essas argilas possuem três estruturas, primária, secundária e terciária. A estrutura primária é do tipo lamelar, com duas folhas tetraédricas de silício(IV) intercaladas por uma folha octaédrica de alumínio(III) (Figura 1.4) [15,16].

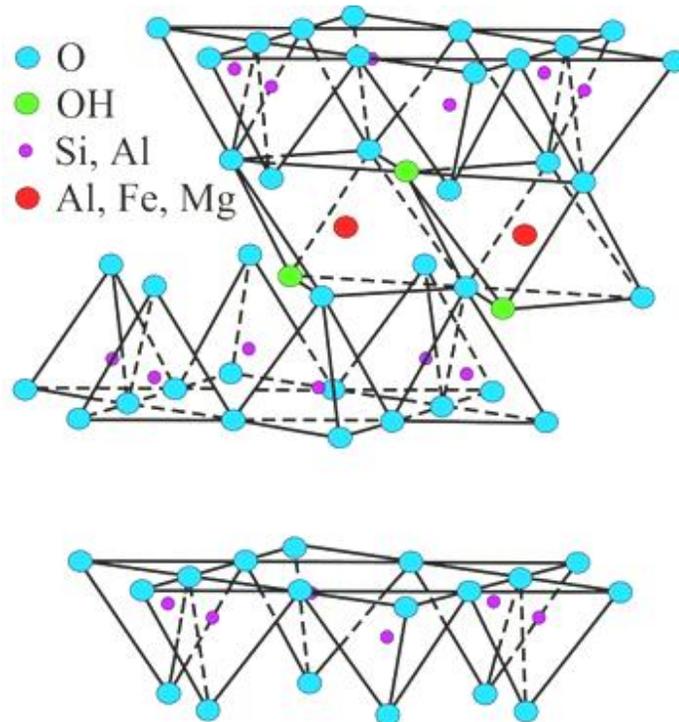


Figura 1.4. Estrutura lamelar de uma argila do tipo esmectita (2:1), adaptado de [17].

A estrutura secundária é a constituição da camada, ou seja, decorre das deficiências de valência. Os átomos de silício(IV) das folhas tetraédricas podem sofrer uma substituição

isomórfica por átomos de alumínio(III) e as posições de alumínio das folhas octaédricas podem estar completamente preenchidas, chamadas de trioctaédricas, ou somente dois terços podem estar preenchidos, dioctaédrica. Os dois fatos juntos provocam um excesso de cargas negativas que se encontra espalhado na superfície dos oxigênios das folhas octaédricas e tetraédricas.

A estrutura terciária ocorre por causa do excesso de cargas negativas. Esse excesso é compensado por cátions, que são presos entre as camadas e com livre movimento nelas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.). Esses cátions podem ser substituídos por outros com caráter mais ácido ou complexos que possuem atividade catalítica, ou que, dependendo do tamanho, aumentam a distância interlamelar da argila, possibilitando que moléculas maiores possam difundir entre as lamelas [18]. A estrutura desses minerais lhes confere acidez de Brønsted, devido à interação das águas de hidratação presentes nas lamelas com os cátions de compensação e formação de grupos hidroxila, e de Lewis, associada aos cátions de compensação das intercamadas. Além disso, sua acidez pode ser aumentada, quando esses materiais são impregnados com outros compostos [19].

1.2.1. Argilas Modificadas

A modificação das argilas tem despertado um enorme interesse no meio acadêmico por possuírem elevado espaçamento basal (9 - 20 Å) [20], acidez e propriedades de adsorção [21,22]. Estas e outras propriedades físico-químicas, como a hidrofiliabilidade e a hidrofobicidade, podem ser alteradas com a modificação da composição interlamelar, com isso a afinidade das argilas pelos reagentes podem ser aprimoradas. As argilas podem ser modificadas por diversas reações envolvendo processos de troca catiônica, sendo que a troca do íon é feita até o limite da estequiometria, mantendo o equilíbrio de carga inicial. Essa propriedade é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Dessa maneira, pode-se citar a troca iônica e a impregnação incipiente como métodos de modificação de argilas [23,24].

As argilas são usadas como catalisadores desde o ano de 1797, quando foram aplicadas para a desidratação de alcoóis [descrito em 25]. Em seguida, sua principal

utilização foi na reação de craqueamento, quando Houdry e colaboradores conseguiram a reutilização desses catalisadores [descrito em 26]. Atualmente, devido às modificações, as argilas também podem ser usadas como suporte de catalisadores mais ativos e atuar em catálise ácida, catálise redox e na remoção de metais pesados do meio ambiente.

1.3. Heterogeneização de Catalisadores

O desenvolvimento de novos materiais, que diferem dos homogêneos, ocupa um papel central nos diversos campos da ciência [27]. Com isso, o desenvolvimento das técnicas de heterogeneização de catalisadores tem sido de grande importância e interesse para a indústria e para o meio ambiente [28-30]. As técnicas têm como princípio fundamental suportar, dispersar ou impregnar, um composto ativo (o catalisador) sobre um suporte (sólido poroso) que pode ou não apresentar alguma atividade catalítica. Alguns dos principais suportes são: sílica, alumina, sílica-alumina, zeólitas e esmectitas. Em 1939, um novo tipo de catalisadores suportados foi desenvolvido, inspirado nos princípios da cromatografia gás-líquida: catalisadores suportados em fase líquida [31]. Entretanto, para se obter sucesso na impregnação, qualquer que seja a técnica utilizada, é necessário que existam interações específicas entre a superfície do sólido e o catalisador ativo.

O resultado tem-se mostrado positivo, disponibilizando catalisadores mais ativos, mais seletivos e que seguem os princípios da química verde. Atualmente, na grande maioria dos processos industriais, os catalisadores sólidos encontram aplicações em reações como o refino de petróleo, craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa em gasolina e em síntese orgânica na produção de produtos químicos [32]. Outros exemplos de aplicação de catalisadores heterogêneos podem ser buscados na literatura. Dentre eles, será dado maior destaque à aplicação de argilas modificadas em catálise e adsorção.

Olu-Owolabi e colaboradores [33], por exemplo, mostraram a eficiência da remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas após a modificação da bentonita com os íons sulfato e fosfato. O estudo termodinâmico e cinético mostrou aumento da CTC e da capacidade de adsorção da argila, apesar da pequena diminuição da sua área superficial específica.

Kaneda e colaboradores [34] investigaram a atividade da montmorilonita modificada com o titânio(IV), um cátion que apresenta forte caráter ácido e se estrutura na forma de cadeia, na reação de acetilação da benzofenona com o meso-2,3-butanodiol. Os testes catalíticos foram feitos por 2 h usando tolueno como solvente em um aparato de Dean-Stark e os resultados foram comparados com os valores de conversão obtidos para zeólitas (HUSY de razão Si/Al = 10 e HBEA) e para a zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$), 0, 8 e 11%, respectivamente. Foi observado que a argila modificada apresentou maior conversão (89%). Os resultados mostraram que quanto maior a acidez (medida através da adsorção de amônia), maior a conversão obtida.

Tsukuda e colaboradores [35] mostraram a atividade catalítica do ácido sílico-fosfórico suportado em sílica para formação de acroleína a partir do glicerol. Eles obtiveram resultados de conversão de 100% com seletividade de 84% para a formação do produto desejado. As condições reacionais foram de 325 °C por 5 h.

Gurav e Bokade [36] mostraram a produção do acetato de etila através da reação de esterificação do ácido acético com etanol usando o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) suportado na montmorilonita. O resultado mostrou conversão de 100%. Também para a reação de esterificação, Bhorodwaj e colaboradores [37] utilizaram diferentes heteropolíácidos suportados em bentonita ativada ácida como catalisadores na esterificação do ácido acético com n-butanol, butano-2-ol e metilpropano-2-ol. Foi observado que para 20% de H_3PW suportado em bentonita, a seletividade para os ésteres correspondentes eram em torno de 100% com elevada conversão.

Kaneda e colaboradores [38] também investigaram a atividade da montmorilonita modificada com o titânio(IV) na reação de esterificação com quantidades equimolares de ácidos carboxílicos e álcoois e sem adição de qualquer solvente. Eles observaram que a conversão obtida para a argila modificada na reação entre o ácido benzóico e o 3-fenil-1-propanol foi superior a outros sólidos ácidos conhecidos na literatura para esse tipo de reação como, por exemplo, zeólitas (HUSY de razão Si/Al = 10, HZSM-5 e HMOR) e a zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$).

Lin e Juang [39] mostraram a modificação da montmorilonita com o dodecilsulfato de sódio, um catalisador de Lewis/surfactante combinado, para a remoção de metais da água.

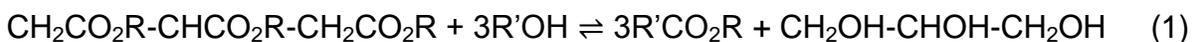
Os resultados mostraram que a capacidade adsortiva aumentou significativamente da argila modificada para a pura, tendo a sua maior adsorção nos primeiros 10 min. Outros exemplos de modificação da argila com catalisadores de Lewis foram dados por Lin [40] e Li [41].

O consumo desenfreado de combustíveis fósseis, o alto preço do petróleo bruto e fatores ambientais como o aquecimento global têm feito com que a busca por fontes alternativas de energia sejam inseridas no contexto atual [42]. O número de trabalhos relacionados à produção de combustíveis alternativos tem tido um constante aumento na literatura atual. Uma alternativa em destaque e que tem se mostrado bastante atrativa é o biodiesel.

1.3.1. Produção de Biodiesel

O biodiesel, combustível de fontes renováveis, é produzido a partir de óleos vegetais. É um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos. Ele é usado, atualmente no Brasil, em uma mistura de 5% no óleo diesel, combustível derivado do petróleo. O Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel (PNPB) definiu para o ano de 2012 a produção de 750 milhões de litros de biodiesel, quando a porcentagem de biodiesel misturado ao diesel aumentou de 2 para 5% (B₅). Em 2006, o Brasil produzia 176 milhões de litros por ano, o que mostra uma grande defasagem para a quantidade necessária dos dias de hoje. Dessa forma, a produção de biodiesel tem sido alvo de constantes estudos na literatura moderna [43].

A reação de transesterificação (Equação 1), principal reação para formação do biodiesel, é realizada na indústria química por catalisadores homogêneos básicos, como NaOH e KOH. Em menor escala, a aplicação de catalisadores homogêneos ácidos, como o ácido sulfúrico, também tem sido utilizada, especialmente em matérias-primas ricas em ácidos graxos. A cinética da reação de transesterificação via catálise ácida é muito mais lenta quando comparada com a catálise básica.



A catálise homogênea é mais empregada que a catálise heterogênea, porém uma das grandes desvantagens é que os catalisadores não podem ser reciclados ou regenerados, inviabilizando a separação desse material dos produtos [4,5]. Além disso, a glicerina obtida apresenta certo grau de impureza e os gastos para sua purificação são bastante elevados [44]. Em escala laboratorial, o uso de catalisadores heterogêneos vem apresentando boas atividades catalíticas. Xie e Li [45] testaram a atividade do catalisador básico iodato de potássio (KI) suportado em alumina na transesterificação do óleo de soja com metanol. Depois de calcinado em ar por 3 h, o catalisador mostrou conversão de até 96% com tempo reacional de 8 h. Bons resultados também foram obtidos em reações de transesterificação com zeólitas [46], hidrotalcitas [47,48], óxidos mistos [49] e, como citado anteriormente, catalisadores ácidos de Lewis/surfactante combinados [13].

1.4. Objetivos

A impregnação é uma técnica que confere aos sólidos ativos maior estabilidade térmica, mesma atividade catalítica com menos material e ainda protege contra a desativação. As argilas, por apresentarem cargas negativas entre suas camadas, necessitam de metais como carga de compensação. Essas características podem ser usadas para incorporar um catalisador nas suas lamelas e, conseqüentemente, aumentar sua estabilização. Desta forma, este trabalho tem como objetivo principal a síntese de catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados e a verificação de sua estabilidade, após inserção nas intercamadas das argilas montmorilonita e bentonita, e manutenção da atividade catalítica em reações de esterificação e transesterificação. Os materiais preparados foram caracterizados por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX) e Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN). Por fim, com intenção de investigar as atividades catalíticas, os ácidos de Lewis e as argilas modificadas foram submetidos a ensaios catalíticos nas reações de esterificação do ácido acético e ácido oleico com etanol e de transesterificação do óleo de soja com etanol. As taxas de conversão foram analisadas por Cromatógrafo Gasosa (CG-FID) e por FTIR/PLS.

Experimental

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Brometo de potássio, KBr, Merck, 99,5%;
 - Pré-tratamento: 100 °C por 24 h.
- Cloreto de cério(III) heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%;
- Cloreto de lantânio(III) heptahidratado, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99,999%;
- Cloreto de cromo(III) hexahidratado, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 96%;
- Cloreto de cobalto(II) hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, $\geq 98\%$;
- Cloreto de cobre(II) dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec, $>99\%$;
- Nitrato de gadolínio(III) hexahidratado, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,9%;
- Cloreto de samário(III) hexahidratado, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,999%;
- Dodecilsulfato de sódio, $\text{NaOSO}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ou DSN, Aldrich, 98%;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Vetec, 99,8%;
 - Pré-tratamento: peneira molecular 3A (Aldrich) por pelo menos 24 h.
- Hexano, C_6H_{14} , Vetec, 95%;
- Ciclohexano, C_6H_{12} , Vetec, 99%;
- Bentonita, Nacalai Tesque;
- Montmorilonita, Aldrich;
- Cloreto de amônio, NH_4Cl , Vetec, $>99,5\%$;
- Silica gel azul (1 a 4 mm);
- Óleo de soja refinado, SoyaTM;
- Ácido clorídrico, HCl, 37%.
- Ácido oleico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, Vetec;
- Ácido acético, CH_3COOH , Vetec, 99,7%;
- Acetato de butila, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, Vetec, 99,5%;
- Peneira molecular 3A, Aldrich;
- Filtro de microfibras de vidro, tamanho de 12,5 cm, WhatmanTM.
- Sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%;
 - Pré-tratamento: seco a 300 °C por 4 h.

2.2. Preparação dos Catalisadores

2.2.1. Ativação da MMT e BNT por HCl

O trabalho com minerais naturais pode exigir a necessidade de purificação e separação, pois ao se retirar um material do solo uma mistura de minerais são encontradas. Além de retirar impurezas, a ativação por ácido substitui os cátions de compensação por íons H_3O^+ [50].

Para realizar a ativação da MMT, 10 g da argila foram pesados e colocados em um balão de fundo redondo. A esse balão foram acrescentados 50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e a mistura foi agitada por 24 h. Após este tempo, a agitação foi desligada e a mistura deixada para decantar. A solução de HCl foi então removida e 50 mL de uma nova solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram acrescentados, sendo que este procedimento foi repetido após 48 h de reação. Ao final das 72 h, a mistura foi filtrada em filtro de microfibras de vidro e a argila lavada com água deionizada, até estar livre de Cl^- (teste com $AgNO_3$). A argila foi deixada para secar em dessecador e foi denominada de HMMT.

Para a ativação da bentonita foram pesados 10 g da argila e transportados para um balão de fundo redondo. Foram acrescentados 100 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e a mistura foi agitada por 24 h. Após esse tempo, com o desligamento da agitação, não foi observada a decantação da argila. Acrescentaram-se então 20 mL da solução de HCl para que o pH fosse ajustado ao pH inicial. Esse procedimento foi refeito após 48 h de síntese. Ao final das 72 h, seguiu-se o procedimento descrito acima. A argila foi denominada de HBNT.

2.2.2. Síntese dos Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados

Para a síntese dos catalisadores de Lewis neste trabalho, foram selecionados sete metais: cério, cobalto, cobre, cromo, gadolínio, lantânio e samário.

Os catalisadores de Lewis de cério, cobalto, cobre, cromo, lantânio e samário foram sintetizados seguindo os seguintes procedimentos: (i) 0,3 mol do precursor de cada metal foi colocado em um dessecador com NH_4Cl até que ficasse completamente hidratado (ii) 0,01

mol de dodecilsulfato de sódio foi adicionado a 25 mL de água deionizada e dissolvido a 60 °C em banho-maria; (iii) a solução de DSN foi transferida a um balão de fundo redondo de 50 mL, resfriado em banho de gelo e em seguida adicionou-se a solução do precursor e agitou-se por 30 min. O precipitado formado foi filtrado, lavado duas vezes com água destilada fria e seco em um dessecador contendo sílica gel azul anidra. Para o catalisador de gadolínio, a etapa (i) descrita acima foi substituída, sendo também o precursor metálico adicionado a 25 mL de água deionizada e dissolvido a 60 °C em banho-maria.

A fórmula molecular dos catalisadores será representada por $[M(DS)_n]$ ou $[M(C_{12}H_{25}O_4S)_n]$, sendo M o metal utilizado e n seu estado de oxidação.

2.2.3. Síntese das Argilas Modificadas com Cu(II) e $[Cu(DS)_2]$

Para preparação das argilas modificadas foram testados dois métodos. No primeiro, com intenção de formar o composto dentro das lamelas das argilas, a MMT e a BNT foram suspensas em solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cobre(II) dihidratado e mantidas sob agitação magnética a 80 °C por 72 h, sendo que a cada 24 h a solução era trocada por outra de mesma concentração. As argilas foram lavadas com água e testadas com $AgNO_3$ até estarem livres de íons Cl^- . A síntese gerou os catalisadores BNT-Cu e MMT-Cu. Em seguida, 2 g das argilas BNT-Cu e MMT-Cu foram colocadas em dois balões e 50 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de DSN foram adicionadas. As suspensões foram mantidas a 80 °C sob agitação magnética por 24 h. A síntese formou os catalisadores BNT-DSN e MMT-DSN.

No segundo método, para inserir o composto previamente preparado nas lamelas das argilas, as argilas puras foram suspensas em soluções $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $[Cu(DS)_2]$ e mantidas a 80 °C, sob agitação por 24 h. Dessa síntese foram obtidos os catalisadores BNT-DSC e MMT-DSC.

2.2.4. Síntese das Argilas Modificadas com os Catalisadores de Lewis Preparados

A preparação das argilas modificadas com a série dos sete catalisadores de Lewis preparados no item 2.2.1 teve início com o pré-aquecimento das argilas em forno mufla por 1

h a 200 °C. Enquanto isso, uma mistura de etanol e água deionizada (1:1 v/v), em quantidade necessária para que não houvesse excesso ao umedecer as argilas, foi preparada para solubilizar os catalisadores de Lewis nas concentrações de 1, 2,5 e 5% (m/m) em relação a massa das argilas.

As argilas pré-aquecidas foram levadas para um *dry box* com atmosfera de nitrogênio para resfriar e em seguida as soluções foram adicionadas e misturadas com espátula até que toda a argila estivesse úmida. Os materiais preparados foram deixados em dessecador para o processo de secagem. A síntese deu origem aos catalisadores identificados, por exemplo, como:

- BCe 1% → BNT impregnada com o complexo de cério na concentração de 1% (m/m).
- MCe 1% → MMT impregnada com o complexo de cério na concentração de 1% (m/m)

Os demais seguiram os exemplos acima.

2.3. Difração de Raios X

Os materiais lamelares possuem um padrão característico, e a distância entre suas lamelas pode ser medida pela identificação do ângulo do pico relacionado ao plano (001) e aplicada à fórmula da Lei de Bragg:

$$d_{hkl} = (\lambda/2\sin\theta) \quad (2)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação de raios X, que, para a radiação $\text{CuK}\alpha$, é igual a 1,5406 Å.

Para se conseguir esse pico com clareza foi utilizada na preparação das amostras a técnica do esfregaço, que serve para orientação da amostra. Os difratogramas presentes nessa dissertação foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a 1° min^{-1} e os valores de 2θ foram analisados na região de 1,5 a 70° .

2.4. Análise Elementar

As análises de carbono e hidrogênio foram realizadas em equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de carbono e hidrogênio usando acetanilida como padrão. Esses resultados foram usados juntamente com os resultados obtidos de FRX/EDX.

2.5. Medidas de Infravermelho

Os espectros de FTIR foram obtidos a partir de um espectrofotômetro da Nicolet, modelo 6700. As análises estruturais dos materiais preparados foram obtidas, usando-se pastilhas de KBr, com 128 varreduras, numa resolução de 4 cm^{-1} .

2.6. Análises Térmicas

As curvas TG/DTG/DTA e foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999%), nitrogênio (99,999%) e hélio (99,999%) como gases de purga (100 mL min^{-1}). As análises foram realizadas da temperatura ambiente ($\sim 26\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

2.7. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Os dados de FRX/EDX foram obtidos utilizando um espectrômetro da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio (${}_{11}\text{Na}$) ao urânio (${}_{92}\text{U}$), com tubos de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia de $\text{K}\alpha$, $\text{K}\beta$, $\text{L}\alpha$ e $\text{L}\beta$ de cada elemento que esteja presente na amostra e se encontre na faixa Na-U. Essa é uma técnica instrumental que permite quantificar a quantidade de metal do complexo de Lewis e dos metais presentes na estrutura da argila que se encontra em cada amostra, que em conjunto com os resultados de análise elementar de carbono e hidrogênio, torna possível a identificação da fórmula molecular do composto final.

Para obter os espectros, os catalisadores foram colocados em recipientes fechados com um filme de polipropileno (PP) e um furo com a ponta de uma seringa foi feita na

extremidade superior para que se pudesse ser feito vácuo no seu interior. As análises feitas para as argilas puras (BNT e MMT) foram realizadas após calcinação dos materiais a 1000 °C, para que pudesse ser calculada a quantidade de oxigênio.

2.8. Testes de Reatividade

2.8.1. Reação de Esterificação do Ácido Acético com Etanol

A atividade catalítica dos catalisadores preparados foi testada na reação de esterificação do ácido acético. As reações foram realizadas em frascos de 5 mL. Os frascos foram pesados vazios e em seguida pesou-se 10% em massa do catalisador em relação ao ácido acético. Após a pesagem, eles foram levados à mufla por 1 h a 100 °C para ativação. Após ativação, os frascos ainda quentes, foram pesados e por subtração da massa do frasco vazio foi obtida a massa de catalisador anidro que foi usada na reação. Em seguida, o frasco ainda quente foi transferido para um *dry box* com atmosfera de nitrogênio. Após seu resfriamento, o ácido acético e a quantidade necessária de etanol anidro para reações com razão molar igual a 2:1 (ácido acético:etanol) foram adicionados ao frasco. A cada frasco foi adicionada uma mini barra magnética e uma tampa de borracha para evitar evaporação. Os frascos lacrados, foram levados de seis em seis a um reator montado no laboratório, Figura 2.1, e mantidos sob agitação magnética de 400 rpm por 1 h a 80 °C. Após a reação, cada amostra foi resfriada a temperatura ambiente e centrifugada para separar o catalisador.

Para a quantificação da reação uma alíquota de 1 g do material sobrenadante resultante da centrifugação foi pesada juntamente com 0,1 g de acetato de butila, usado como padrão interno nas análises. As amostras foram analisadas em um CG-FID da Shimadzu, modelo GC-17A, usando uma coluna de polidimetilsiloxano CBPI PONA-M50-042 da Shimadzu. Para cada análise, 0,1 µL de amostra foram injetados na coluna e a temperatura do forno mantida em 35 °C por 2,5 min. Em seguida, a temperatura do forno foi elevada para 140 °C em uma rampa de 50 °C min⁻¹, permanecendo nesta por 0,4 min. O tempo total de análise foi de 5 min. Ambas as temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C.

Após as análises, integrou-se as áreas referentes ao acetato de etila (A_{AcEt}) e ao padrão interno (A_{PI}) e calculou-se a porcentagem do acetato de etila formado em cada um dos catalisadores sintetizados através de uma curva analítica ($R^2 = 0,9987$).

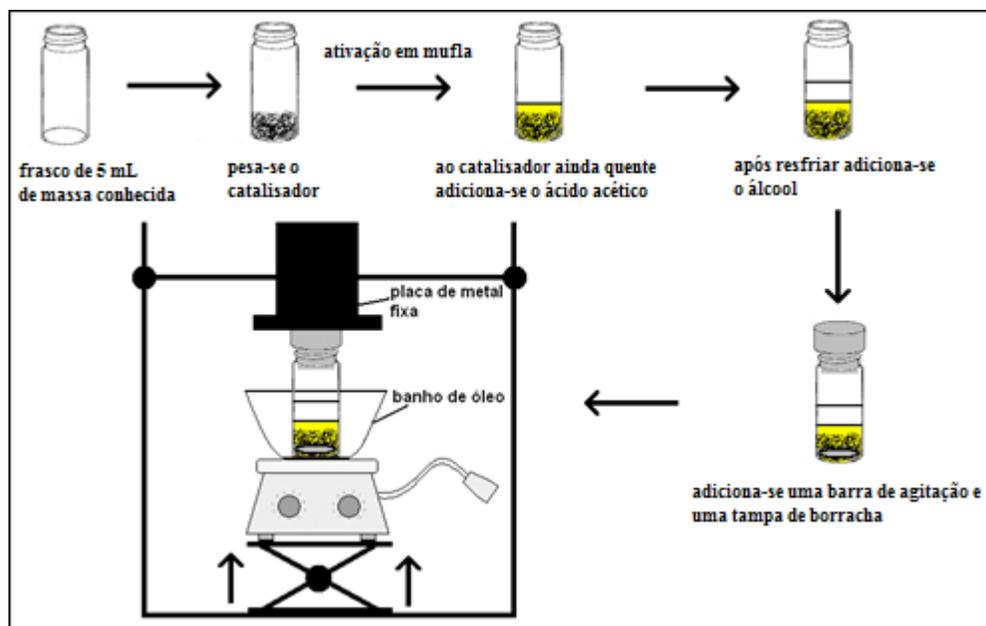


Figura 2.1. Ilustração do procedimento utilizado nas reações de esterificação, adaptado de [51].

2.8.2. Reciclo dos Catalisadores

Para o reciclo foram usados os seis catalisadores que tiveram melhores desempenhos na reação do item 2.8.1. Sendo assim, após cada ciclo de reação os catalisadores que ficaram no frasco, após a centrifugação, foram lavados com acetona e deixados em mufla a 50 °C até estarem completamente secos. Em seguida, foram novamente ativados a 100 °C por 1 h para o ciclo seguinte, mantendo os procedimentos utilizados nas reações do primeiro ciclo. Ao todo quatro ciclos foram feitos e as novas conversões foram analisadas por CG-FID.

Com as conversões obtidas, foram calculadas as atividades catalíticas dos materiais como *turnover frequency* (TOF), que é a quantidade de matéria (mol) de produto formado por hora, por mol de catalisador ($\text{mol}_{AcEt} \text{ h}^{-1} \text{ mol}_{cat}^{-1}$). Sendo assim, a pesagem dos frascos vazios e antes de cada um dos ciclos reacionais, foi de grande importância.

2.8.3. Reação de Esterificação/Transesterificação do Ácido Oleico/Óleo de Soja com Etanol

Para determinação da série de catalisadores preparados que seriam usados para essas reações, os catalisadores BCe X% (lê-se BCe 1, 2,5 e 5%) foram testados e dessa forma, a concentração que obteve melhor desempenho em termos de conversão foi aplicada aos demais.

A atividade catalítica dos catalisadores foi testada nas reações esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja. As reações foram realizadas em um tubo de ensaio contendo 2,00 g de ácido oleico (ou óleo de soja) e a quantidade necessária de álcool anidro para reações com razão molar igual a 1:6 (substrato:álcool). Os catalisadores foram ativados em mufla a 100 °C por 1 h com quantidade de catalisador de 10% m/m em relação ao substrato. O sistema foi levado a um reator de micro-ondas e mantido a 100 °C por 1 h sob agitação. Após resfriamento, as reações de esterificação foram centrifugadas e o sobrenadante foi passado para um balão de fundo redondo e colocado em um rota-vapor a 80 °C por 30 min para evaporação do etanol. Para a retirada da água, o óleo foi colocado em um frasco contendo MgSO₄, por pelo menos 48 h antes de ser analisado por FTIR/PLS (*Partial Least Squares*). As reações de transesterificação, após serem resfriadas, foram centrifugadas para a separação do catalisador e a parte sobrenadante foi lavada com solução aquosa de NaCl (10% m/m) e colocada em frasco com MgSO₄. Após 48 h, o óleo foi colocado em um balão de fundo redondo e levado ao rota-vapor e analisado por FTIR/PLS.

A conversão de ambas as reações foi determinada por FTIR/PLS utilizando o método descrito na tese de Ghesti [52]. Os espectros de FTIR foram obtidos em janelas de NaCl com 4 cm⁻¹ de resolução e 128 varreduras.

O método PLS é uma ferramenta de análise estatística multivariada que pode ser utilizada para relacionar os dados espectrais com as concentrações dos seus constituintes. Este método permite que características espectrais, como bandas largas ou sobrepostas, possam ser analisadas por toda região do espectro. No método PLS, os dados espectrais são decompostos em suas variações comuns, e dessa forma, os dados de concentração podem

ser usados para análise quantitativa. Uma descrição mais completa do método, bem como artigos de revisão da literatura, foi descrito por Ghesti [52].

Resultados e Discussão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese e Caracterização da ativação das argilas puras (MMT, HMMT, BNT e HBNT)

Estudos mostram que a MMT pode possuir uma quantidade de impurezas e que elas podem ser retiradas quando ativadas com um ácido inorgânico ou quando suspensas em água e separadas as suas frações [50,53]. A ativação, ou também chamada de purificação, deve remover as impurezas sem que sejam modificadas as propriedades físicas ou químicas da argila de forma significativa. Sendo assim, para observar a presença de impurezas, difratogramas de raios X foram tirados da MMT pura e após tratamento com HCl. A Figura 3.1 mostra os padrões encontrados.

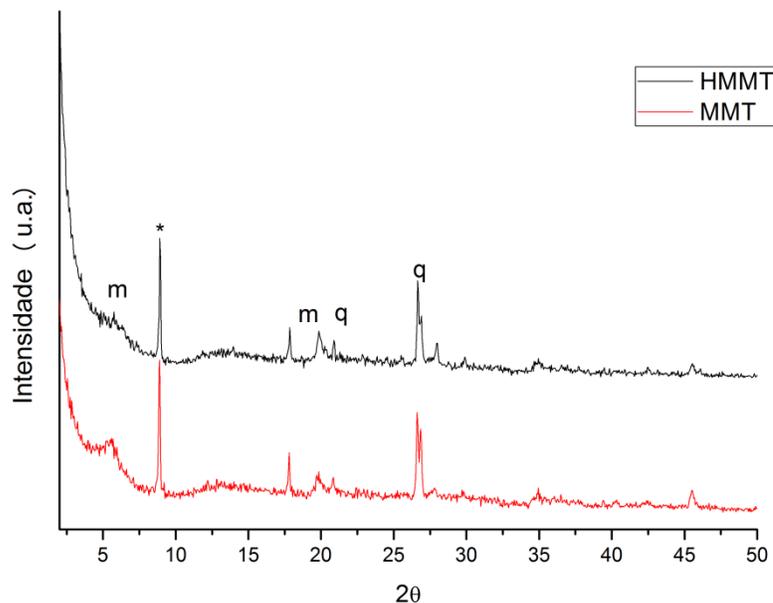


Figura 3.1. Difratogramas de raios X da HMMT e MMT.

O difratograma da HMMT se assemelha ao da MMT. Isso mostra que a estrutura da argila não é modificada. São observados picos referentes ao quartzo, marcados com q, picos da montmorilonita, marcados com m, e a presença de mica ou talco, no pico marcado com

asterisco [53]. Com a ativação, pode ocorrer diminuição do espaço interlamelar, pois ocorre troca dos cátions de compensação por H⁺. No entanto, não foi observada essa diminuição. O d₀₀₁ para ambos os materiais é de 1,52 nm, que está dentro do normal para montmorilonitas que têm como principal cátion de compensação o cálcio [50]. No entanto, a composição química das argilas estudadas apresenta maior teor de potássio de acordo com análise elementar de CHN e FRX/EDX, Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Análise elementar das argilas determinada por FRX/EDX e CHN, após 24 h em ambiente hidratado.

Elemento (% m/m)	Amostras	
	MMT	BNT
Si	76,5	70,3
Al	15,4	20,5
Fe	3,4	3,8
K	1,9	0,3
Mg	1,6	2,9
Ti	0,6	0,1
Ca	0,2	1,4
OH	9,9	10,1
O	46,3	47,3

Com os dados da Tabela 3.1, a fórmula estrutural da MMT pode ser determinada:



Argilas que têm como principal cátion de compensação o íon K^+ apresentam uma camada de moléculas de água com espaçamento em torno de 1,24 nm [50]. Porém, para os cálculos de distâncias interlamelares, as argilas (MMT e BNT) foram deixadas por 48 h em ambiente de hidratação com solução saturada de NH_4Cl . Dessa forma, a maior distância interlamelar pode ser explicada pelo maior grau de hidratação da argila, ou seja, quanto maior o número de moléculas de água adsorvidas maior a distância interlamelar. O valor de 1,52 nm corresponde à K^+ -montmorilonita com duas camadas de água (Figura 3.2).

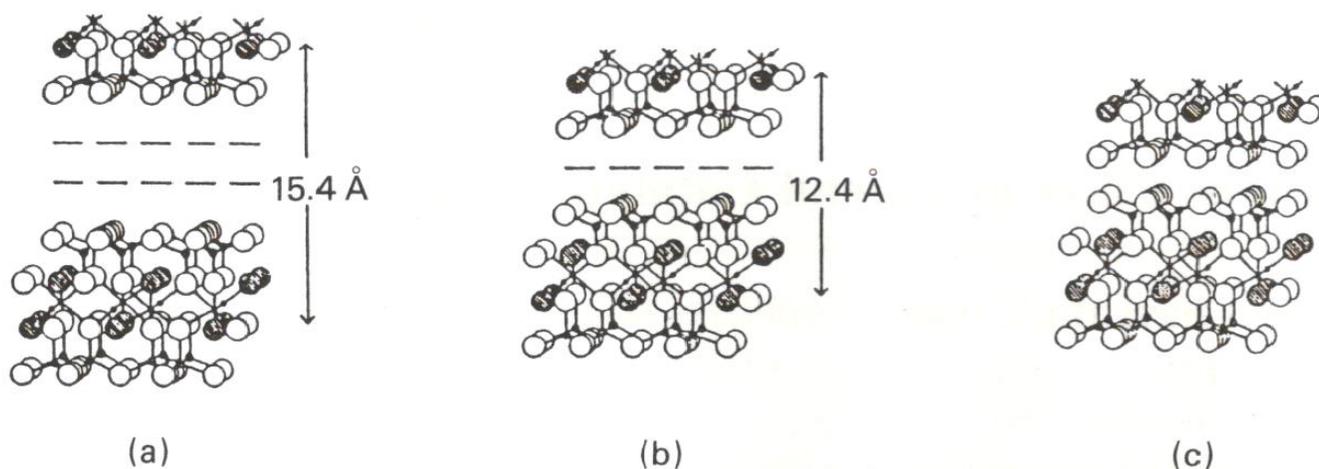


Figura 3.2. Montmorilonita com duas camadas de hidratação (a) com uma camada (b) e desidratada (c) [54].

A BNT é um material que tem em sua composição vários outros tipos de minerais, como a cristobalita, um forma de polimorfismo do quartzo, o próprio quartzo, o feldspato e principalmente montmorilonita. Esses minerais foram identificados no difratograma de DRX da BNT (Figura 3.3). De acordo com Noyan e colaboradores [55] os picos g e f são característicos do quartzo e feldspato, respectivamente. Após a purificação, foi observado o aparecimento de um pico em $2\theta = 17,85^\circ$ e a diminuição dos picos em $20,01^\circ$ e $26,68^\circ$. Essas mudanças podem ser atribuídas a uma melhor orientação dos picos da montmorilonita pela técnica do esfregaço, pois o pico em $17,85^\circ$ foi assinalado por Mockovčiaková e colaboradores [56] em uma amostra de bentonita como sendo relacionado à montmorilonita. O pico largo ente $2\theta = 10$ e 20° corresponde a sílica amorfa [57]. Dessa forma, como não foram observadas mudanças nas impurezas do material, ou seja, os picos relativos a elas não desapareceram, foi decidido usar o material sem ativação.

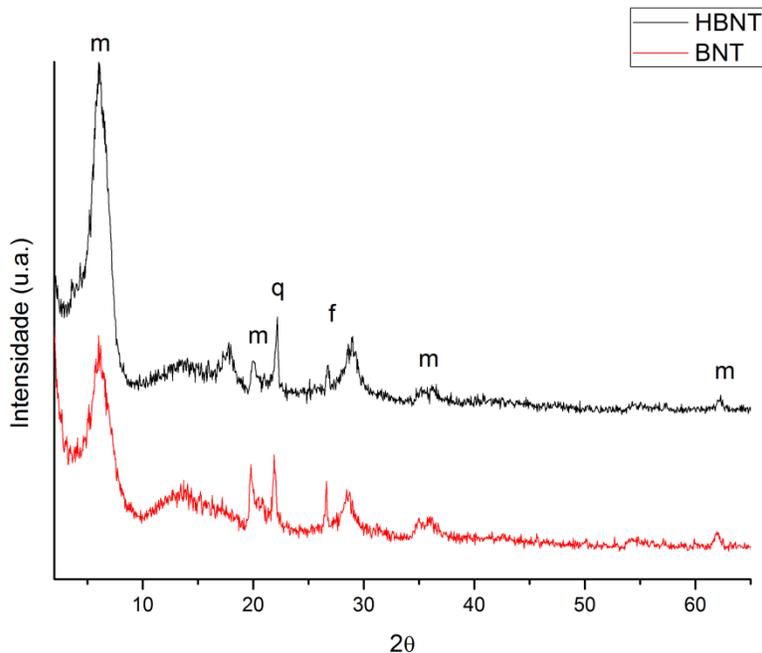


Figura 3.3. Difratogramas no raios X da BNT e HBNT: (m) montmorilonita, (q) quartzo e (f) feldspato.

A medida calculada para a bentonita pura a partir da Figura 3.3, usando a Equação 2, foi de 1,49 nm, e nenhuma contração do espaço interlamelar foi vista para a HBNT. Provavelmente porque os cátions de compensação da bentonita não foram totalmente substituídos pelo H^+ e não houve perda ou ganho de moléculas de água. Os resultados mostram que a bentonita apresenta menor quantidade de impurezas que a montmorilonita.

A fórmula estrutural da bentonita foi montada com as análises da Tabela 3.1 (Equação 4), evidenciando que o cátion principal é o cálcio(II).



A espectroscopia no infravermelho também foi importante para identificar sinais de modificação das argilas ativadas com ácido e das argilas puras do frasco. Como visto na Figura 3.4, não foram observadas mudanças significativas entre a MMT e a HMMT. As bandas características da montmorilonita puderam ser identificadas.

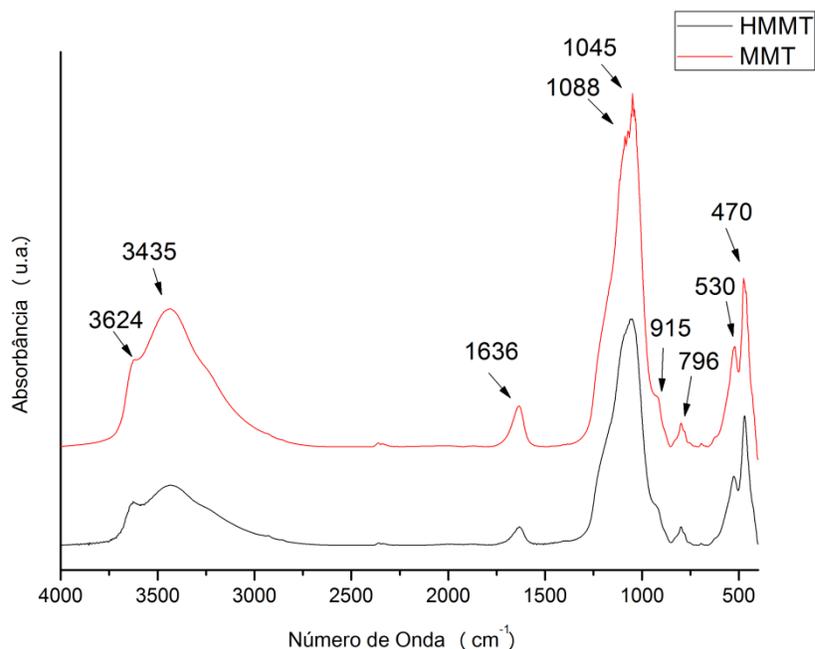


Figura 3.4. Espectros no infravermelho da MMT e HMMT.

A banda localizada em 3624 cm^{-1} é referente aos estiramentos de hidroxilas da folha octaédrica das argilas (Al-O-H). As moléculas de água que não estão diretamente ligadas a cátions, ou seja, que se encontram fora da esfera de coordenação e as moléculas que estão coordenadas com Ca^{2+} e K^{+} são identificadas em 3435 cm^{-1} , sendo esta a principal banda de absorção da água. No entanto, as moléculas de água também podem ser identificadas pela banda em 1636 cm^{-1} , referente à sua deformação angular [58].

No espectro da MMT aparecem duas bandas em 1088 e 1045 cm^{-1} . Madejová e Komadel [59] afirmaram que essas bandas são características de estiramentos Si-O da cristobalita e montmorilonita, respectivamente. No entanto, a cristobalita possui um pico característico no DRX aproximadamente em $2\theta = 23^\circ$, que não foi verificado. Outra hipótese é descrita por Seiffarth e Kaps [60], que mostram que as duas bandas são os estiramentos Si-O das folhas tetraédricas da montmorilonita.

A banda em 796 cm^{-1} pode ser evidência de quartzo e sílica ou cristobalita. A cristobalita apresenta duas bandas nessa região (794 e 626 cm^{-1}), porém a banda em 626 cm^{-1} não é identificada no espectro. Além disso, como já foi discutido, não foram encontradas

evidências de cristobalita no DRX. Sendo assim, é mais provável que a banda seja de quartzo e sílica. Esta hipótese parece a mais correta, pois no difratograma de DRX da MMT e HMMT é observado um pico largo entre $2\theta = 9$ e 16° que é característico de sílica amorfa. Outras três bandas localizadas em 915 , 530 e 460 cm^{-1} correspondem às deformações AlAlOH, Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente [59,61].

Os espectros da BNT e HBNT são similares aos apresentados para as montmorilonitas, porém com duas diferenças. Uma banda aparece em 621 cm^{-1} , Figura 3.5, que é característica do acoplamento Al-O e Si-O fora do plano [59]. A outra diferença é na região em torno de 1040 cm^{-1} . Para a bentonita só há o aparecimento de uma banda em 1043 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Si-O. A possibilidade das bandas em 794 e 621 cm^{-1} serem a existência da cristobalita como impureza é descartada pela ausência da banda em 1088 cm^{-1} e do pico no DRX em torno de $2\theta = 23^\circ$.

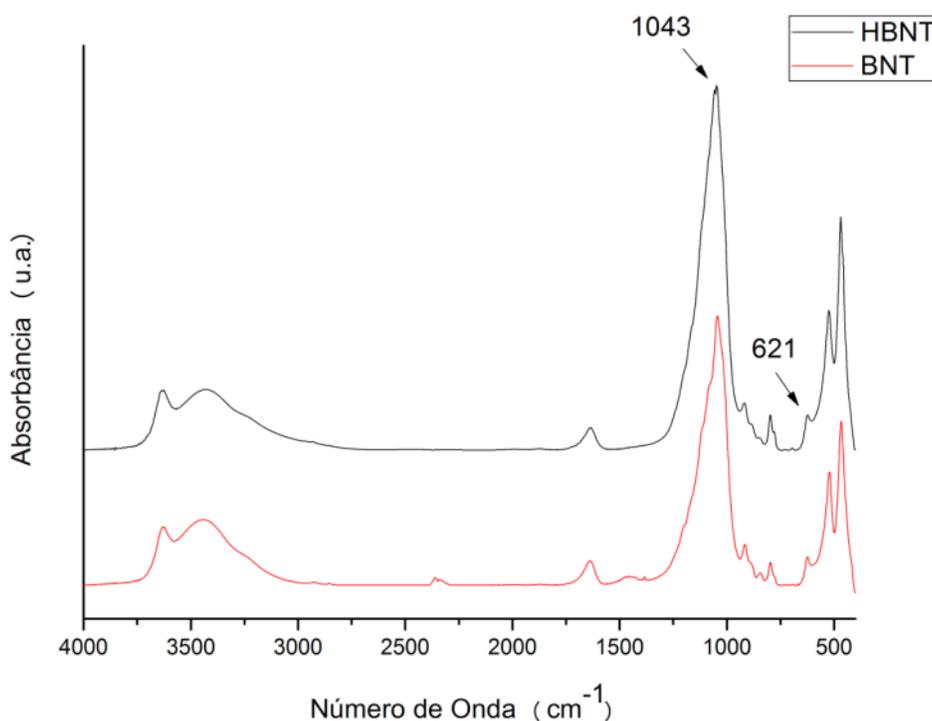


Figura 3.5. Espectros no infravermelho da BNT e HBNT.

Análises de TG/DTG/DTA foram usadas para estudar o comportamento térmico das argilas puras. As decomposições da MMT e da BNT em ar sintético ocorrem de forma similar

e em duas etapas, como mostra a Figura 3.6 da MMT (em ampliado entre as temperaturas 400 e 830 °C):

- (i) da temperatura ambiente a 290 °C ocorre um perda de massa endotérmica relacionada à eliminação de moléculas de água adsorvidas fisicamente e coordenadas aos cátions de compensação.
- (ii) de 290-830 °C há uma segunda perda de massa endotérmica correspondente à desidroxilação dos grupos OH estruturais.

Esse comportamento de decomposição já foi reportado por Sarier e colaboradores [62]. A decomposição da bentonita em ar sintético é mostrada na Figura A1 do Anexo 1.

