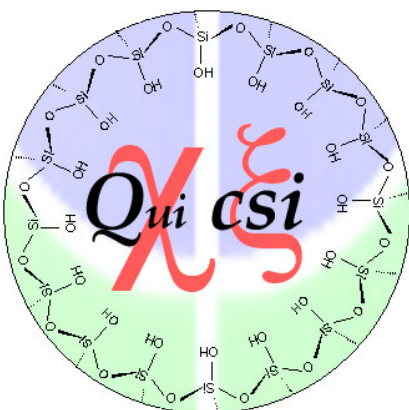


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA INSTITUTO DE QUÍMICA

Sólidos ácidos e básicos de Lewis aplicados em reações de transesterificação de óleo de soja



Tese apresentada ao programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do título de Doutor em Química

Autora: Elaine Alves de Faria

Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado

Co-orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF/2008

*À José Carlos, companheiro, amigo,
colaborador e adjunto. Encanto que o mistério da
divindade pôs na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Drummond, no poema Resíduo, diz que “de tudo fica um pouco... um pouco fica oscilando na embocadura dos rios/ e os peixes não o evitam,/ um pouco: não está nos livros.” Assim, fica um pouco desta tese nas pessoas com as quais me relaciono e um pouco delas nesta tese, por isso, agradeço...

A Deus pela vida, e por ter me dado força para vencer todos os obstáculos.

Ao orientador Prof. Dr. Alexandre que, desde o Mestrado, acompanhou-me no processo de conhecimento. Mostrando-se uma pessoa preocupada não só com a tese, resultado final do Doutorado, mas com a minha formação e desenvolvimento intelectual. Ensinou-me que é necessário sonhar, mas antes é necessário transformar sonhos em metas para que sejam realizáveis. Esteve sempre presente e soube dosar exigência e descontração. A ele, meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez pela contribuição, constante incentivo e por tudo que me ensinou, principalmente, pela confiança depositada.

Aos professores membros da banca examinadora: Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro, Prof. Dr. Giovanni Cavichioli Petrucelli, Prof. Dr. Peter Bakuzis, Prf. Dra Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti pela participação e colaboração nesse trabalho.

Ao Pro. Dr. Osvaldo Serra pelas análises de MEV.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, que foi de extrema importância para realização e conclusão deste trabalho.

Aos colegas do LAPREM, pela amizade, simpatia e auxílio.

Aos ajudantes de iniciação científica que hoje alguns são mestrandos: Ingrid, Hugo, Vinícius, Aline, Jéssica, Samira, Willian, Rômulo, Ellen, Lincoln, Chico “Folgado”, que caminharam no desenvolvimento desse e outros trabalhos.

Aos colegas do Grupo χ ξ (Qui Sci): Aline, Jonas, Rômulo, Jocilene, Paolla, Ellen, Jéssica, Carol, Alécio, Augusto, Edimar, pela ajuda e companheirismo.

A todos os colegas da Pós.

A minha amiga e companheira Juliana, pelo apoio prestado.

À minha avó Lurdes Faria, que, literalmente, me ensinou a dar os primeiros passos em busca de minhas aspirações. A ela, que ainda no Mestrado, ficou encantada junto às estrelas, o meu carinho. À você, mãe, que muito amo, e amarei sempre obrigada por tudo.

Aos meus pais, Zilda e Isaltino, que, com palavras de ânimo e conforto, sempre me deram colo nos períodos difíceis. A eles, a minha gratidão e amor... com a certeza de que retribuir tamanho sentimento é quase impossível.

Aos meus irmãos, Márcio e Vailton, pelo apoio.

A Maria Divina, Marcella, Henrique, Rovir, Natália, Fátima, o Eri, a Cida, Luiz Henrique Antônio Braga, a Cidinha, ao Divino, a Bruna e Antônio, pelo afeto e incentivo.

Em especial a minha grande amiga Merci, que com a amizade indispensável sempre esteve presente , criticando, elogiando, sugerindo, torcendo para que tudo dê certo.

E ainda a uma constelação de amigos, que se incorporou de uma forma ou de outra, definitivamente a essa tese.

A todos a minha mais profunda gratidão.