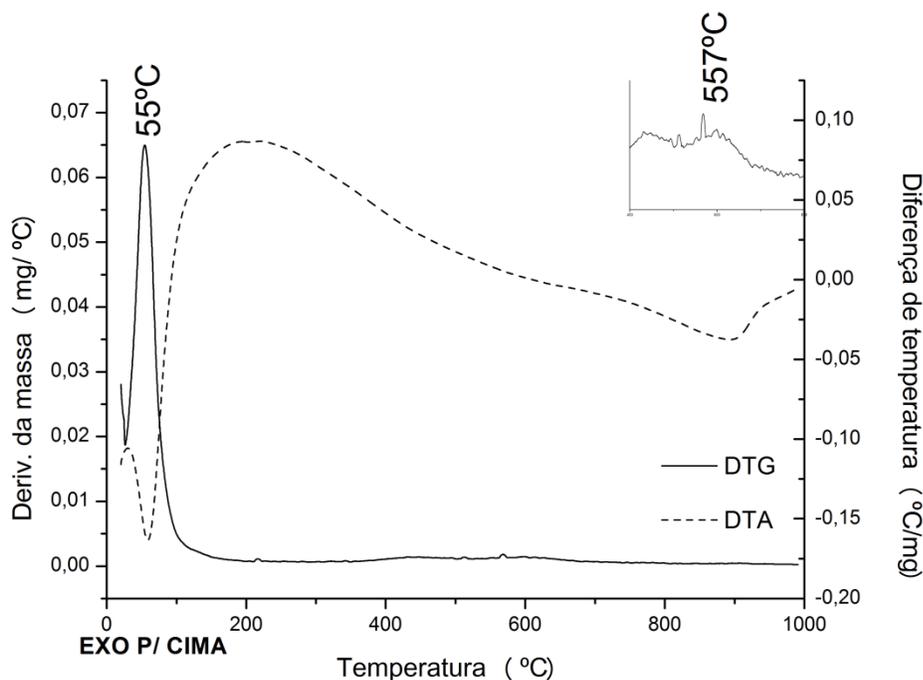


Figura 3.6. Curvas DTG/DTA da montmorilonita em ar sintético (~25 – 1000 °C).

3.2. Síntese, Caracterização e Aplicação dos Catalisadores Ácidos de Lewis

A análise elementar dos materiais preparados mostrou que os conteúdos de carbono, hidrogênio, enxofre e metal (M) foram coerentes com os valores esperados teoricamente para

as fórmulas apresentadas. Na Tabela 3.2 são mostrados os valores experimentais e teóricos, fora e dentro de parêntesis, respectivamente.

Tabela 3.2. Análise elementar dos catalisadores preparados.

Catalisador	Elementos (% , m/m)			
	C	H	S	M
$[\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43,66 (43,66)	8,35 (7,63)	9,71 (9,71)	14,15 (14,15)
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	37,44 (37,54)	8,24 (6,55)	8,35 (8,33)	7,67 (7,65)
$[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	42,78 (42,80)	9,02 (7,48)	9,52 (9,52)	5,14 (5,15)
$[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43,38 (45,73)	9,08 (7,99)	9,65 (10,17)	10,19 (10,08)
$[\text{Gd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40,23 (40,73)	8,11 (7,12)	8,95 (9,06)	14,63 (14,81)
$[\text{La}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43,58 (43,71)	8,30 (7,64)	9,70 (9,73)	14,00 (14,04)
$[\text{Sm}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43,29 (43,21)	8,11(7,55)	9,63 (9,61)	15,05 (15,03)

Devido à necessidade de saber a estrutura dos materiais sintetizados, análises de difração de raios X foram feitas para os catalisadores ácidos de Lewis de cério(III) ($[\text{Ce}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3]$), de cobalto(II) ($[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_2]$), de cromo(III) ($[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3]$), de cobre(II) ($[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_2]$), de gadolínio(III) ($[\text{Gd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3]$), de lantânio(III) ($[\text{La}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3]$) e de samário(III) ($[\text{Sm}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S})_3]$). Os padrões de DRX são característicos de arranjos lamelares e mostraram reflexões fortes a baixos ângulos de difração, exceto para o samário, conforme mostrado na Figura 3.7 abaixo e na Figura A2 do Anexo 1. Os espaços interplanares (d_{hkl}) calculados foram de 3,41; 2,05; 3,55; 2,45; 3,41 e 3,41 para os catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{Co}(\text{DS})_2]$, $[\text{Cr}(\text{DS})_3]$, $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$, $[\text{Gd}(\text{DS})_3]$, e $[\text{La}(\text{DS})_3]$, respectivamente.

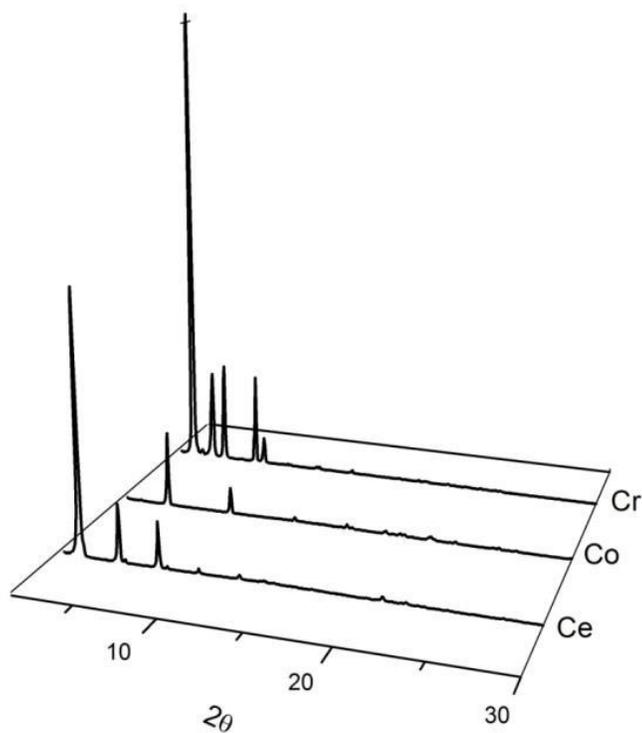


Figura 3.7. Difratogramas de raios X dos complexos $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{Co}(\text{DS})_2]$ e $[\text{Cr}(\text{DS})_3]$.

No catalisador de cromo são observados picos que se diferenciam dos difratogramas dos outros. Esses picos podem ser duplicações dos picos principais que mostram um desordenamento da estrutura lamelar, fazendo com que o catalisador tenha a aparência resinosa ao invés de pó como os demais. O catalisador de cobre (Figura A2) mostra picos adicionais em $2\theta = 2,38$ e $4,66$, que acredita-se ser de DSN que não reagiu. O DSN apresenta reflexões nos mesmo ângulos citados. O catalisador de samário apresenta uma estrutura desorganizada que pode ser atribuída à presença de impurezas no composto [52], tendo, então, as espécies de óxido de samário interagido com o surfactante.[63]

A Figura 3.8 exibe o espectro no FTIR do catalisador bis-dodecilsulfato de cobre(II). O espectro do $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ mostrou bandas correspondentes aos modos de vibração relacionados a estiramentos e deformações do grupo aniônico em 463 cm^{-1} (deformação simétrica do grupo OSO_3); 577 e 624 cm^{-1} (deformação assimétrica degenerada do grupo OSO_3); 852 cm^{-1} (estiramento simétrico do grupo S-OC); 975 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo S-OC); 1080 cm^{-1} (estiramento degenerado simétrico do grupo OSO_3); e 1253 e 1214 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo OSO_3) [13,64].

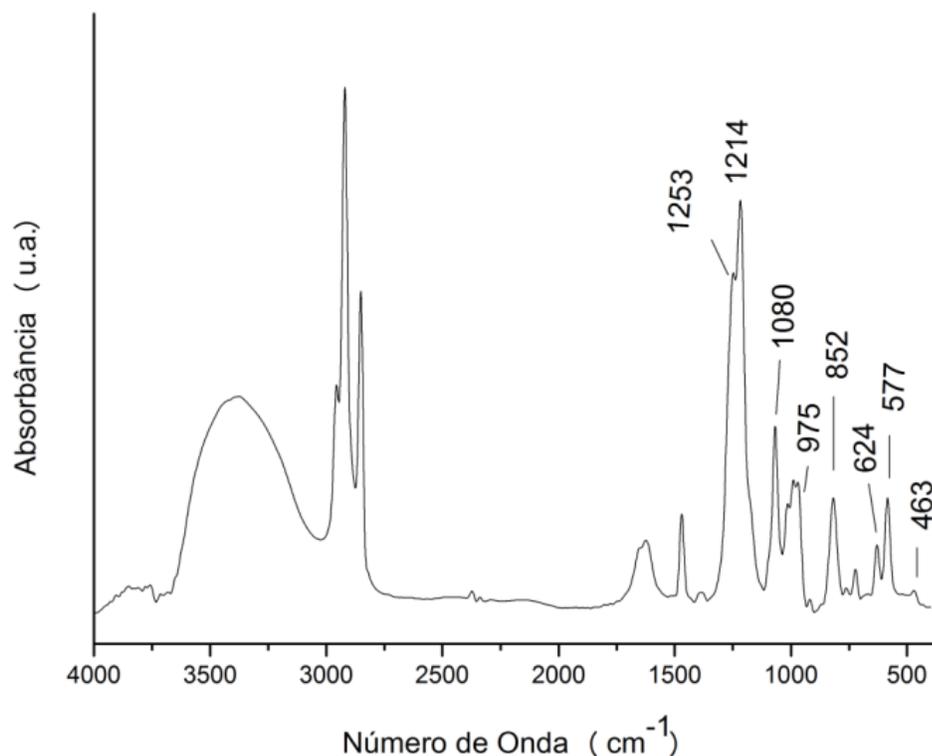


Figura 3.8. Espectro no IV do catalisador $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$.

As bandas relacionadas aos modos de vibração dos grupos alquilas são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Bandas de FTIR das cadeias de alquilas do $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$.

Número de Onda (cm^{-1})	Modos de Vibração ^a
2957 2870	ν (CH_3)
2919, 2851	ν (CH_2)
1469	δ ou tesoura (CH_2)
1382	δ (CH_3)
1010	δ (α - CH_2)
991, 1015	ν (C-C), ν (C-O)
722	-(CH_2)- <i>rocking</i>

^aReferências [13,64-66].

Os mesmos modos de vibração foram observados para os demais catalisadores preparados, mesmo para o catalisador de samário que apresentou uma estrutura não lamelar.

(Figura A3 do Anexo 1). Contudo, foram observadas modificações nos espectros, como o aumento ou diminuição no grau de hidratação que aparece como uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} .

As curvas TG/DTG/DTA foram utilizadas para estudar o comportamento térmico dos catalisadores preparados. Todos os materiais apresentaram perfis de decomposição similares e elas ocorrem em três etapas quando realizadas em ar (Figura 3.9 abaixo, e A4 a A9 do Anexo 1):

- (i) a perda inicial de massa entre a temperatura ambiente e $137\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um máximo em $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ está relacionada à eliminação de moléculas de água e formação do $[\text{Gd}(\text{DS})_3]$ anidro (estágio I).
- (ii) no estágio II, entre as temperaturas 137 e $282\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre a dessorção das cadeias alquilas e de moléculas de H_2O e evolução de SO_3 .
- (iii) na temperatura de $562\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre a combustão da matéria orgânica residual, e a formação de $\text{Gd}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, com o Gd no estado de oxidação III, (estágio III). Em atmosfera inerte esta etapa acontece com dois picos, 587 e $643\text{ }^{\circ}\text{C}$. No primeiro ocorre a formação do $\text{Gd}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ e no segundo uma reação de oxi-redução entre o enxofre e o coque residual para formação do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}_2$.

O catalisador de cobre em He, não apresenta a terceira etapa, tendo o máximo de sua decomposição em $359\text{ }^{\circ}\text{C}$. Provavelmente devido a uma reação de oxi-redução entre o coque residual e o sulfato de cobre(II), levando a uma redução do cobre e formação de Cu_2O . A aparência vermelha escura do resíduo após análise térmica confirmou a formação do óxido de Cu(I).

Para os outros catalisadores, a massa do resíduo, após análises térmicas em atmosfera oxidante e inerte, corresponderam aos cálculos teóricos para a formação das espécies mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Produto da decomposição dos catalisadores em ar sintético e He, após cálculos teóricos da massa residual.

Catalisador	Composto Formado	
	Ar	He
[Ce(DS) ₃]	CeO ₂	CeO ₂
[Co(DS) ₂]	CoO	Co ₂ O
[Cr(DS) ₃]	CrO ₃	Cr ₂ O ₂ S ₂ ^a
[Cu(DS) ₂]	CuO	Cu ₂ O
[La(DS) ₃]	La ₂ O ₂ SO ₄	La ₂ O ₃
[Sm(DS) ₃]	Sm ₂ O ₂ SO ₄	Sm ₂ O ₂ S ₂

^aAtmosfera de N₂.

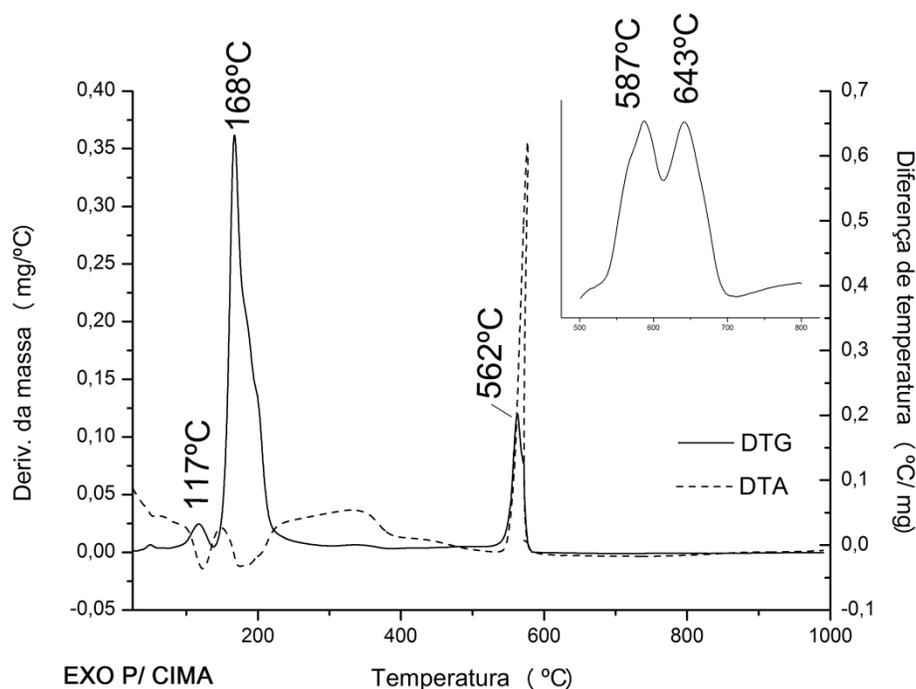


Figura 3.9. Curvas DTG/DTA do complexo de gadolínio em ar (~25 – 1000 °C) e He (500 – 800 °C).

A atividade catalítica desses catalisadores foi testada nas esterificações do ácido oleico e ácido acético e na transesterificação do óleo de soja. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 3.5 a 3.7.

A esterificação do ácido oleico foi realizada mantendo-se a proporção de 1:6 (ácido oleico:etanol), por 1 h a 100 °C em reator de micro-ondas, exceto para o catalisador de cobre, que devido à problemas operacionais não foi aplicado nesta reação. O resultado foi analisado por FTIR/PLS.

Tabela 3.5. Conversões e taxas de reações dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$)
[Ce(DS) ₃]	80,0	--
[Co(DS) ₂]	98,0	16,9
[Cr(DS) ₃]	100,0	31,6
[Gd(DS) ₃]	97,2	34,1
[La(DS) ₃]	98,5	31,8
[Sm(DS) ₃]	100,0	34,8

Os resultados da reação de esterificação do ácido oleico, Tabela 3.5, mostraram excelentes conversões, mesmo para o catalisador de cromo que possui uma estrutura lamelar desordenada. Os cálculos das taxas de reação mostram que os materiais sintetizados possuem atividade muito superior ao ácido sulfúrico, catalisador convencional usado na indústria [67].

A reação de esterificação do ácido acético foi realizada na proporção de 2:1 (ácido acético:etanol), por 1 h a 100 °C. A conversão foi determinada por CG-FID. A Tabela 3.6 mostra os resultados de conversão e eficiência catalítica dos catalisadores.

Tabela 3.6. Conversões e taxas de reações dos catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$)
[Ce(DS) ₃]	100,0	82,4
[Co(DS) ₂]	98,0	56,8
[Cr(DS) ₃]	99,0	71,5
[Cu(DS) ₂]	100,0	106,4
[Gd(DS) ₃]	100,0	97,9
[La(DS) ₃]	64,9	53,5
[Sm(DS) ₃]	97,0	81,9

As conversões da Tabela 3.6 são melhores com relação à esterificação do ácido oleico. O menor resultado foi para o catalisador de lantânio, 64,9%, os demais apresentaram conversões maiores que 97%. O mesmo resultado é observado com relação à eficiência catalítica. Os catalisadores obtiveram melhores performances com o ácido acético. O ácido acético possui somente dois carbonos e o ácido oleico tem dezoito. Sendo assim, o melhor resultado observado para a esterificação do ácido acético pode estar relacionado com o tamanho das cadeias carbônicas. A estrutura de micelas reversas do catalisador aumenta a interação das cadeias carbônicas do substrato, aumentando sua eficiência catalítica.

Os catalisadores preparados também foram aplicados na transesterificação do óleo de soja. Para essa reação a proporção de 1:6 entre os reagentes óleo de soja e etanol foi usada

e a temperatura de 100 °C foi mantida por 1 h em reator de micro-ondas. A Tabela 3.7 mostra os resultados de conversão e eficiência catalítica dos catalisadores ácidos.

Tabela 3.7. Conversões e taxas de reações dos catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
[Ce(DS) ₃]	94,0	31,1
[Co(DS) ₂]	48,0	9,8
[Cr(DS) ₃]	71,5	20,3
[Cu(DS) ₂]	66,0	14,3
[Gd(DS) ₃]	84,0	26,9
[La(DS) ₃]	74,4	26,4
[Sm(DS) ₃]	76,0	25,5

Os resultados mostraram que o catalisador de cério apresentou uma conversão superior aos outros catalisadores na reação de transesterificação. Sua atividade é superior ao valor encontrado para catalisadores convencionais usado na indústria, como H₂SO₄ [68,69]. Dentre os demais, o menor resultado de conversão foi o catalisador de cobalto seguido do de cobre.

3.3. Síntese, Caracterização e Aplicação de Argilas Modificadas com Cu(II) e [Cu(DS)₂]

Análises de C e H e FRX/EDX foram feitas para o cálculo quantitativo de cobre nos catalisadores BNT/MMT-DSN e BNT/MMT-DSC. Os resultados obtidos, Tabela 3.8, indicam que a bentonita apresenta maiores teores de Cu e C que a montmorilonita.

Tabela 3.8. Resultados de CHN e FRX/EDX dos catalisadores.

Amostras	Elementos (% m/m)			
	C	H	S	Cu
BNT-Cu	-	-	-	5,51
MMT-Cu	-	-	-	1,60
BNT-DSN	13,98	3,10	3,11	2,88
MMT-DSN	5,22	1,71	1,16	0,14
BNT-DSC	13,66	3,34	3,04	3,65
MMT-DSC	3,39	1,56	0,78	1,06

A impregnação de íons ou moléculas surfactantes em argilas já foi estudada e foi mostrado que a permanência deles não é restringida dentro das intercamadas, mas que a adsorção deles pode acontecer na superfície externa da argila também. Para testar a melhor forma de obter a argila com um complexo em sua intercamada, duas metodologias de troca iônica foram testadas, conforme explicado no tópico 2.2.3. Com isso, as medidas de DRX se mostram importantes para o cálculo da distância interlamelar antes e depois do procedimento de preparação para verificar sua expansão.

O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido da reflexão do pico 001, Figura 3.10, mostrou que ao trocar para cobre(II) parte dos íons entraram na intercamada da montmorilonita, pois esta se expande de 1,52 nm para 1,57 nm. Esse aumento se deve à presença do cobre e às seis moléculas de água que ficam coordenadas a ele [13]. Porém, ao acrescentar o DSN, não observamos um aumento no espaçamento, e sim uma contração. A diminuição do espaçamento estaria relacionada à desidratação da argila e ao posicionamento das cadeias carbônicas, que provavelmente encontram-se em posições paralelas as lamelas da argila e não perpendiculares. O mecanismo de intercalação de surfactantes aniônicos foi reportado por Zhang e colaboradores [70].

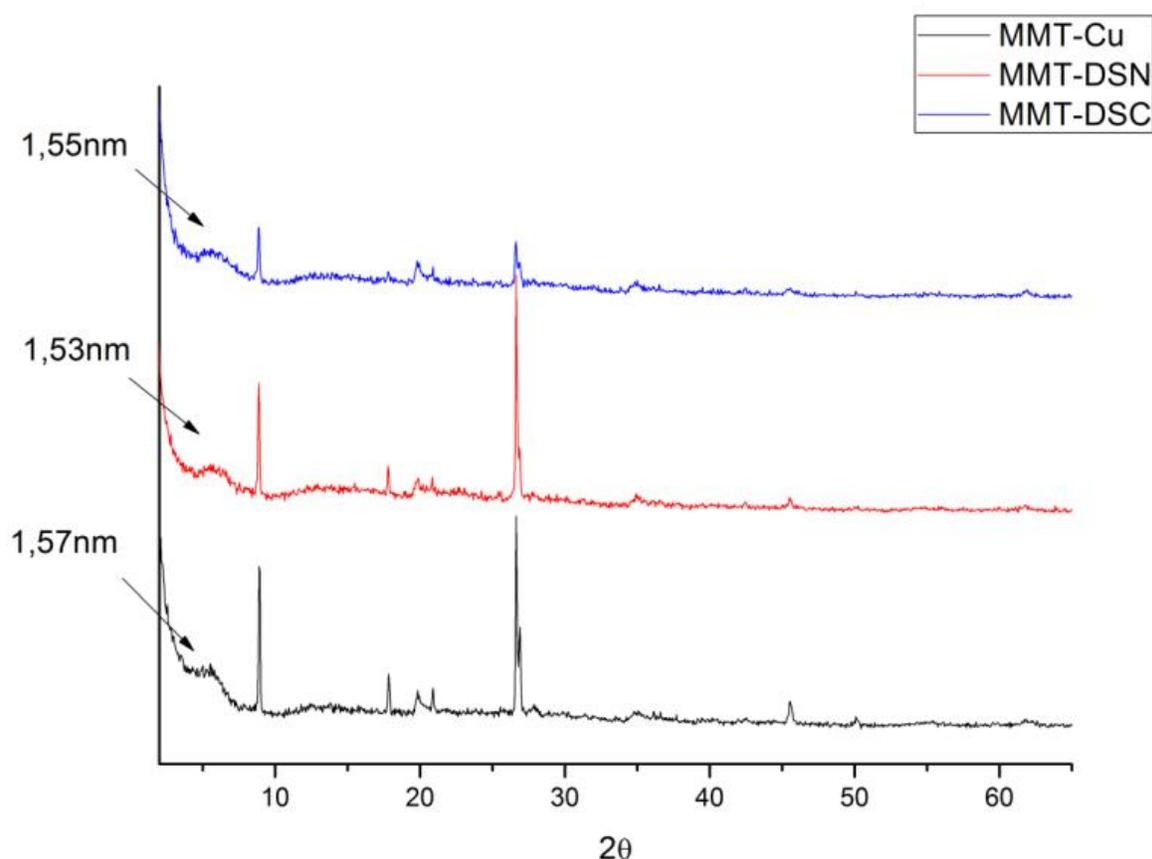


Figura 3.10. Difratomogramas de raios X dos materiais: MMT-Cu, MMT-DSN e MMT-DSC.

A impregnação direta do composto (MMT-DSC) mostrou um aumento de 0,03 nm quando comparada com a original. Esse pequeno aumento é devido à inserção do complexo de cobre nas intercamadas na posição horizontal e à menor desidratação deste material.

O comportamento da BNT é diferente do observado para a MMT, conforme a Figura 3.11. Ao trocar para cobre, ocorre uma contração do espaço interlamelar de 1,49 nm para 1,26 nm. Essa contração se deve à troca de somente alguns dos cátions de compensação de cálcio(II) por cobre(II) e à desidratação da argila. Mosser e colaboradores [71] mostraram um comportamento similar da Na-montmorilonita, que ao ser trocada para cobre(II) tem seu espaço lamelar diminuído por causa da diminuição do número de camadas de água presentes nas intercamadas da argila. No entanto, alguns dos íons de cobre não foram inseridos na intercamada, pois ao adicionar DSN, além da expansão da lamela para 1,48 nm como era esperado, picos em $2\theta = 3,52$ e $7,13^\circ$ referentes à estrutura lamelar do complexo de cobre(II) são evidenciados. Isso mostra que parte da complexação ocorreu com cátions de cobre fora do espaço interlamelar. Esse resultado poderia explicar as diferenças de quantidades de cobre e carbono entre a bentonita e montmorilonita. A bentonita apresenta maior teor de cobre, mostrado na Tabela 3.8. O maior teor pode explicar a permanência do cobre fora do espaço interlamelar, pois após atingir o equilíbrio o cobre teria interagido com a bentonita e ficado na sua superfície. Sendo assim, o maior teor de carbono da amostra BNT-DSN, poderia ser explicado pela formação do complexo dentro e fora das lamelas, enquanto que a montmorilonita só teria formação de complexo dentro da intercamada.

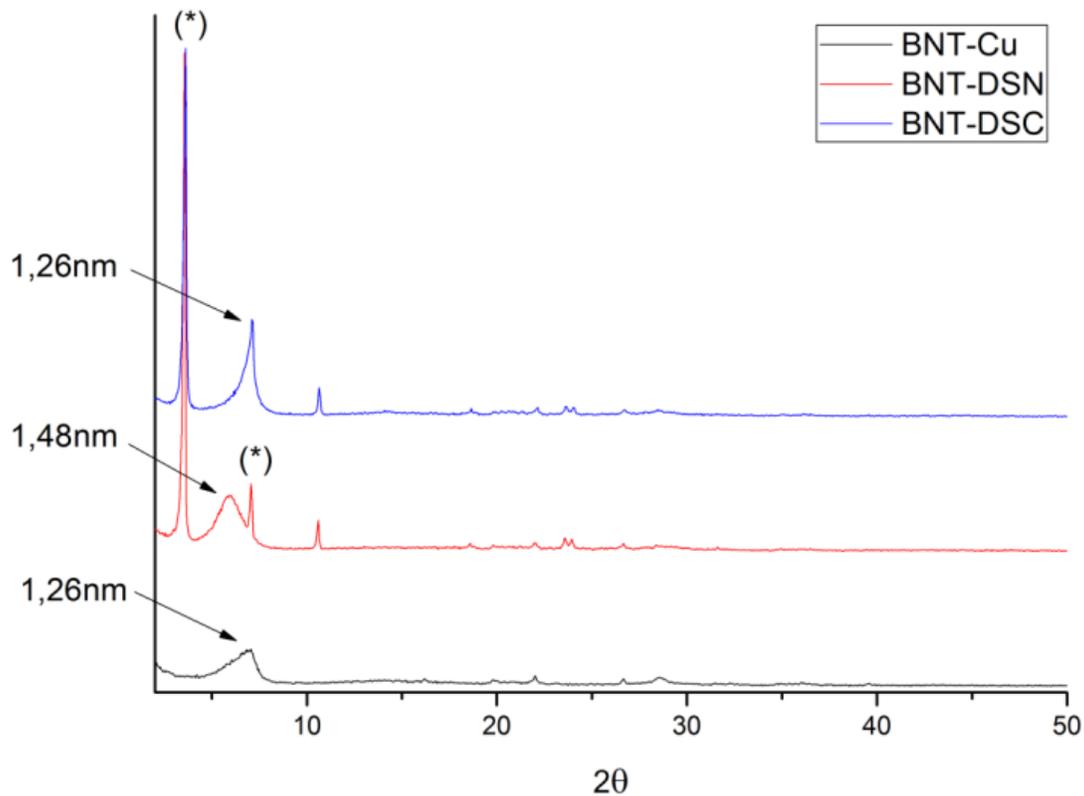


Figura 3.11. Difractogramas de raios X dos materiais: BNT-Cu, BNT-DSN e BNT-DSC.

A modificação da argila com o complexo já preparado (BNT-DSC) também se mostrou ineficiente, já que o pico em baixos ângulos de reflexão referente ao dodecilsulfato é observado.

Análises de FTIR foram feitas para averiguar as estruturas dos materiais preparados. Como pode ser visto nos espectros da Figura 3.12, a presença do $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ nas argilas (MMT-DSN e MMT-DSC) foi comprovada. Observou-se bandas características das cadeias de alquila em 2957 e 2870 cm^{-1} , relativa ao estiramento do CH_3 terminal e em 2919 , 2851 cm^{-1} , relativa ao estiramento simétrico e antisimétrico do CH_2 , respectivamente. As outras bandas características de grupos alquilas e ao grupo OSO_3^- não puderam ser observadas devido à sobreposição com as bandas do estiramento Si-O presentes na estrutura lamelar da argila [13,64].

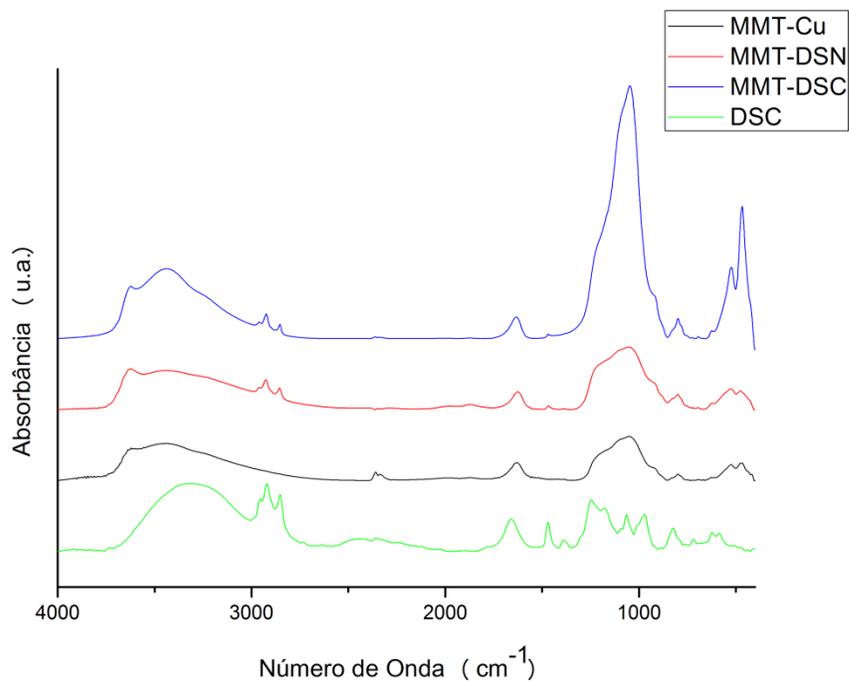


Figura 3.12. Espectros no FTIR dos catalisadores MMT-Cu, MMT-DSN, MMT-DSC e do DSC.

A BNT-Cu apresenta um deslocamento na banda de OH de 3624 cm^{-1} para 3635 cm^{-1} . Essa elevação no número de onda é devido à presença de cobre(II) nos espaços hexagonais da argila que aumentam a carga negativa dos oxigênios apicais da folha tetraédrica. Esse aumento de carga faz com que interações de hidrogênio ocorram com as hidroxilas e enfraqueçam a ligação entre O-H [72]. As bandas em 2957 e 2870 cm^{-1} , relativas aos estiramentos do CH_3 terminal e em 2919 , 2851 cm^{-1} , relativas aos estiramentos simétrico e antisimétrico do CH_2 , respectivamente, também foram observadas nos materiais da bentonita (BNT-DSN e BNT-DSC). No entanto, uma banda a mais observada na região de 1463 cm^{-1} , para estes catalisadores, referente à deformação, ou ao movimento em tesoura do grupo $\text{-CH}_2\text{-}$, Figura 3.13 [64].

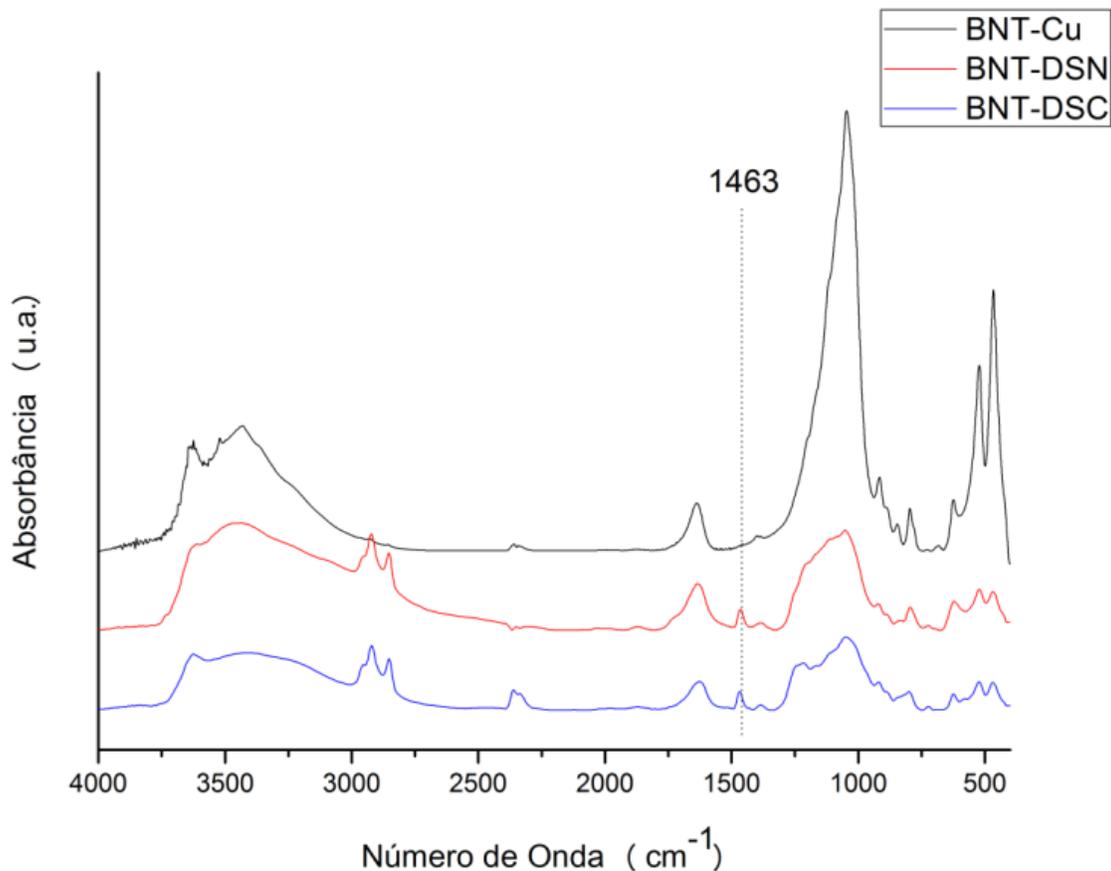


Figura 3.13. Espectros no FTIR dos catalisadores BNT-Cu, BNT-DSN e BNT-DSC.

A análise de TG/DTG/DTA da bentonita trocada para cobre(II) apresenta perda de massa endotérmica entre 30 - 200 °C referente à água de hidratação e água coordenada ao cobre (Figura 3.14). Em temperaturas entre 200 - 850 °C estão presentes quatro outros picos. Estas perdas de massa podem estar relacionadas à desidroxilação da BNT- Cu e à saturação da carga da lamela, devido à penetração de íons Cu(II) nas lamelas octaédricas da estrutura. Acima de 900 °C podem ocorrer mudanças estruturais e o desenvolvimento de cristobalitas e mulitas na montmorilonita [73].

A Figura 3.15 mostra a decomposição da MMT-Cu. Nessa curva, não aparecem os dois picos entre 300 e 400° C, e os outros picos citados aparecem como picos largos e pouco intensos. Essa diferença pode estar relacionada com a quantidade de cobre(II) em cada amostra.

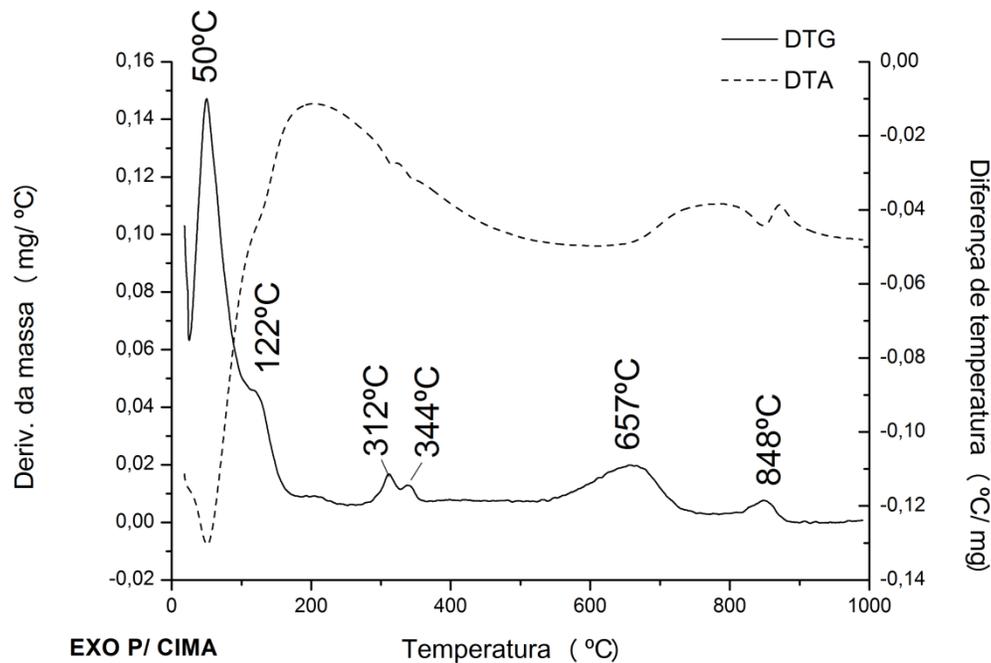


Figura 3.14. Curvas DTG/DTA da BNT-Cu em ar sintético (~25 - 1000 °C).

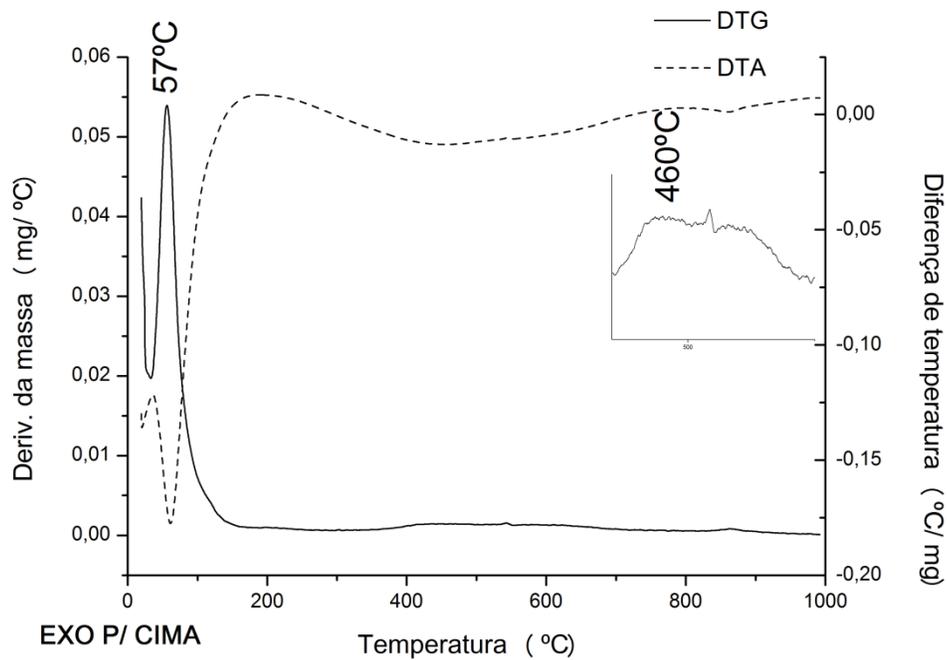


Figura 3.15. Curvas DTG/DTA da MMT-Cu em ar sintético (~25 – 1000 °C).

As análises feitas nos materiais MMT-DSN e BNT-DSN, Figuras A10 e A11 do Anexo 1, possuem as mesmas decomposições. O estágio I ocorre entre ~30 – 200 °C com a dessorção de moléculas de água, resultando o material anidro, sendo esse estágio um processo endotérmico. O segundo estágio entre 200 – 400 °C é responsável pela dessorção endotérmica das cadeias carbônicas do dodecilsulfato de cobre, eliminação de SO₃ e desidroxilação da argila. No estágio III, que ocorre entre ~500 – 800 °C, ocorrem a dessorção exotérmica do coque restante, formando CO₂ e H₂O.

Nos materiais MMT-DSC e BNT-DSC, Figuras A12 e A13 do Anexo 1, respectivamente, apesar de diferentes em números de picos, as mesmas decomposições são observadas.

A aplicação desses catalisadores ocorreu na reação de esterificação do ácido acético com etanol, com proporção entre seus reagentes de 2:1 (ácido acético:etanol), por 1 h a 100 °C. Os resultados são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Resultados de conversão dos catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)
MMT-Cu	49,8
BNT-Cu	48,8
MMT-DSN	27,5
BNT-DSN	67,2
MMT-DSC	100,0
BNT-DSC	95,1

O catalisador BNT-DSC apresentou um bom resultado de conversão para a reação de esterificação, 95,1%. No entanto, houve contribuição de catálise homogênea, já que picos

referentes ao complexo puro foram observados para estes materiais. Esse resultado de conversão é bem próximo ao observado para a MMT-DSC, 100%, que seguiu a mesma forma de síntese. É possível, que o $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ esteja também na superfície externa, porém de forma bem distribuída e o pico não apareça no DRX.

O mesmo resultado pode ser observado para o catalisador BNT-DSN, que teve a preparação do material no interior da intercamada. Os picos referentes ao complexo são observados e sua conversão é muito superior em comparação ao material da montmorilonita que seguiu a mesma forma de síntese (67,2 e 27,5%, respectivamente).

Sendo assim, a forma de síntese por troca iônica foi substituída pelo método de impregnação incipiente para a preparação dos demais materiais.

3.4. Síntese, Caracterização e Aplicação de Argilas Modificadas com Catalisadores Ácidos de Lewis

3.4.1. Caracterização da montmorilonita modificada com catalisadores ácidos de Lewis

Para certificação da quantidade de complexo que foi inserida nas montmorilonitas modificadas, cálculos teóricos das quantidades de carbono em cada porcentagem (1; 2,5 e 5%) foram feitos e os resultados foram comparados com os dados gerados das análises elementares de C e H de cada material. Os resultados mostraram uma discrepância entre os valores esperados e os valores calculados. Sendo assim, novos cálculos foram desenvolvidos para determinar a quantidade de complexo efetiva. Na figura 3.16 abaixo e nas Tabelas B1 a B7, no Anexo 2, são mostrados os valores reais encontrados para os catalisadores preparados.

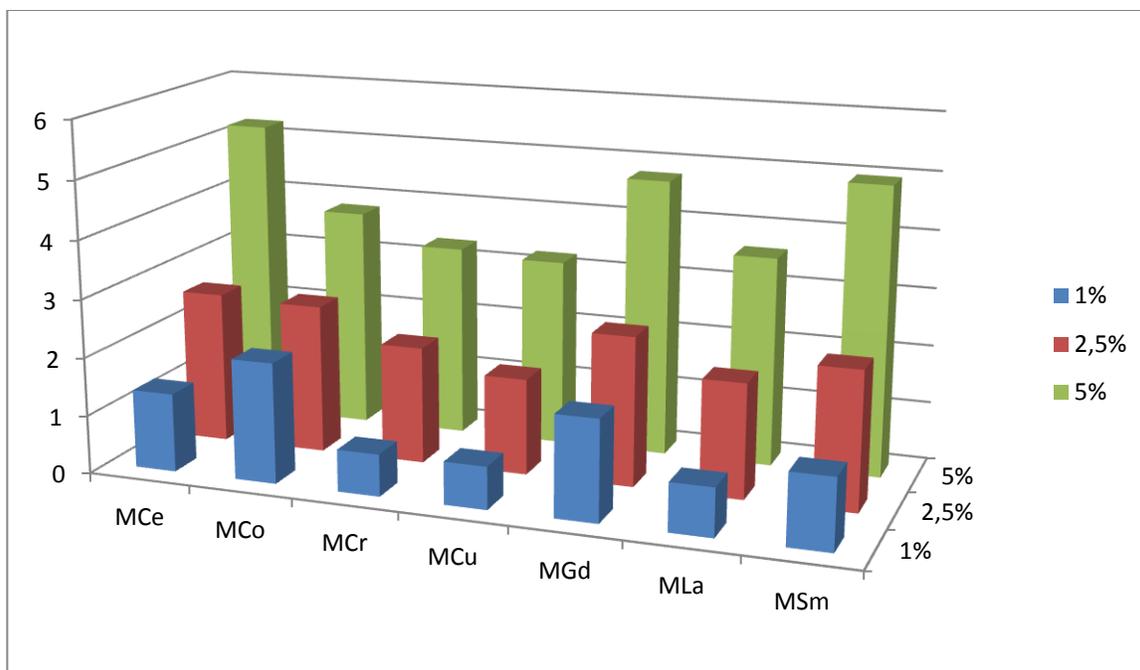


Figura 3.16. Gráfico de quantidade efetiva de complexo impregnado na montmorilonita.

Mesmo com as diferenças entre os valores, os catalisadores continuaram a ser chamados pelos nomes das quantidades esperadas (nomenclatura inicial), sendo que os valores reais encontrados foram utilizados para cálculos de efetividade catalítica (TOF).

Devido à necessidade de saber a estrutura da argila e se a impregnação ocorreu entre as lamelas da argila, difratogramas de raios X foram obtidos para os materiais sintetizados. A Figura 3.17 mostra os resultados obtidos para os materiais impregnados com cério nas concentrações de 1, 2,5 e 5%.

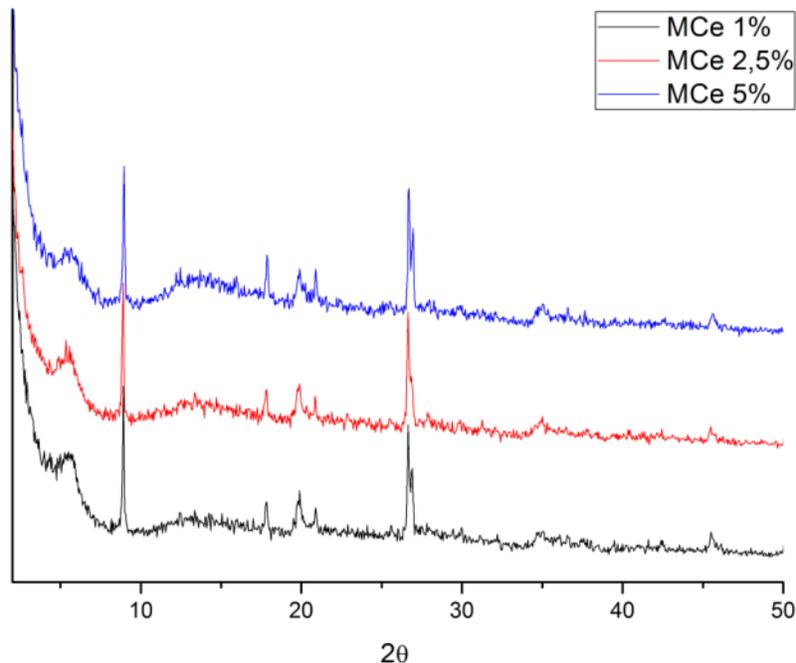


Figura 3.17. Difratomogramas de raios X dos materiais: MCE 1%, MCE 2,5% e MCE 5%.

Os difratogramas obtidos mostram aumentos dos espaços interlamelares progressivos, ou seja, quanto maior a concentração do complexo de cério, maior o espaçamento interlamelar, conforme esperado. Os espaçamentos obtidos são de 1,60, 1,63 e 1,66 nm para os materiais MCE 1%, MCE 2,5% e MCE 5%, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para a montmorilonita impregnada com os demais complexos, conforme mostrado nas Tabelas 3.10 a 3.15, abaixo, e nas Figuras A14 a A19 do Anexo 1. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois é necessária uma maior expansão na lamela para acomodar uma quantidade maior de complexo.

Tabela 3.10. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de cobalto em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
MCo 1%	1,54
MCo 2,5%	1,57
MCo 5%	1,60

Tabela 3.11. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de cromo em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
MCr 1%	1,51
MCr 2,5%	1,54
MCr 5%	1,60

Tabela 3.12. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de cobre em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
MCu 1%	1,57
MCu 2,5%	1,58
MCu 5%	1,65

Tabela 3.13. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de gadolínio em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
MGd 1%	1,49
MGd 2,5%	1,54
MGd 5%	1,60

Tabela 3.14. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de lantânio em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
MLa 1%	1,60
MLa 2,5%	1,62
MLa 5%	1,63

Tabela 3.15. Espaçamento basal das montmorilonitas modificadas com complexo de samário em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
Msm 1%	1,54
Msm 2,5%	1,60
Msm 5%	1,62

Com intenção de identificar a integridade do complexo dentro da intercâmara, padrões de FTIR foram realizados. Os espectros da Figura 3.18 abaixo mostram o complexo de cério na montmorilonita nas três concentrações diferentes preparadas.

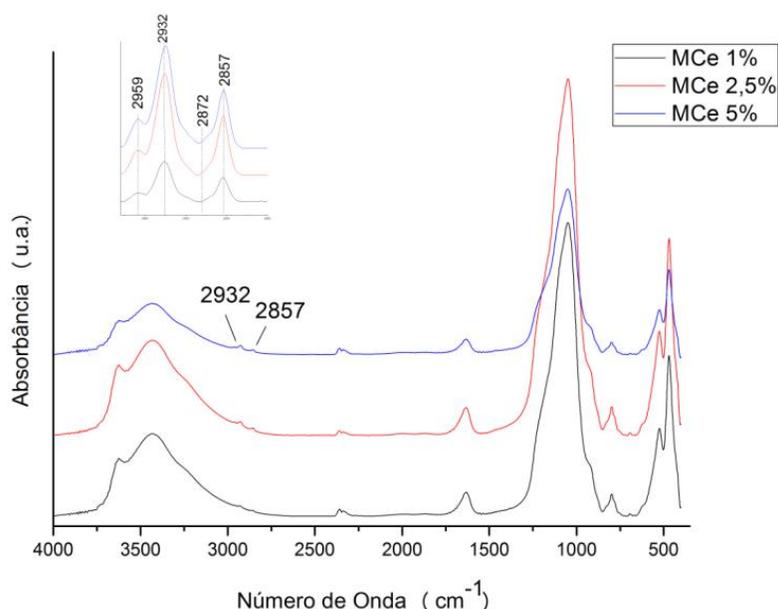


Figura 3.18. Espectros no FTIR dos catalisadores MCe1%, MCe 2,5% e MCe 5%.

Nesse espectro podem ser observados modos de vibração referentes aos grupos alquila em 2857 e 2932 cm^{-1} (estiramento do grupo CH_2). Após amplificar a região de absorção dos grupos alquilas, duas bandas referentes ao estiramento CH_3 são vistas em 2959 e 2872 cm^{-1} . Os modos de vibração do grupo aniônico (OSO_3) não puderam ser assinalados por estarem encobertos pelas bandas de absorção da montmorilonita. As demais bandas não assinaladas são referentes aos modos de vibração da montmorilonita. Os mesmo resultados

foram observados para os demais complexos e seus espectros são mostrados nas Figuras A20 a A25 do Anexo 1.

Análises térmicas foram utilizadas para estudar o comportamento térmico da montmorilonita impregnada com os metais. As Figuras A26 a A46 do Anexo 1 mostram as curvas DTG dos materiais:

- (i) a primeira etapa, da temperatura ambiente até 200 °C, está relacionada a dessorção endotérmica de moléculas de água e formação de DSN anidro. Para os complexos de 2,5 e 5% foram observados dois sinais: (a) o primeiro anterior a 100 °C representa as moléculas de água fisicamente adsorvidas e (b) o segundo depois de 100 °C correspondente a águas quimicamente adsorvidas.
- (ii) na segunda etapa dois picos entre 400 – 600 °C correspondem a dessorção das cadeias alquilas, a evolução de SO₃ e a desidroxilação da argila.

A atividade catalítica desses materiais foi avaliada nas reações de esterificação do ácido oleico e ácido acético e na reação de transesterificação do óleo de soja. A reação de esterificação do ácido acético ocorreu em mini-reatores contendo ácido acético e etanol em uma proporção de 2:1, por 1 h a 100 °C. Os resultados são mostrados nas Tabelas 3.16 a 3.22. Para efeito de comparação os resultados da montmorilonita pura são mostrados na Tabela 3.23 juntamente com os do cério.

Tabela 3.16. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cério na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)
MCe 1%	36,4	2335,1
MCe 2,5%	37,4	1275,8
MCe 5%	42,4	713,4
Montmorilonita	26,4	16,1

Tabela 3.17. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cobalto na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
MCo 1%	25,5	730,8
MCo 2,5%	40,3	883,1
MCo 5%	46,2	749,1

Tabela 3.18. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cromo na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
MCr 1%	37,1	4249,0
MCr 2,5%	61,4	2520,6
MCr 5%	70,2	1569,2

Tabela 3.19. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com cobre na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
MCu 1%	35,8	2788,3
MCu 2,5%	33,1	1093,1
MCu 5%	51,6	908,3

Tabela 3.20. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com gadolínio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
MGd 1%	22,5	1188,9
MGd 2,5%	26,8	967,2
MGd 5%	42,3	790,1

Tabela 3.21. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com lantânio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
MLa 1%	37,0	4036,1
MLa 2,5%	38,8	1727,2
MLa 5%	49,4	1219,9

Tabela 3.22. Resultados de conversão e TOF das montmorilonitas modificadas com samário na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
MSm 1%	32,7	2412,5
MSm 2,5%	34,6	1288,1
MSm 5%	57,5	1009,7

As amostras mostraram boas conversões para todos os catalisadores preparados, sendo que apenas o resultado do catalisador MGd 1% se mostrou inferior àquele da montmorilonita pura. Entre as eficiências catalíticas destacam-se o MCe 1%, MCr 1%, MCu

5%, MLa 1% MSm 1%. Esses catalisadores, com exceção do de cobre, foram reutilizados na reação de esterificação por mais três vezes, após passarem apenas por tratamento térmico a 100 °C por 1 h. A intenção do teste de reciclo foi verificar se a impregnação na montmorilonita seria uma forma eficiente de manter a atividade catalítica. A amostra de cobre não foi reutilizada porque ficou evidenciado que, após a reação, o catalisador tinha lixiviado por apresentar a coloração azul. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3.23.

Tabela 3.23. Resultados de conversão dos reciclos dos catalisadores MCE 1%, MCr 1%, MLa 1% e MSm 1% na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Ciclos			
	1º	2º	3º	4º
MCE 1%	36,4	31,5	20,3	25,7
MCr 1%	37,1	48,3	18,6	28,3
MLa 1%	37,0	18,8	12,5	16,3
MSm 1%	57,5	32,3	19,3	26,9

As conversões obtidas dos reciclos mostram perda das atividades catalíticas de todos os catalisadores. Esse resultado comprova que a impregnação na montmorilonita não é uma maneira eficiente de estabilizar o complexo e impedir a sua degradação.

As atividades catalíticas dos catalisadores impregnados na quantidade de 5% também foram medidas nas reações de esterificação do ácido oleico e na transesterificação do óleo de soja. Nessas reações manteve-se a proporção de 1:6 entre os reagentes ácido oleico/óleo de soja e etanol. Os resultados de conversão e atividade catalítica estão apresentados na Tabela 3.24, com valores fora e dentro de parêntesis, respectivamente.

Tabela 3.24. Resultados de conversão e atividade catalítica das montmorilonitas modificadas nas reações de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja com etanol.

Catalisador	Transesterificação (%)^a	Esterificação (%)^a
M Ce 5%	11,4 (71,6)	32,1 (200,5)
M Co 5%	8,3(47,2)	38,4(241,0)
M Cr 5%	13,3(128,1)	26,8(280,0)
M Cu 5%	9,6 (63,1)	33,4 (276,7)
M Gd 5%	12,1 (86,7)	26,1 (193,4)
M La 5%	3,7 (32,8)	31,9 (296,9)
M Sm 5%	5,6(35,9)	20,1(134,6)
Montmorilonita	3,3 (1,1)	24,9 (6,3)

^aResultados de conversão e atividade catalítica($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$), fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Os resultados mostraram-se superiores ao obtido para a montmorilonita pura, mas inferiores àqueles obtidos para a reação do ácido acético. O catalisador que obteve melhor desempenho nas reações de esterificação e transesterificação foi o MLa 5% e MCr 5%, respectivamente.

O catalisador de lantânio se sobressaiu nas reações de esterificação, porém é interessante notar que este não foi o catalisador que mostrou maior taxa de conversão quando na sua forma homogênea. O catalisador com cromo mostrou bom resultado na

transesterificação na sua forma homogênea e na forma impregnada, mesmo apresentando estrutura desordenada, conforme discutido na caracterização por DRX.

Para explicar as atividades catalíticas dos materiais, correlações entre o tamanho do cátion, dureza e acidez não resultaram em uma explicação para os resultados obtidos. Isso acontece porque, provavelmente, as atividades catalíticas dos materiais não dependem apenas das propriedades do cátion, mas também da sua capacidade de formar micelas, sua resistência à desativação e da acessibilidade ao seu sítio ativo na lamela da argila. Sendo assim, essa análise se torna bastante complexa, a ponto de não se conseguir correlacionar as propriedades catalíticas com apenas um dos parâmetros mencionados.

3.4.2. Caracterização da bentonita modificada com catalisadores ácidos de Lewis

Com a intenção de determinar as quantidades reais dos complexos que foram impregnados na bentonita, os mesmos cálculos teóricos e experimentais de carbono feitos para montmorilonita foram feitos a partir de resultados de análise elementar (CHN) e os resultados são mostrados na Figura 3.19 abaixo e nas Tabelas B8 a B14, no Anexo 2.

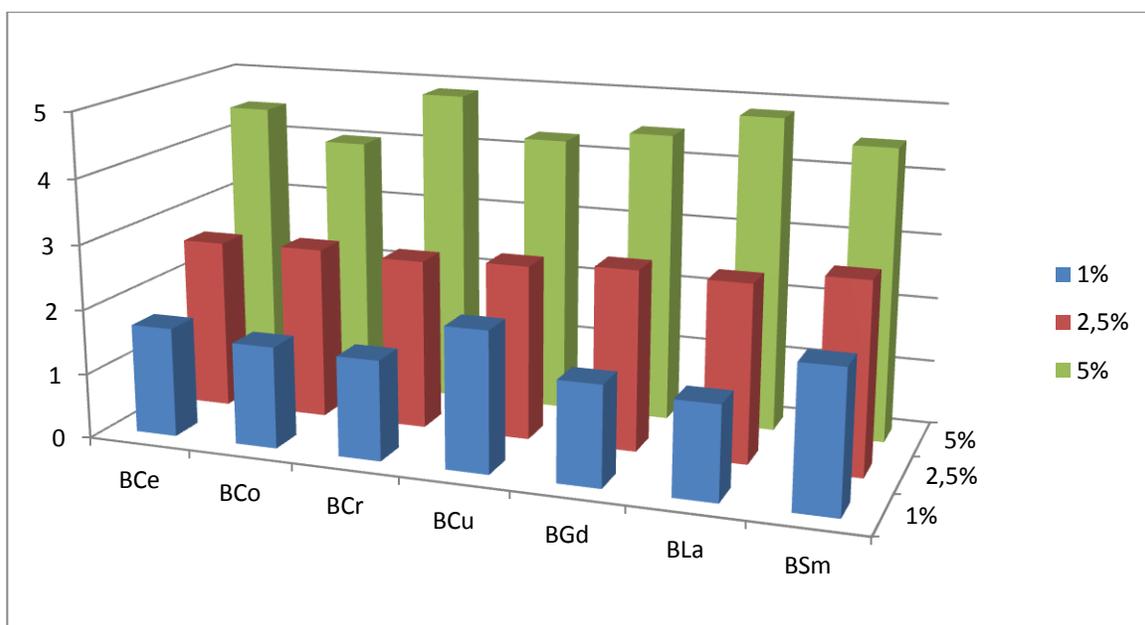


Figura 3.19. Gráfico de quantidade efetiva de complexo impregnado na bentonita.

Para caracterização da estrutura dos catalisadores e para verificar se ocorreu a impregnação na lamela da bentonita, medidas de DRX foram feitas. Os resultados apresentaram três padrões de aumentos dos espaçamentos basais (d_{001}):

- (i) os catalisadores impregnados com cério, gadolínio e lantânio tiveram maior espaçamento para os materiais com 2,5%.
- (ii) o catalisador samário apresentou o maior espaço no material de 1%.
- (iii) os demais (cobalto, cromo e cobre) apresentaram o padrão progressivo de aumento esperado.

Os difratogramas dos catalisadores impregnados com cério são mostrados na Figura 3.20, abaixo. Os demais, estão apresentados nas Figuras A47 a A52 do Anexo 1. Os espaçamentos são mostrados nas Tabelas 3.25 a 3.31.

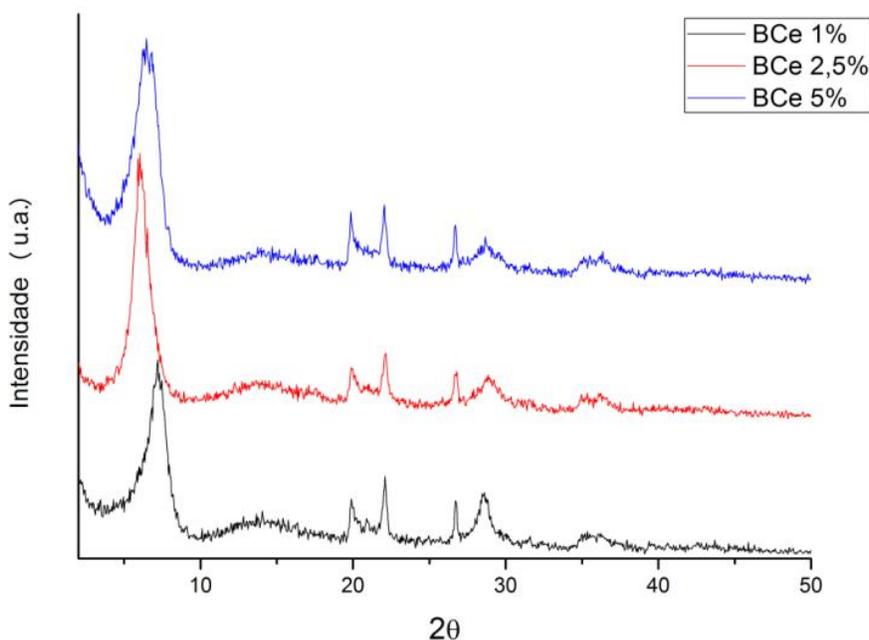


Figura 3.20. Difratogramas de raios X dos materiais: BCe 1%, BCe 2,5% e BCe 5%.

Para a série de catalisadores de samário, o que obteve maior espaçamento foi o de 1%, mas a diferença para os catalisadores de 2,5 e 5% oscilou somente na segunda casa decimal. Para os materiais de lantânio e cério, a concentração de 2,5% foi a que mostrou maior espaçamento basal, oscilando também somente na segunda casa decimal. No entanto, o catalisador de gadolínio apresentou uma diferença significativa, 0,27 nm entre os materiais

de 2,5% e 5%, com maior espaçamento para o de 2,5%. Essa diferença observada pode estar associada à presença do complexo de 5% na superfície externa da argila de forma bem dispersas, pois caso ocorressem aglomerações poderiam ser observados picos do dodecilsulfato em baixos ângulos de reflexão.

Os catalisadores de cobalto, cromo e cobre, apresentaram os resultados esperados, ou seja, um maior espaçamento para o material com maior quantidade de material impregnado. Esse resultado mostra que o material foi mais bem inserido na intercamada.

Tabela 3.25. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cério em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BCe 1%	1,23
BCe 2,5%	1,45
BCe 5%	1,42

Tabela 3.26. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cobalto em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BCo 1%	1,30
BCo 2,5%	1,32
BCo 5%	1,40

Tabela 3.27. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cromo em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BCr 1%	1,26
BCr 2,5%	1,28
BCr 5%	1,34

Tabela 3.28. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de cobre em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BCu 1%	1,17
BCu 2,5%	1,46
BCu 5%	1,54

Tabela 3.29. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de gadolínio em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BGd 1%	1,26
BGd 2,5%	1,55
BGd 5%	1,28

Tabela 3.30. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de lantânio em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BLa 1%	1,26
BLa 2,5%	1,34
BLa 5%	1,30

Tabela 3.31. Espaçamento basal da bentonita modificada com complexo de samário em diferentes porcentagens.

Catalisador	Espaçamento (nm)
BSm 1%	1,46
BSm 2,5%	1,42
BSm 5%	1,40

Análises de FTIR foram feitas para verificar as estruturas dos complexos impregnados na bentonita. Na Figura 3.21, são vistos os espectros do cério 1; 2,5 e 5%.

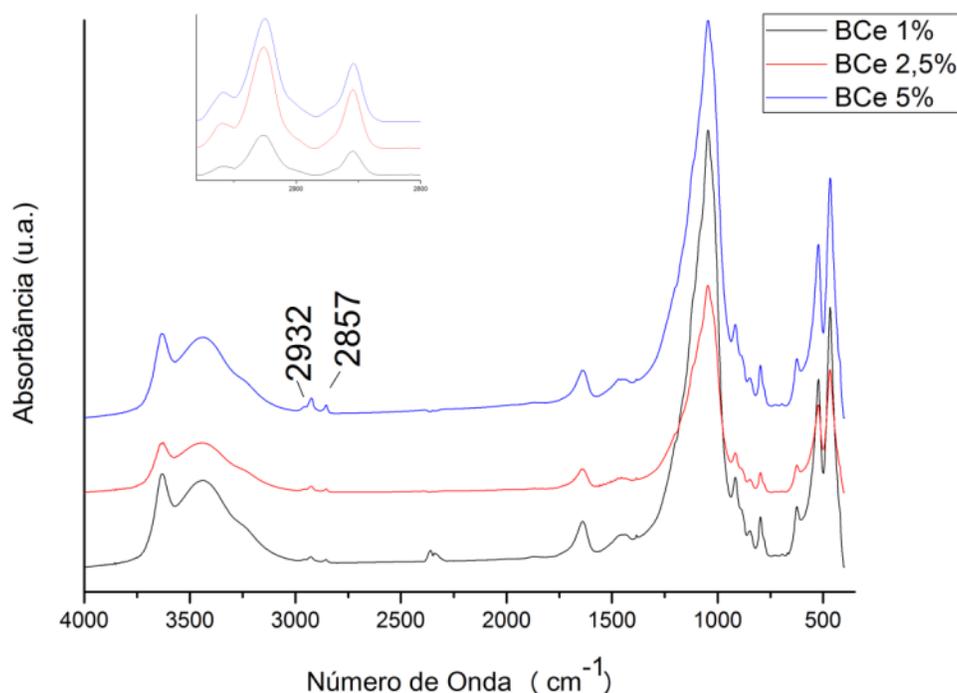


Figura 3.21. Espectros no FTIR dos catalisadores BCe1%, BCe 2,5% e BCe 5%.

Nos espectros são observadas as bandas referentes aos estiramentos do CH₂ em 2855 e 2932 cm⁻¹ e em 2871 e 2958 cm⁻¹ referentes ao estiramento do grupo CH₃. As bandas referentes aos modos de vibração do grupo aniônico (OSO₃) estão superpostas pelas bandas da bentonita. Para os demais complexos impregnados, as mesmas bandas foram observadas sem quaisquer deslocamentos (Figuras A53 a A58).

As análises térmicas mostraram diferentes decomposições para cada porcentagem de material impregnada, conforme Figuras A59 a A79 do Anexo 1. Os materiais de 1% apresentaram padrões de decomposições com dois picos, cada um correspondente a uma etapa:

- (i) a primeira entre ~25 – 200 °C corresponde à eliminação endotérmica de água e formação do catalisador anidro.

- (ii) a segunda entre 200 - 700 °C corresponde a dessorção exotérmica das longas cadeias carbônicas, moléculas de SO₃ e a desidroxilação das camadas da bentonita.

As decomposições dos materiais impregnados com 2,5% e 5% dos complexos apresentaram os mesmos padrões de decomposição. Este processo acontece em 3 etapas:

- (i) a primeira entre ~25 – 200 °C com dois picos de decomposições endotérmicas. O primeiro pico aparece antes de 100 °C e correspondentes à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas ao material. O segundo pico em torno de 160 °C corresponde a moléculas de água coordenadas quimicamente com o catalisador.
- (ii) a segunda entre 200 – 700 °C, com um máximo em torno de 660 °C, corresponde a dessorção exotérmica das longas cadeias carbônicas, moléculas de SO₃ e a desidroxilação das camadas da bentonita.
- (iii) a última etapa ocorre em temperaturas superiores à 800 °C, com máximo em torno 840 °C. Este pico pode ser assinalado como a combustão do coque restante, mostrando, então, uma estabilização térmica dos complexos na bentonita.

A série de catalisadores do samário não segue esta análise. O catalisador com 1% mostra o pico em torno de 840 °C, porém a quantidade efetiva impregnada, conforme calculado por análise elementar, é de 2,15%. Devendo a aparição este pico estar relacionada com a concentração.

A atividade catalítica desses materiais foi medida nas reações de esterificação do ácido oleico e ácido acético e na reação de transesterificação do óleo de soja.

A reação de esterificação do ácido acético também ocorreu em mini-reatores contendo ácido acético e etanol em uma proporção de 2:1, por 1 h a 100 °C. Os resultados são mostrados na Tabela 3.32 a 3.38. Para efeito de comparação os resultados da bentonita estão apresentados juntamente com os do cério na Tabela 3.32.

Tabela 3.32. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cério na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
BCe 1%	21,2	1074,6
BCe 2,5%	17,7	629,8
BCe 5%	11,3	229,8
Bentonita	20,7	12,8

Tabela 3.33. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cobalto na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
BCo 1%	22,2	807,8
BCo 2,5%	11,8	253,0
BCo 5%	17,8	248,6

Tabela 3.34. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cromo na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
BCr 1%	26,6	1525,4
BCr 2,5%	29,5	916,4
BCr 5%	21,9	364,3

Tabela 3.35. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com cobre na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
BCu 1%	11,6	316,2
BCu 2,5%	14,7	323,2
BCu 5%	16,5	220,1

Tabela 3.36. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com gadolínio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
BGd 1%	15,9	916,2
BGd 2,5%	23,0	752,8
BGd 5%	10,0	203,0

Tabela 3.37. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com lantânio na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF (mol h⁻¹ mol_{cat}⁻¹)
BLa 1%	12,3	753,5
BLa 2,5%	18,7	611,3
BLa 5%	16,6	302,2

Tabela 3.38. Resultados de conversão e TOF das bentonitas modificadas com samário na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Conversão (%)	TOF ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$)
BSm 1%	33,4	1405,8
BSm 2,5%	23,4	718,9
BSm 5%	26,3	514,1

As amostras mostraram boas conversões para todos os catalisadores preparados, porém algumas amostras apresentaram conversões inferiores àquele da bentonita pura. No entanto, quando comparado as eficiências catalíticas, os catalisadores preparados apresentaram resultados muito superiores ao da bentonita. Entre as eficiências catalíticas destacam-se o BCr 1% e BSm 1%. Esses catalisadores, da mesma forma que para a montmorilonita, foram reutilizados na reação de esterificação por mais três vezes após passarem apenas por tratamento térmico a 100 °C por 1 h. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3.39.

Tabela 3.39. Resultados de conversão dos ciclos dos catalisadores BCr 1% e BSm 1% na reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Catalisador	Ciclos			
	1º	2º	3º	4º
BCr 1%	33,4	13,4	12,2	11,2
BSm 1%	26,6	16,4	13,0	14,3

As conversões obtidas dos ciclos mostram perda das atividades catalíticas de todos os catalisadores. Esse resultado comprova que a impregnação na montmorilonita não é uma maneira eficiente de estabilizar o complexo e impedir a sua degradação.

As atividades catalíticas dos catalisadores impregnados na quantidade de 5% também foram medidas nas reações de esterificação do ácido oleico e na transesterificação do óleo de soja. Nessas reações manteve-se a proporção de 1:6 entre os reagentes ácido oleico/óleo de soja e etanol. Os resultados de conversão e atividade catalítica estão apresentados na Tabela 3.40, com valores fora e dentro de parêntesis, respectivamente.

Tabela 3.40. Resultados de conversão e atividade catalítica das bentonitas modificadas nas reações de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja com etanol.

Catalisador	Transesterificação (%) ^a	Esterificação (%) ^a
BCe 5%	2,6 (18,5)	9,5 (69,8)
BCo 5%	10,4 (58,3)	13,4 (69,1)
BCr 5%	10,4 (61,5)	18,4 (113,6)
BCu 5%	4,0 (20,4)	44,9 (218,2)
BGd 5%	9,7 (69,1)	68,4 (513,6)
BLa 5%	4,8 (32,6)	20,7 (142,1)
BSm 5%	1,4(11,0)	7,8(57,4)
Bentonita	7,5(1,8)	15,9(4,1)

^a Resultados de conversão e atividade catalítica ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$), fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Os resultados para a reação de esterificação do ácido oleico e transesterificação do óleo de soja mostraram que o catalisador que obteve melhor desempenho foi o BGd 5%. Este catalisador, como mostrado por análise de DRX, pode apresentar contribuição de catálise homogênea, já que o pequeno espaço interlamelar pode significar a presença do complexo na superfície externa de forma bem dispersa. Já o catalisador de cobre mostrou lixiviação após a reação com o aparecimento de coloração azul.

O catalisador de lantânio se sobressaiu nas reações de esterificação, porém é interessante notar que este não foi o catalisador que mostrou maior taxa de conversão quando na sua forma homogênea. Na reação de transesterificação o catalisador que mostrou melhor eficiência catalítica foi o BCr 5%, mesmo o cromo tendo sua estrutura lamelar desorganizada. De forma que, as diferenças de atividade podem ser explicadas pelos diferentes centros ativos metálicos e pela acessibilidade aos sítios ativos na lamela da montmorilonita.

Conclusões

4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A forma de síntese dos sete catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados mostrou ser eficiente, já que ficou evidenciada a formação dos complexos através dos métodos de caracterização aplicados. As aplicações desses catalisadores nas reações de transesterificação do óleo de soja e na esterificação do ácido oleico mostraram bons resultados. No entanto, após ciclos reacionais foram evidenciadas quedas das atividades catalíticas, devido quebra das cadeias alquilas. Desejando-se evitar a decomposição do catalisador na reação e manter a atividade, a inserção desses complexos em materiais argilosos foi feita pelas técnicas de troca iônica e impregnação incipiente e os materiais foram caracterizados com sucesso. Ficou evidenciado que a síntese pela técnica de troca iônica apresentou inconvenientes, mostrando a saturação das intercamadas das argilas e a interação dos complexos com a superfície delas. Além disso, a técnica é dependente do pH do meio reacional, liberando resíduos ao meio ambiente após a síntese.

Materiais baseados na técnica de impregnação incipiente com diferentes teores de ácidos de Lewis nas argilas bentonita e montmorilonita foram também sintetizados e caracterizados com sucesso. Esta técnica, além de ser mais ecologicamente limpa, se mostrou eficiente para inserir os ácidos no interior da camada da montmorilonita e não foram vistas evidências de contribuição de catálise homogênea para estes catalisadores. No entanto, a impregnação na bentonita mostrou uma provável evidência do complexo de gadolínio (teor de 5%) ter interagido com a superfície externa da argila, pois foi observada a diminuição do espaçamento basal após a impregnação, podendo ser a contração somada à desidratação das camadas. Os catalisadores de cobre, para as duas técnicas de impregnação, mostraram uma interação com a superfície das argilas e foi confirmada a presença do catalisador na superfície, como mostrado nos difratogramas de DRX e a posterior contribuição de catálise homogênea. Nos catalisadores impregnados na bentonita, uma possível estabilização térmica foi observada pelas curvas de TG/DTG, pois em temperaturas superiores à desidroxilação da argila e combustão das cadeias carbônicas (>800 °C) é vista uma perda de massa.

Os resultados de conversão e atividade (TOF) das reações aplicadas tornaram a análise dos materiais impregnados ainda mais complexa, pois os catalisadores que obtiveram melhor desempenho não foram necessariamente aqueles com melhor arranjo lamelar, ou com maiores espaçamentos basais. No entanto, todos os materiais sintetizados apresentaram atividades catalíticas superiores aos materiais usuais da indústria para esses tipos de reação e para as argilas nas suas formas puras. O melhor catalisador das séries preparado foi o de cromo na montmorilonita. Ele apresentou melhor atividade tanto nas reações de esterificação do ácido acético (MCr 1%) e do ácido oleico (MCr 5%), quanto na transesterificação do óleo de soja (MCr 5%). Os materiais impregnados na bentonita, apesar de mostrarem uma estabilização térmica, conforme visto pelo TG/DTG, mostraram resultados inferiores aos impregnados na montmorilonita.

O estudo de estabilização feito para os catalisadores que mostraram melhores atividades na esterificação do ácido acético mostrou que, apesar da técnica de impregnação ser eficiente para inserir os complexos nas intercamadas, as argilas não impedem o processo de desativação dos catalisadores, após os ciclos reacionais. Nem mesmo o ganho de estabilização térmica, observado para os materiais na bentonita, evitam a decomposição do catalisador após os ciclos reacionais. No entanto, os catalisadores impregnados possuem maiores atividades que os atuais catalisadores homogêneos utilizados pela indústria, não possuem natureza corrosiva, não necessitam de etapa de neutralização após as reações, são de fácil separação do meio reacional e, principalmente, são menos poluentes. Sendo assim, a busca de uma forma de impedir a desativação desses catalisadores, que apresentam muitos benefícios quando comparados com os industriais, deve persistir.

5. REFERÊNCIAS

1. Kawabata, T.; Kato, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K.; *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 288.
2. Gang, L.; Xinzong, L.; Eli, W.; *New J. Chem.* **2007**, *31*, 348.
3. Motokura, K.; Nakagiri, N.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K.; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6006.
4. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A.; *Catal. Today* **2005**, *106*, 190.
5. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638.
6. Petrov, V. A.; Krespan, C. G.; Smart, B. E.; *J. Fluorine Chem.* **1996**, *77*, 139.
7. Yin, D.; Yin, D.; Fu, Z.; Li, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *148*, 87.
8. Kawamura, M.; Cui, D.-M.; Hayashi, T.; Shimada, S.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7715.
9. Lee, S.-g.; Park, J. H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *194*, 49.
10. Corma, A.; Garcia, H.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
11. Kobayashi, S.; Wakabayashi, T.; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5389.
12. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Khoshnood, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *274*, 109.
13. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal., A* **2009**, *355*, 139.
14. Pergher, S. B. C.; Detoni, C.; Mignoni, M. L.; *Materiais Laminares Pilarizados: Erechim RS*, **2005**.
15. Laszlo, P; *Science* **1987**, *235*, 1473.
16. Nagendrappa, G.; *Appl. Catal. Sci.* **2011**, *53*, 106.
17. <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/smc.htm>, acessado dia 08/10/2012.
18. Segad, M.; Jönsson, B; Akesson, T.; Cabane, B.; *Langmuir* **2010**, *26(8)*, 5782.
19. Reddy, C. R.; Nagendrappa, G.; Prakash, B. S. J.; *Catal. Communication* **2007**, *8*, 241.
20. Casci, J. L.; *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1994**, *85*, 329.
21. Li, S. Z.; Wu, P. X.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173*, 62.
22. Centi, G.; Perathoner, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *107*, 3.
23. Mishra, T.; Parida, K. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 554.

24. Vicente, M. A.; Belver, C.; Trujillano, R.; Bañares-Muñoz, M. A.; Rives, V.; Korili, S. A.; Gil, A.; Gandía, L. M.; Lambert, J. – F.; *Catal. Today* **2003**, 78, 181.
25. Hettinger Jr., W.P.; *Appl. Clay Sci.* **1991**, 5, 445.
26. Vogels, R. J. M. J.; Kloprogge, J.T.; Geus, J. W.; *J. Catal.* **2005** 231, 443.
27. Kung, H. H.; Kung, M. C.; *Catal. Today* **2004**, 97, 219.
28. Weisz, P. B.; *Adv. Catal.* **1962**, 13, 137.
29. Ward, J. W.; *Fuel Process. Technol.* **1993**, 35, 55.
30. Alvarez, F.; Ribeiro, F. R.; Pérot, G.; Thomazeau, C.; Guisnet, M.; *J. Catal.* **1996**, 162, 179.
31. Choplin, A.; Quignard, F.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1679.
32. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
33. Olu-Owolabi, B. I.; Unuabonah, E.I.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, 184, 731.
34. Kawabata, T; Mizugaki, T; Ebitani, K; Kaneda, K.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8329.
35. Tsukuda, E.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1349.
36. Gurav, H.; Bokade, V. V.; *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, 19, 161.
37. Bhorodwaj, S. K.; Dutta, D. K.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53, 347.
38. Kawabata, T; Mizugaki, T; Ebitani, K; Kaneda, K.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9205.
39. Lin, S.-H.; Juang, R.-S.; *J. Hazard. Mater.* **2002**, B92, 315.
40. Lin, K.-J.; Jeng, U.-S.; Lin, K.-F.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 131,120.
41. Li, S.-Z.; Wu, P.-X.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, 173, 62.
42. Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P.; Tuli, D. K.; *Bioresource Technol.* **2011**, 102, 2151.
43. <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>, acessado dia 14/08/12.
44. Mota, C. J. A.; Silva, C. X.A.; Gonçalves, V. L. C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 639.
45. Xie, W.; Li, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 255, 1.
46. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doscocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Appl. Catal., A* **2004**, 257, 213.
47. Kim, M. J.; Park, S. M.; Chang, D. R.; Seo, G.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, 91, 618.
48. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 246, 24.
49. Dehkordi, A. M.; Ghasemi, M.; *Fuel Process. Technol.* **2012**, 97, 45.
50. Coelho, A. C. V; Santos, P. S.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1282.
51. Macedo, J. L.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.

52. Ghesti, G. F.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.
53. Chipera, S.J; Bish, D.L.; *Clays Clay Miner.* **2001**, *49*, 398.
54. Izumi, Y; Urabe, K; Onaka, M. *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions: Tokyo*, **1992**, página 51.
55. Noyan, H; Önal, M; Sarikaya, Y.; *Clays Clay Miner.* **2006**, *54*, 375.
56. Mockovčiaková, A.; Orolínová, Z.; Škvarla, J.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *180*, 274.
57. Liou, T.-H.; *Mater. Sci. Eng., A* **2004**, *364*, 313.
58. Wu, P.; Wu, W.; Li, S.; Xing, N.; Zhu, N.; Li, P.; Wu, J.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 824.
59. Madejová, J; Komadel, P.; *Clays Clay Miner.* **2001**, *49*, 410.
60. Seiffarth, T; Kaps, C.; *Clays Clay Miner.* **2009**, *57*, 45.
61. Farmer, N.C; Palmieri, F. *Soil Minerals and Infrared Spectroscopy: New York*, **1975**.
62. Sarier, N; Onder, E; Ersoy, S.; *Colloids Surf., A* **2010**, *371*, 40.
63. Mattos, F.C.G. de; Souza, J. A. da S. de; Cotrim, A. B. do A.; Macedo, J. L. de; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Ghesti, G. F.; *Appl. Catal., A* **2012**, *423-424*, 1.
64. Dobson, K. D; Roddick-Lanzilotta, A.D.; McQuillan, A.J.; *Vib. Spectrosc.* **2000**, *24*, 287.
65. Kartha, V.B.; Leitch, L.C.; Mantsch, H.H.; *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 128.
66. Yun, L.; Pingxiao, W.; Zhi, D.; Daiqi, Y.; *Acta Geologica Sinica* **2006**, *80*, 219.
67. Chongkhong, S.; Tongurai, C.; Chetpattananondh, P.; Bunyakan, C.; *Biomass Bioenergy* **2007**, *31*, 563.
68. Canakci, M.; Gerpen, J. P.; *Trans. ASAE* **1999**, *42*, 1203.
69. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638.
70. Zhang, Z.; Liao, L.; Xia, Z.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 576.
71. Mosser, C.; Michot, L.J.; Villieras, F.; Romeo, M.; *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 789.
72. Madejová, J.; Arvaiová, B.; Komadel, P.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55*, 2467.
73. Caglar, B; Afsin, B; Tabak, A; Eren, E.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *149*, 242.

Anexo 1

Material Complementar

ANEXO 1

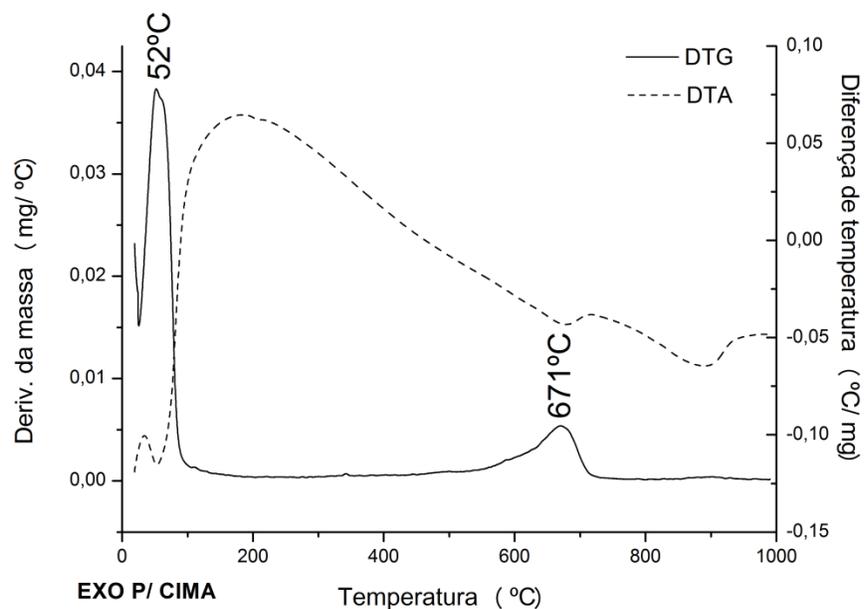


Figura A1. Curva DTG/DTA da bentonita em ar sintético (~25 – 1000 °C).

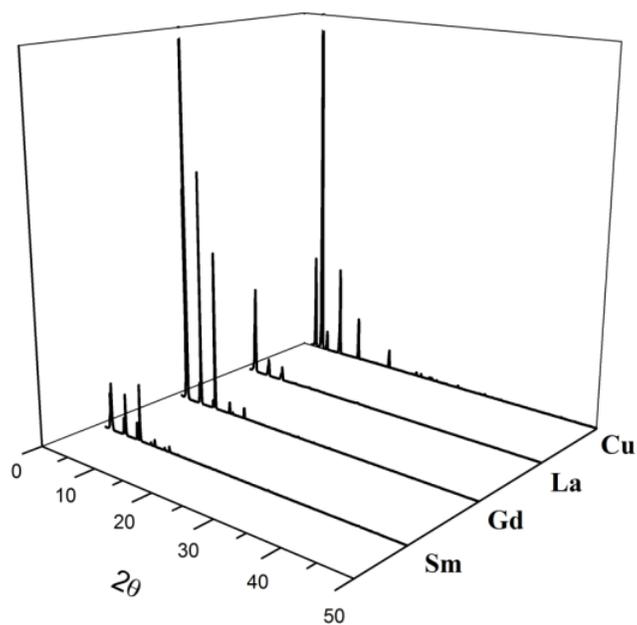


Figura A2. Difratoogramas de raios X dos complexos [Sm(DS)₃], [Gd(DS)₃], [La(DS)₃] e [Cu(DS)₂].

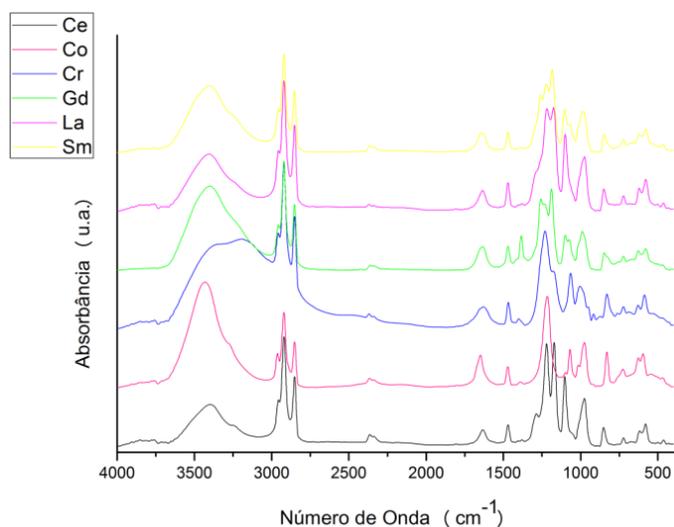


Figura A3. Espectro no IV dos complexos: $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{Co}(\text{DS})_2]$, $[\text{Cr}(\text{DS})_3]$, $[\text{Gd}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Sm}(\text{DS})_3]$.

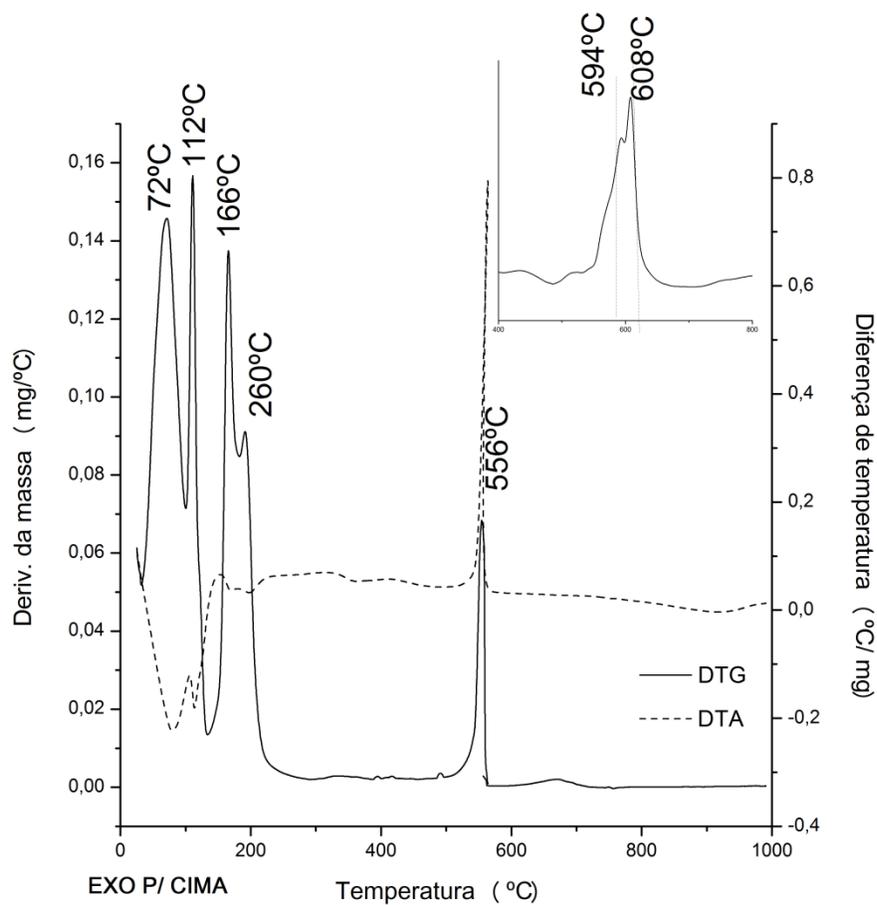


Figura A4. Curvas DTG/DTA do complexo de cério em ar (~25 - 1000 °C) e He (500- 800 °C).