Resumo

Sólidos ácidos e básicos micro e nanoestruturados foram sintetizados e aplicados em reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel usando metanol. Os catalisadores ácidos Si/Zr foram sintetizados por duas rotas distintas, a fim de obter um material com mesoporos hexagonais direcionados (SiZrD) e não direcionados (SiZr). Os catalisadores básicos foram obtidos por imobilização de tetrametilguanidina em sílica gel através de duas rotas sintéticas, obtendo sílica mesoporosa hexagonal (CatGD) e sílica amorfa (CatG). Dados de FTIR, ^{13}C e ^{29}Si RMN, difração de raios-X confirmaram o sucesso das sínteses propostas. Imagens MEV para o CatGD mostraram uma estrutura polidispersa com nanopartículas inferiores a 100 nm, e para o CatG microesferas bastante uniformes com dimensões de 1 μm . SiZrD e SiZr apresentaram partículas dispersas bastante homogêneas com diâmetro 100 nm e 200 nm, respectivamente. Todos os materiais apresentaram excelente atividade catalítica para produção de biodiesel a partir de transesterificação de óleo de soja. Os catalisadores apresentaram rendimentos em 3 h de reação a 80^oC de 68,0%, 86,0%, 62,0% e 96,0%, respectivamente para CaGD, CatG, SiZrD e SiZr. Todos os catalisadores foram recuperados e reutilizados por mais oito vezes, e todos os materiais mantiverem sua atividade catalítica, o que comprova a grande versatilidade e a viabilidade destes sólidos catalisadores.

Abstract

Acid and basic micro and nanostructured solids were synthesized and applied to the transesterification reactions of soybean oil for biodiesel production. Acidic solid catalysts Si/Zr were synthesized by two distinct routes in order to obtain a material with controlled hexagonal mesoporous (SiZrD) and another with uncontrolled porous diameter (SiZr). Basic solid catalysts were obtained by immobilization of tetramethylguanide on silica gel through two routes, thus preparing to obtain controlled hexagonal mesoporous silica (CatGD) and amorphous silica (CatG) catalysts. FTIR, ^{13}C and ^{29}Si NMR, and X-ray diffraction confirmed the success of the synthesis. SEM images showed that the CatGD structure presented polydispersed nanoparticles smaller than 100 nm, and CatG presented highly uniform microspheres, with particle sizes of the individual particles about 1 μm . Images of SiZrD and SiZr showed particles that are homogeneously dispersed with mean particle diameters 100 nm and 200 nm, respectively. All materials showed excellent catalytic activity in producing biodiesel from the transesterification of soybean oil. The yields in 3 h of reaction at 80 $^{\circ}\text{C}$ were 68.0%, 86.0%, 62.0% and 96.0% for CaGD, CatG, SiZrD and SiZr catalysts, respectively. All catalysts were recovered and reused more than eight times, and all materials maintained their catalytic efficiencies, which attests to the great versatility and viability of these solid catalysts.

Índice

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
Índice de tabelas	xii
Índice de Figuras	xiii
1. Introdução	1
1.1. Biocombustíveis	3
1.2. Reações de transesterificação	9
1.3. Sólidos Ácidos e Básicos aplicados em transesterificação de Óleos Vegetais	13
2. Objetivos	17
3. Procedimentos Experimentais	18
3.1 – Síntese dos catalisadores	18
3.1.1 – Síntese do agente sililante SiTMG	18
3.1.2 – Sílica Modificada com Tetrametilguanidina via sol-gel pelo processo direcionado (CatGD)	18
3.1.3 – Imobilização de Tetrametilguanidina em sílica gel (CatG)	19
3.1.4 – Síntese direcionada do óxido Misto SiO ₂ /ZrO ₂ (SiZrD)	19
3.1.5. – Síntese do óxido misto SiO ₂ /ZrO ₂ (SiZr)	19
3.2 – Caracterização dos catalisadores	20
3.2.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho	20

3.2.2 – Análise Termogravimétrica	20
3.2.3 – Análise elementar	20
3.2.4 – Espectros de RMN de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido	21
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura	21
3.2.6 – Difractometria de raios X	21
3.2.7 – Isotermas de Adsorção de N ₂	22
3.2.8 – Análise de TPD	22
3.3 – Reações de Transesterificação	23
4 – Resultados e Discussão	24
4.1 – Síntese dos Catalisadores	24
4.2 – Caracterização dos Catalisadores	28
4.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho	28
4.2.2 – Análise Termogravimétrica	30
4.2.3 – Análise elementar	31
4.2.4 – Espectroscopia de RMN de ²⁹ Si e de ¹³ C no Estado Sólido	31
4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura	37
4.2.6 – Difração de Raios X	41
4.2.7 – Adsorção de Nitrogênio	43
4.2.8 – Análise de TPD-NH ₃	47
4.3 – Reação de Transesterificação	53