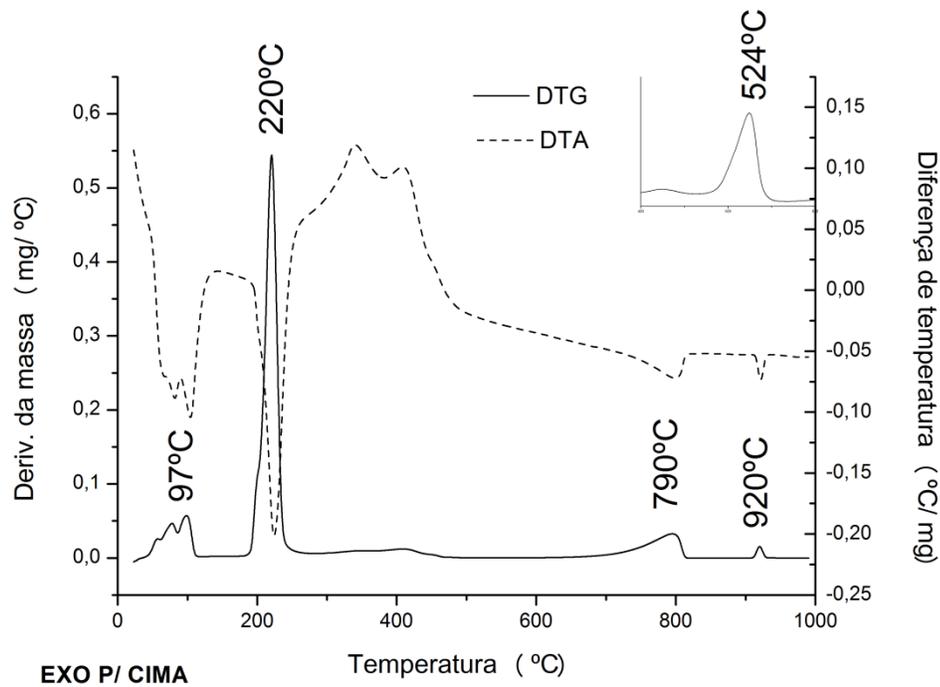


Figura A5. Curvas DTG/DTA do complexo de cobalto em ar (~25 – 1000 °C) e He (400 – 600 °C).

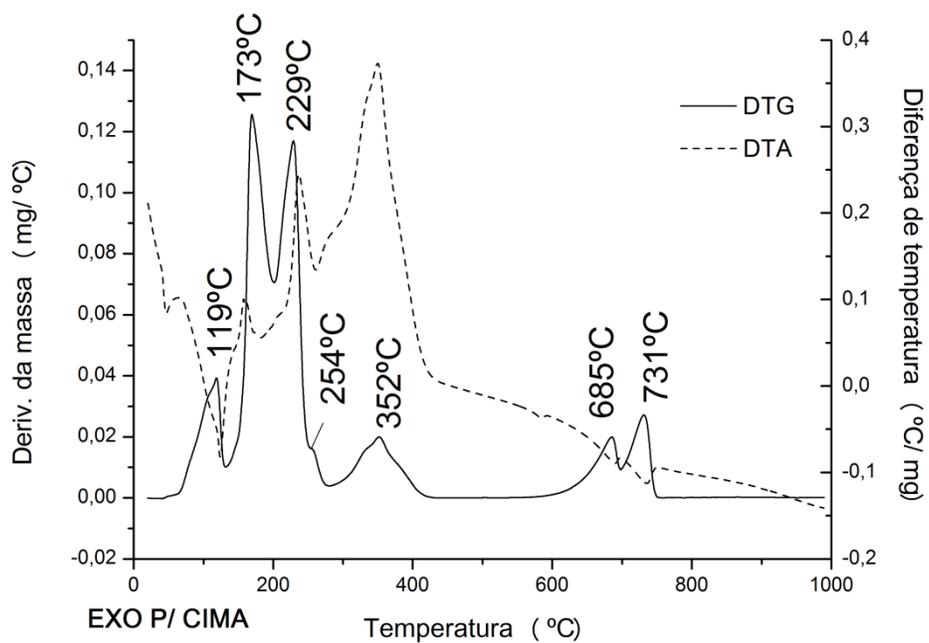


Figura A6. Curvas DTG/DTA do complexo de cobre em ar (~25 – 1000 °C).

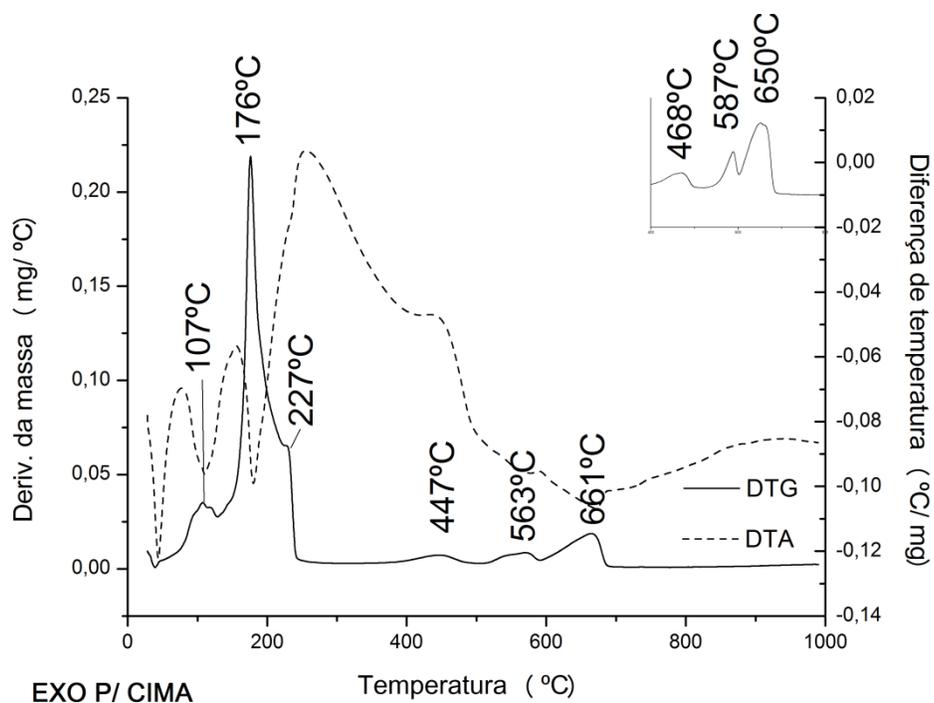


Figura A7. Curvas DTG/DTA do complexo de cromo em ar (~25 - 1000 °C) e N₂ (400- 800 °C).

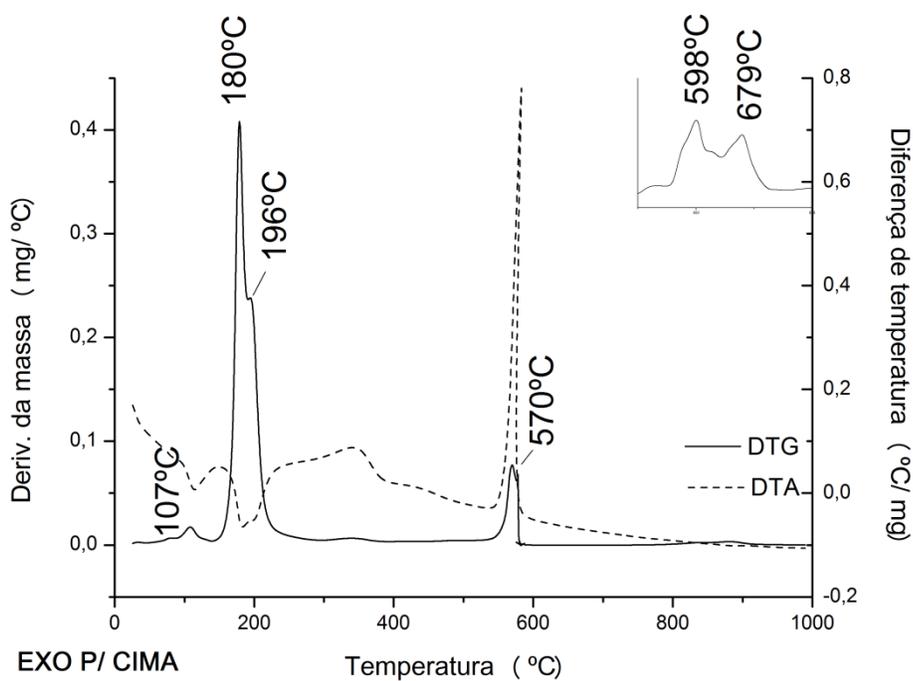


Figura A8. Curvas DTG/DTA do complexo de lantânio em ar (~25 - 1000 °C) e He (500 - 800 °C).

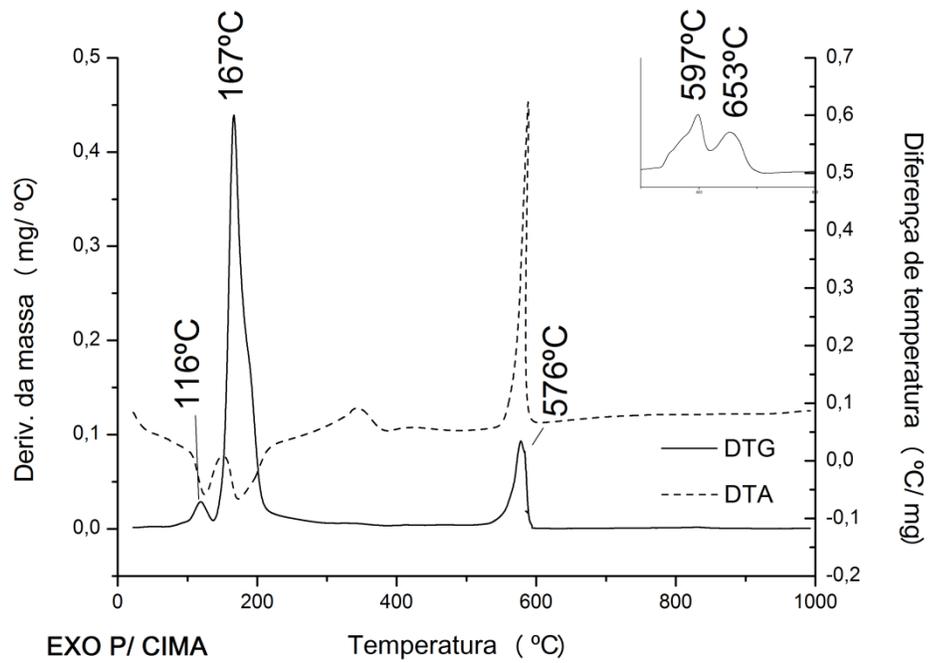


Figura A9. Curvas DTG/DTA do complexo de samário em ar (~25 - 1000 °C) e He (500 - 800 °C).

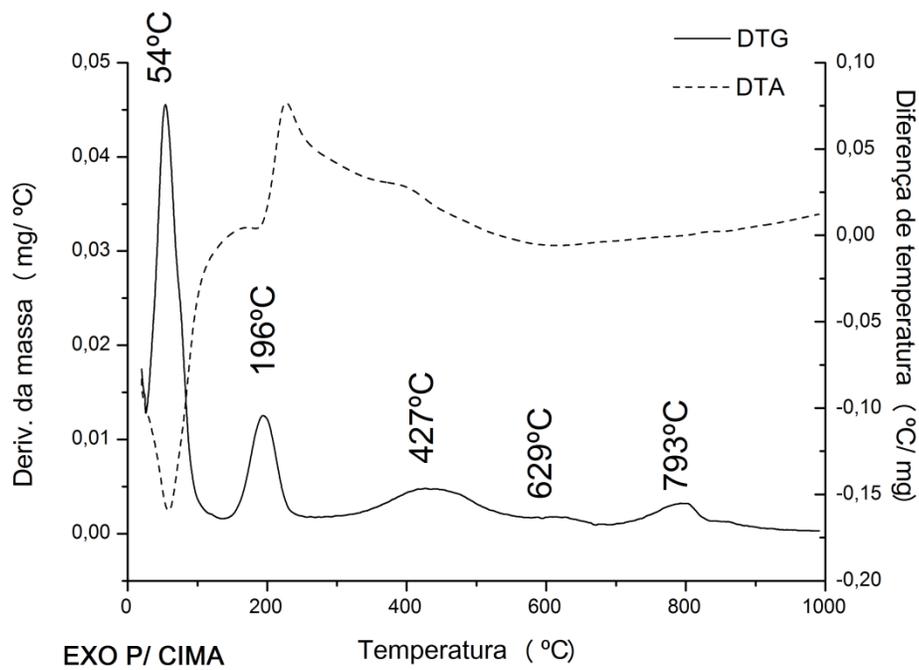


Figura A10. Curvas DTG/DTA da MMT-DSN em ar sintético (~25 – 1000 °C).

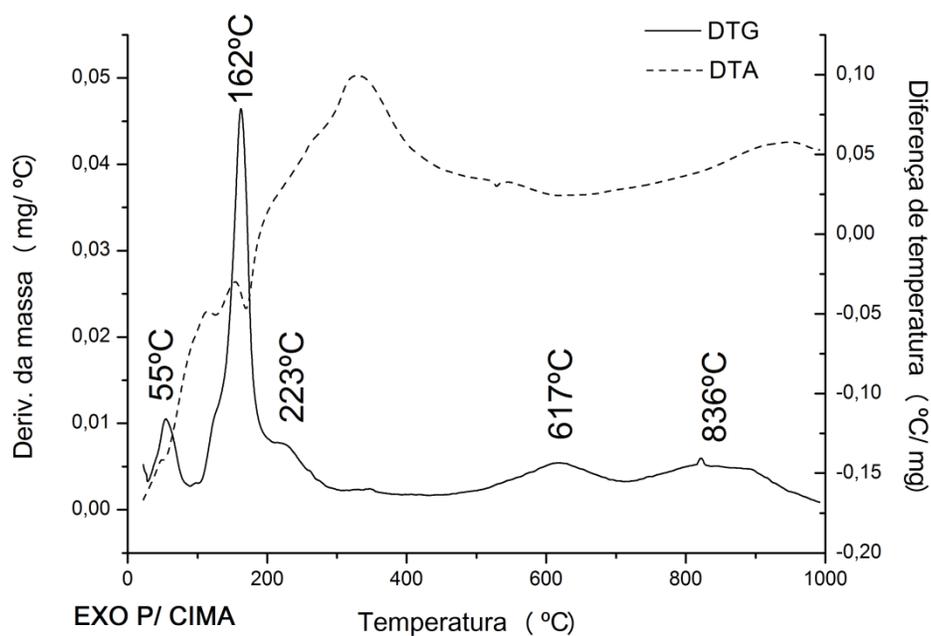


Figura A11. Curvas DTG/DTA da BNT-DSN em ar sintético (~25 - 1000 °C).

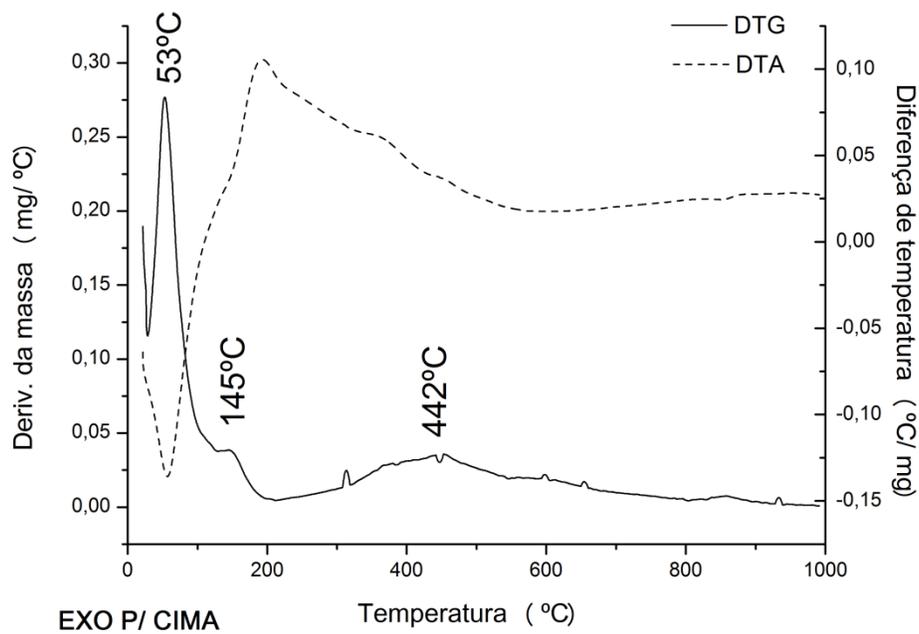


Figura A12. Curvas DTG/DTA da MMT-DSC em ar sintético (~25 - 1000 °C).

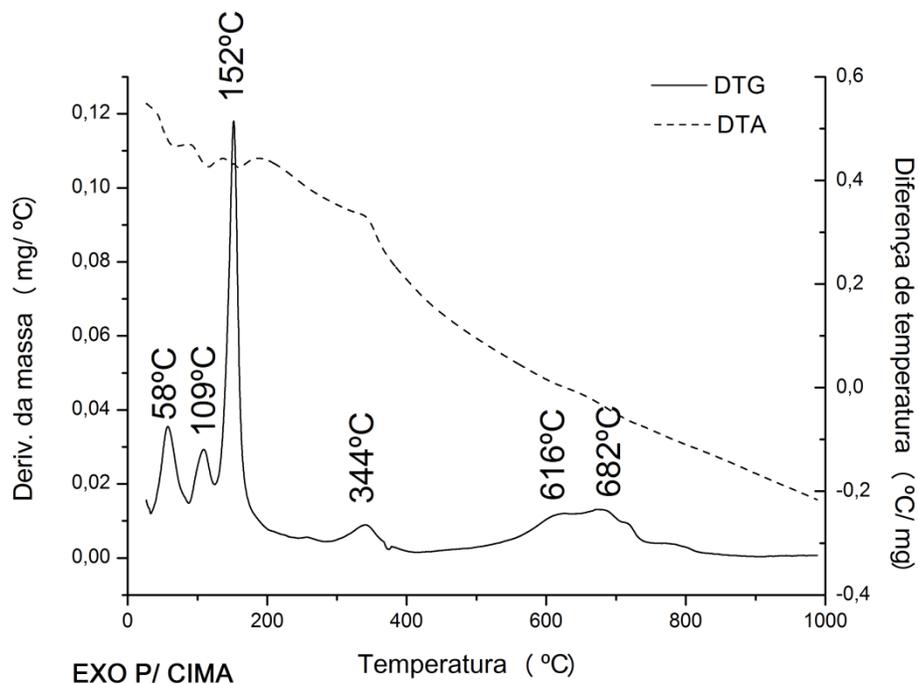


Figura A13. Curvas DTG/DTA da BNT-DSC em ar sintético (~-25 - 1000 °C).

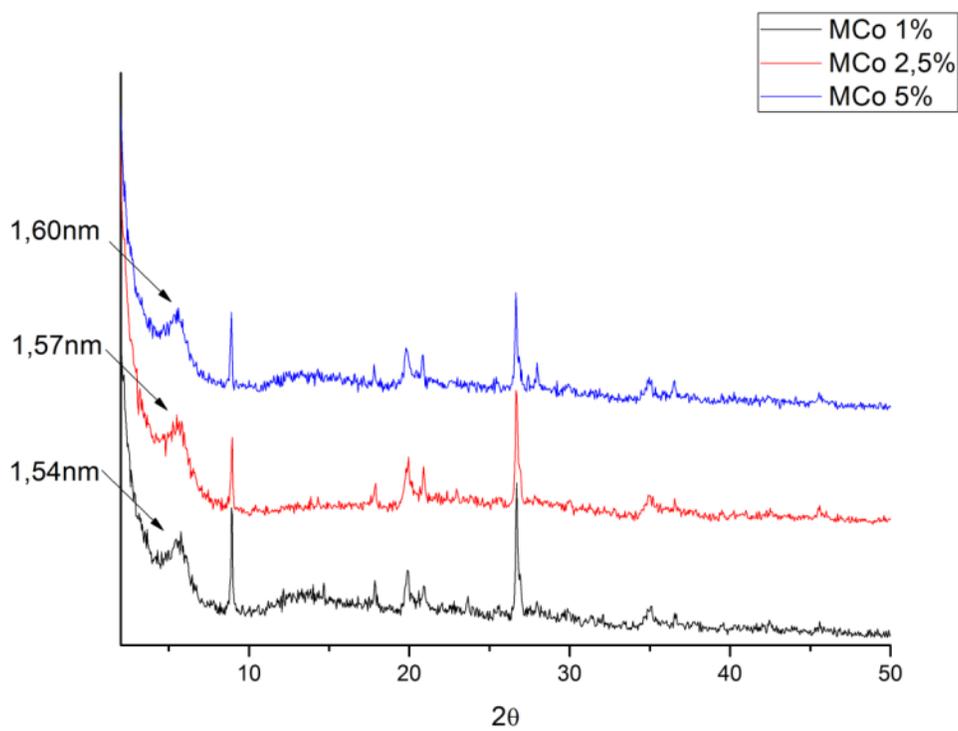


Figura A14. Difractogramas de raios X dos materiais: MCo 1%, MCo 2,5% e MCo 5%.

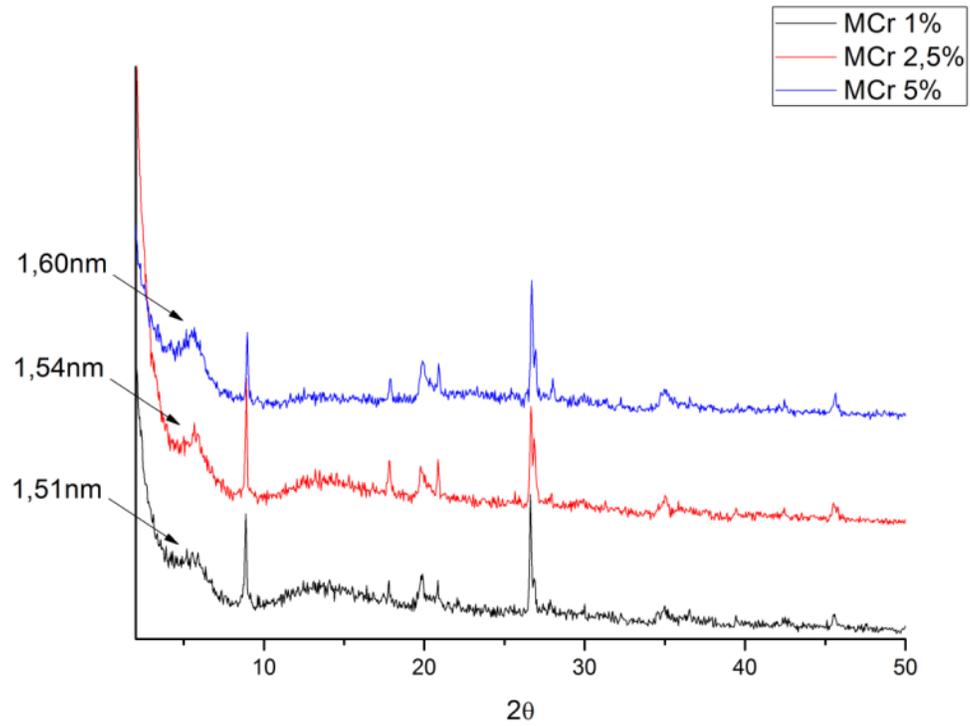


Figura A15. Difratomogramas de raios X dos materiais: MCr 1%, MCr 2,5% e MCr 5%.

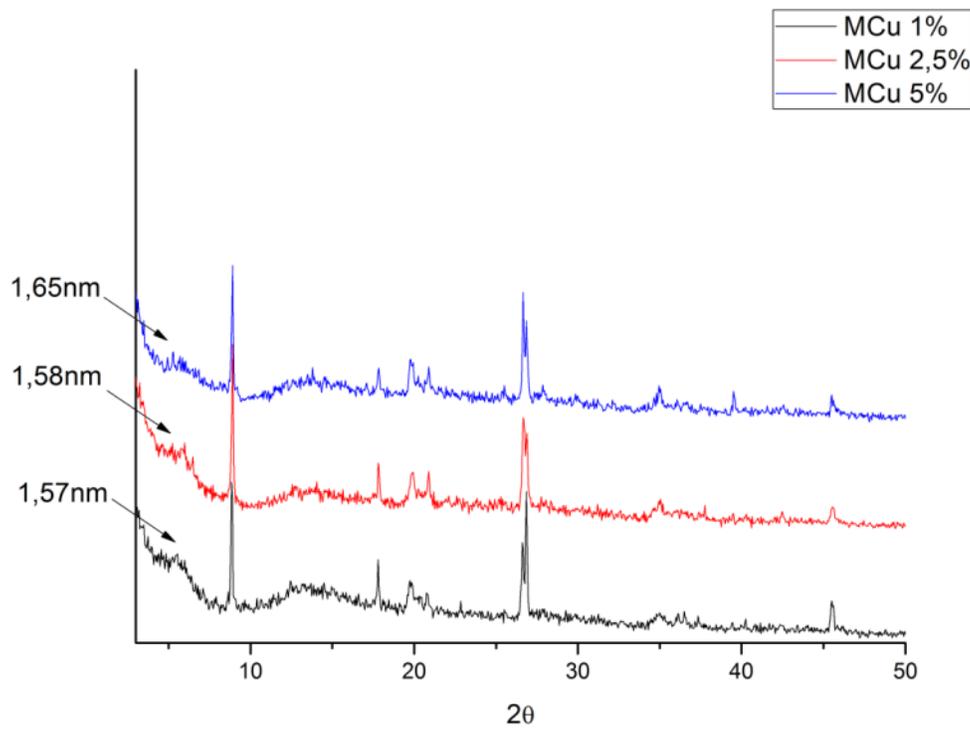


Figura A16. Difratomogramas de raios X dos materiais: MCu 1%, MCu 2,5% e MCu 5%.

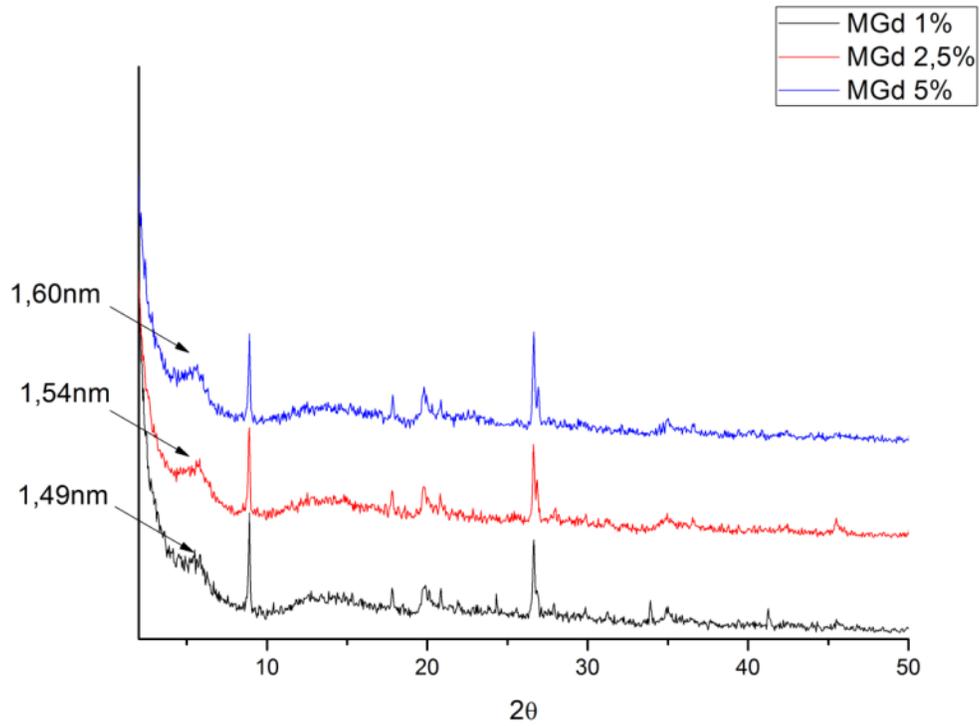


Figura A17. Difratomogramas de raios X dos materiais: MGd 1%, MGd 2,5% e MGd 5%.

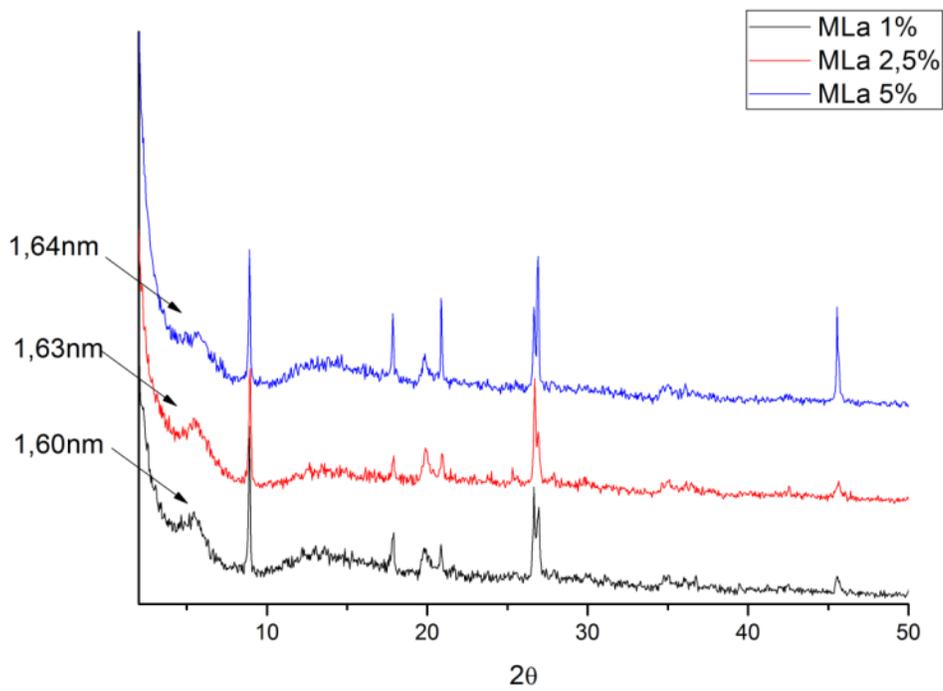


Figura A18. Difratomogramas de raios X dos materiais: MLa 1%, MLa 2,5% e MLa 5%.

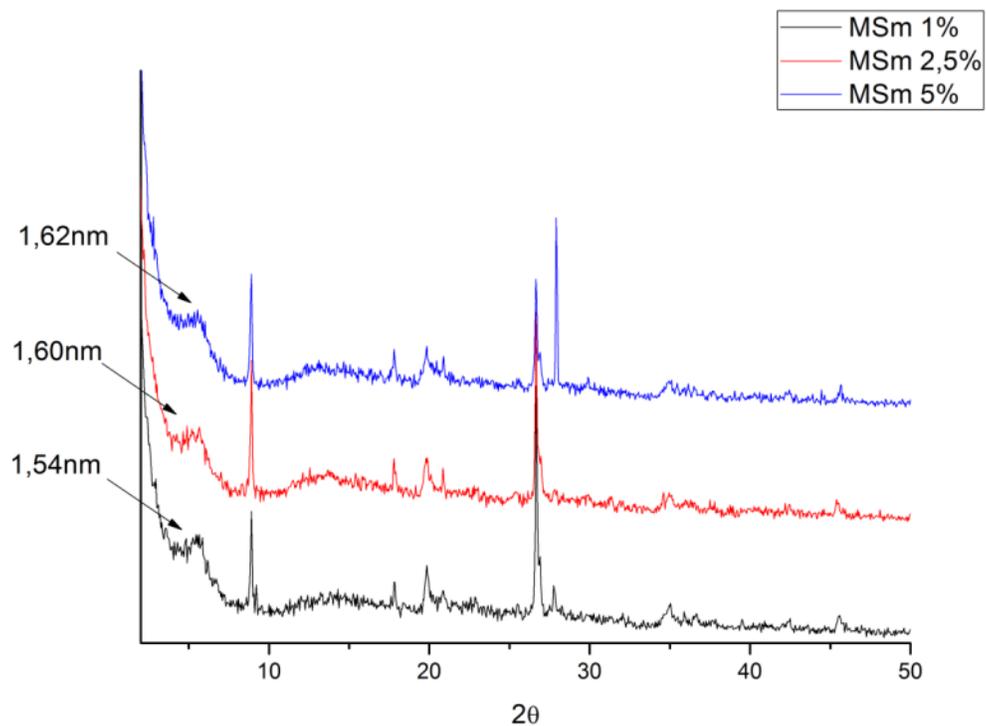


Figura A19. Difratogramas de raios X dos materiais: MSm 1%, MSm 2,5% e MSm 5%.

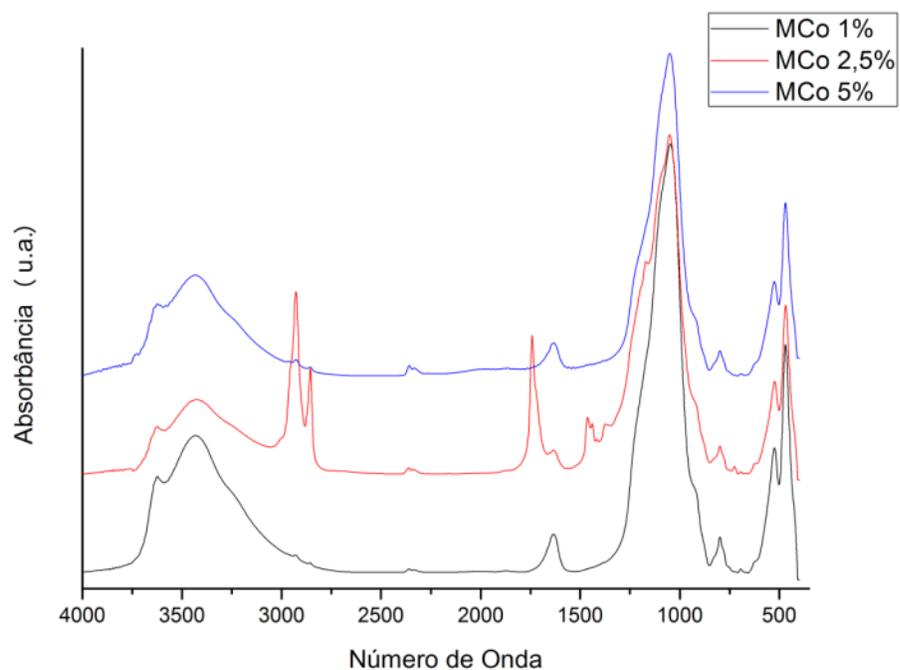


Figura A20. Espectros no FTIR dos catalisadores MCo1%, MCo 2,5% e MCo 5%.

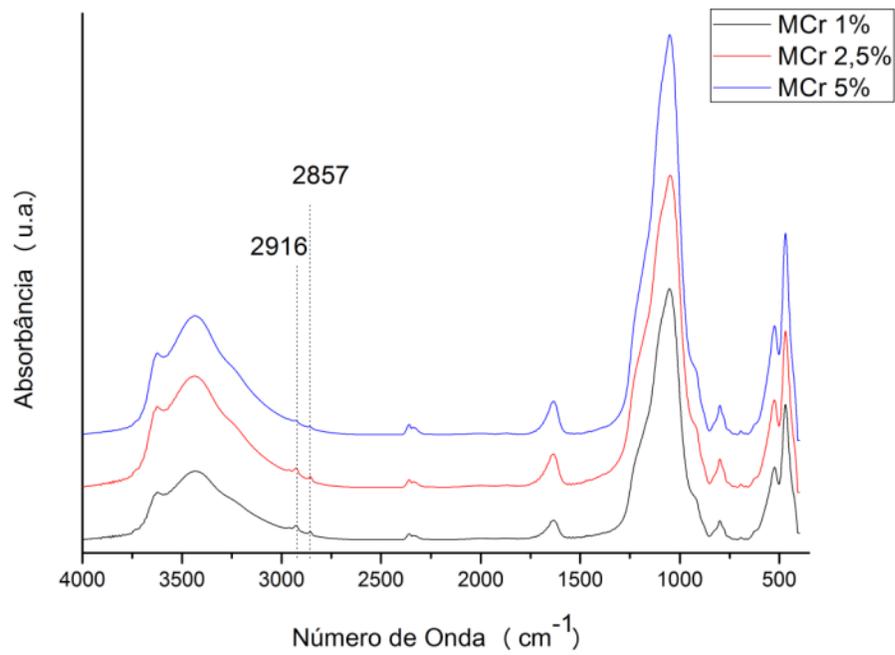


Figura A21. Espectros no FTIR dos catalisadores MCr1%, MCr 2,5% e MCr 5%.

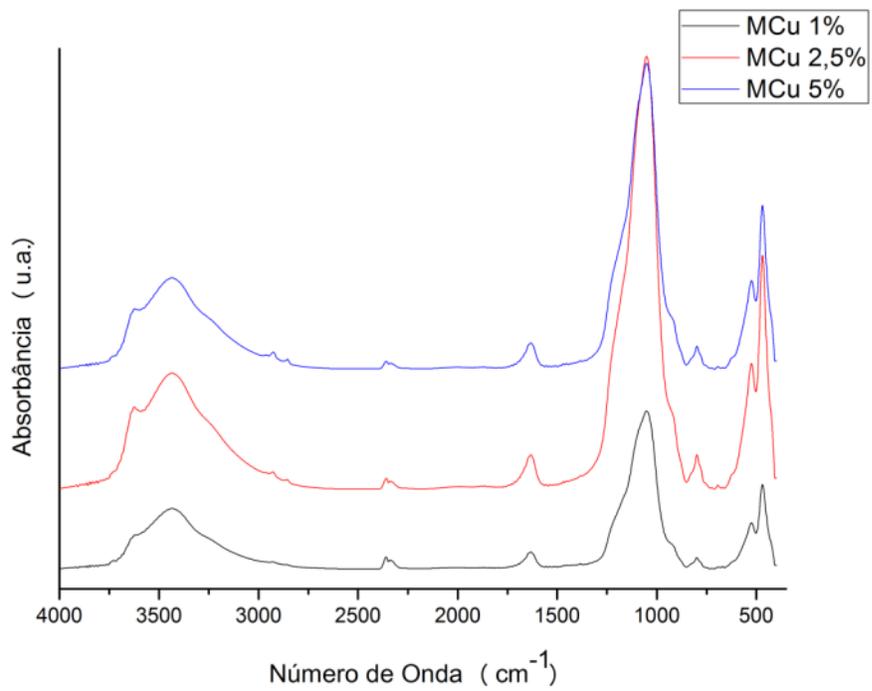


Figura A22. Espectros no FTIR dos catalisadores MCu1%, MCu 2,5% e MCu 5%.

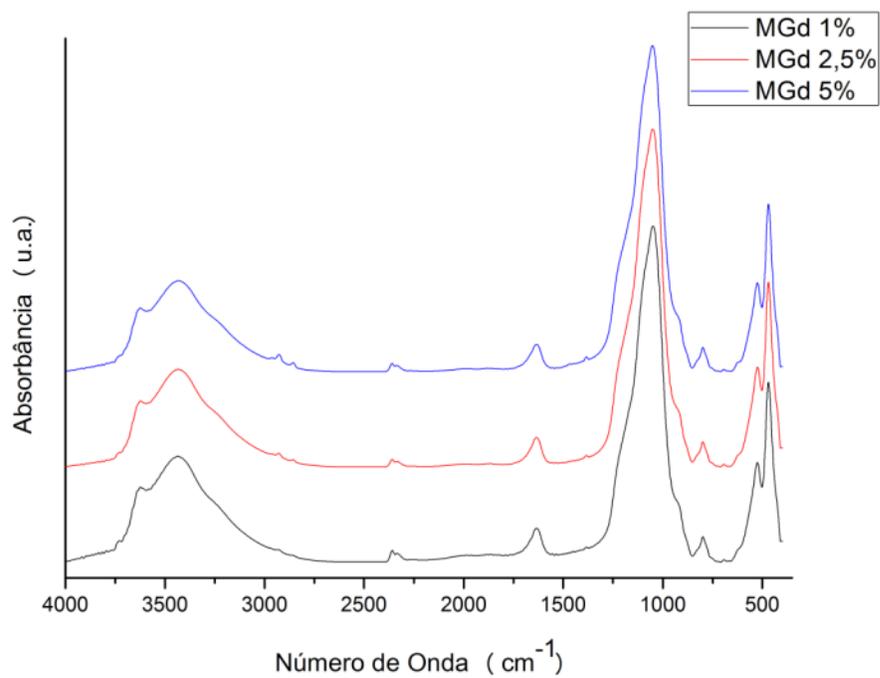


Figura A23. Espectros no FTIR dos catalisadores MGd1%, MGd 2,5% e MGd 5%.

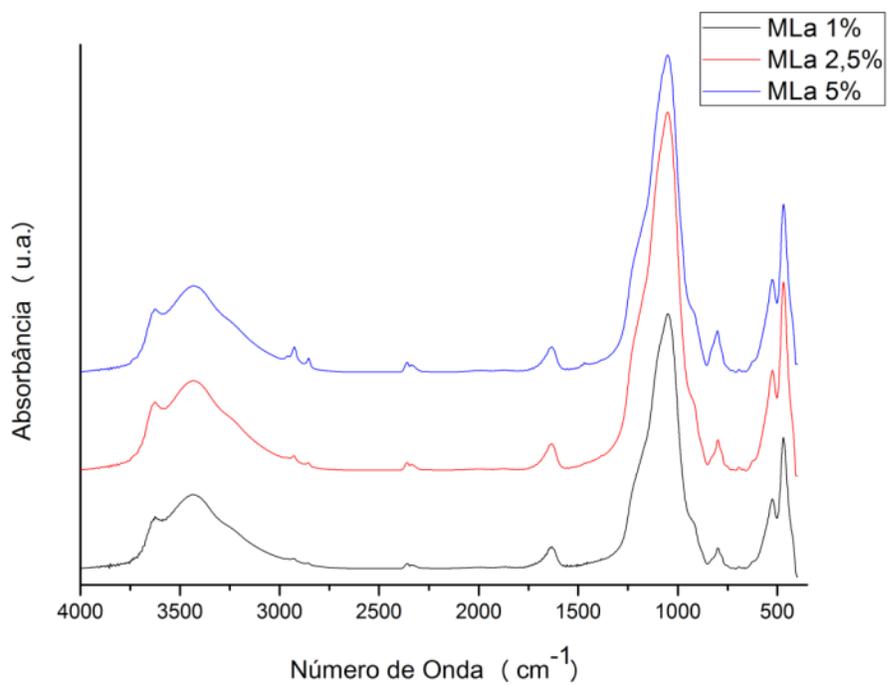


Figura A24. Espectros no FTIR dos catalisadores MLa1%, MLa 2,5% e MLa 5%.

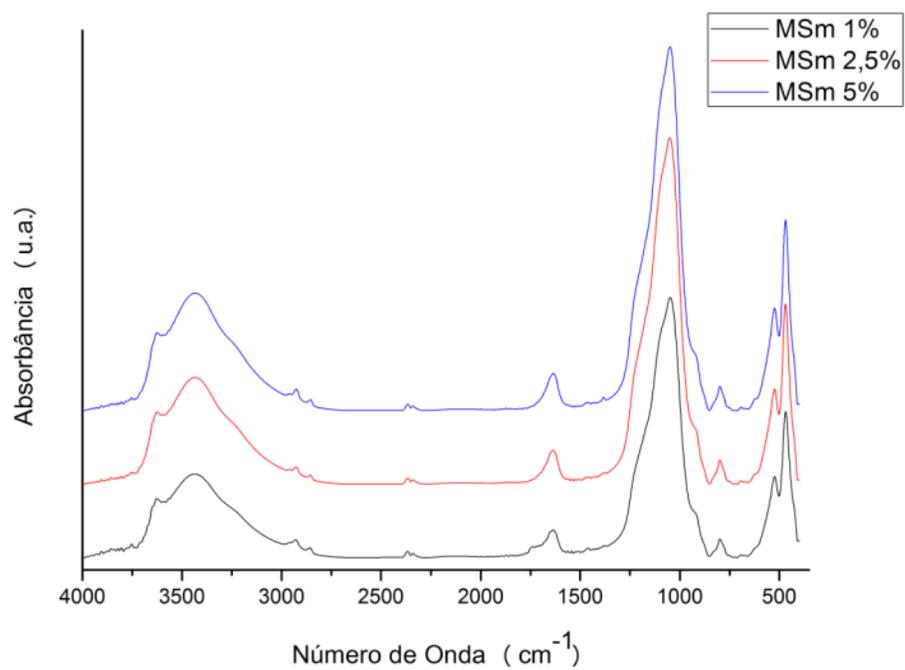


Figura A25. Espectros no FTIR dos catalisadores MSm1%, MSm 2,5% e MSm 5%.

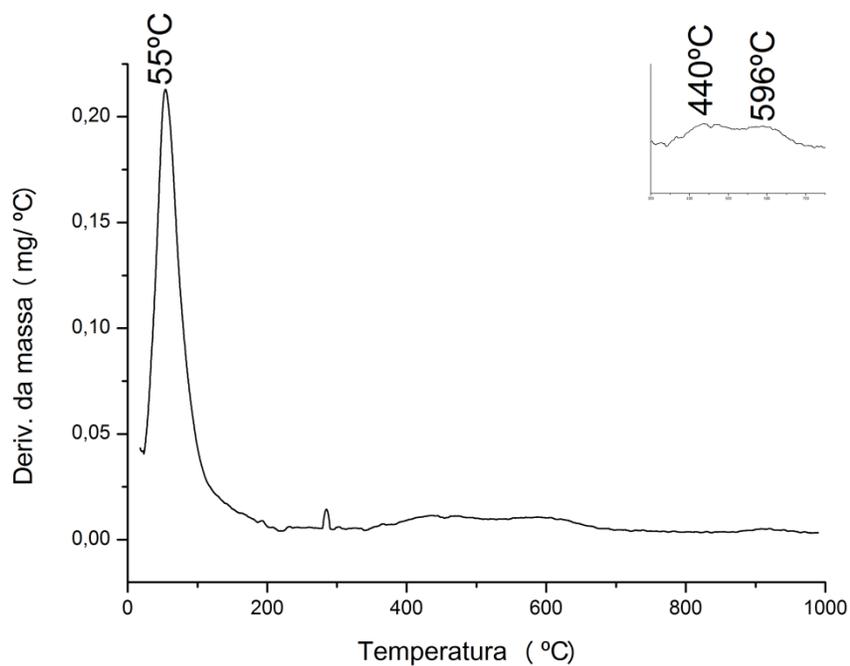


Figura A26. Curva DTG da MCe 1% em ar sintético (~25 - 1000 °C), região ampliada de 350 – 750°C.

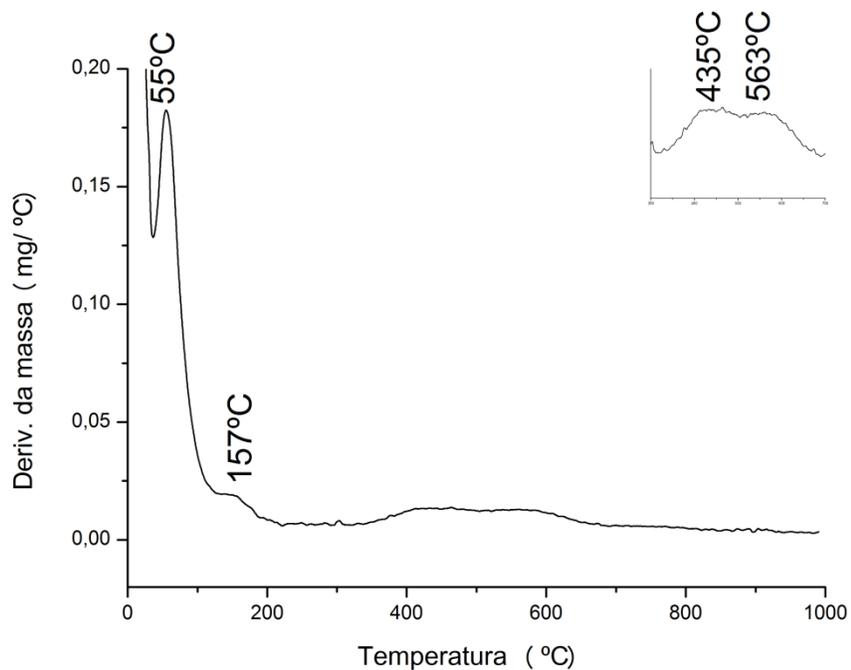


Figura A27. Curva DTG da MCE 2,5% em ar sintético (~25 - 1000 °C), região ampliada de 350 – 750°C.

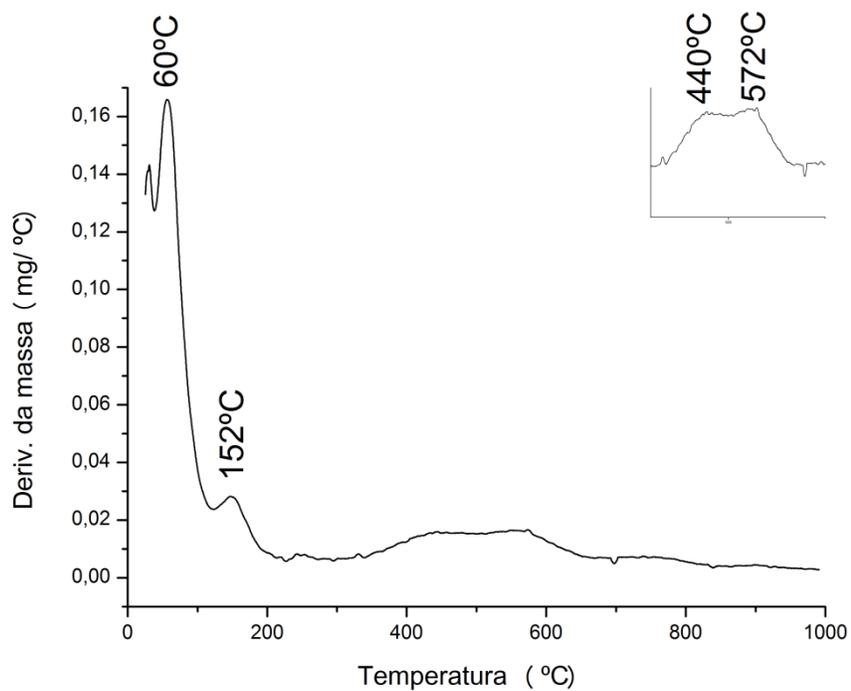


Figura A28. Curva DTG da MCE 5% em ar sintético (~25 - 1000 °C), região ampliada 350 – 750°C.

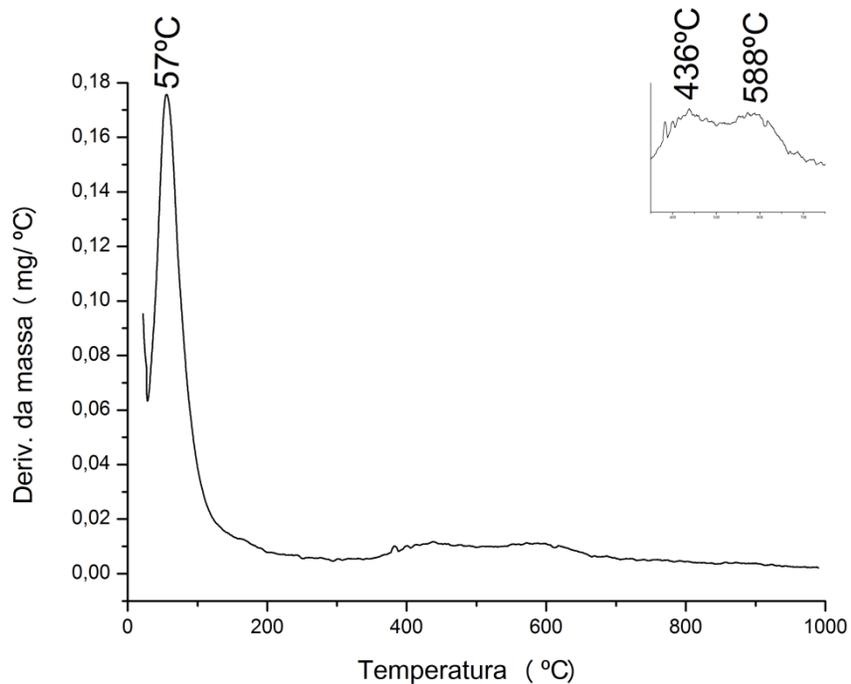


Figura A29. Curva DTG da MCo 1% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

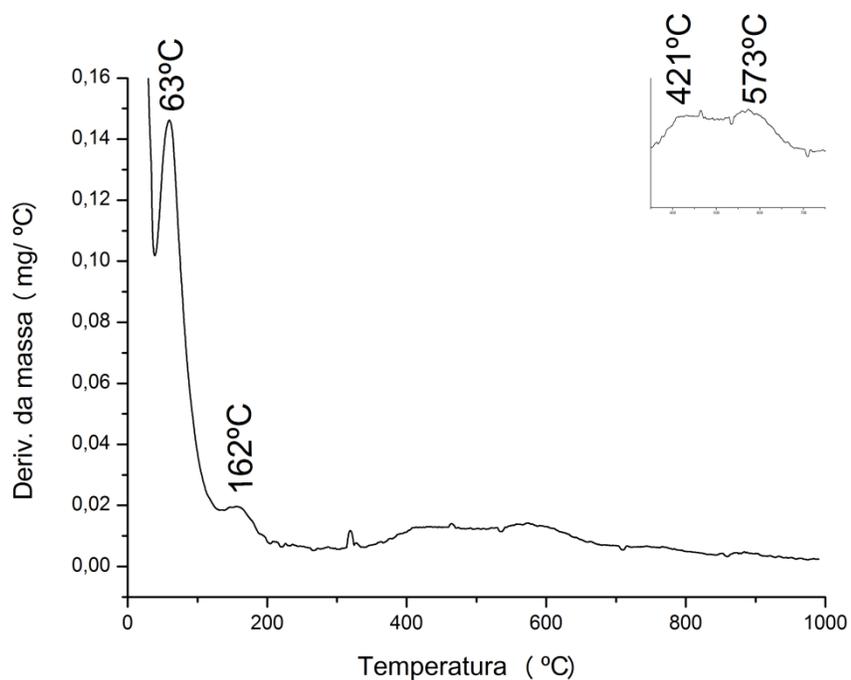


Figura A30. Curva DTG da MCo 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750°C.

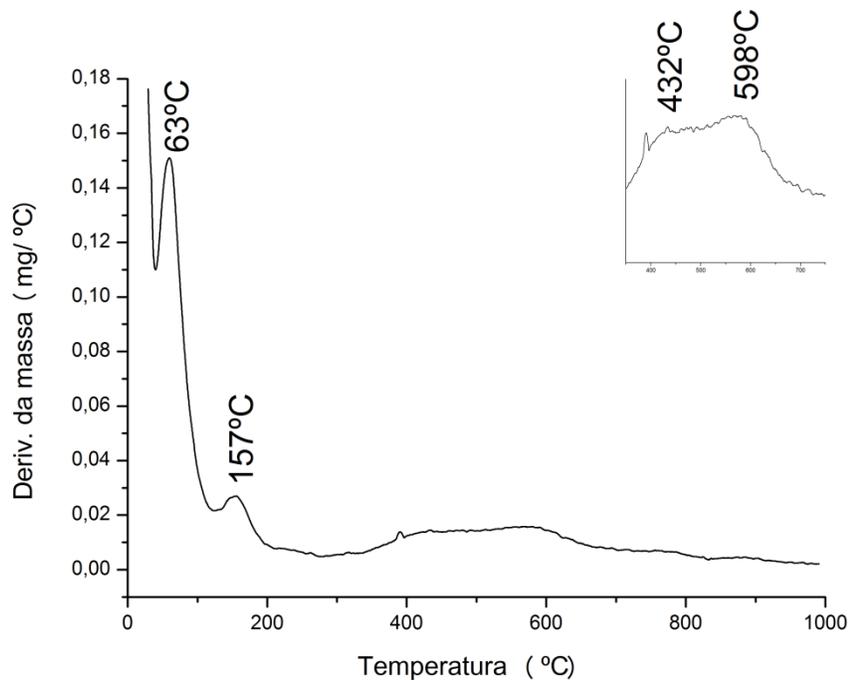


Figura A31. Curva DTG da MCo 5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

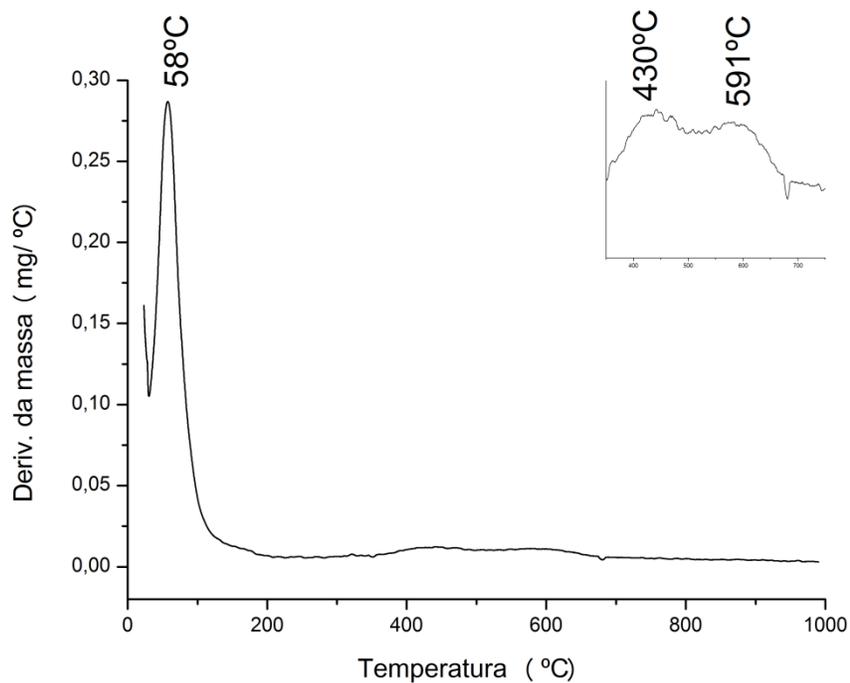


Figura A32. Curva DTG da MCr 1% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

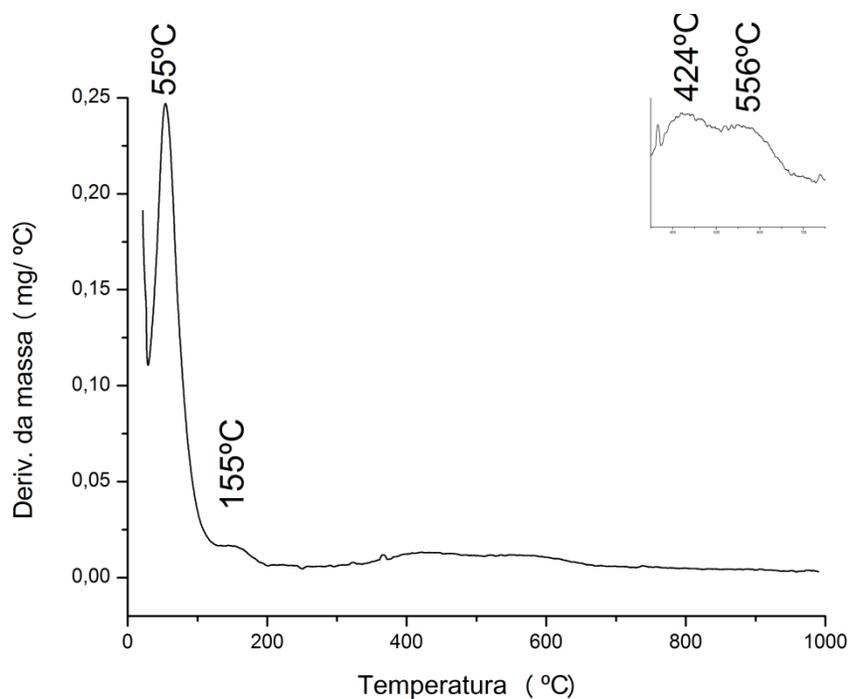


Figura A33. Curva DTG da MCr 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada entre 350 – 750°C.

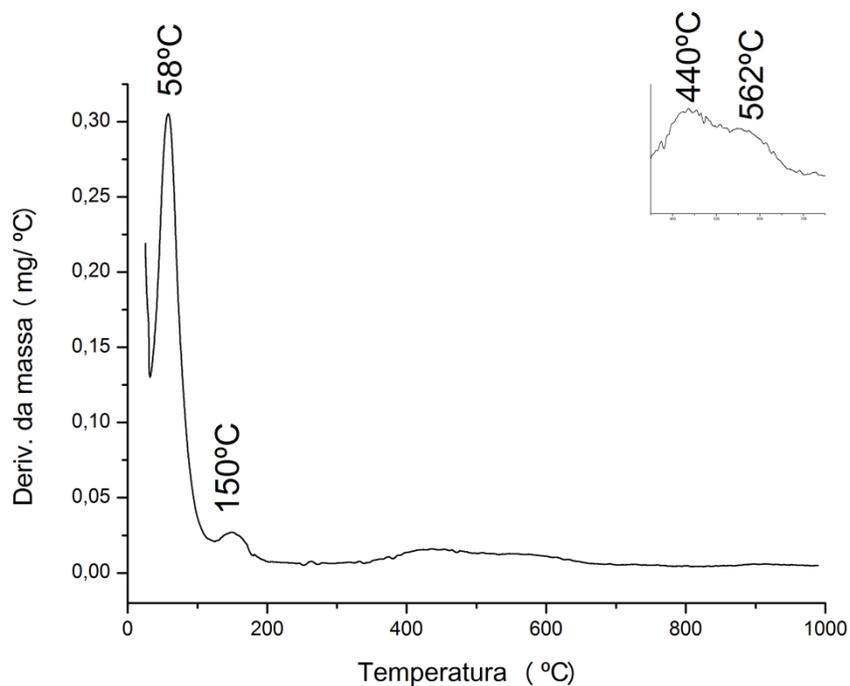


Figura A34. Curva DTG da MCr 5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350–750 °C.

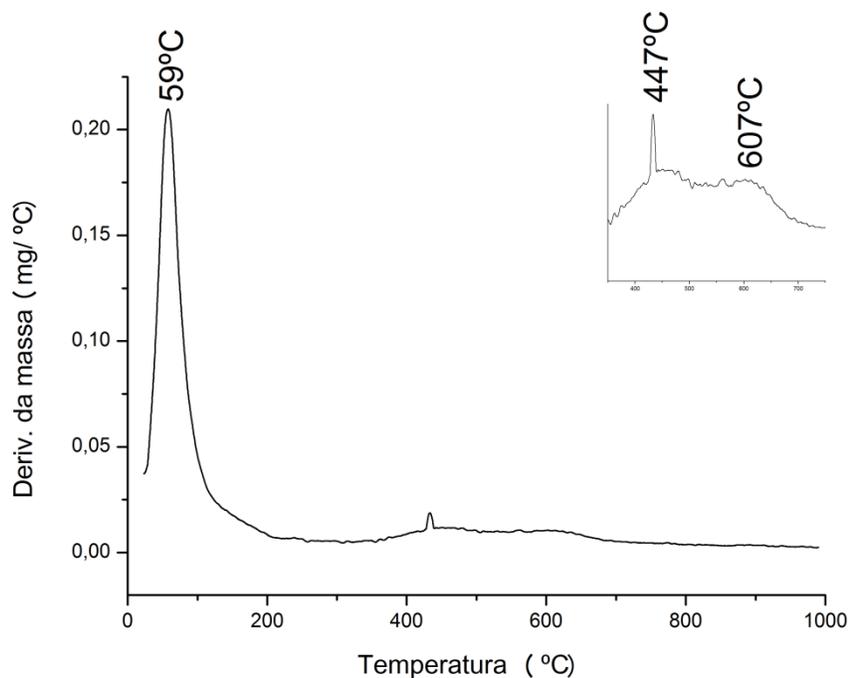


Figura A35. Curva DTG da MCu 1% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

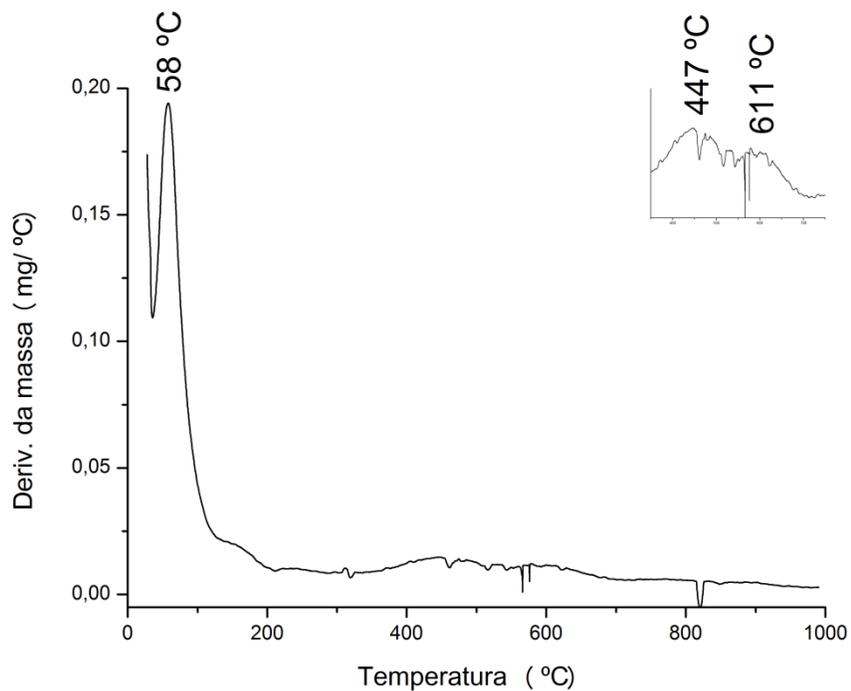


Figura A36. Curva DTG da MCu 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

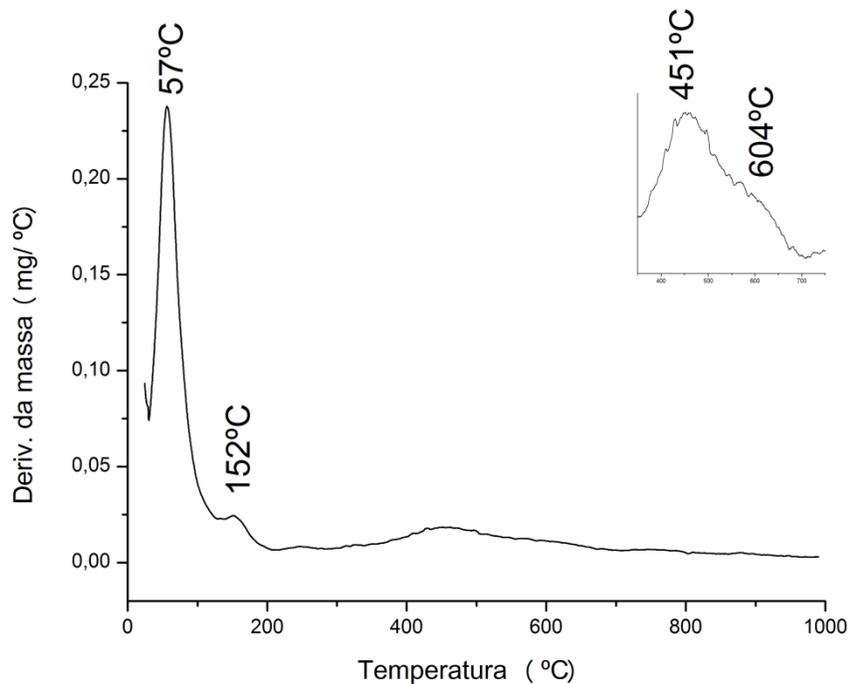


Figura A37. Curva DTG da MCu 5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

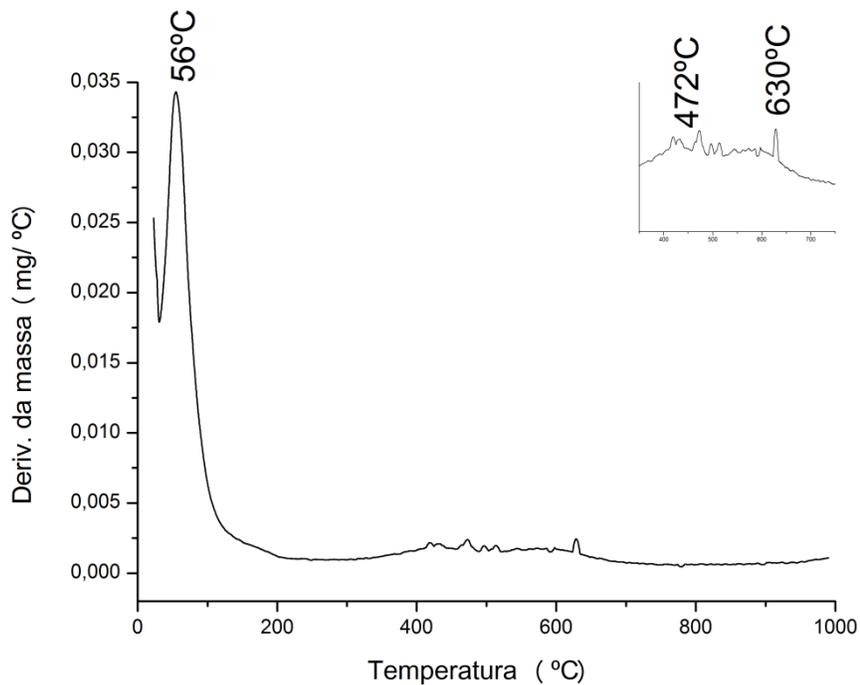


Figura A38. Curva DTG da MGd 1% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

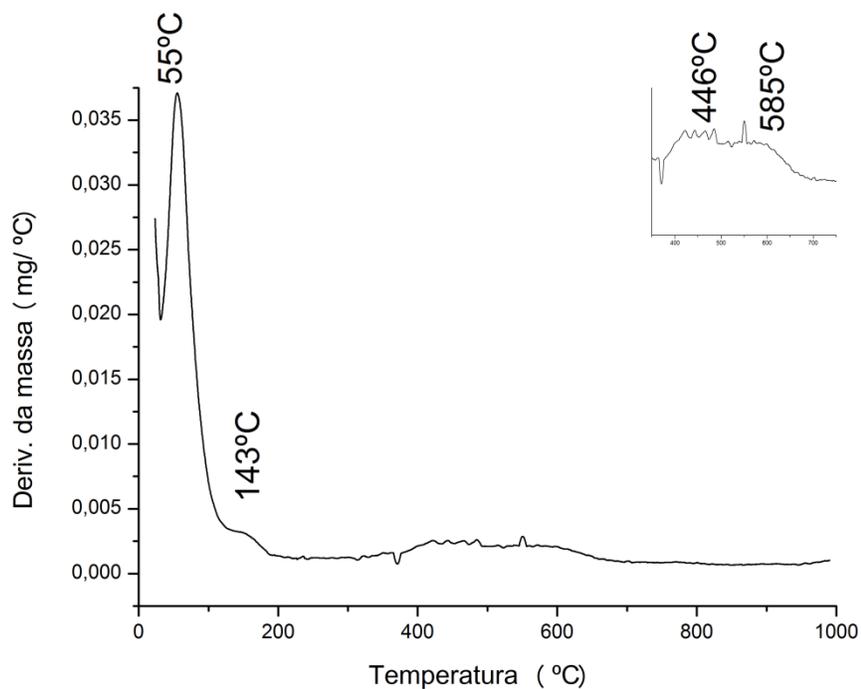


Figura A39. Curva DTG da MGd 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C) , região ampliada de 350 – 750 °C.

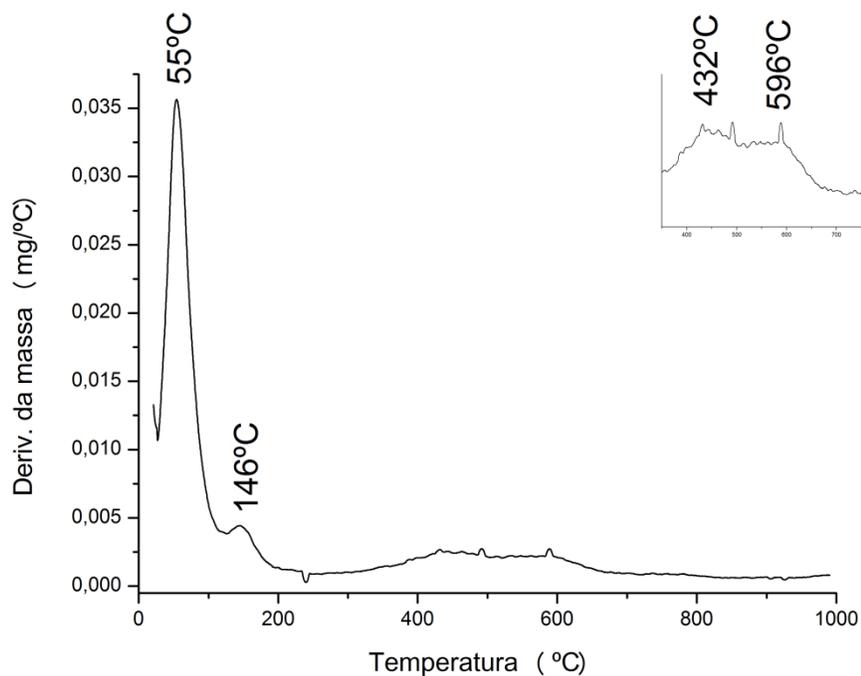


Figura A40. Curva DTG da MGd 5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

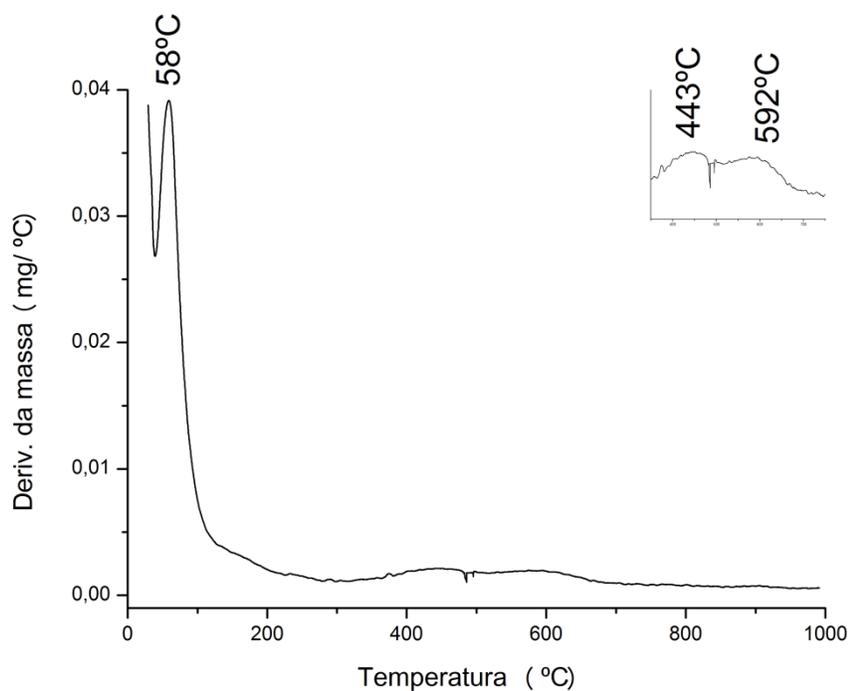


Figura A41. Curva DTG da MLa 1% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

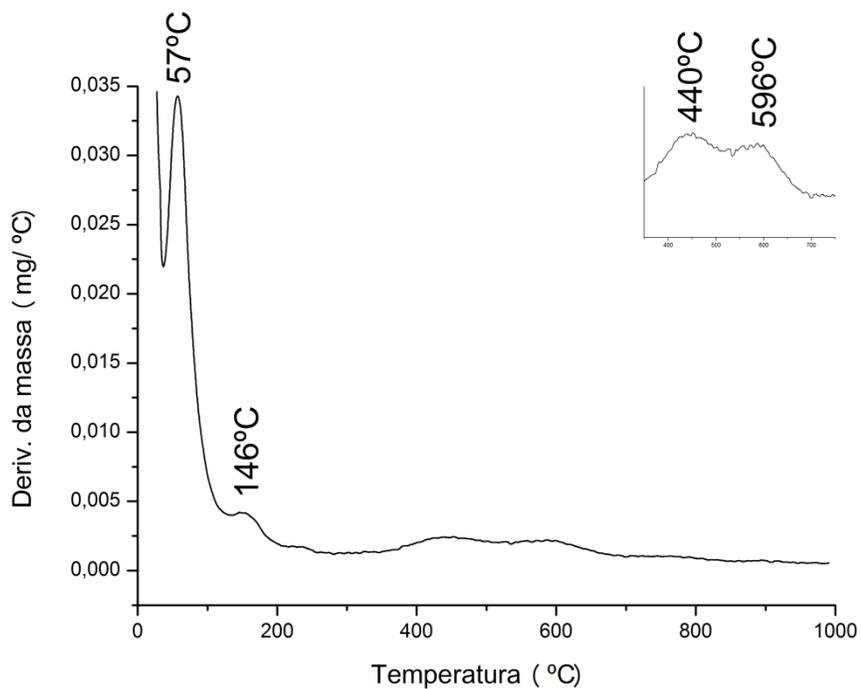


Figura A42. Curva DTG da MLa 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

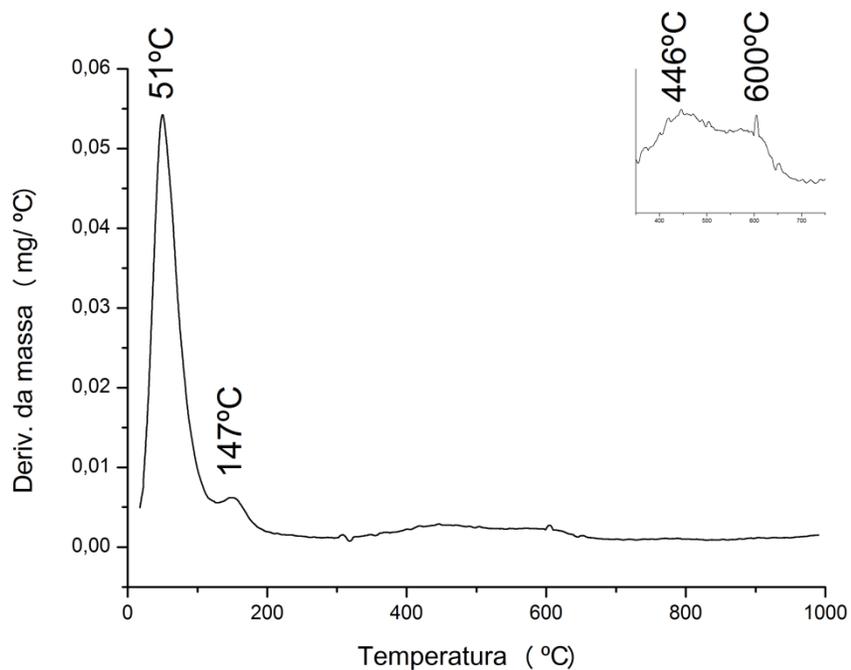


Figura A43. Curva DTG da MLa 5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

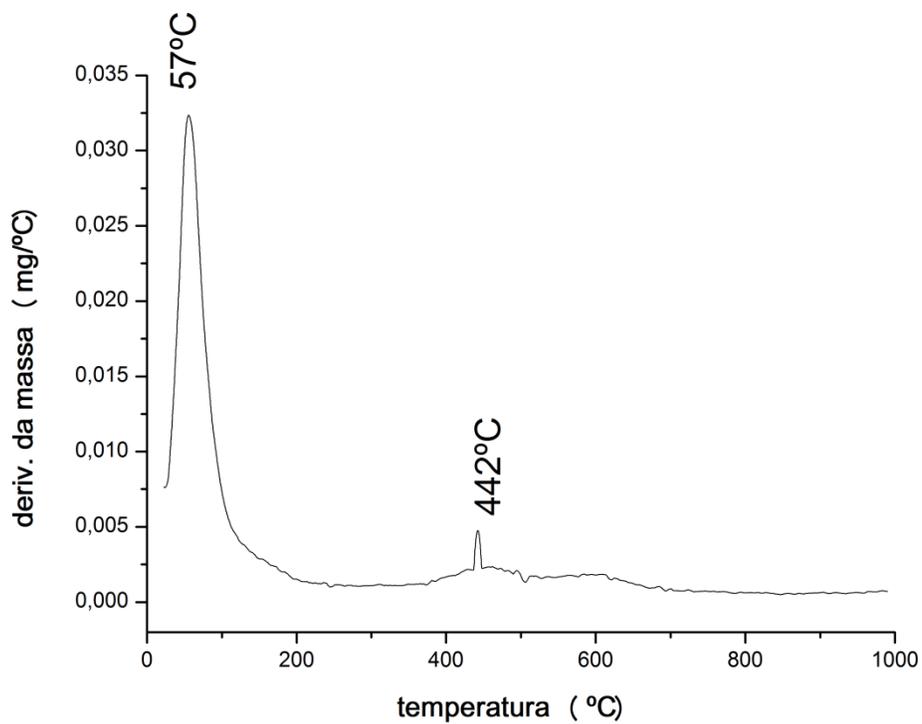


Figura A44. Curva DTG da MSm 1% em ar sintético (~25– 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

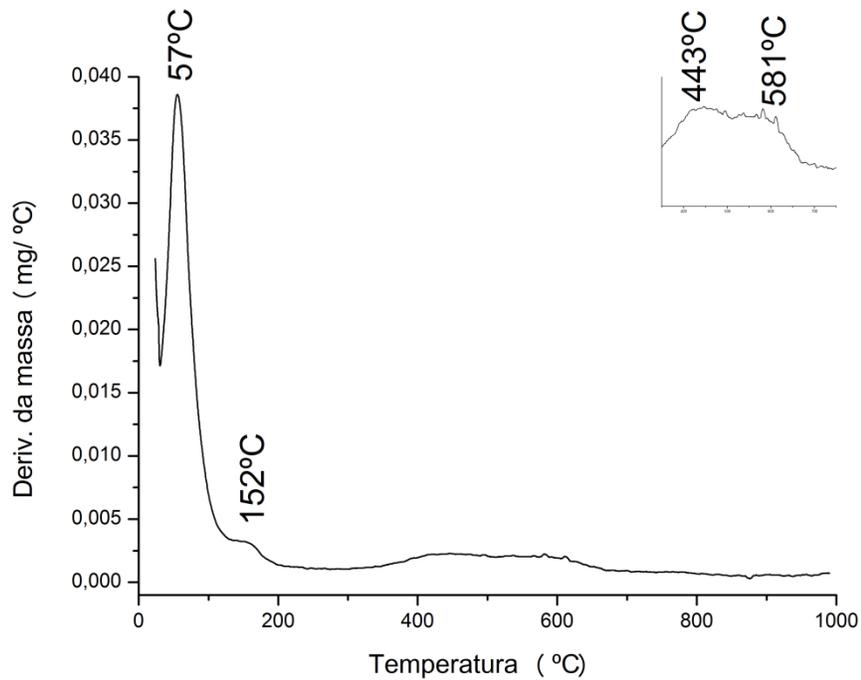


Figura A45. Curva DTG da MSm 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

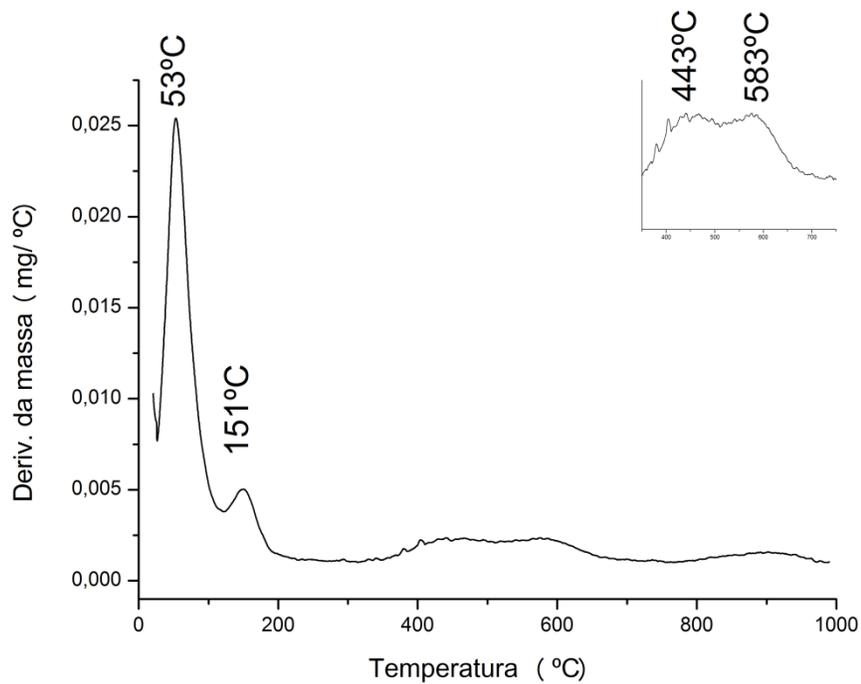


Figura A46. Curva DTG da MSm 5% em ar sintético (~25– 1000°C), região ampliada de 350 – 750 °C.

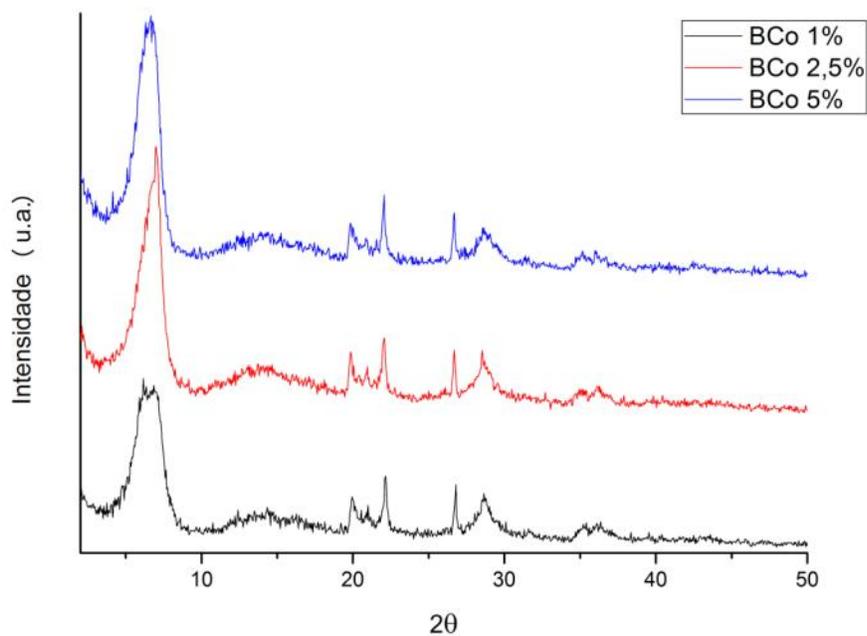


Figura A47. Difratomogramas de raios X dos materiais: BCo 1%, BCo 2,5% e BCo 5%.

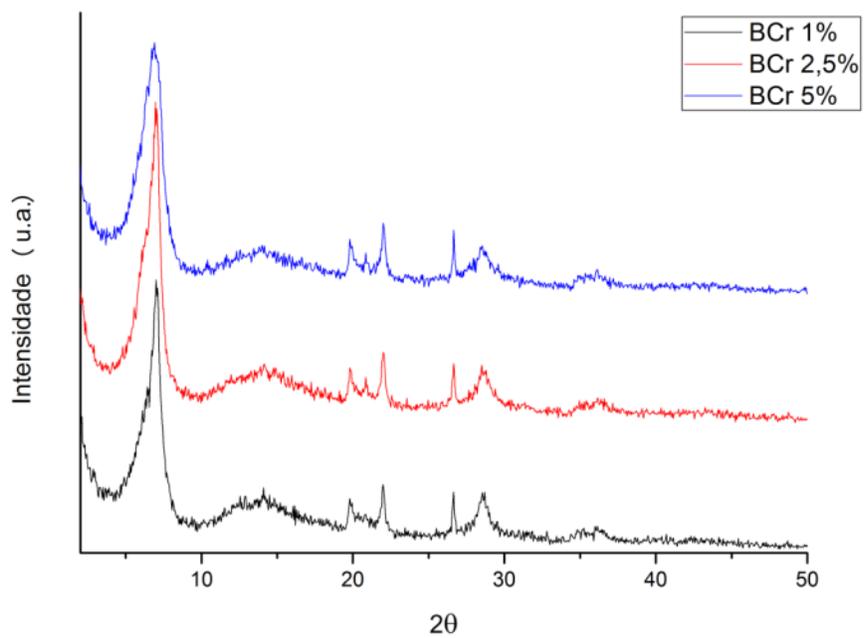


Figura A48. Difratomogramas de raios X dos materiais: BCr 1%, BCr 2,5% e BCr 5%.

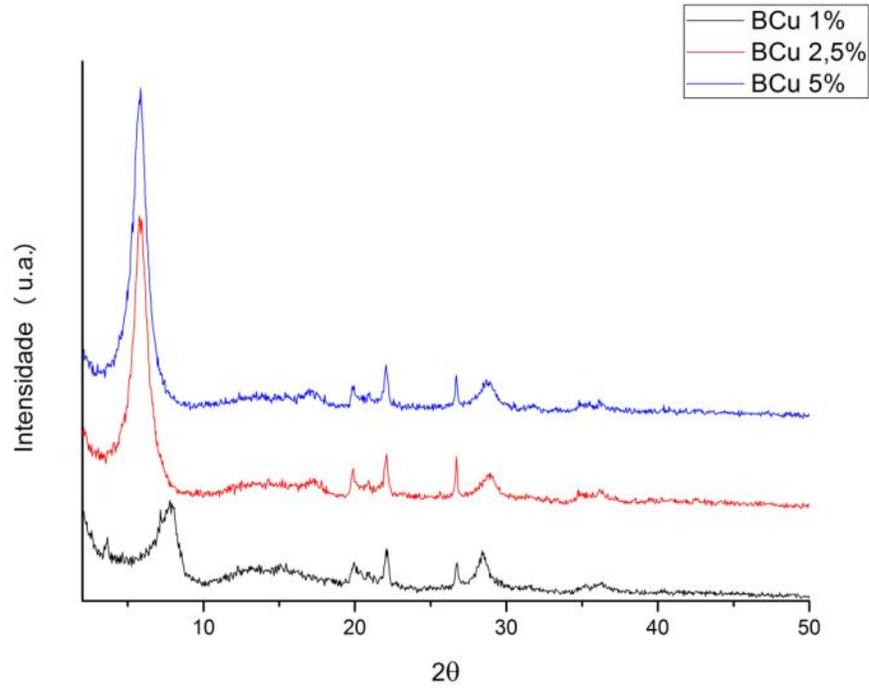


Figura A49. Difratomogramas de raios X dos materiais: BCu 1%, BCu 2,5% e BCu 5%.