5 – Conclusões	67
6 – Referências	69
Anexo I	73

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físicas dos catalisadores obtidos	43
Tabela 2. Rendimento da reação de transesterificação, usando CatG. .	58
Tabela 3. Rendimento da reação de transesterificação, usando SiZr.	64

Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo do carbono para a combustão de biocombustíveis	4
Figura 2. Composição dos produtos obtidos no craqueamento de óleos vegetais	6
Figura 3. Reação de esterificação de óleos vegetais	6
Figura 4. Reação de transesterificação de óleos vegetais	7
Figura 5. Mecanismo básico para a reação de transesterificação	10
Figura 6. Mecanismo ácido para a reação de transesterificação	11
Figura 7. Esquema do equipamento de TPD: 1, válvulas de regulação; 2, secagem do gás; 3 e 4, válvulas de dosagens; 5, detector de condutividade térmica; 6, forno; 7, célula em U contando a amostra; 8, termopar; 9, sistema controle; 10, computador.	22
Figura 8. Síntese do novo agente sililante SiTMG	24
Figura 9. Síntese do CatGD a partir da co-condensação de TEOS com SiTMG em torno da n-dodecilamina	25
Figura 10. Síntese do CatG a partir da ligação covalente dos grupos silanois da sílica com SiTMG	26
Figura 11. Síntese do SiZrD	27
Figura 12. Síntese do SiZr via método sol gel não direcionado	28
Figura 13. Espectros na região do infravermelho: CatGD (A) CatG(B)	29
Figura 14. Espectro na região do infravermelho do catalisador SiZrD (A) e SiZr (B)	30

Figura 15. Curvas termogravimétrica dos catalisadores CatGD (A) e CatG (B)	31
Figura 16. Espectro de RMN de ^{29}Si para CatGD	32
Figura 17. Espectro de RMN de ^{29}Si para CatG	33
Figura 18. Representação dos átomos de silício na estrutura da sílica modificada	33
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do catalisador CatGD	34
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do catalisador CatG	35
Figura 21. Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisadores SiZrD	36
Figura 22. Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisadores SiZr	36
Figura 23. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador CatGD	37
Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador CatG.	38
Figura 25. Histograma para o sólido básico CatGD(a) e CatG(B).	38
Figura 26. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador SiZrD	39
Figura 27. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador SiZr.	40
Figura 28. Histograma para o sólido básico SiZrD(a) e SiZr(B).	40
Figura 29. Difração de raios-X do catalisador SiZrD	41
Figura 30. Difração de raios X para o híbrido SiZr	42

- Figura 31. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do CatGD onde (□) é o processo de adsorção e (Δ) de dessorção, e respectiva distribuição de poros na figura inserida. 44
- Figura 32. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para CatG, onde (□) representa o processo de adsorção e (Δ) o de dessorção, e sua distribuição de poros está representada na figura inserida 45
- Figura 33. Isoterma de adsorção de N₂ para SiZrD onde (□) é a adsorção e (Δ) a dessorção, e o gráfico de distribuição de poros está inserido dentro da figura 46
- Figura 34. Isoterma de adsorção de N₂ para SiZr onde (□) é adsorção e (Δ) dessorção e sua distribuição de poros. 47
- Figura 35. Curva TPD-NH₃, para SiZrD (A) e SiZr (B). 48
- Figura 36. Curva para determinação dos parâmetros α e β da adsorção de NH₃ nos sítios ácidos do catalisador SiZr. 50
- Figura 37. Curva para determinação dos parâmetros α e β da adsorção de NH₃ nos sítios ácidos do catalisador SiZrD. 51
- Figura 38. Curva da somatória da entalpia dos sítios ácidos em função da fração de sítios preenchidos por amônia do catalisador SiZr. 52
- Figura 39. Curva da somatória da entalpia dos sítios ácidos em função da fração de sítios preenchidos por amônia do catalisador SiZrD. 52
- Figura 40. Mecanismo proposto para catalise básica, usando como catalisadores CatG e CatGD: (A)- protonação do catalisador, (B)- ataque nucleofílico do grupo alcóxido ao triacilglicerídeo 54
- Figura 41. Rendimento dos ésteres metílicos, catalisados por CatGD, utilizando, 0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5 g de metanol a 80°C. 55

- Figura 42. Rendimento dos ésteres metílicos, catalisados por CatG, 56
utilizando, 0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5g
de metanol a 80°C.
- Figura 43. Esquema proposto para reversibilidade da reação e a hidrólise 57
dos ésteres metílicos, levando a formação de ácido graxos ou mono, di
e triglicerídeos respectivamente
- Figura 44. Rendimento dos ésteres metílicos, catalisados por CatGD(■) e 59
CatG(○), em relação a quantidade de tetrametilguanidina imobilizada
em 3 h de reação a 80°C.
- Figura 45. Rendimento de reações de transesterificação catalisada por 60
CatG(A) e CatGD(B) em nove ciclos reacionais, utilizando 0,5g dos
sólidos em 3 h de reação a 80°C.
- Figura 46. Mecanismo proposto para transesterificação, usando os 61
catalisadores ácidos de Lewis SiZr e SiZrD.
- Figura 47. Rendimento dos ésteres metílicos catalisados SiZrD, utilizando, 62
0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5 g de
metanos a 80°C.
- Figura 48. Rendimento dos ésteres metílicos catalisados SiZr, utilizando, 63
0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5 g de
metanol a 80°C.
- Figura 49. Rendimento de reações de transesterificação, catalisada por 65
SiZr(A) e SiZrD(B) em nove ciclos reacionais.

1- Introdução

A humanidade, com todo seu suposto bem estar e desenvolvimento, aumenta a intervenção na natureza, para satisfação de necessidades e desejos crescente. Em decorrência, surgem tensões e conflitos quanto ao uso do espaço e dos recursos naturais. Contudo nos últimos anos há uma crescente conscientização sobre a necessidade de aliar-se o desenvolvimento tecnológico e industrial à preservação do meio ambiente¹. Em realidade a poluição ambiental possui caráter mundial e está exigindo cada vez mais ações que permitam situá-la em níveis compatíveis com a preservação do meio ambiente e com a qualidade de vida.²

À medida que a sociedade exige mais conforto, como embalagens plásticas, ambientes condicionados e locomoção automotiva pessoal, muitos impactos negativos são causados ao meio ambiente, visto que a produção de energia e de materiais derivados do petróleo implica, necessariamente, na exploração de recursos naturais, bem como a emissão de poluentes à atmosfera e aos mananciais. O grande número de xenobióticos lançado no ambiente modifica a paisagem, o clima, e também afeta diretamente o ecossistema, a fauna, a flora e até a humanidade.²

A Sociedade, como um todo, não quer abrir mão dos benefícios do desenvolvimento. Porém, existe uma grande tendência mundial em preservar o meio ambiente, sem necessariamente parar com o desenvolvimento, isto é, um desenvolvimento consciente, processos que permitam o conforto dos dias atuais, concomitantemente com a manutenção da qualidade dos rios, do ar e da vida das populações, ou seja, o desenvolvimento sustentável.³

A preocupação ambiental tem sido objeto de grandes discussões, envolvendo diversos países, principalmente no que diz respeito à emissão de poluentes e desequilíbrio nos ciclos curtos de carbono e de enxofre na atmosfera, causada pelos combustíveis fósseis. Esta problemática surge como um obstáculo a ser vencido, no sentido de garantir a qualidade de vida dessa e das futuras gerações.²

A poluição gerada nas cidades de hoje é resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis como, por exemplo, carvão mineral e derivados do petróleo. A queima destes produtos tem lançado uma grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera. Os combustíveis derivados do petróleo apresentam um impacto significativo na qualidade do meio ambiente: a poluição do ar, com emissão de gases tóxicos como CO, NOx e SOx. As mudanças climáticas, o efeito estufa, a chuva ácida os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. Os gases que são emitidos pela queima de combustíveis causam sérios danos ao meio ambiente, além de serem os principais responsáveis pelo aquecimento global do planeta.⁴⁻⁶