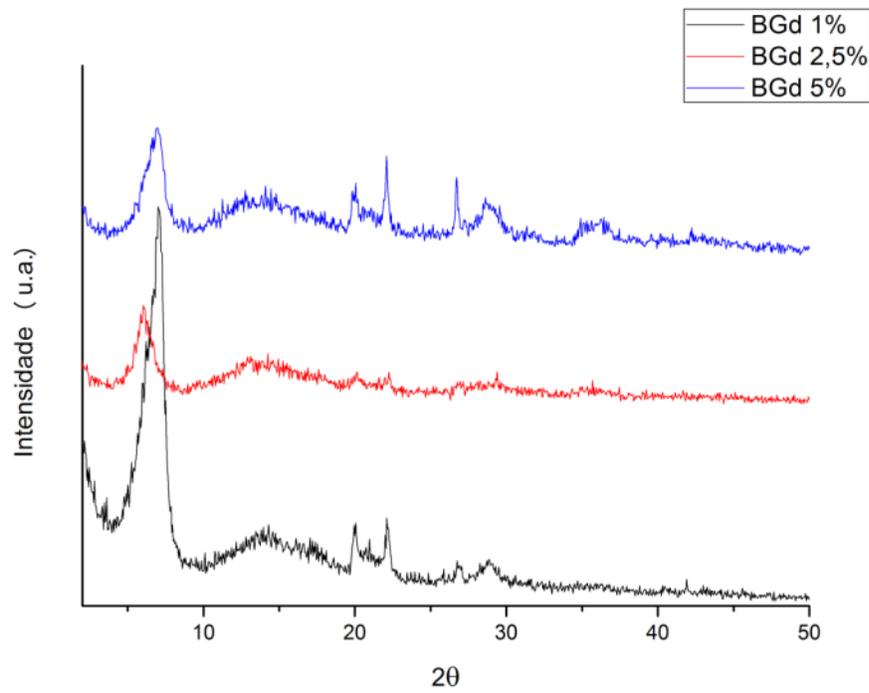


Figura A50. Difratomogramas de raios X dos materiais: BGd 1%, BGd 2,5% e BGd 5%.

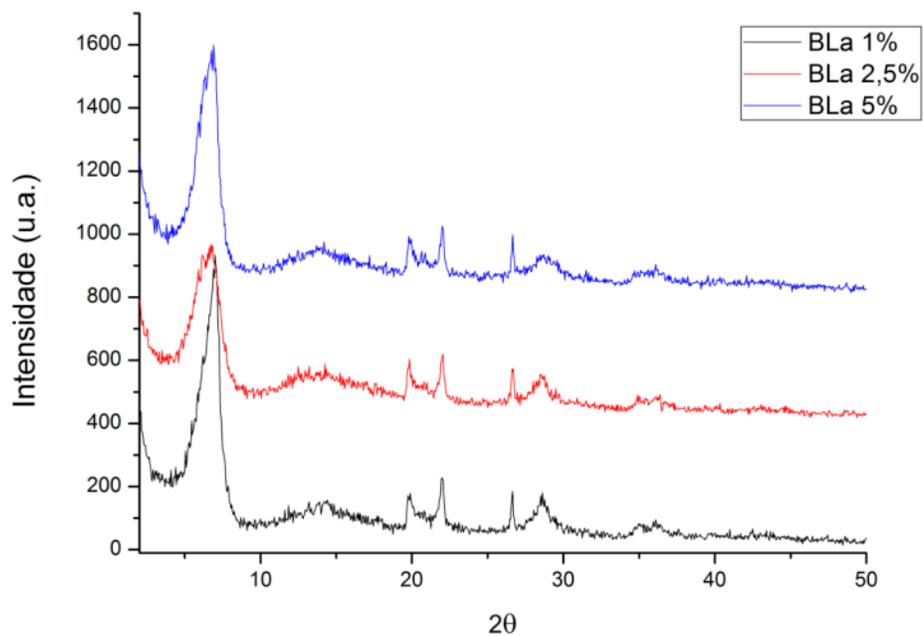


Figura A51. Difratomogramas de raios X dos materiais: BLa 1%, BLa 2,5% e BLa 5%.

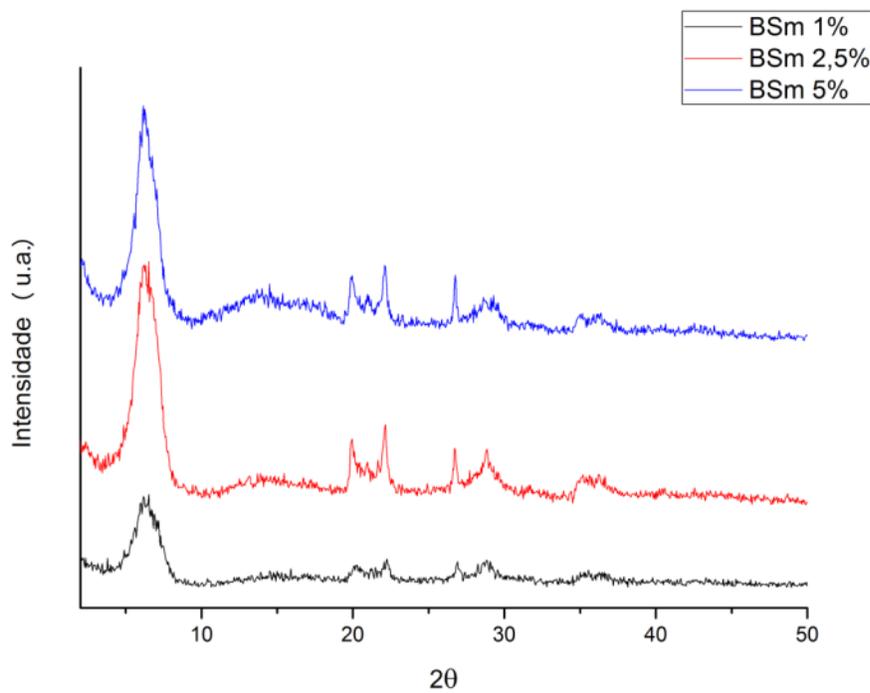


Figura A52. Difratomogramas de raios X dos materiais: BSm 1%, BSm 2,5% e BSm 5%.

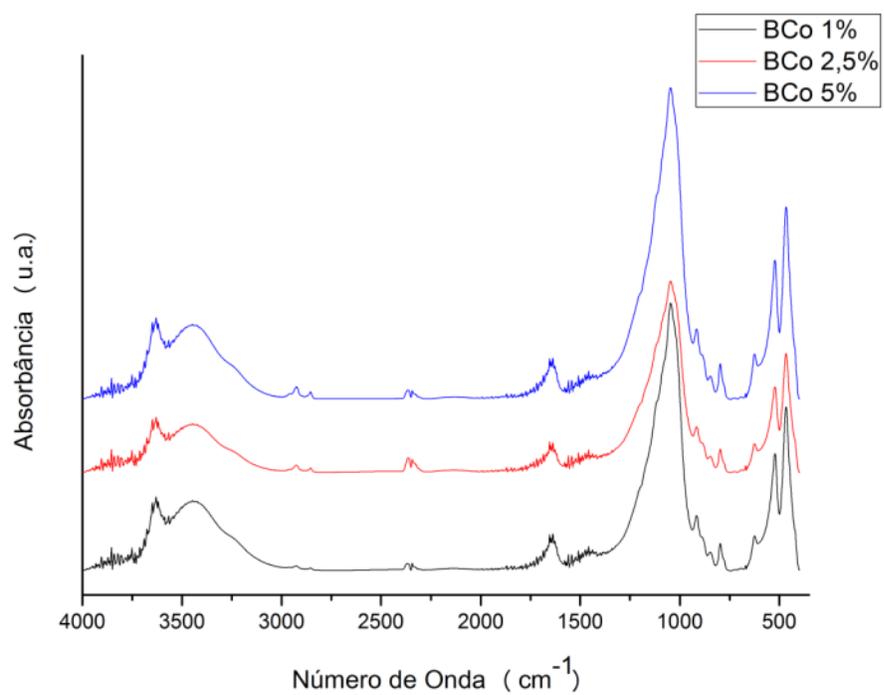


Figura A53. Espectros no FTIR dos catalisadores BCo1%,BCo 2,5% e BCo 5%.

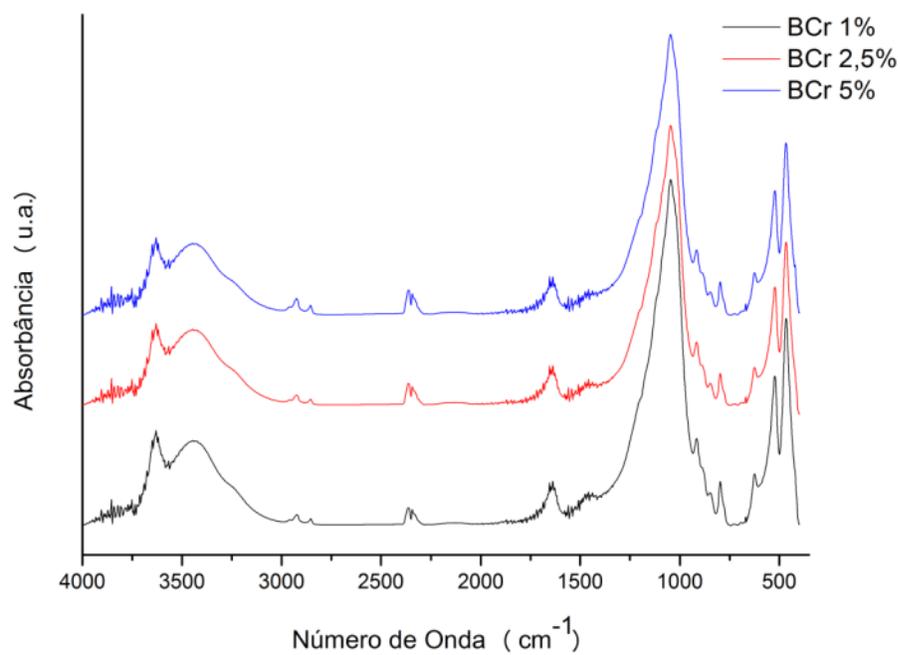


Figura A54. Espectros no FTIR dos catalisadores BCr1%,BCr 2,5% e BCr 5%.

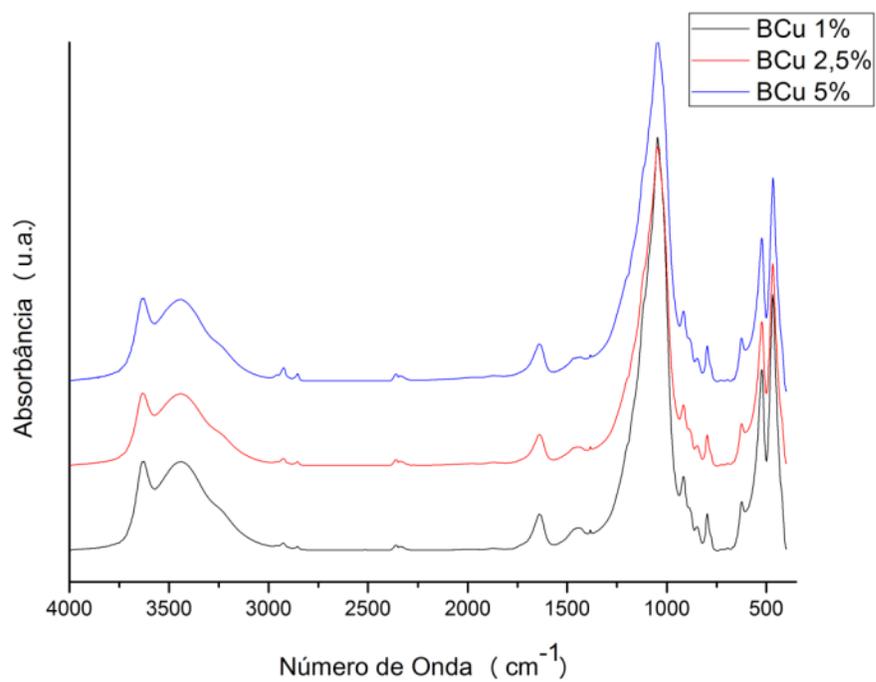


Figura A55. Espectros no FTIR dos catalisadores BCu1%,BCu 2,5% e BCu 5%.

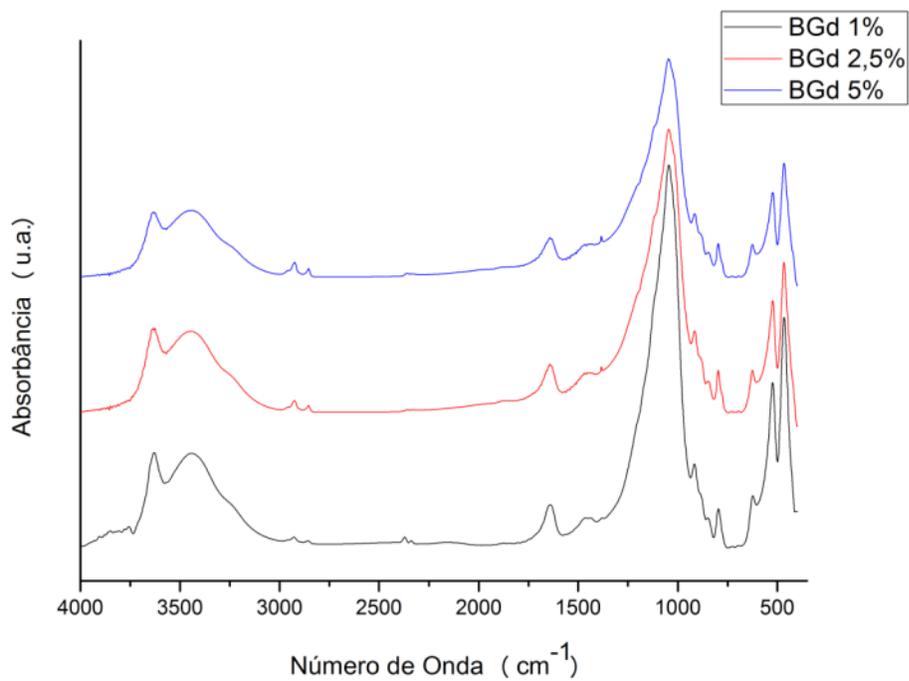


Figura A56. Espectros no FTIR dos catalisadores BGd1%,BGd 2,5% e BGd 5%.

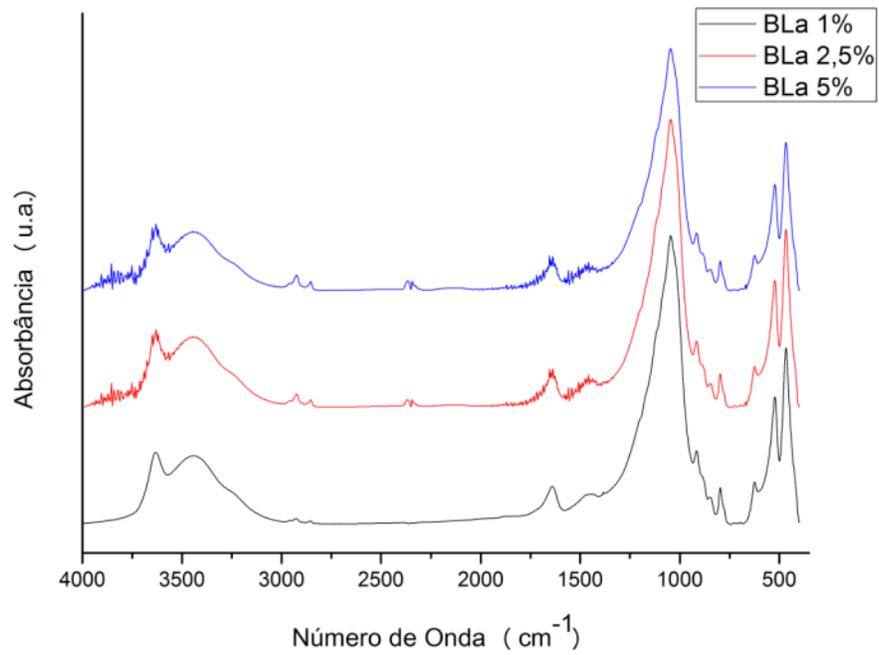


Figura A57. Espectros no FTIR dos catalisadores BLa 1%,BLa 2,5% e BLa 5%.

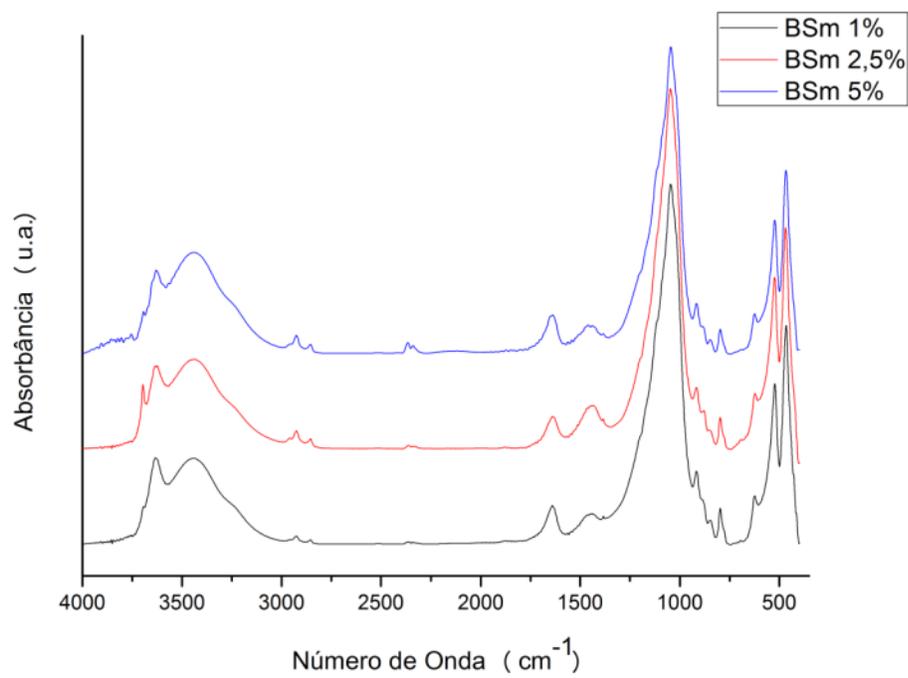


Figura A58. Espectros no FTIR dos catalisadores BSm 1%,BSm 2,5% e BSm 5%.

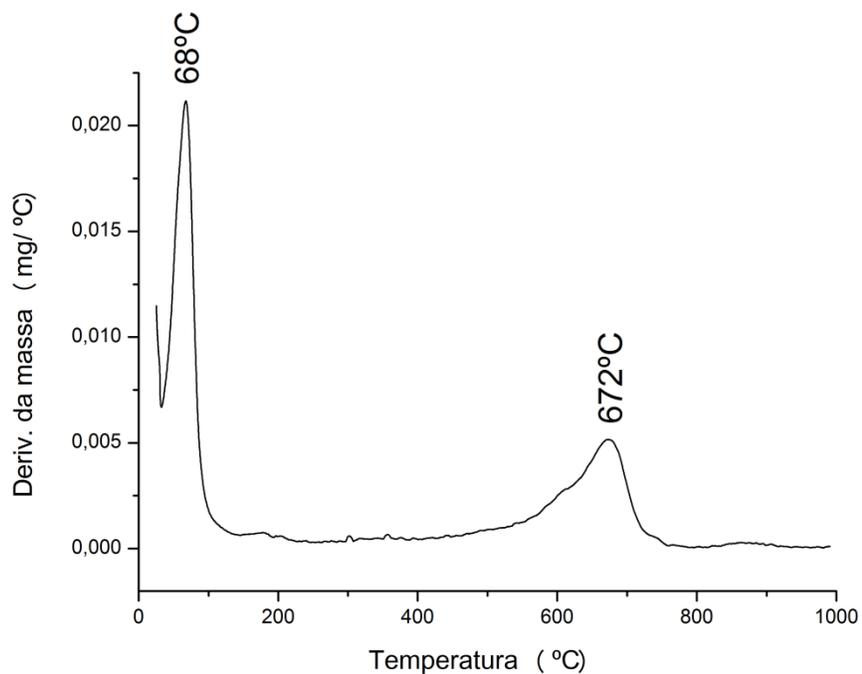


Figura A59. Curva DTG da BCe 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

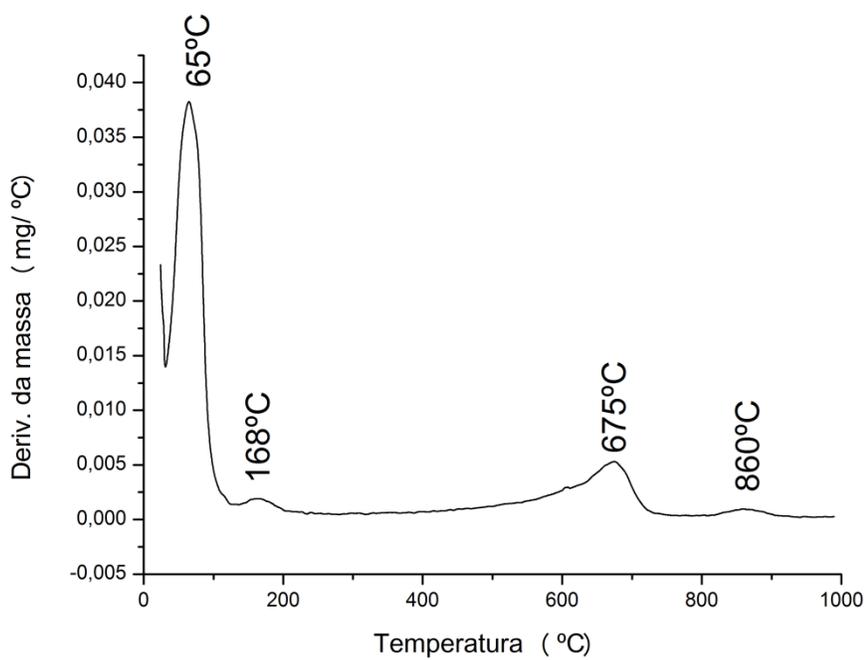


Figura A60. Curva DTG da BCe 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

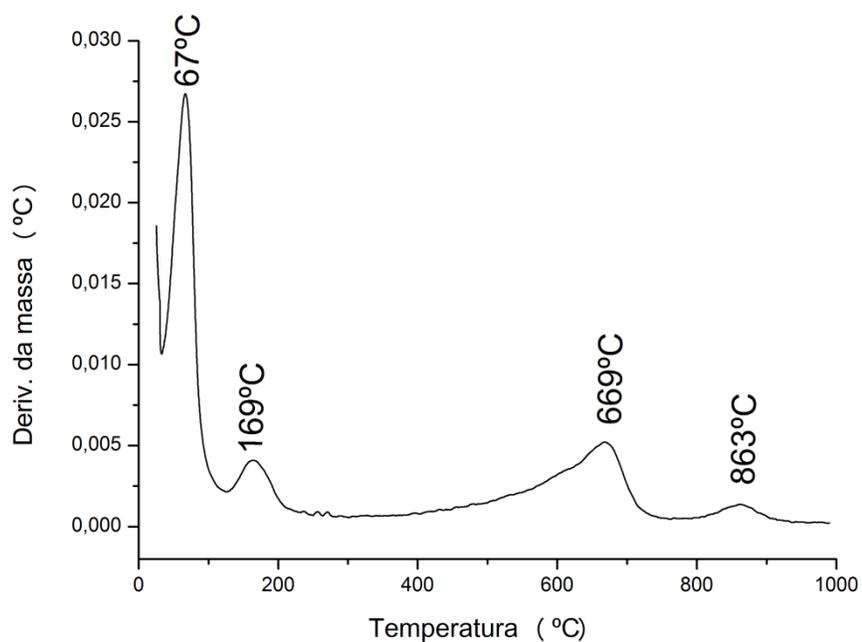


Figura A61. Curva DTG da BCe 5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

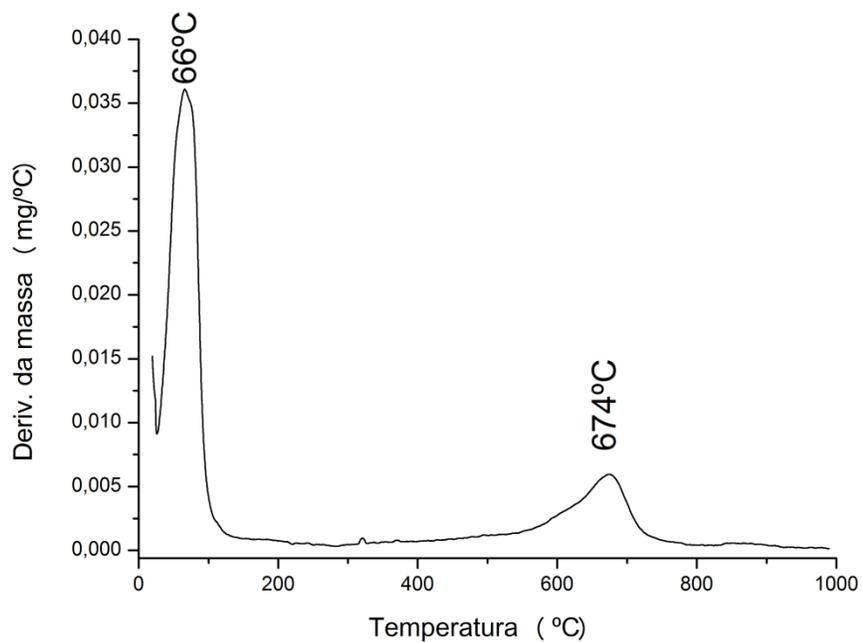


Figura A62. Curva DTG da BCo 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

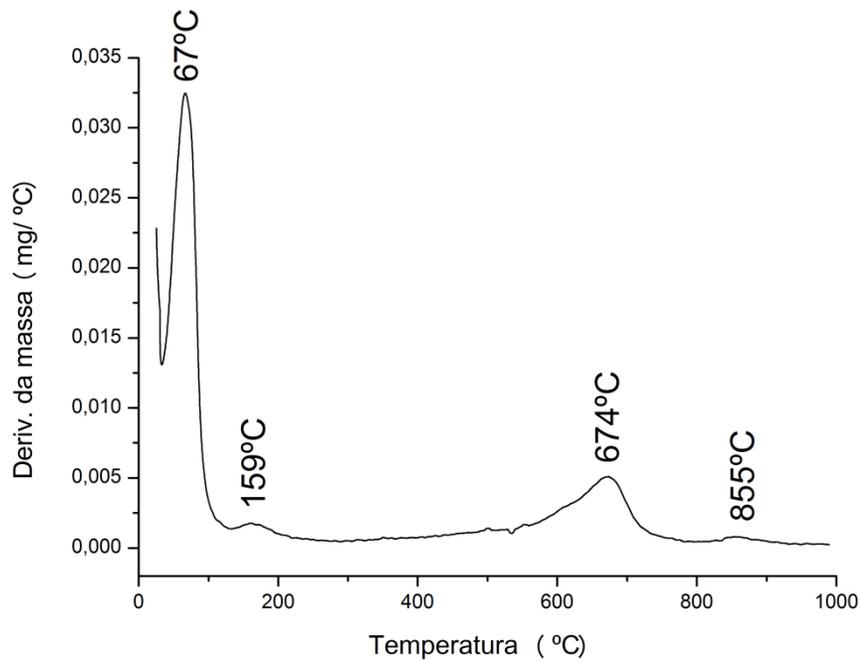


Figura A63. Curva DTG da BCo 2,5% em ar sintético (~-25 – 1000°C).

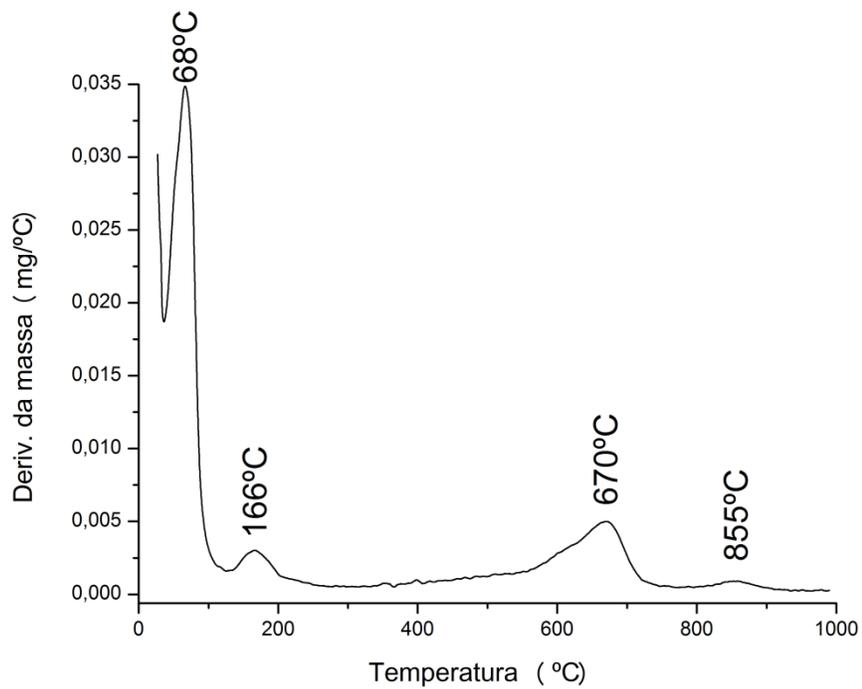


Figura A64. Curva DTG da BCo 5% em ar sintético (~-25 – 1000°C).

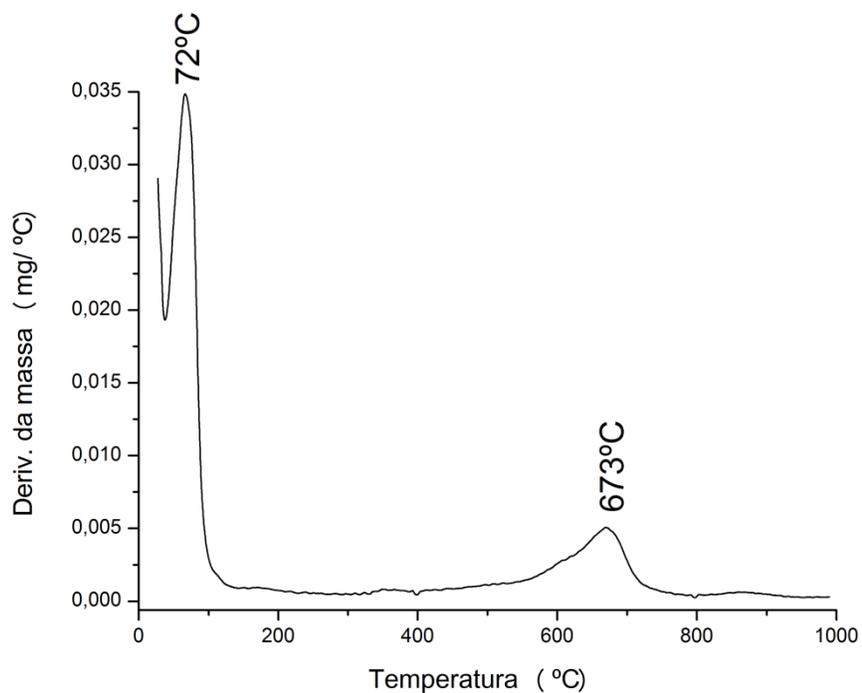


Figura A65. Curva DTG da BCr 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

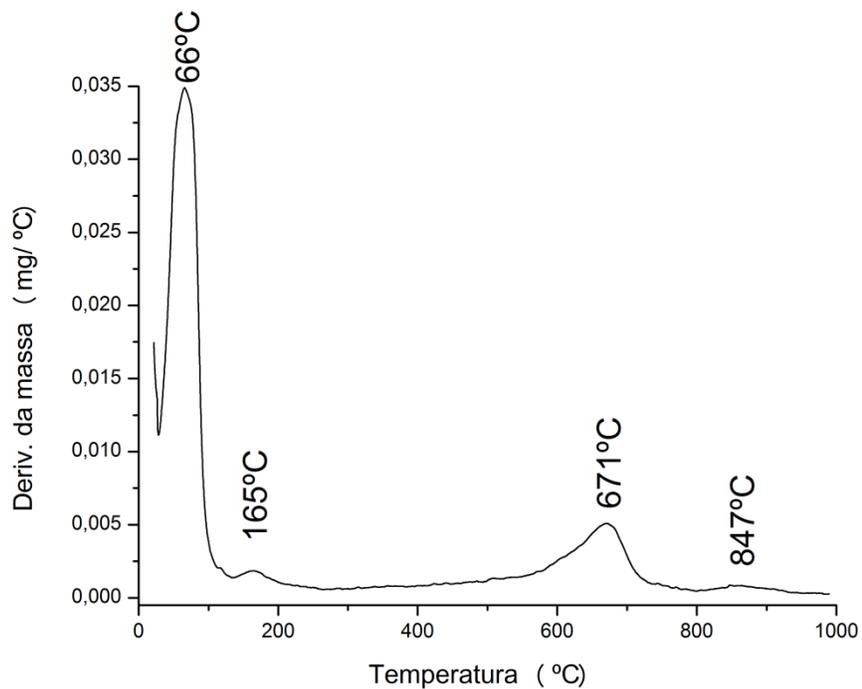


Figura A66. Curva DTG da BCr 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

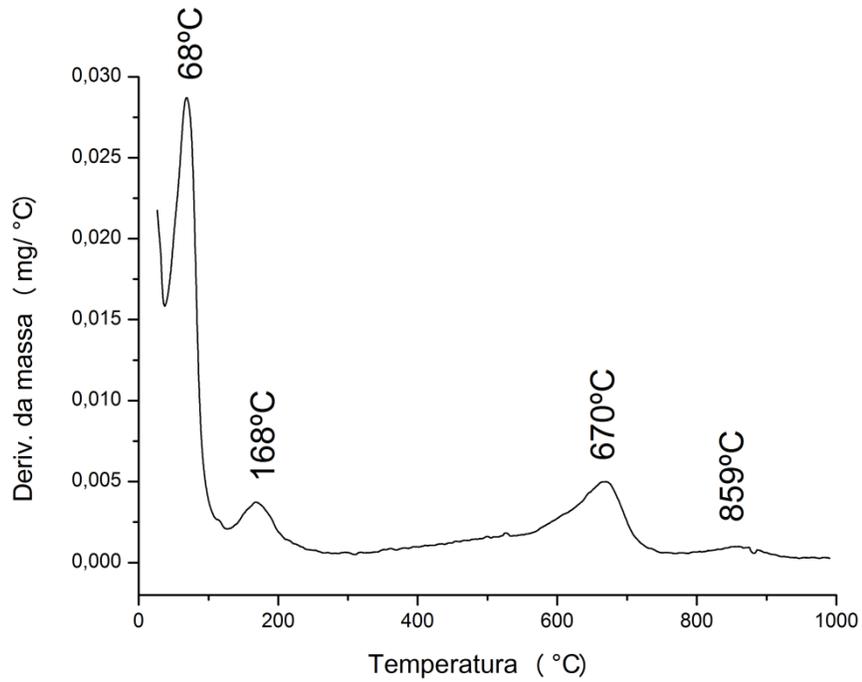


Figura A67. Curva DTG da BCr 5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

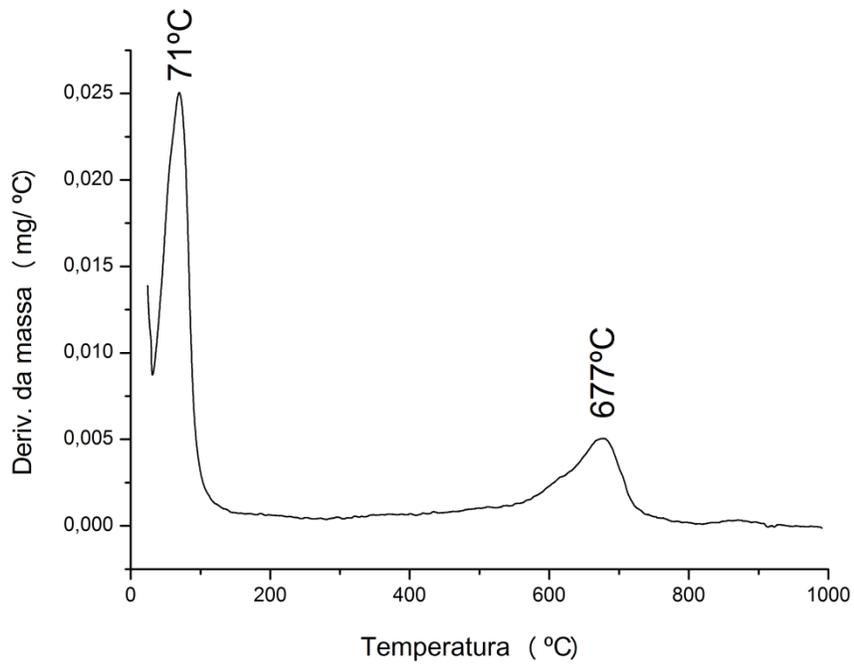


Figura A68. Curva DTG da BCu 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

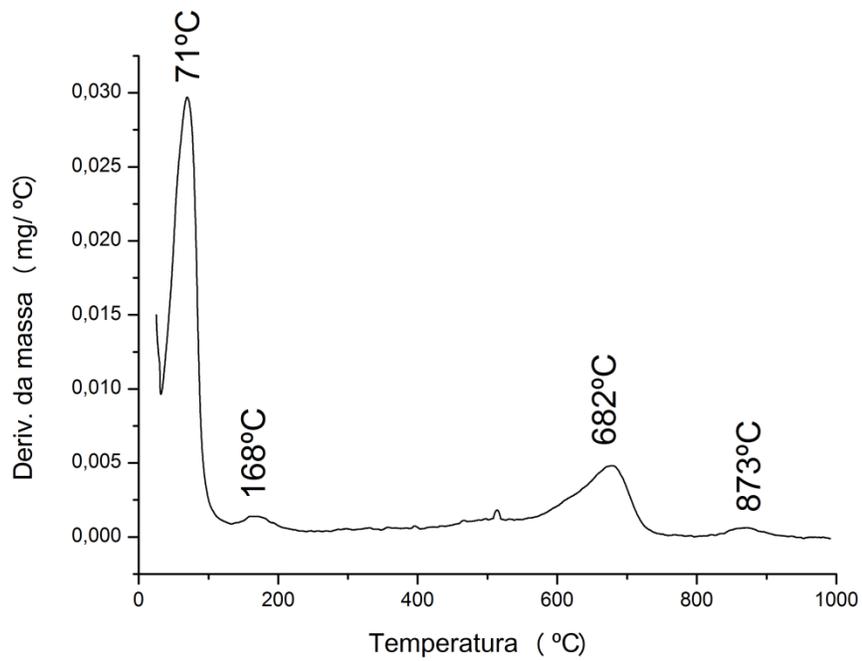


Figura A69. Curva DTG da BCu 2,5% em ar sintético (~-25 – 1000°C).

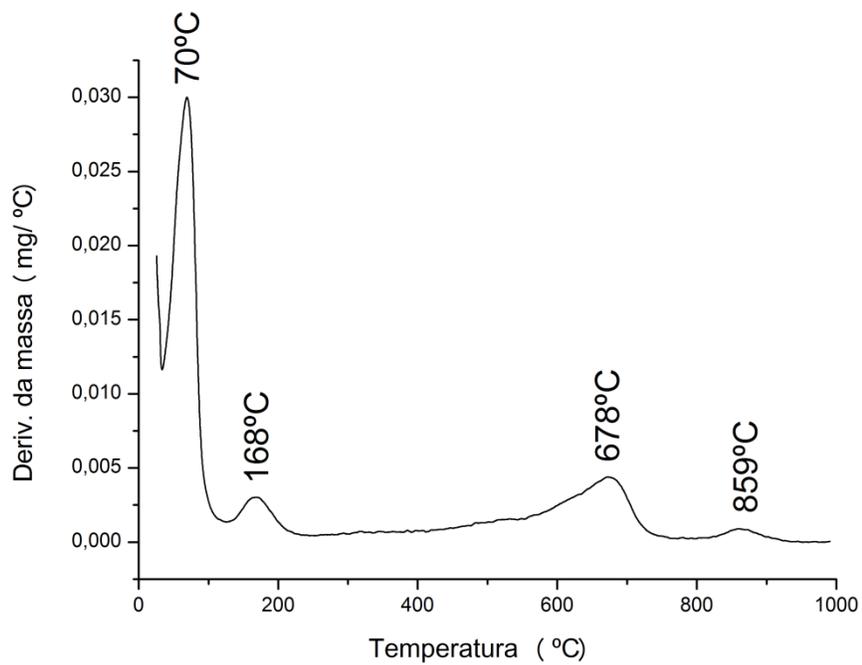


Figura A70. Curva DTG da BCu 5% em ar sintético (~-25 – 1000°C).

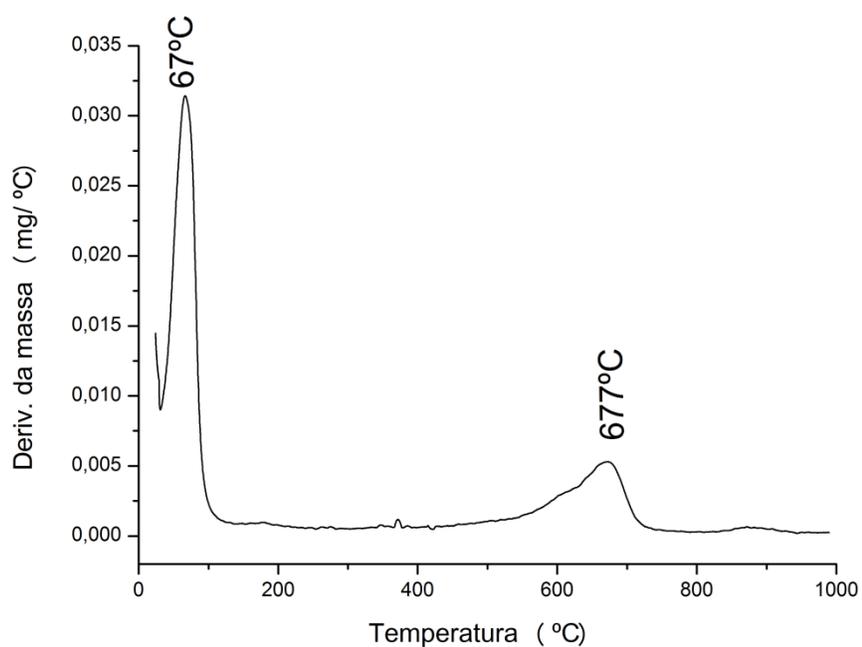


Figura A71. Curva DTG da BGd 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

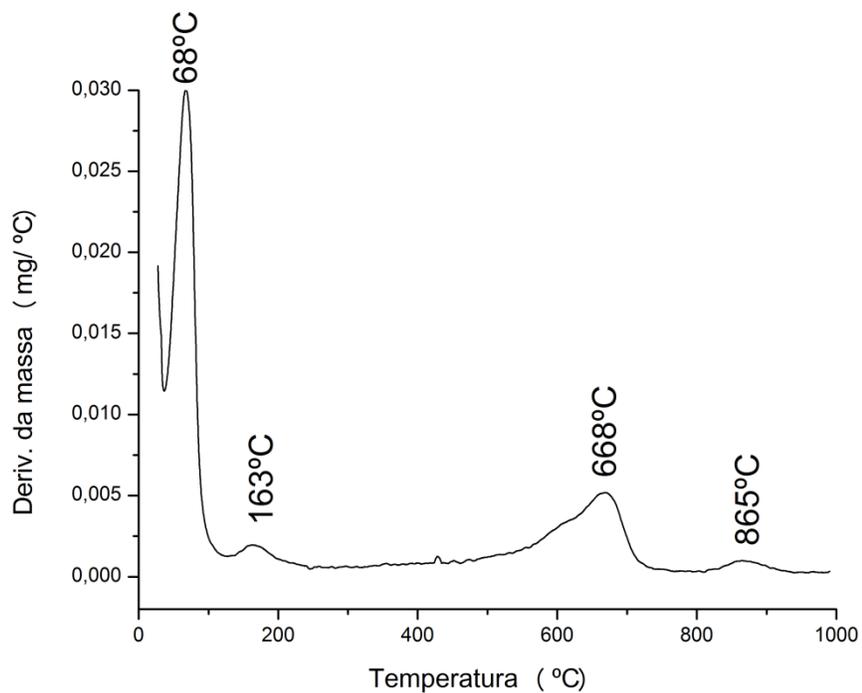


Figura A72. Curva DTG da BGd 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

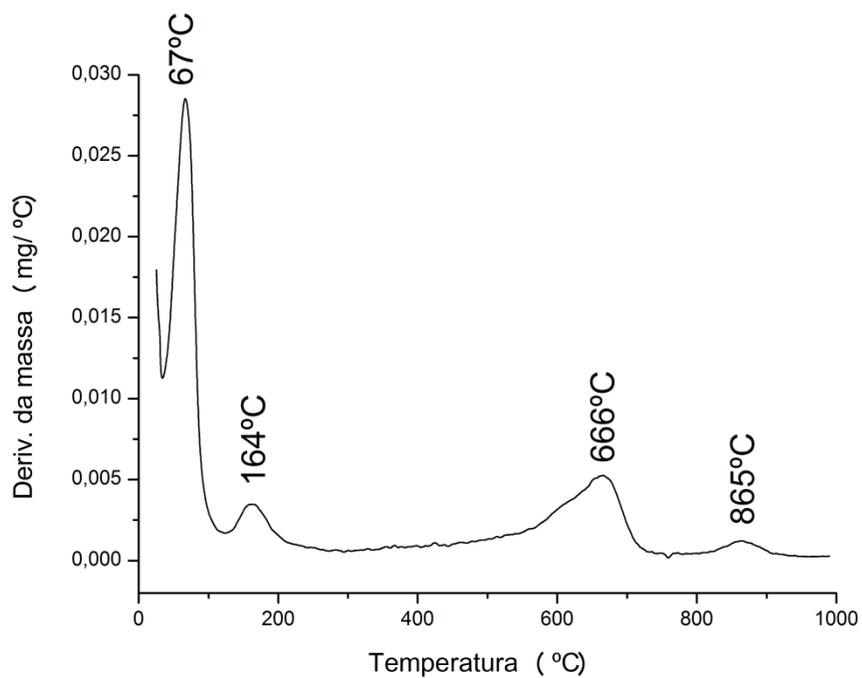


Figura A73. Curva DTG da BGd 5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

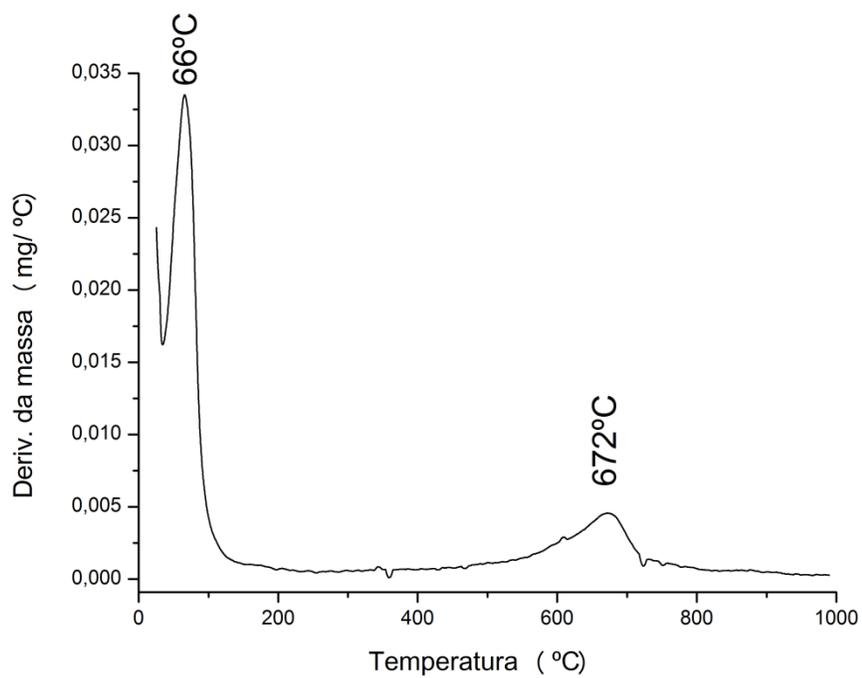


Figura A74. Curva DTG da BLa 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

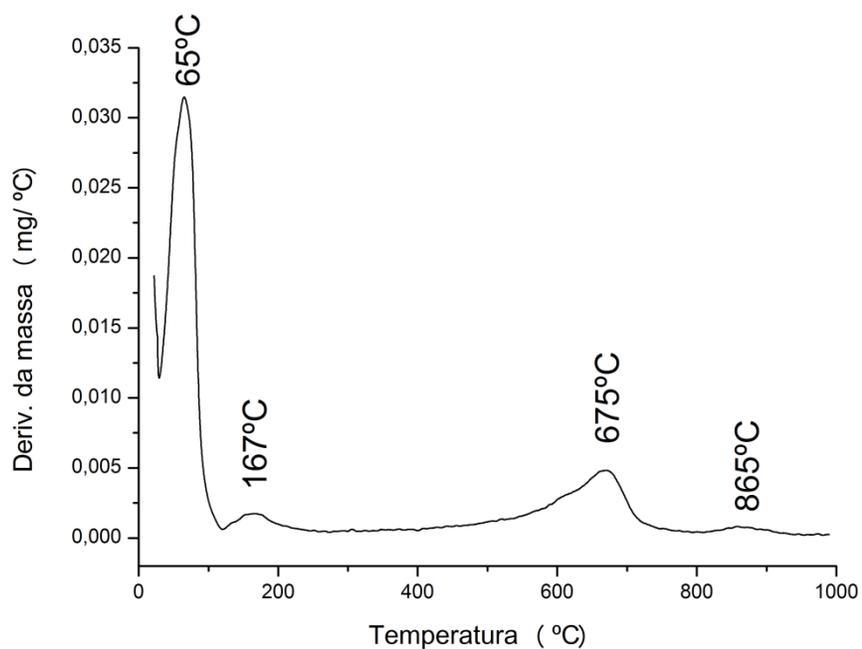


Figura A75. Curva DTG da BLa 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

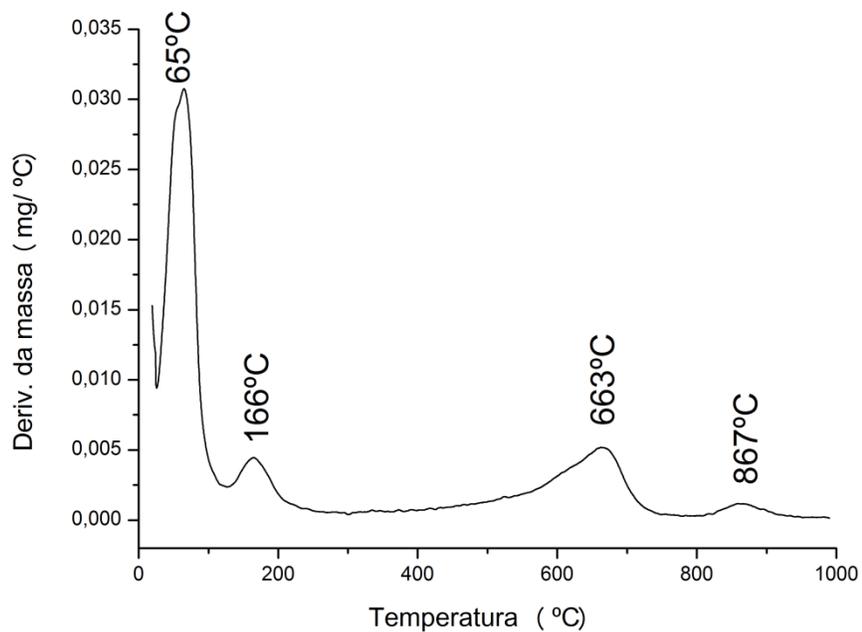


Figura A76. Curva DTG da BLa 5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

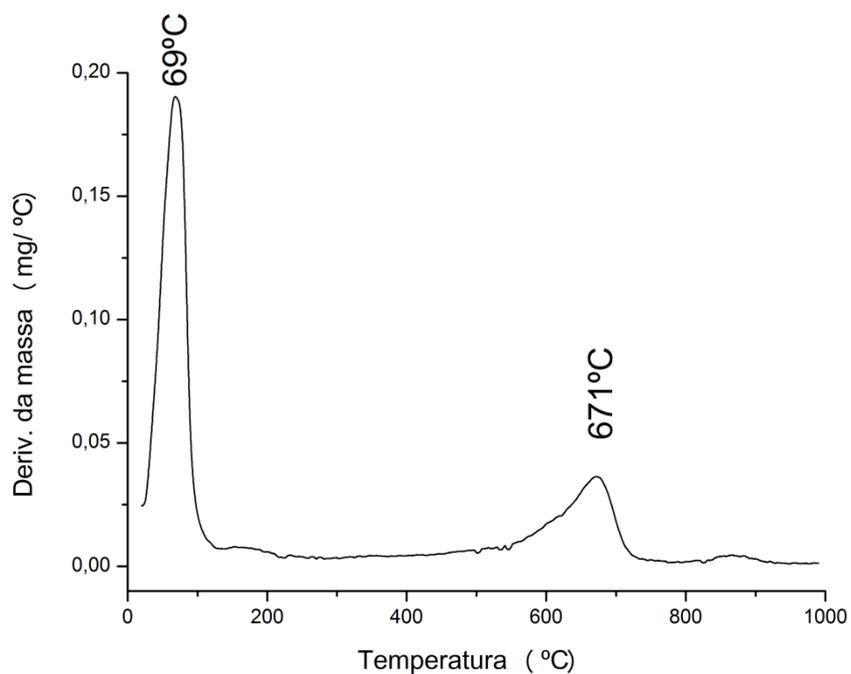


Figura A77. Curva DTG da BSm 1% em ar sintético (~25 – 1000°C).

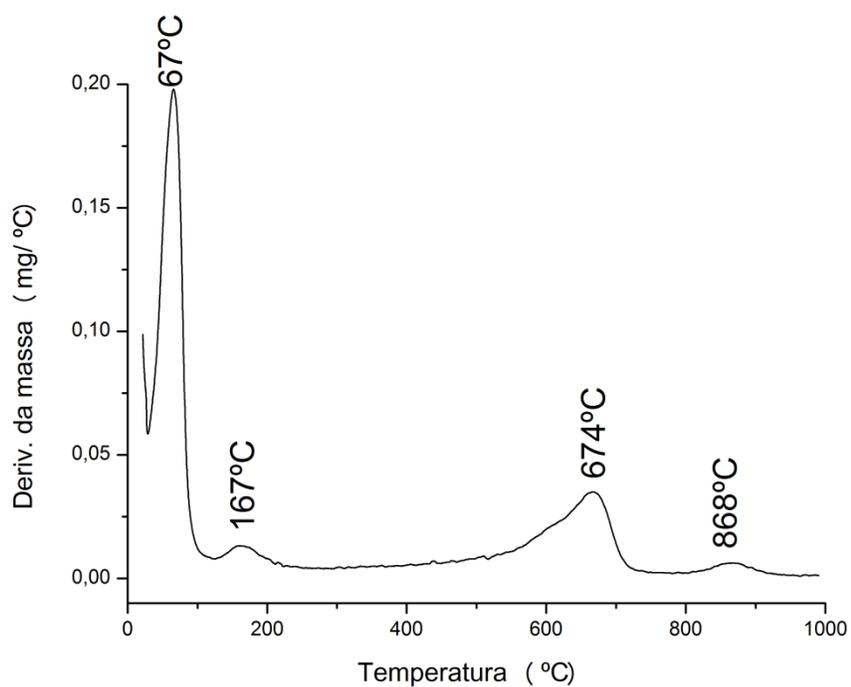


Figura A78. Curva DTG da BSm 2,5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

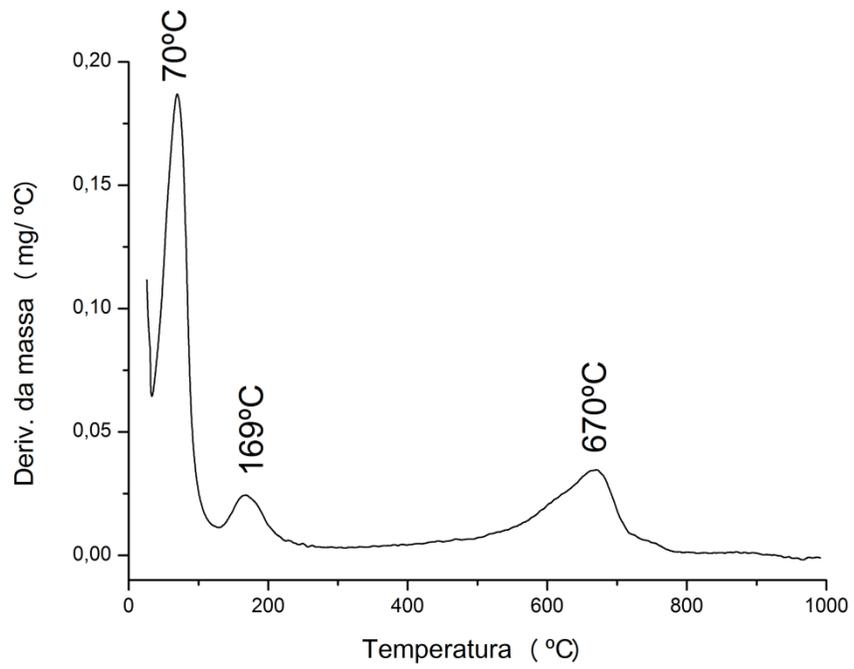


Figura A79. Curva DTG da BSm 5% em ar sintético (~25 – 1000°C).

Anexo 2

Tabelas de cálculo de teor de carbono efetivo nos complexos

ANEXO 2

Tabela B1. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cério impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
MCe 1%	0,59 (0,43)	1,35
MCe 2,5%	1,14 (1,09)	2,61
MCe 5%	2,29 (2,18)	5,24

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B2. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cobalto impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
MCo 1%	0,78 (0,38)	2,07
MCo 2,5%	0,96 (0,94)	2,56
MCo 5%	1,43 (1,88)	3,80

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B3. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cromo impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
MCr 1%	0,31(0,43)	0,72
MCr 2,5%	0,86 (1,06)	2,01
MCr 5%	1,42 (2,14)	3,31

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B4. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cobre impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
MCu 1%	0,32 (0,43)	0,73
MCu 2,5%	0,72 (1,08)	1,65
MCu 5%	1,40 (2,17)	3,22

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B5. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de gadolínio impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
MGd 1%	0,70 (0,40)	1,73
MGd 2,5%	1,03 (1,00)	2,56
MGd 5%	1,92 (2,01)	4,77

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B6. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de lantânio impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
MLa 1%	0,36 (0,43)	0,83
MLa 2,5%	0,86 (1,08)	1,97
MLa 5%	1,57 (2,18)	3,60

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B7. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de samário impregnado na montmorilonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
Msm 1%	0,53 (0,43)	1,22
Msm 2,5%	1,03 (1,08)	2,38
Msm 5%	2,15 (2,16)	4,96

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B8. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cério impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BCe 1%	0,74 (0,43)	1,69
BCe 2,5%	1,15 (1,09)	2,63
BCe 5%	1,96 (2,18)	4,48

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B9. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cobalto impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BCo 1%	0,59 (0,38)	1,57
BCo 2,5%	1,00 (0,94)	2,66
BCo 5%	1,51(1,88)	4,02

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B10. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cromo impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BCr 1%	0,66 (,043)	1,54
BCr 2,5%	1,12 (1,07)	2,62
BCr 5%	1,94 (2,14)	4,88

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B11. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de cobre impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BCu 1%	0,94 (0,43)	2,16
BCu 2,5%	1,17 (1,09)	2,69
BCu 5%	1,86 (2,17)	4,28

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B12. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de gadolínio impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BGd 1%	0,62 (0,40)	1,54
BGd 2,5%	1,12 (1,00)	2,78
BGd 5%	1,80 (2,01)	4,47

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B13. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de lantânio impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BLa 1%	0,63 (0,43)	1,44
BLa 2,5%	1,19 (1,08)	2,73
BLa 5%	2,11 (2,18)	4,84

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Tabela B14. Cálculo do teor de carbono experimental e teórico e da quantidade efetiva de complexo de samário impregnado na bentonita.

Material	Teor de carbono^a	Quantidade efetiva de complexo (%)
BSm 1%	0,93 (0,43)	2,15
BSm 2,5%	1,27 (1,08)	2,93
BSm 5%	1,95(2,16)	4,50

^aValores experimentais e teóricos, fora e dentro dos parêntesis, respectivamente.

Anexo 3

Trabalhos em Congresso e Artigo Publicado

ANEXO 3



ANAIS DO 8º ENCAT - REGIONAL 1
Natal, 28 a 30 de Novembro de 2010



Obtenção de acetato de etila usando catalisadores do ácido 12-tungstofosfórico suportado em sílica-alumina.

Flávia C. G. de Mattos^{1*}, José A. Dias¹

¹Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970. *mattos_flavia@hotmail.com

Introdução

Heteropoliácidos (HPAs) constituem uma classe de polioxometalatos onde o ânion central (fosfato, borato ou silicato) encontra-se em um poliedro e suas arestas são óxidos de metais de transição (José *et. al.*, 2005). Uma das principais desvantagens de heteropoliácidos é sua baixa área superficial, a qual pode ser melhorada através da incorporação em suportes de alta área superficial específica.

A sílica-alumina é um óxido binário, de natureza amorfa, consistindo de tetraedros de SiO₄ e AlO₄. Os sólidos com baixo teor de alumínio contêm tetraedros de SiO₄ compartilhados pelo vértice e os átomos de alumínio quase randomicamente distribuídos no sólido (Tanabe *et. al.*, 1989).

A reação de esterificação para obtenção de acetato de etila é uma das várias reações em que catalisadores heterogêneos suportados são comumente aplicados. A catálise heterogênea está ganhando mais atenção na literatura por ser de mais fácil separação. Diante disso, o objetivo deste estudo foi otimizar os parâmetros da reação de esterificação do ácido acético com etanol usando catalisadores de HPW suportados em sílica-alumina.

Metodologia

Catalisadores de H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) suportado em sílica-alumina (12% Al₂O₃) foram preparados nos teores de 15, 20, 30 e 40% m/m por meio de impregnação. A atividade catalítica dos catalisadores foi testada na reação de esterificação do ácido acético com etanol. As reações foram realizadas em mini-reatores de 5 ou 10 mL contendo 2,00 g de ácido acético e a quantidade necessária de etanol anidro para reações com razão molar igual a 2:1, 1:1 e 1:2 (ácido acético:etanol). A quantidade de catalisador (2%, 5%, 10% e 15% m/m) foi variada em relação ao ácido acético. O sistema foi analisado em quatro diferentes tempos de reação (1, 2, 4 e 6 h) e em duas temperaturas (80 e 100 °C). Após a reação, cada amostra foi resfriada a temperatura ambiente, centrifugada para remover o catalisador e analisada em um cromatógrafo gasoso (CG-17 A) da marca Shimadzu.

Resultados e Discussão

A primeira reação catalítica visou testar o melhor teor de HPW nos catalisadores da série preparada. A partir da Figura 1 observa-se que o catalisador mais ativo foi o de 30%HPW/SiO₂-Al₂O₃, com 78,3% de conversão. Este catalisador foi escolhido para a otimização da temperatura, da razão molar de ácido acético:etanol, da razão de catalisador:ácido acético e do tempo de reação.

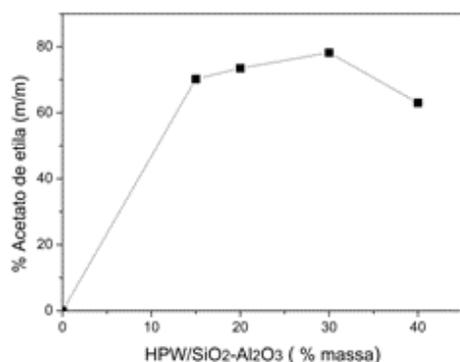


Figura 1. Reação de esterificação dos catalisadores com 15, 20, 30 e 40%HPW/SiO₂-Al₂O₃ (razão molar ácido:etanol = 2:1, 10% de catalisador, 100°C e 4 h).

O segundo parâmetro otimizado foi a temperatura. O resultado obtido foi a diminuição da conversão de 78,3% para 54,8% ao diminuir a temperatura de 100 °C para 80 °C. Esta observação indica que 100 °C foi a temperatura ideal para o uso do catalisador.

A otimização da razão de catalisador para o ácido acético foi feita para quatro razões; 2, 5, 10 e 15% m/m, os demais parâmetros foram mantidos constantes. Os melhores resultados foram as razões de 10 e 15%, com conversões de 78,3% e 79,3%, respectivamente. Foi escolhida para os próximos testes a razão de 10% m/m.

Os testes da influência da razão molar ácido:etanol mostrou que a atividade do catalisador é maior para a razão molar (2:1). As reações ocorreram a 100 °C por 4 h com 10% m/m de catalisador.

O estudo da cinética da esterificação mostrou que a reação atinge seu máximo em aproximadamente duas horas (Figura 2). As variações observadas com quatro e seis horas estão dentro do erro experimental do método que se aproxima de ±5%.

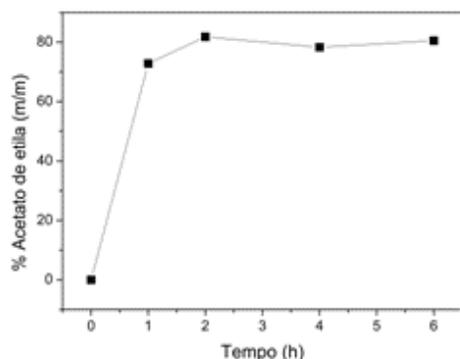


Figura 2. Efeito do tempo de reação de esterificação do ácido acético com etanol catalisada por 30%HPW/SiO₂-Al₂O₃ (100 °C, 10% de catalisador, razão ácido:etanol = 2:1).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IQ/UnB/DPP/IQ, MCT/CNPq, FINATEC, FAPDF.

Referências

1. JOSÉ, N. M., PRADO, L.A. S.A. **Quim. Nova** 28, 281-288, 2005.
2. TANABE, K., MISONO, M., ONO, Y., HATTORI, H. **Surf. Sci. Catal.** 51, 1989.

Caracterização e Atividade Catalítica de Argilas Modificadas com Cu(II) e Cu(DS)₂

Flávia C. G. de Mattos^{1*}, Lucas M. S. Caminha¹, Grace F. Ghesti², Silvia C. L. Dias¹, José A. Dias¹ e Julio L. de Macedo^{1*}.

¹Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília, Brasília-DF. *E-mail: flavia.mattos06@gmail.com, julio@unb.br.

²Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Gama-DF

Resumo-Abstract

Esse trabalho reporta a preparação, caracterização e aplicação de argilas do tipo bentonita e montmorilonita modificadas com cobre(II) e bis-dodecilsulfato de cobre(II). Este último é uma combinação de surfactante com ácido de Lewis que tem se mostrado bastante ativa em reações de esterificação e transesterificação. Foram testadas duas formas de inserção do Cu(DS)₂ na camada interlamelar das argilas: 1) formação do composto no interior da camada; e 2) inserção do composto previamente sintetizado. Os materiais preparados foram testados na esterificação do ácido acético com etanol e conversões entre 28 e 100% foram observadas após uma hora de reação. Dentre eles, a montmorilonita preparada com inserção direta do Cu[DS]₂ apresentou a maior conversão (100%). Após a reação, o catalisador recuperado foi utilizado em um segundo ciclo e apresentou 91% de conversão. A perda de atividade foi atribuída à lixiviação das cadeias de dodecilsulfato. Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar (CHN e FRX/EDX), difração de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTG/DTA) e medidas de infravermelho (FTIR).

Palavras-chave: montmorilonita, bentonita, esterificação, cobre(II), dodecilsulfato.

This work reports the preparation, characterization and application of bentonite and montmorillonite clays modified with copper(II) and copper(II) bis-dodecylsulfate. The latter is a combination of surfactant and Lewis acid, which has shown to be very active in esterification and transesterification reactions. Two procedures were tested for the insertion of Cu(DS)₂ in the interlamellar layer of both clays: 1) synthesis of the compound within the interlayer; and 2) insertion of the previously synthesized compound. The prepared materials were tested in the esterification reaction of acetic acid with ethanol and conversions between 28 and 100% were obtained after 1 h. Among then, the montmorillonite modified by the direct insertion of Cu[DS]₂ showed the highest conversion (100%). After the reaction, the recovered catalyst was used in a second catalytic cycle, showing a 91% conversion. The loss of activity was attributed to the leaching of dodecylsulfate hydrocarbon chain. All catalysts were characterized by elemental analysis (CHN and XRF/EDX), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG/DTA) and infrared measurements (FTIR).

Keywords: montmorillonite, bentonite, esterification, copper(II), dodecylsulfate.

Introdução

Devido à preocupação com o meio ambiente, a indústria vem buscando fontes de energia mais limpas que as dos derivados de petróleo (1). O biodiesel, que é estudado desde a Segunda Guerra Mundial, possui propriedades muito similares ao do diesel do petróleo e também confere propriedades mais seguras, como por exemplo, alto ponto de fulgor e baixa toxicidade (1, 2). A reação para obtenção do biodiesel geralmente é feita por catálise homogênea com excelente atividade, no entanto deve ser levado em consideração o fator ambiental, a natureza corrosiva e a necessidade de neutralização (3). Os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente recuperados após a reação e por esse motivo estão ganhando mais atenção e se tornando os mais citados na literatura para a produção de biodiesel.

As argilas do tipo montmorilonita e bentonita são da classe das esmectitas e são filossilicatos compostos por uma folha octaédrica de alumínio entre duas folhas tetraédricas de silício que possuem carga negativa (4). A carga negativa é contrabalanceada por cátions no espaço interlamelar, onde também é possível colocar espécies mais ativas e/ou que aumentam o espaço interlamelar, facilitando a catálise. Além disso, a inserção dessas espécies leva a uma maior estabilização física, evitando assim a degradação do catalisador após ciclos reacionais.

O principal objetivo deste trabalho é investigar a atividade catalítica de catalisadores preparados a partir das argilas bentonita e montmorilonita, usando cátions de Cu(II) como carga de compensação e o composto bis-dodecilsulfato de cobre(II). Na caracterização do material foram usadas as técnicas de difração de raios X (DRX), infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e análises térmicas (TG/DTG/DTA).

Experimental

Materiais

Os materiais montmorilonita K-10 (Aldrich), bentonita (Nacalai Tesque), cloreto de cobre(II) dihidratado (Vetec), dodecilsulfato de sódio (Aldrich), etanol (Vetec) e ácido acético (Vetec) foram utilizados como fornecidos.

Preparação das argilas com cobre como cátion de compensação (Bent-Cu e Mont-Cu)

Primeiramente as argilas foram submetidas a troca iônica com cloreto de cobre, seguindo o procedimento descrito abaixo.

Para a preparação das argilas com cobre(II) no seu espaço interlamelar, foram preparadas suspensões da montmorilonita K-10 (Mont) e bentonita (Bent) em solução 0,2 mol/L de cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 80 °C sob agitação magnética por 72 h, sendo que a cada 24 h a solução era trocada por outra com mesma concentração. Em seguida, as argilas foram lavadas com água até estarem livres de íons cloreto.

Preparação do complexo dodecilsulfato de cobre(II)

Para a preparação do complexo foram usados cloreto de cobre dihidratado e dodecilsulfato de sódio (SDS). Estes foram dissolvidos separadamente em água destilada aquecida em banho-maria, em seguida, adicionou-se a solução de SDS à solução de cloreto de cobre(II) sob agitação à baixa temperatura. O precipitado formado, bis-dodecilsulfato de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{DS})_2$), foi filtrado, lavado e seco em dessecador.

Em seguida, foram testadas duas metodologias para incorporação do bis-dodecilsulfato de cobre(II) nas argilas:

Método 1 - Preparação das argilas modificadas com dodecilsulfato de sódio (Mont-DSN e Bent-DSN):

Formação do complexo dentro da lamela da argila, para isso as argilas Bent-Cu e Mont-Cu foram tratadas com solução de dodecilsulfato de sódio (SDS).

A preparação das argilas modificadas consistiu na incorporação do SDS no espaço interlamelar dos materiais Bent-Cu e Mont-Cu utilizando-se uma suspensão da argila em solução 0,2 mol/L de SDS a 80 °C sob agitação magnética por 72 h, com troca da solução a cada 24 h.

Método 2 - Preparação da argila modificada com $\text{Cu}(\text{DS})_2$ (Bent-DSC e Mont-DSC)

Inserção do composto $\text{Cu}(\text{DS})_2$ previamente preparado nas argilas Mont-Cu e Bent-Cu.

A preparação das argilas modificadas consistiu na incorporação do $\text{Cu}(\text{DS})_2$ no seu espaço interlamelar utilizando-se uma suspensão da argila em solução 0,2 mol/L de $\text{Cu}(\text{DS})_2$ a 80 °C sob agitação por 72, com troca da solução a cada 24h.

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e análises térmicas (TG/DTG/DTA).

Difração de raios X

Difração de raios-X (DRX) foi obtida a 2° min^{-1} com um difratômetro da Bruker, modelo D* FOCUS, com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 30 mA.

Análise elementar de C e H

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

Medidas de infravermelho

Espectros de FTIR foram obtidos a partir de um espectrofotômetro da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, equipado com um detector de DTGS. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr (128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}).

Análises térmicas

As curvas de TG/DTG/DTA foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA, usando ar sintético (99,999%) como gás de purga (100 mL/min). As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 1000°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fluorescência de raios X por energia dispersiva

Os dados de FRX foram obtidos utilizando um espectrômetro da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$), com tubos de raios X com alvo de ródio.

Atividade catalítica

A atividade catalítica dos catalisadores preparados foi testada na reação de esterificação do ácido acético. As reações foram realizadas em mini-reatores de 5 mL contendo 2 g de ácido e a quantidade necessária de etanol anidro para reações com razão molar igual a 2:1 (ácido acético:etanol). Os catalisadores foram ativados em mufla (EDG, model 3P-S) a 100°C por 1 h antes da reação. A quantidade de catalisador foi de 10% m/m em relação ao ácido. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h a 80°C . Após a reação, cada amostra foi resfriada a temperatura ambiente e centrifugada para separar o catalisador. A conversão das reações foi determinada em um CG-FID da Shimadzu, modelo GC-17A.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A composição química dos catalisadores foi verificada por análise elementar de CHN e FRX/EDX, conforme Tabela 1. A análise por FRX/EDX foi feita após calcinação dos materiais a 1000°C , para que pudesse ser calculada a quantidade de oxigênio. Sendo assim, as fórmulas estruturais da montmorilonita e da bentonita puderam ser determinadas a partir da fórmula geral (4) (vide abaixo):



Tabela 1. Análise elementar das argilas determinada por EDX e CHN após 24 h em ambiente hidratado.

Amostras		
Elemento (%m/m)	Montmorilonita	Bentonita
Si	76,5	70,3
Al	15,4	20,5
Fe	3,4	3,8
K	1,9	0,3
Mg	1,6	2,9
Ti	0,6	0,1
Ca	0,2	1,4
OH	9,9	10,1
O	46,3	47,3

Foram obtidos difratogramas das argilas puras, modificadas com cobre e com dodecilsulfato de cobre(II). Os padrões de DRX, Figura 1, são característicos de arranjos lamelares. O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido do pico de difração mostrou que ao colocar o cobre (II) na intercamada da montmorilonita, esta se expande de 1,36 nm para 1,60 nm. No entanto, a inserção direta do composto $\text{Cu}(\text{DS})_2$ (Mont-DSC) diminuiu o espaçamento para 1,49 nm. O mesmo comportamento ocorre para a bentonita quando acrescida do cobre. Já no difratograma da bentonita com a inserção direta do composto (Bent-DSC) são identificados dois outros picos estranhos aos outros. Esses picos são referentes ao dodecilsulfato de cobre(II), marcados com asterisco (*). Esses picos, juntamente com a distância medida para a intercamada da bentonita (1,49nm) são evidências de que o complexo não se encontra entre as lamelas, e sim na superfície externa da argila.

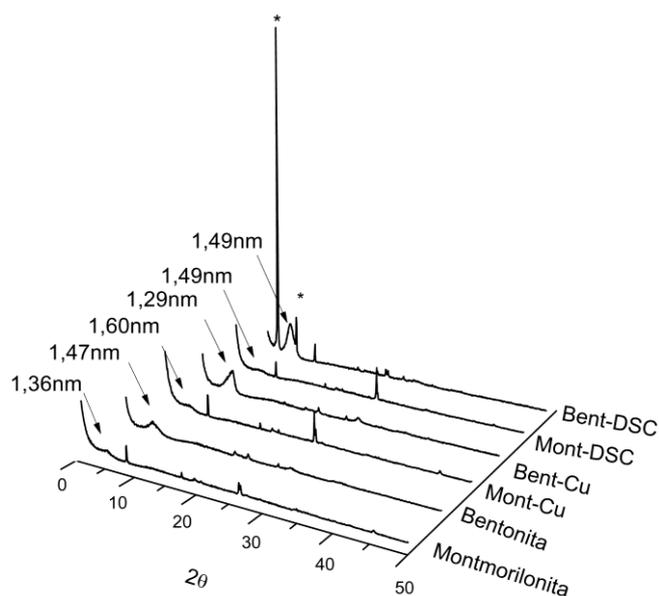


Figura 1. Difratograma de raios X das argilas puras, trocadas com cobre(II) e com dodecilsulfato de cobre(II).

A análise de FTIR, Figura 2, comprovou a presença do $\text{Cu}(\text{DS})_2$ na argila (Mont-DSC). Observou-se bandas características das cadeias de alquila e grupos sulfato do dodecilsulfato em 2957 e 2870 cm^{-1} , relativa ao $\nu(\text{CH}_3)$, em 2919 , 2851 cm^{-1} , relativa ao $\nu(\text{CH}_2)$, e em 852 cm^{-1} , associada com ao estiramento simétrico S-OC (5). As outras bandas características relacionadas aos grupos alquila e ao grupo OSO_3^- não puderam ser observadas devido à sobreposição com as bandas do estiramento Si-O presente na estrutura lamelar da argila(6). O mesmo ocorreu para a bentonita.

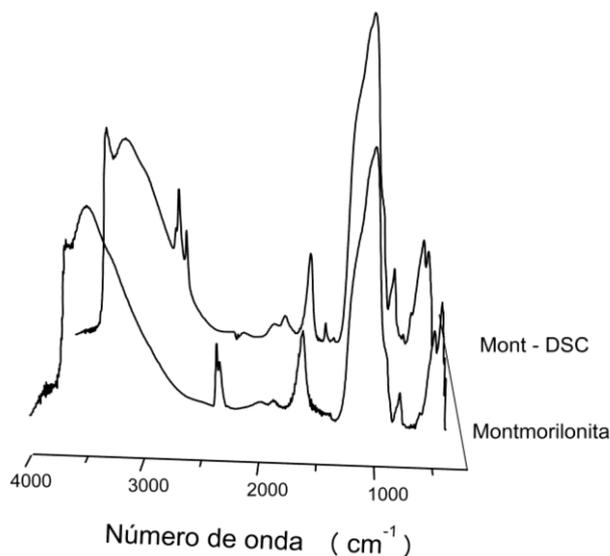


Figura 2. FTIR da argila montmorilonita K-10 pura e com o catalisador $\text{Cu}(\text{DS})_2$.

Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas para estudar o comportamento térmico dos catalisadores. Foram feitas as análises das argilas puras, com cobre em seu espaço interlamelar e com o dodecilsulfato de cobre(II). As decomposições da montmorilonita e da bentonita puras são bem similares. Ocorre uma perda de massa de 12,7% entre $30-290^\circ\text{C}$ que está relacionada a eliminação de moléculas de água, adsorvidas fisicamente e coordenadas aos cátions de compensação, e formação das argilas anidras (estágio I), o máximo endotérmico está a 51°C . De $290-830^\circ\text{C}$ há uma segunda perda de massa endotérmica de 4,6% com um máximo em 671°C correspondente à desidroxilação, Figura 3.

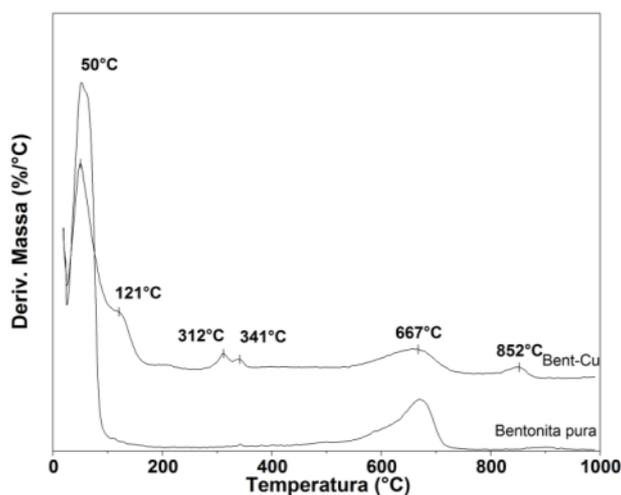


Figura 3. Curvas DTG da argila bentonita pura e com cobre(II).

As mesmas similaridades ocorrem entre as argilas trocadas para cobre. São vistas perdas de massa de 10,9% entre 30-290 °C, com máximo em 50,2°C e um ombro em 112 °C referentes à água de hidratação e água coordenada ao cobre. No entanto, quatro outras bandas estão presentes em 311, 337, 656 e 848 °C resultando um total de 5,5% de massa perdida relativas a desidroxilação da Bent-Cu. Estas perdas de massa podem estar relacionadas a saturação da carga da lamela devido a penetração de íons Cu(II) nas lamelas octaédricas da estrutura (6). Acima de 900 °C ocorrem mudanças estruturais e o desenvolvimento de cristobalita e mulitas na montmorilonita (7).

Nos materiais Bent-DSC e Mont-DSC há perda inicial de massa endotérmica de 15,8% entre a temperatura ambiente e ~200°C relacionada a eliminação de moléculas de água, com seu máximo em 53,4°C. Um ombro em 145°C pode estar relacionado não só à perda de moléculas de água coordenadas, mas também à dessorção das longas cadeias carbônicas do dodecilsulfato. Entre 200-800°C, com perda de massa de 11,3%, ocorre a desidroxilação das argilas e a transformação exotérmica de coque em CO₂ e H₂O.

Foram realizadas análises dos catalisadores Bent/Mont-DSC e Bent/Mont-DSN por FRX/EDX para o cálculo quantitativo de cobre nas amostras. Os resultados obtidos, Tabela 2, indicam que a bentonita apresenta um maior teor de C que a montmorilonita. No entanto, no caso da Bent-DSC, foi observado por DRX a formação do composto Cu[DS]₂ fora das lamelas da argila.

Tabela 2. Resultados de FRX/EDX dos catalisadores.

Amostras	Elementos %(m/m)			
	C	H	S	Cu
Bent-DSN	13,98	3,10	3,11	2,88
Mont-DSN	5,22	1,71	1,16	0,14
Bent-DSC	13,66	3,34	3,04	3,65
Mont-DSC	3,39	1,56	0,78	1,06

Atividade catalítica dos materiais

A atividade dos catalisadores Montmorilonita, Bentonita, Bent/Mont-Cu, Bent/Mont-DSN e Bent/Mont-DSC foi testada na reação de esterificação do ácido acético. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos usando uma razão molar 2:1 de ácido acético:etanol a 80°C e 10% m/m de catalisador por 1h.

Tabela 3. Resultados de conversão da esterificação do ácido acético para produzir acetato de etila (erro de 5%).

Catalisador	Conversão (%)	
	1º Ciclo	2º Ciclo
Bentonita	30,0	-
Montmorilonita	38,6	-
Bent-Cu	48,8	68,4
Mont-Cu	49,8	-
Bent-DSN	67,2	62,3
Mont-DSN	27,5	-
Bent-DSC	95,1	100,0
Mont-DSC	100,0	90,9

Os resultados mostraram que os catalisadores Bent-DSC e Mont-DSC apresentam uma alta conversão na reação de esterificação. No entanto, é possível identificar que o resultado da Bent-DSC é via catálise homogênea, já que são vistos picos referentes ao dodecilsulfato de cobre(II) no DRX (Figura 1). Durante a reação foi observado uma coloração azul, relacionada ao Cu(II), no meio reacional. O catalisador que apresentou melhor desempenho é o Mont-DSC, que com um erro experimental de 5%, apresenta conversão de 100%.

Os catalisadores mais ativos foram recuperados após o 1º ciclo e testados novamente na reação de esterificação do ácido acético (Tabela 3), evidenciando uma maior atividade para os catalisadores Bent/Mont-DSC. A análise por CHN dos catalisadores após o 1º ciclo mostrou que para ambos os catalisadores houve uma redução do conteúdo de carbono, 1,63 e 1,35% para a Bent-DSC e a Mont-DSC, respectivamente. Desta vez não houve formação de coloração azul no meio reacional para a Bent-DSC. Estes resultados mostram que, embora tenha ocorrido lixiviação de cadeias de dodecilsulfato após o 1º ciclo, estes catalisadores se mantiveram ativos na reação de esterificação do ácido acético com etanol. A atividade e estabilidade dos materiais frente a mais ciclos catalíticos é objeto de estudo atual deste grupo de pesquisa.

Conclusões

A partir da síntese e caracterização dos materiais preparados podemos afirmar que o composto bis-dodecilsulfato de cobre(II) foi inserido na intercâmara dos materiais com ambas rotas, exceto para a bentonita, que apresentou evidências para formação do $\text{Cu}(\text{DS})_2$ no estado sólido ao tentar inserir o composto já preparado no interior da lamela. Os resultados das reações mostraram que, dentre os materiais, o de montmorilonita e bentonita preparados com o complexo previamente sintetizado e posteriormente inserido na intercâmara (Bent/Mont-DSC) foram os catalisadores mais ativos na reação estudada. Conversões maiores que 95% foram atingidas na esterificação do ácido acético. No entanto, os resultados de caracterização evidenciaram que o 1º ciclo de reação de esterificação com o catalisador de bentonita (Bent-DSC) apresentou contribuição de catálise homogênea. No entanto, para ambas as amostras foram observadas a lixiviação de cadeias de dodecilsulfato após o 1º ciclo. A aplicação destes catalisadores em um 2º ciclo evidenciou que ambos mantiveram a atividade catalítica. Com os resultados de reação foi possível escolher a segunda rota de preparação do catalisador, i.e., a inserção do complexo já preparado, como o melhor caminho para a síntese de novos materiais.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao MCT/CNPq, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, CAPES/UnB, UnB/IQ, DPP/UnB, CNPq e FINATEC pelos auxílios recebidos.

Referências

1. S. Yan; S. O. Salley; K.Y. Simon Ng *Appl. Catal. A: General*. **2009**, 353, 203-212.
2. P. R. Muniyappa; S. C. Brammer; H. N. Bioresour. *Technol.* **1996**, 56, 19-24.
3. T.A. Peters; N.E. Benes; A. Holmen; J.T.F. Keurentjes, *Appl. Catal. A. General* **2006**, 297, 182-188.
4. M.F. Brigatti, E. Galan, B. K.G. Theng, In *Handbook of Clay Science*, eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly **2006**, cap. 2, 25.
5. G. F. Ghesti; J. L. Macedo; V. C. I. Parente; J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Appl. Catal. A* **2009**, 355, 139.
6. S. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Z. Dang, *Applied Clay Science* **2010**, 50, 330-336
7. B. Caglar; B. Afsin; A. Tabak; E. Eren, *Chem. Eng. J.* **2009**, 149, 242-248.

Investigation of the Lewis Acid-Surfactant-Combined Catalyst [Cu(C₁₂H₂₅SO₄)₂] in Bentonite Clay for Heterogeneous Applications

*Flávia C. G. de Mattos**, *Lucas M. S. Caminha*, *Grace F. Ghesti*, *Silvia C. L. Dias*, *José A. Dias* and *Julio L. de Macedo**. *Universidade de Brasília, Brasília, Brasil.*
**flavia.mattos06@gmail.com and julio@unb.br*

Introduction

The application of catalysts with surfactants in green chemistry is an important route for the development of new materials. The use of Lewis acid-surfactant-combined (LASC) catalysts for organic reactions in water is increasing in literature.^{1,2} The heterogeneization and stabilization of these materials on a solid surface would increase their applications in catalysis. The interlamellar space of clays have been used to accommodate different species for several fields in chemical research.¹

The principal goal of this work is to investigate the activity of the LASC catalyst *bis*(dodecylsulfate)copper(II) in bentonite clay prepared by different methods. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared measurements (FTIR), thermal analysis (TG/DTG/DTA) and elemental analysis (XRF/EDX and CHN).

Experimental

For the preparation of the materials, two methods were tested to incorporate the *bis*(dodecylsulfate)copper(II) to the clay:

Method 1 – Preparation by wet impregnation (Bent-DSC)

The incorporation of [Cu(DS)₂] consisted of a slurry of the clay with 0.2 mol/L solution of [Cu(DS)₂] at 80 °C for 72 h under magnetic stirring. A fresh solution was added to the system every 24 h. The [Cu(DS)₂] was prepared using the procedure described in reference 2.

Method 2 – Preparation by incipient wetness (BCu-1%)

A known amount [Cu(DS)₂], dissolved in a water/ethanol mixture, was added to the bentonite clay, dried at 200 °C for 1 h, in a dry box with nitrogen atmosphere and then dried at room temperature.

Catalytic activity

The catalytic activities of the prepared materials were tested in the esterification reaction of acetic acid with ethanol. The reactions were carried out in glass reactors containing acetic acid and the required amount of anhydrous alcohol for the reactions with 2:1 molar ratio. The catalyst was activated in a muffle furnace at 100 °C for 1 h. The amount of catalyst was 10% w/w related to the acetic acid. The system was stirred at 80 °C for 1 h. The conversion was determined by GC-FID.

Results and Discussion

Characterization of the synthesized materials

The X-ray powder diffraction patterns are characteristic of lamellar arrangements. The interlamellar space (d_{hkl}) obtained using the first method of synthesis (Bent-DSC) increased from 1.47 nm, pure hydrated bentonite, to 1.49 nm. In addition, two other peaks related to *bis*(dodecylsulfate)copper(II) at lower angles indicated that the complex is partially located on the external surface of the clay. For the BCu-1% material, an value of 1.12 nm was obtained, but it was not possible to measure the

interlamellar space of the dried bentonite to determined if the value obtained for the BCu-1% corresponded to an interlamellar increased.

The FTIR spectrum of BCu-1% showed the presence of $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ in the prepared material. Bands corresponding to the surfactant alkyl chain and sulfate groups were observed at 2957, 2919, 2851 and 1870 cm^{-1} , Figure 1.2 The other bands, related to alkyl groups and OSO_3^- group, could not be observed due to an overlap with the bands of the lamellar structure of the clay.³

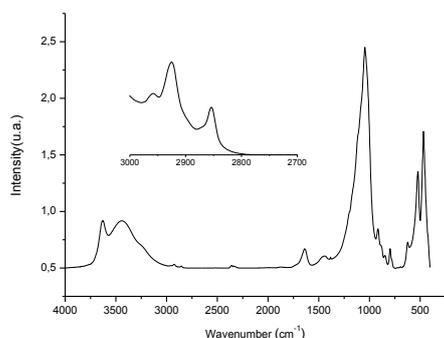


Table 1. Yield and catalytic activity (turnover frequency or TOF) values for the esterification reaction of acetic acid.

Sample	Yield (%)	TOF
BCu 1%	74.4	1740.7
Bent-DSC	95.5	2173.8
Bentonite	30.0	-

Figure 1. FTIR of bentonite prepared by incipient wetness (BCu-1%).

Catalytic activity of the materials

The catalytic activity of bentonite, Bent-DSC and BCu-1% was tested in the esterification reaction of acetic acid with ethanol (Table 1). The results showed that both catalyst containing $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ were very active in the reaction when compared to the pure bentonite clay. However, for Bent-DSC it was possible to identify a blue coloration, related to free $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$, in the reaction medium, evidencing a contribution from homogeneous species for the production of ethyl acetate.

For the catalyst prepared by incipient wetness (BCu-1%), there was no evidence of homogeneous contribution during the reaction. The catalyst showed a remarkable activity due to the low content of $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ in the material.

Conclusions

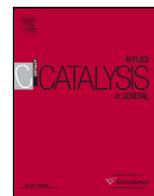
The characterization results obtained so far indicated that the compound *bis*(dodecylsulfate)copper(II) was successfully use as a heterogeneous catalyst in the bentonite interlayer by using the incipient wetness method. In the wet impregnation method, XRD measurements evidenced the formation of $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ on the external surface of the clay. These species act as homogeneous catalyst in the esterification reaction and a different approach for the preparation of this material is in development. The catalyst prepared by incipient wetness showed a remarkable catalytic activity with no evidence of homogeneous contribution.

Acknowledgements

The authors are grateful to MCT/CNPq, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, Petrobras, CAPES/UnB, UnB/IQ, DPP/UnB, CNPq and FINATEC for the financial support.

References

1. M.F. Brigatti, E. Galan, B. K.G. Theng, In *Handbook of Clay Science*, eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly **2006**, cap. 2, 25.
2. G. F. Ghesti; J. L. Macedo; V. C. I. Parente; J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Appl. Catal. A* **2009**, 355, 139.
3. S. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Z. Dang, *Applied Clay Science* **2010**, 50, 330-336.



Lewis acid/surfactant rare earth trisdodecylsulfate catalysts for biodiesel production from waste cooking oil

Flávia C.G. de Mattos, Joina A. da S. de Souza, Ana B. do A. Cotrim, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C.L. Dias, Grace F. Ghesti*

Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Instituto de Química, caixa postal 4478, Brasília, DF, 70904-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 November 2011
Received in revised form 6 February 2012
Accepted 10 February 2012
Available online 28 February 2012

Keywords:

Rare earth trisdodecylsulfate
Lewis acid-surfactant-combined catalyst
Transesterification
Esterification
Biodiesel

ABSTRACT

This work reports the synthesis, characterization and application of rare earth (La, Ce, Sm and Gd) trisdodecylsulfate materials as Lewis acid-surfactant-combined catalysts for the production of biodiesel from waste cooking soybean oil. All the solid materials showed a bilayer lamellar arrangement with the dodecylsulfate molecules in a head to head, tail to tail packing. The reaction between commercial feedstocks (soybean oil and oleic acid) with ethanol was used separately to study La, Ce, Sm and Gd catalyst activities for transesterification (conversions of 73, 92, 53 and 73%) and esterification (conversions of 87, 80, 75 and 85%) after 1 h, respectively. Among them, cerium(III) trisdodecylsulfate showed the highest catalytic activity ($\text{TOF} = 29.5 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}$) for transesterification, while lanthanum(III) and gadolinium(III) trisdodecylsulfates were the most active for esterification ($\text{TOF} = 28.7 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}$). The application of the studied catalysts for the simultaneous transesterification and esterification reaction of waste cooking oil, containing 8.8 wt.% of free fatty acids (FFAs), with ethanol showed conversions of 76 (3.3 wt.% of FFAs), 79 (5.3 wt.% of FFAs), 81 (2.5 wt.% of FFAs) and 86% (0.0 wt.% of FFAs) after 1 h for La, Ce, Sm and Gd catalysts, respectively. Thus, gadolinium(III) trisdodecylsulfate was the best material for the conversion of waste feedstock to produce biodiesel. However, cerium(III) trisdodecylsulfate was less susceptible to deactivation, exhibiting conversion values of 92, 81 and 77% for the 1st, 2nd and 3rd reaction cycles. The catalysts were characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction (XRD), ^1H NMR, thermal analysis (TG/DTG/DTA) and FTIR measurements.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Biodiesel is a renewable and alternative fuel to petroleum-based diesel that is non-toxic and biodegradable [1–5]. Currently, biodiesel is produced by transesterification reaction from vegetable oils, such as, rapeseed, soybean and palm oil. However, the major obstacle to the commercialization of biodiesel from vegetable oils is primarily the high cost of raw materials in the global market [2,4]. Furthermore, the oils are important commodities in the human food supply chain and therefore, their conversions to biodiesel in a long run may not be sustainable. As an alternative, the use of cheap feedstocks, such as, waste cooking oil, soapstock (byproduct of vegetable oil refinery) and non-edible oils may improve the economic feasibility of biodiesel [3–9].

The current commercial technology (homogeneous base catalyst) is not suitable for the transesterification of waste cooking oil due to its high free fatty acid (FFA) and water contents. Homogeneous acid catalysts show better adaptability to FFAs than basic catalysts and can catalyze esterification and transesterification reactions simultaneously [4,10–17]. However, the separation of the catalyst and serious environmental problems (e.g., corrosion, etc.) limit their use.

The development of new active materials in both reactions of transesterification and esterification is very important and several catalysts have been reported in the literature for the production of biodiesel [12]: zeolites [13], anionic resins [14], solid basic catalysts [18], sugar derived catalysts [19], metal oxides [20], mesoporous materials [21], supported catalysts [22,23], etc. Our group recently reported the synthesis, characterization and use of cerium(III) trisdodecylsulfate trihydrate [$\text{Ce}(\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] as a Lewis acid-surfactant-combined catalyst (LASC) for the production of biodiesel [24]. It was proposed that the hydrocarbon chain of the LASC catalyst increases the interaction between the hydrophobic feedstock and its Lewis acid sites. Other authors have reported similar results for both Brønsted and Lewis acid sites bound to surfactant molecules [12–29]. Micellar catalysis is an active area of

* Corresponding author. Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brazil. Tel.: +55 61 3107 3847; fax: +55 61 3368 6901.

E-mail addresses: julio@unb.br (J.L. de Macedo), grace@unb.br (G.F. Ghesti).

URL: <http://www.unb.br/iq/labcatálise> (G.F. Ghesti).

research [12–24] and the observed catalytic results are attributed to the physicochemical properties of micellar environments, which include both electrostatic and hydrophobic interactions and the localized concentration of reactants [30].

The main objective of this study is to investigate the activity of new Lewis acid catalysts in transesterification reactions of waste cooking oil with an alcohol to produce biodiesel. The LASC catalysts used were rare earth (RE) trisdodecylsulfate materials (RE = La, Ce, Sm and Gd) synthesized in our laboratory. Rare earth compounds are widely used in several chemical reactions [29] and have been reported as active materials for esterification reactions [24,31]. The catalysts were characterized by elemental analysis (CHN and XRF/EDX), X-ray powder diffraction (XRD), thermal analysis (TG, DTG and DTA), pyridine adsorption, and spectroscopic analysis (FTIR and NMR). In addition, the alcohol used in transesterification and esterification reactions was ethanol, which is less toxic than methanol and also less expensive due to its high rate production from biomass sugarcane in Brazil. In this sense, the biodiesel produced from ethanol (fatty acid ethyl esters or FAEE) can be seen as a truly renewable fuel.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial refined soybean oil (Soya™), oleic acid (Vetec) and NaCl (Vetec, 99.5%) were used as received. Ethanol (Vetec, 99.8%) was dried over molecular sieves 3A (Aldrich) for at least 24 h before the experiments. MgSO₄·7H₂O (Vetec, 98.0%) was dried at 300 °C for 4 h. The waste cooking oil was obtained from a project developed by our research group (The Biogama Project) in the city of Gama (DF, Brazil) that collects wasted oil in the local community (schools, churches, restaurants and local residents).

2.2. Catalyst synthesis

The rare earth trisdodecylsulfate catalysts, RE[OSO₃C₁₂H₂₅]₃·nH₂O or RE[DS]₃, were synthesized according to Ghesti et al. [24,32].

2.3. Catalyst characterization

XRD analyses were conducted at 1° min⁻¹ with a Bruker D-8 Focus diffractometer with CuKα radiation (λ = 0.15418 nm) at 40 kV and 30 mA.

Carbon and hydrogen elemental analysis were carried out in a Perkin Elmer 2400 Series II CHNS Elemental Analyzer. In addition, X-ray fluorescence measurements were obtained using a spectrometer (model EDX 720, Shimadzu) with a rhodium X-ray source tube for the determination of sulfur and rare earth content. The XRF spectra were collected under vacuum conditions using 2-channels (Ti-U and Na-Sc) set at 50 and 15 kV, respectively.

TG/DTG/DTA curves were obtained in a 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) using air (99.999%) or He (99.999%) as purge gas (100 mL min⁻¹) from room temperature to 1000 °C (10° min⁻¹).

FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 spectrometer (Thermo Scientific) equipped with a DTGS detector. FTIR transmittance measurements were performed using the standard KBr pellet technique (128 scans with 4 cm⁻¹ resolution).

NMR experiments were carried out in a 7.05 T Varian Mercury Plus NMR spectrometer equipped with 5 mm Varian probes (ATB or SW) and using CDCl₃, DMSO, and D₂O as solvents. The conditions used to record the spectra were described elsewhere [33].

Acidity measurements were carried out by liquid phase adsorption using 0.50 g of dry catalyst (100 °C/4 h) in a sealed three-neck round-bottom flask containing 50 mL of anhydrous cyclohexane.

Each system was loaded with sample and solvent inside a nitrogen atmosphere dry box, and then attached to an automatic burette (Metrohm, model 665 Dosimat). An excess of a 0.1 M pyridine solution in cyclohexane was slowly added to the system to ensure that all acid sites were titrated. After 1 h under constant agitation, a 1 mL sample was removed from the solution, centrifuged to remove the catalyst, and placed into a 1 cm quartz cell. The singular absorbance of pyridine at 251 nm was measured with a Beckman DU 650 UV-vis spectrophotometer. The so obtained absorbance was used to calculate the base concentration in solution at equilibrium using an analytical curve. By the difference between the amount of base in solution at equilibrium and the quantity added, the amount of base adsorbed by the solid was calculated. The adsorption experiments were carried out at room temperature (~26 °C).

2.4. Transesterification and esterification reactions

The activity of rare earth(III) trisdodecylsulfate was tested for the production of biodiesel, using soybean oil, oleic acid and waste cooking oil as feedstocks. The reactions were carried out in a 5- or 10-mL, custom-made, glass reactors containing 1.00 g of soybean oil (or oleic acid or waste cooking oil) and the required amount of anhydrous ethanol for the reactions with 1:6 (feedstock to alcohol) molar ratio. The catalysts were activated in a muffle furnace (EDG, model 3P-S) at 100 °C for 4 h with rare earth trisdodecylsulfate (10%, w/w of feedstock). The system was stirred at 100 °C for 1 h. The reaction system used in this work was extensively tested to ensure the reaction conditions chosen (i.e., reaction temperature above the alcohols boiling point), and good reproducibility was found (standard deviation less than 1%) [24].

The reactions were monitored by ¹H NMR using the equation proposed by Ghesti et al. [33], and GC-FID (Shimadzu, model GC-17A) using a polydimethylsiloxane column CBPI PONA-M50-042 from Shimadzu (100 m × 0.25 mm × 0.5 μm) and eicosane (Aldrich, 99%) as internal standard.

The determination of the amount of FFA in waste cooking oil and biodiesel was made by the Cd 3a-63 AOCs method [34]. The samples were dissolved in 125 mL of isopropanol:toluene solution (50%, v/v) containing phenolphthalein and titrated with a standard KOH solution. The results were reported as wt.% of oleic acid.

The determination of sulfur content in the soybean oil and biodiesel was made by the ASTM D5453 method [35] using a fluorescent UV sulfur analyzer (Antek, model 9000HS). The value obtained for soybean oil was 1.90 ppm.

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

The elemental analysis of the synthesized catalysts showed that the content of carbon, hydrogen, sulfur, oxygen and rare earth cations were consistent with the expected theoretical values for La[OSO₃C₁₂H₂₅]₃·3H₂O, Ce[OSO₃C₁₂H₂₅]₃·3H₂O [24], Sm[OSO₃C₁₂H₂₅]₃·3H₂O and Gd[OSO₃C₁₂H₂₅]₃·6H₂O (see Table 1).

The structures of rare earth(III) trisdodecylsulfates were estimated from X-ray and infrared results reported in literature for the hydrate forms of SDS [36–42]. The XRD patterns of RE[DS]₃ were characteristic of lamellar arrangements and showed strong reflections at lower diffraction angles (Fig. 1). The interplanar spacing (*d*_{hkl}) obtained from the diffraction peaks showed a periodicity of 4.36; 3.76; 3.74 and 4.19 nm for the La[DS]₃, Ce[DS]₃, Sm[DS]₃ and Gd[DS]₃ catalysts, respectively. The diffractogram pattern of the Sm[DS]₃ catalyst showed additional peaks due to impurities in the compound, which could be attributed to the interaction between samarium oxide species and the surfactant (Table 1).

Table 1
Elemental analysis of the synthesized catalysts by CHN, XRF/EDX and TG.

Catalyst	%C ^a	%H ^a	%S ^{a,b}	%O ^{a,c}	%RE ^{a,d}
La[DS] ₃ ·3H ₂ O	43.58 (43.71)	8.30 (8.25)	9.50 (9.73)	24.26 (24.26)	14.36 (14.04)
Ce[DS] ₃ ·3H ₂ O ^e	43.66 (43.66)	8.35 (8.24)	9.71 (9.71)	24.23 (24.23)	14.15 (14.15)
Sm[DS] ₃ ·3H ₂ O	43.29 (43.21)	8.11 (8.16)	9.61 (9.61)	22.71 (23.98)	16.28 (15.03)
Gd[DS] ₃ ·6H ₂ O	40.23 (40.73)	8.11 (8.26)	9.06 (9.06)	27.92 (27.13)	14.68 (14.81)

^a The theoretical values are into the parentheses.

^b Determined from XRF/EDX measurements.

^c Determined from the equation %O = 100 – %RE – %C – %H – %S.

^d Determined from the mass of the ash left after TG analysis.

^e Reference [24].

Accordingly to a previous analyses of the Ce[DS]₃ material [24] and the four crystalline phases reported for SDS [36–39], the rare earth structures presented a similar bilayer structure, where the dodecylsulfate molecules were arranged in a head to head, tail to tail packing, alternating polar (water, metal ion and sulfate headgroup) and apolar regions (alkyl chains). Fig. 2 exhibited the FTIR spectra of the SDS and rare earth trisdodecylsulfate catalysts. The spectra of RE[DS]₃ showed bands corresponding to: (i) stretching and bending vibration modes of the alkyl chain that are similar in position and relative intensity [24,40–44]; and (ii) stretching

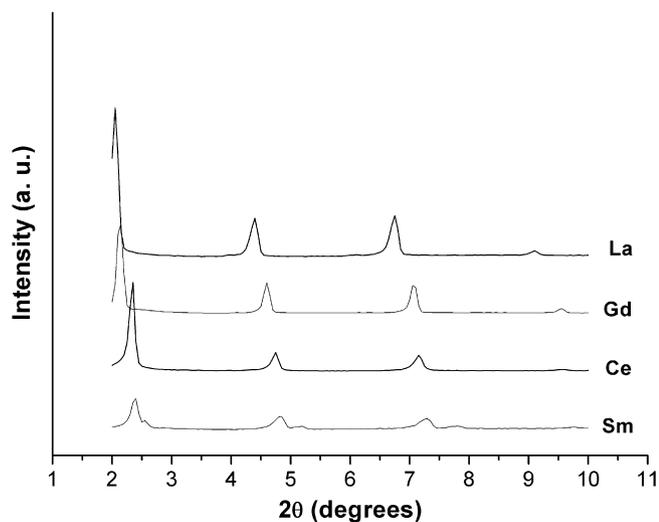


Fig. 1. Diffractogram patterns of the rare earth catalysts.

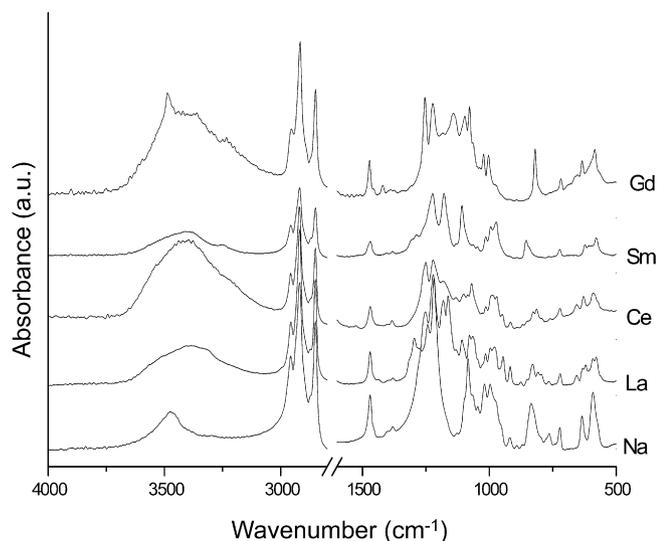


Fig. 2. FTIR spectra of the SDS and rare earth trisdodecylsulfate catalysts.

and bending vibration modes of the anionic headgroup at 463 cm⁻¹ (symmetric OSO₃⁻ bending); 577, 607, and 625 cm⁻¹ (degenerate asymmetric OSO₃⁻ bending); 852 cm⁻¹ (symmetric S–OC stretching); 973 cm⁻¹ (asymmetric S–OC stretching); 1085 and 1104 cm⁻¹ (degenerate symmetric OSO₃⁻ stretching); and 1258, 1215 and 1175 cm⁻¹ (asymmetric OSO₃⁻ stretching) [41,45–47]. The strong shifting and splitting of both symmetric and asymmetric modes, when compared to the SDS spectrum, was attributed to the interaction between dodecylsulfate anions and RE(III) cations [24,45]. As a result, the local geometry of the OSO₃⁻ site is very asymmetric and close to the C_{2v} symmetry [46–49]. The headgroup region has shown to be very sensitive in relation to study the changes caused by positively charged species [41,46,50].

The characterization of the catalysts by ¹H NMR presented profiles with similar NMR lines. Due to the intense signal related to adsorbed water of catalyst and solvent, at 3.36 ppm [43], the other signals showed low intensities. Thus, the signals “a” and “b” in Figs. 3 and 4 could not be integrated for quantification. In Fig. 3, the spectrum of the lanthanum catalyst, which will be used as an example, showed chemical shifts at 0.84 ppm (triplet, J = 6.6 Hz) and 1.23–1.60 ppm (multiplet) [49] in DMSO-d₆. The line related to α-CH₂ in the ¹H NMR spectrum of La[DS]₃ catalyst was shifted to lower values when compared to Sm(III) and Ce(III) materials. This chemical shift can be attributed to a weaker interaction between the lanthanum ion and the sulfate headgroup of the surfactant due to its lower charge density. For gadolinium catalyst, a similar FTIR spectrum was obtained, but due to its paramagnetic properties, the ¹H NMR spectrum could not be acquired.

Thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), and differential thermal analysis (DTA) were used to study the thermal behavior of RE[DS]₃. The decomposition of RE[DS]₃ in air

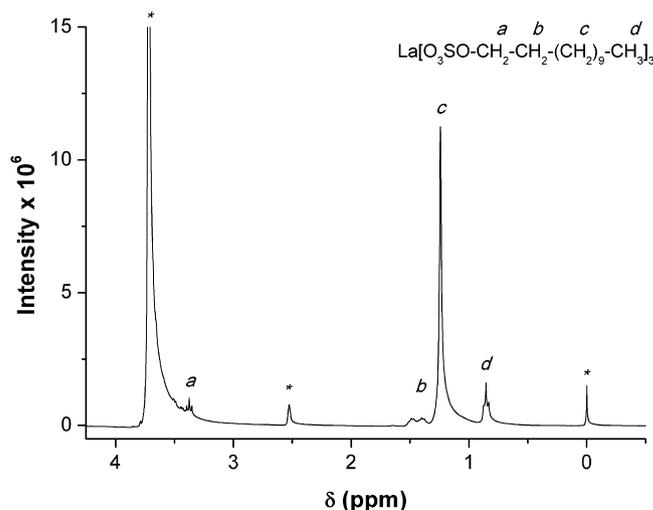


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of La[DS]₃ using DMSO-d₆, signals in 0; 2.48 and 3.36 ppm were related to TMS, DMSO residues and HOD, respectively (signals with *).

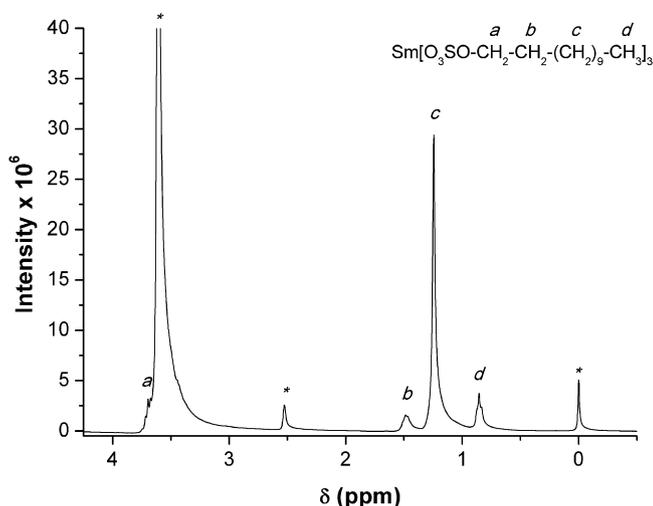


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of $\text{Sm}[\text{DS}]_3$ using $\text{DMSO}-d_6$, signals in 0; 2.48 and 3.36 ppm were related to TMS, DMSO residues and HOD, respectively (signals with *).

atmosphere took place in three stages. The first step (I), from room temperature to 140°C , is related to the endothermic elimination of water molecules and formation of anhydrous $\text{RE}[\text{DS}]_3$. The second step (II), between 140°C and 255°C , corresponded to the endothermic loss of alkyl chain groups, water, and SO_3 , which occurred at lower temperature than the observed for SDS [24]. The release of hydrocarbons at lower temperatures was attributed to strong interactions between rare earth cations and dodecylsulfate molecules [24,49]. This was also observed for the thermal decomposition of strongly bounded dodecylsulfate anions used as templates in the synthesis of mesoporous alumina [51]. These results can also be related with ionic radius of the rare earth cations, which shows that Ce(III) and La(III) exhibited higher temperatures for the second stage of decomposition than Sm(III) and Gd(III). The last stage (III), above 250°C , is related to the exothermic combustion of carbon residues and it occurred at 500, 577, 583 and 588°C for Ce(III), Gd(III), La(III) and Sm(III), respectively. The residual mass after thermal analysis corresponded to the theoretical calculations for the formation of CeO_2 [24], $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ and $\text{Gd}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ species (see Table 1).

The decomposition of $\text{RE}[\text{DS}]_3$ and formation of oxisulfate species (stage three) took place at temperatures lower than observed for pure RE(III) sulfates [50]. This phenomenon was also observed in the literature [52] for the thermal decomposition of double sulfates with organic cations and may be associated with a redox process between RE(III) and residual carbon species originated from the dissociation of dodecylsulfate alkyl chains. The lower temperature in the last stage for $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ was discussed elsewhere [24].

The acidity of anhydrous $\text{RE}[\text{DS}]_3$ was measured by liquid phase pyridine adsorption. Throughout the experiment, the catalyst remained heterogeneous and a slight excess of pyridine was added to the suspension. Table 2 shows the amount of theoretical and experimentally determined acid sites for each material. The concentration of acid sites found corresponds to approximately

Table 2
Results of theoretical and experimental acid sites for each $\text{RE}[\text{DS}]_3$.

Anhydrous catalysts	$n_{\text{theoretical}}$ (mmol g^{-1})	n_{adsorbed} (mmol g^{-1})
$\text{Ce}[\text{DS}]_3^a$	1.07	1.07
$\text{La}[\text{DS}]_3$	1.07	1.42
$\text{Sm}[\text{DS}]_3$	1.06	1.11
$\text{Gd}[\text{DS}]_3$	1.05	1.10

^a Reference [24].

the total amount of cations in the samples $\text{Ce}[\text{DS}]_3$, $\text{Gd}[\text{DS}]_3$ and $\text{Sm}[\text{DS}]_3$. This result indicates that the rare earth catalysts interact with pyridine in a 1:1 ratio and the lamellar arrangement of the catalyst in solid form allows the diffusion of pyridine molecules through the polar regions to access all acid sites available. The $\text{La}[\text{DS}]_3$ material presented a higher value than the one expected for a 1:1 ratio and this can be attributed to its larger ionic radii and interlamellar distance. Although, the aim of the pyridine tests were also to determine the type of acids sites on the catalysts, the intense $\delta(\text{CH}_2)$ band at 1469 cm^{-1} of the catalysts made impossible the study of pyridine coordination bands ($1447\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$) by infrared spectroscopy.

3.2. Catalytic activity of $\text{RE}[\text{DS}]_3$

Table 3 shows the results obtained with the rare earth catalysts for the production of biodiesel, using a 1:6 molar ratio (soybean oil:ethanol) at 100°C and 10% (w/w) catalyst for 1 h. Among them, the cerium catalyst presented the highest conversion (91.6%) and its kinetic was previously studied [24].

The catalyst activities for the free fatty acids esterification and water tolerance was tested using oleic acid molecule as model. Table 4 shows the results obtained in the same condition but using oleic acid as feedstock. The $\text{La}[\text{DS}]_3$ and $\text{Gd}[\text{DS}]_3$ presented a higher activity than other materials, as well, conventional homogeneous catalyst, H_2SO_4 . Indeed, in the same transesterification reaction conditions, La_2O_3 and CeO_2 did not show considerable activity (conversion values lower than 5%). Accordingly to the literature, La_2O_3 and other rare earth oxides have shown activity in transesterification reaction at high temperatures (e.g., 200°C) and pressure (e.g., 33 bar). Russbuedt and Hoelderich [53] showed that La_2O_3 presented the best performance (90.6% yield of FAME) among rare earth oxides (CeO_2 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_6O_{11} and Nd_2O_3) at 200°C . They also evidenced that La_2O_3 was deactivated by leaching of lanthanum soaps.

The waste cooking oil, which presented initially 8.8% free fatty acid content (Table 5), showed that all catalyst conversions were higher than 75% after 1 h, indicating that the rare earth materials were active for both esterification of free fatty acids and transesterification of soybean oil and were not deactivated by the formation of water during the reaction. The water tolerance of these

Table 3
Results of transesterification conversion and catalyst turnover frequencies (TOF) for soybean oil:ethanol:catalyst molar ratio of 100:600:9 over 1 h.

Catalysts	Transesterification (%)	TOF ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$)
$\text{Ce}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^a$	91.6	29.5
$\text{La}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	72.9	23.5
$\text{Sm}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	79.0	25.7
$\text{Gd}[\text{DS}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	88.5	29.0
$\text{NaOH}^{a,b}$	100.0	27.5
NaOCH_3^c	100.0	36.1

^a Reference [24].

^b Soybean oil:ethanol:catalyst molar ratio of 100:600:11.

^c Soybean oil:ethanol:catalyst molar ratio of 100:600:8 [54].

Table 4
Results of esterification conversion and catalyst turnover frequencies (TOF) for oleic acid:ethanol:catalyst molar ratio of 100:600:3 over 1 h.

Catalysts	Esterification (%)	TOF ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$)
$\text{Ce}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	79.6	26.4
$\text{La}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	86.8	28.7
$\text{Sm}[\text{DS}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	75.3	25.2
$\text{Gd}[\text{DS}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	85.1	28.7
H_2SO_4^a	100.0	8.7

^a Reference [24].

Table 5
Results of transesterification/esterification conversion of waste cooking oil^a:ethanol:catalyst molar ratio of 100:600:9 over 1 h.

Catalysts	Free fatty acids content (%)	Transesterification/esterification (%)	TOF (mol h ⁻¹ mol _{cat} ⁻¹)
Ce[DS] ₃ ·3H ₂ O	5.3	79.4	25.6
La[DS] ₃ ·3H ₂ O	3.3	76.4	24.6
Sm[DS] ₃ ·3H ₂ O	2.5	81.1	26.5
Gd[DS] ₃ ·6H ₂ O	0.0	86.3	28.4

^a Waste cooking oil containing 8.8 wt.% of free fatty acids (FFAs).

materials and their ability to maintain catalytic activity are related to the chemical composition of the catalyst: (i) their long carbon chains connected to the polar center provides surfactant properties to the catalysts that can increase their interaction with hydrophobic reagents, and (ii) the rare earth cations are able to form compounds with high coordination number.

Gang et al. [55] showed by TEM images of copper dodecylbenzenesulfonate (CDBS) the formation of reverse micelles in hydrophobic reagents. Based on these results, a similar behavior is expected for the RE[DS]₃, which leads to: (i) an increased local concentration of the reactants at the surface or in the interior of the micelle; (ii) stabilization of the transition state of the reaction due to a favorable interaction with the surfactant molecules; and (iii) a combined polarity, microviscosity and charge effect inside the micelle [31].

In our previous work [24], the catalyst Ce[DS]₃ was studied over 6 h reaction in soybean oil transesterification with methanol and ethanol, reaching 97.7 and 97.5%, respectively.

3.3. Catalyst stability and reusability

The previous study of catalyst deactivation, performed for the Ce[DS]₃ [24], showed mass loss of ca. 50% after 6 h of reaction. However, the mechanism of catalyst deactivation was further investigated in this work. The results showed that the catalyst is partially soluble in ethanol at the reaction temperature, acting as homogeneous catalyst in the reactions studied, but in the biodiesel were not found rare earth traces. Nevertheless, sulfur traces were found in the biodiesel, indicating that the catalyst deactivation mechanism occurs through the thermal decomposition, which is accelerated by the interaction of carbon chains of the catalyst with the oil, reducing the conversion in each cycle according to Table 6. To confirm this hypothesis, Ce[DS]₃ was submitted to stability tests in the transesterification reactants. When added to ethanol in the same reaction conditions, the recovered catalyst was analyzed by FTIR and TG and maintained its chemical properties. On the other hand, when added to soybean oil, the catalyst was decomposed in SO₃ and alkyl chains. After this procedure, the oil was analyzed by XRF/EDX and the presence of sulfur was observed in its composition, which agrees with the previous discussion. According to these results, the catalyst deactivation occurs by the interaction between the feedstock with the carbon chains of the catalyst. This interaction reduces the catalyst decomposition temperature in ca. 100 °C, i.e., the first decomposition step, evolution of carbon chains and SO₃, took place at lower temperature. However, the analysis of the sulfur content in the produced biodiesel using [Ce(DS)₃] as

Table 6
Results of transesterification conversion according to the reuse of the catalyst using soybean oil:ethanol:catalyst molar ratio of 100:600:9 over 1 h.

	Sm[DS] ₃	La[DS] ₃	Ce[DS] ₃	Gd[DS] ₃
1st cycle	79.0%	72.9%	91.6%	88.5%
2nd cycle	57.6%	65.8%	80.6%	65.0%
3rd cycle	30.3%	61.1%	76.8%	50.0%

catalyst showed a value of 8.73 ppm, which is lower than the limit allowed by both American (ASTM D5453 [35]) and European (EN ISO 20846 and 20884) standards.

The results showed that cerium catalyst was less susceptible to deactivation, which can be explained by its lower charge density (0.67e/Å³) and higher hydrolysis constant (pK_h = 8.3 [30]), when compared to Sm (0.81e/Å³ and pK_h = 7.9 [30]) and Gd (0.87e/Å³ and pK_h = 8.0 [30]) materials. The same behavior was observed for La(III) ions (0.65e/Å³ and pK_h = 8.5 [30]) due to its similar properties to Ce(III). However, the activities of Ce(III) and La(III) catalysts were different in transesterification and esterification reactions. Although, this cannot be explained by the cations physicochemical properties, it is clear by ¹H NMR measurements that the binding between the lanthanides and dodecylsulfate molecules are different. In the last reaction cycle, the catalyst activity decreased to 77%, which could be explained based on loss of its interaction capability with the hydrophobic phase, and consequently its activity.

The intrinsic properties of RE[DS]₃, that allowed acting as singular catalysts, were also responsible by its activity loss. Our research group is currently studying ways to increase the stability of these catalysts.

4. Conclusions

The results showed that among the materials of rare-earth prepared, tris-dodecyl cerium(III) was the most active catalyst in the transesterification reactions (Ce > Sm > Gd > La) while in the esterification reaction the lanthanum and gadolinium materials were the most active (La ≅ Gd > Ce > Sm). Conversions higher than 91% were achieved in the transesterification of soybean oil for Ce[DS]₃. Furthermore, the oleic acid esterification and the waste cooking oil transesterification/esterification showed that the catalyst is able to produce esters even in the presence of water. According to these results, it is possible to conclude that these materials are potential catalysts to be used in biodiesel production from cheap feedstocks with high FFAs content (e.g., waste cooking oil, non-food oil, animal feedstocks, etc.). Because of that, the high activity found for these water and FFAs tolerant catalysts increases the application of the Lewis acid-surfactant-combined catalysis.

Acknowledgments

The authors are grateful to Prof. Inês Sabioni Resck for NMR measurements at LRMN/UnB, to Éder Márcio Silva de Oliveira for sulfur determination at ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), and financial support of DPP/UnB, DEX/UnB, PPGQ/IQ/UnB, MCT/CNPq, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, FINATEC, FAPDF and PETROBRAS.

References

- [1] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, Fuel Process. Technol. 1 (2010) 1–8.
- [2] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, Green Chem. 8 (2006) 1056–1062.
- [3] S. Behzadi, M.M. Farid, Asia Pac. J. Chem. Eng. 2 (2008) 480–486.
- [4] M.K. Lam, T.L. Lee, A.R. Mohamed, Biotechnol. Adv. 28 (2010) 500–518.
- [5] F. Ma, M.A. Hanna, Bioresour. Technol. 70 (1999) 1–8.
- [6] J. Cvengros, Z. Cvengrosova, Biomass Bioenergy 27 (2004) 73–81.
- [7] M. Mittelbach, H. Enzelsberger, J. Am. Oil Chem. Soc. 76 (1999) 545–550.
- [8] J.V.G. Knothe, K. Jurgen, The Biodiesel Handbook, 2nd ed., AOCS Press, Illinois, 2005.
- [9] M.P. Dorado, E. Ballesteros, J.A. Almeida, C. Schellert, H.P. Lohrlein, R.T. Krause, ASAE 45 (2002) 525–529.
- [10] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa, Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 2205–2224.
- [11] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.A. Aziz, Renew. Sustain. Energy Rev. 14 (2010) 1999–2008.
- [12] M. Ghiacci, B. Aghabarari, S. Habibollahi, A. Gil, Bioresour. Technol. 102 (2011) 1200–1204.

- [13] D.M. Alonso, M.L. Granados, R. Mariscal, A. Douhal, *J. Catal.* 262 (2009) 18–26.
- [14] Y. Liu, L. Wang, Y. Yunjun, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 857–862.
- [15] L. Talens, G. Villalba, X. Gabarrell, *Resour. Conserv. Recycl.* 51 (2007) 397–407.
- [16] Y. Wang, S.Y. Ou, P.Z. Liu, F. Xue, S.Z. Tang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 107–112.
- [17] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353–5363.
- [18] M.D. Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3009–3014.
- [19] M.H. Zong, Z.Q. Duan, W.Y. Lou, T.J. Smith, H. Wu, *Green Chem.* 9 (2007) 434–437.
- [20] G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239–1241.
- [21] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doscocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Appl. Catal. A* 257 (2004) 213–219.
- [22] C.F. Oliveira, L.M. Dezaneti, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, K.S.P. Alvim, *Appl. Catal. A* 372 (2010) 153–161.
- [23] A.A. Costa, P.R.S. Braga, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2012) 142–148.
- [24] G.F. Ghesti, J.L. Macedo, V.I. Parente, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Appl. Catal. A* 355 (2009) 139–147.
- [25] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, *J. Catal.* 229 (2005) 365–373.
- [26] B.M.E. Russbuehdt, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A* 362 (2009) 47–57.
- [27] N.U. Soriano, R. Venditti, D.S. Argyropoulos, *Fuel* 88 (2009) 560–565.
- [28] M. Zabeti, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 770–777.
- [29] L. Gang, L. Xinzong, W. Eli, *New J. Chem.* 3 (2007) 348–351.
- [30] S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8287–8288.
- [31] E. Torregiani, G. Seu, A. Minassi, G. Appendino, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 2193–2201.
- [32] G.F. Ghesti, J.L. Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Br. Patent* PI 0701850-9 (2007).
- [33] G.F. Ghesti, J.L. Macedo, I.S. Resck, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Energy Fuels* 21 (2007) 2475–2480.
- [34] *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, fifth ed., AOCS, Champaign, 1998.
- [35] *American Society for Testing and Materials*, ASTM, vol. 05.02, 2011.
- [36] V.M. Coiro, M. Manigrasso, F. Mazza, G. Pochetti, *Acta Cryst. C* 43 (1987) 850–854.
- [37] V.M. Coiro, F. Mazza, G. Pochetti, *Acta Cryst. C* 42 (1986) 991–995.
- [38] S. Sundell, *Acta Chem. Scand. A* 31 (1977) 799–807.
- [39] L.A. Smith, R.B. Hammond, K.J. Roberts, D. Machin, G. McLeod, *J. Mol. Struct.* 554 (2000) 173–182.
- [40] L.A. Smith, A. Duncan, G.B. Thomson, K.J. Roberts, D. Machin, G. McLeod, *J. Cryst. Growth* 263 (2004) 480–490.
- [41] V.B. Kartha, L.C. Leitch, H.H. Mantsch, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 128–132.
- [42] R.P. Sperline, *Langmuir* 13 (1997) 3715–3726.
- [43] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [44] F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, first ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [45] M. Machida, K. Kawamura, T. Kawano, D. Zhang, K. Ikeue, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3084–3090.
- [46] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., John Wiley & Sons, New York, 1970.
- [47] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, first ed., Academic Press, New York, 1964.
- [48] S. Kobayashi, T. Wakabayashi, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5389–5397.
- [49] L. Sicard, P.L. Llewellyn, J. Patarin, F. Kolenda, *Microporous Mesoporous Mater.* 195 (2001) 44–45.
- [50] J.A. Poston Jr., R.V. Siriwardane, E.P. Fisher, A.L. Miltz, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 83–90.
- [51] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4307.
- [52] V. Jordanovska, J. Siftar, *Thermochim. Acta* 195 (1992) 21–27.
- [53] B.M.E. Russbuehdt, W.F. Hoelderich, *J. Catal.* 271 (2010) 290–304.
- [54] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638–1646.
- [55] L. Gang, L. Xinzong, W. Eli, *New J. Chem.* 31 (2007) 348–356.

Anexo 4

Currículo Lattes

ANEXO 4

Flávia Cardoso Genaro de Mattos

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Flávia Cardoso Genaro de Mattos
Nome em citações bibliográficas MATTOS, F. C. G.
Sexo Feminino

Endereço profissional Universidade de Brasília, Instituto de Química
Campus Universitário Darcy Ribeiro
Asa Norte - Brasília
70904-970, DF - Brasil
Telefone: 061 33072162

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

Endereço eletrônico

E-mail para contato : flavia.mattos06@gmail.com

Formação acadêmica/titulação

- 2010** Mestrado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Desenvolvimento de Argilas Montmorillonitas Modificadas Para Aplicação em Catálise
Orientador: Julio Lemos de Macedo
Co-orientador: Grace Ferreira Ghesti
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Áreas do conhecimento : Química Inorgânica
- 2006 - 2010** Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
-

Formação complementar

- 2007** Espanhol.
Cooperativa de Ensino de Língua Estrangeira Moderna, COOPLEM, Brasil
Palavras-chave: Espanhol
- 1997 - 2004** Inglês.
Cultura Inglesa, CI, Brasil
Palavras-chave: Inglês
-

Áreas de atuação

1. Química
 2. Química Inorgânica
 3. Cinética Química e Catálise
-

Idiomas

Inglês	Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Razoavelmente, Lê Bem
Espanhol	Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Escreve Pouco, Lê Razoavelmente
Português	Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. MATTOS, F. C. G., Joina A. da S. de Souza, Ana B. do A. Cotrim, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias, Grace F. Ghesti
Lewis acid/surfactant rare earth trisdodecylsulfate catalysts for biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis. A, General (Print)*. , v.423-424C, p.1 - 6, 2012.
Referências adicionais : Inglês. . Home page: [doi:10.1016/j.apcata.2012.02.035]

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. José A. Dias, Sílvia C. L. Dias, Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim
Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de La, Ce, Sm e Gd para Reações de Transesterificação e Esterificação In: XV Congresso Brasileiro de Catálise e V Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Búzios.
Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de La, Ce, Sm e Gd para Reações de Transesterificação e Esterificação. , 2009.
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. MATTOS, F. C. G., Sílvia C. L. Dias, José A. Dias
Preparação e caracterização do ácido 12-tungstosfórico suportado em sílica-alumina In: XV Congresso Brasileiro de Catálise e V Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Búzios.
Preparação e caracterização do ácido 12-tungstosfórico suportado em sílica-alumina. , 2009.
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso
2. Ana B. do A. Cotrim, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias
Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de La, Ce, Sm e Gd para Reações de Transesterificação e Esterificação In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.
Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2009.
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: [http://www.s bq.org.br]
3. Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim, Maria G. L. da Silva, SANTOS, L. A. P., Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias
Influência da Temperatura de Calcinação na Acidez e Atividade Catalítica da Zeólita Beta In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.
Influência da Temperatura de Calcinação na Acidez e Atividade Catalítica da Zeólita Beta. , 2008.
Palavras-chave: zeólita beta, acidez, sítios de Lewis

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

4. MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim, Maria G. L. da Silva, Joina A. da S. de Souza, SANTOS, L. A. P., Vicente C. I. Parente, Julio L. de Macedo, Grace F. Ghesti, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

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

Investigação da Atividade de Catalisadores Zeolíticos Modificados em Ciclos de Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol. , 2008.

Palavras-chave: Biodiesel, transesterificação, óleo vegetal

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

5. Maria G. L. da Silva, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim, SANTOS, L. A. P., Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

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

Potencialidade do Modelo HATR/PLS na Região do Infravermelho Médio no Monitoramento e Quantificação de Biodiesel. , 2008.

Palavras-chave: Biodiesel, esterificação, transesterificação

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

6. Ana B. do A. Cotrim, Maria G. L. da Silva, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., SANTOS, L. A. P., Claudinei F. de Oliveira, Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

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

Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação de Borra Ácida com Catalisadores Ácidos. , 2008.

Palavras-chave: Biodiesel, esterificação, borra ácida

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

Apresentação de trabalho e palestra

1. MATTOS, F. C. G., CAMINHA, L. M. S., Grace F. Ghesti, Sílvia C. L. Dias, José A. Dias, Julio L. de Macedo

Investigation of the Lewis Acid-Surfactant-Combined Catalyst [Cu(C₁₂H₂₅SO₄)₂] in Bentonite Clay for Heterogeneous Applications, 2012. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Cidade: Munique; Evento: 15th International Congress on Catalysis 2012; Inst.promotora/financiadora: DECHEMA

2. MATTOS, F. C. G., CAMINHA, L. M. S., Grace F. Ghesti, Sílvia C. L. Dias, José A. Dias, Julio L. de Macedo

Caracterização e Atividade Catalítica de Argilas Modificadas com Cu(II) e Cu(DS)₂, 2011. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: montmorilonita, bentonita, esterificação, cobre (II) dodecilsulfato

Áreas do conhecimento : Química Inorgânica

Referências adicionais : Brasil/Português; Cidade: Campos do Jordão; Evento: 16º Congresso Brasileiro de Catálise; Inst.promotora/financiadora: SBCat

3. MATTOS, F. C. G., José A. Dias

Preparação e Caracterização de Montmorilonita Modificada com Dodecilsulfato de Cobre (II), 2010. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Cidade: Natal; Evento: 8o Encontro de Catálise, Regional 1; Inst.promotora/financiadora: SBCat

4. Ana B. do A. Cotrim, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de Mg, Ca, Sr e Ba em Reações de Transesterificação e Esterificação, 2009. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Biodiesel, dodecilsulfato, alcalinos terrosos

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: www.s bq.org.br; Local: Centro

de Convenções; Cidade: Fortaleza; Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

5. Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim, Maria G. L. da Silva, SANTOS, L. A. P., Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias
Influência da Temperatura de Calcinação na Acidez e Atividade Catalítica da Zeólita Beta, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: www.s bq.org.br; Local: Monte Real Resort; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

6. MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim, Maria G. L. da Silva, Joina A. da S. de Souza, SANTOS, L. A. P., Vicente C. I. Parente, Julio L. de Macedo, Grace F. Ghesti, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

Investigação da Atividade de Catalisadores Zeolíticos Modificados em Ciclos de Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: www.s bq.org.br; Local: Monte Real Resort; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

7. Maria G. L. da Silva, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., Ana B. do A. Cotrim, SANTOS, L. A. P., Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

Potencialidade do Modelo HATR/PLS na Região do Infravermelho Médio no Monitoramento e Quantificação de Biodiesel, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: www.s bq.org.br; Local: Monte Real Resort; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

8. Ana B. do A. Cotrim, Maria G. L. da Silva, Joina A. da S. de Souza, MATTOS, F. C. G., SANTOS, L. A. P., Claudinei F. de Oliveira, Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C. L. Dias

Produção de Biodiesel a partir de Borra Ácida com Catalisadores Ácidos, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: www.s bq.org.br; Local: Monte Real Resorte; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

Eventos

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **15th International Congress on Catalysis 2012**, 2012. (Congresso)

Investigation of the Lewis Acid-Surfactant-Combined Catalyst [Cu(C₁₂H₂₅SO₄)₂] in Bentonite Clay for Heterogeneous Applications.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **16º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2011. (Congresso)

Caracterização e Atividade Catalítica de Argilas Modificadas com Cu(II) e Cu(DS)₂.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **8o Encontro de Catálise, Regional 1**, 2010. (Encontro)

Obtenção de acetato de etila usando catalisadores do ácido 12-tungstosfórico suportado em sílica-alumina..

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **6º Congresso de Iniciação Científica do Distrito Federal**, 2009. (Congresso)

Preparação de Polioxometalatos Suportados em Sílica-Alumina.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Congresso Brasileiro de Catálise e V Congresso de Catálise do Mercosul**, 2009. (Congresso)
Preparação e caracterização do ácido 12-tungstosfórico suportado em sílica-alumina.
6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009. (Congresso)
Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de Mg, Ca, Sr e Ba em Reações de Transesterificação e Esterificação..
7. Apresentação Oral no(a) **XV Congresso Brasileiro de Catálise e V Congresso de Catálise do Mercosul**, 2009. (Congresso)
Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de Mg, Ca, Sr e Ba em Reações de Transesterificação e Esterificação..
8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **5º Congresso de Iniciação Científica do Distrito Federal**, 2008. (Congresso)
Preparação de Polioxometalatos Suportados.
9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008. (Congresso)
Produção de Biodiesel a partir da Esterificação de Borra Ácida com Catalisadores Ácidos.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódico.....	1
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	7
Apresentações de trabalhos (Congresso).....	8

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	8
Participações em eventos (encontro).....	1