O protocolo de Kioto, assinado em 1997, tentou estabilizar e reduzir as emissões de gases efeito estufa, para permitir o desenvolvimento sustentável.⁷ A redução das emissões deveria acontecer em várias atividades econômicas. O protocolo estimula os países signatários a cooperarem entre si, através de algumas ações básicas como: reformar os setores de energia e transportes; promover o uso de fontes energéticas renováveis; eliminar mecanismos financeiros e de mercado inapropriados aos fins da convenção; limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos; proteger florestas e outros sumidouros de carbono.⁷

A meta principal do citado protocolo é a redução de 5,2% na emissão de gases estufa até o ano 2012, partindo-se dos níveis de 1990. O protocolo marca o compromisso entre mais de 100 países em mobilizar a comunidade internacional para a diminuição da emissão de gases poluentes. Essa conscientização tem reforçado a urgência de encontrar outras fontes de energia, principalmente renováveis e de baixo custo.⁵ No entanto, o petróleo continua sendo o principal combustível em todo o mundo. Essa fonte de energia é limitada e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância, uma vez que o aumento das reservas conhecidas de petróleo não tem acompanhado o avanço das necessidades energéticas mundiais.^{8,9} A demanda está aumentando continuamente, devido ao aumento da industrialização e da

população. A necessidade de todos os países, principalmente os desenvolvidos, de reduzir seus níveis de emissões atmosféricas e minimizar seus efeitos danosos ao meio ambiente, tem levado, nos últimos tempos, a uma tendência crescente de substituição dos combustíveis fósseis pelos chamados combustíveis de biomassa, ou simplesmente biocombustíveis.⁹

1.1– Biocombustíveis

Os biocombustíveis são fontes de energias renováveis, derivados de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, carvão vegetal, biogás, etc. Em alguns casos, os biocombustíveis podem ser usados tanto isoladamente quanto adicionados aos combustíveis convencionais. Como exemplos, pode-se citar o biodiesel, o bio-óleo, o etanol e o metano. Sua utilização proporciona um ganho ambiental para todo o planeta, pois colabora com a diminuição da poluição do efeito estufa, além de ser uma fonte limpa e renovável de energia que vai gerar emprego e renda para o campo, contribuindo assim com a inclusão social.¹⁰

No Brasil, entre as décadas de 1970 e 1980, durante uma grave crise de abastecimento de petróleo, foram desenvolvidos programas para obtenção de combustíveis a partir de biomassa, o Pró-álcool e o Pró-óleo.

Com o Pró-álcool, regulamentou-se o uso direto de etanol hidratado, produzido a partir da cana de açúcar e de misturas de gasolina e etanol anidro como combustíveis. O álcool apresenta a vantagem de ser menos poluente, tanto durante sua produção quanto na sua combustão nos motores. O resultado inicial do Pro-álcool foi a produção de etanol anidro, usado como componente da gasolina. Posteriormente, ele passou a ser usado na forma hidratada, como fonte única de combustível de motores a explosão, abrindo assim o espaço para uma nova matriz energética proveniente de uma fonte renovável, além de colocar o Brasil mundialmente reconhecido como o pioneiro dessa tendência, tendo-se notabilizado como o maior produtor e consumidor de biocombustíveis.¹¹

O Pró-óleo foi elaborado pela Comissão Nacional de Energia em 1980, que previa a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado ao óleo diesel e uma substituição integral a longo prazo. Infelizmente, com a queda do preço do petróleo, este programa foi abandonado em 1986. No entanto, com o fim deste programa do governo, pesquisas sobre biocombustíveis, derivados de óleos vegetais, continuaram a ser desenvolvidas por pesquisadores brasileiros.¹² Apesar do uso dos biocombustíveis ter como meta inicial: a solução de um problema econômico, indiretamente, algumas vantagens ambientais ocorreram. Podemos citar, por exemplo, a eliminação do uso de aditivos a base de chumbo, já que o etanol é um combustível com alto poder de compressão, comparado à gasolina, e redução das emissões de SO₂, CO e hidrocarbonetos. No que se refere ao processo global de plantio, produção e uso, resultam em um ciclo fechado para o elemento carbono. Assim, o consumo de biocombustíveis não contribui efetivamente para o aumento do estoque de carbono atmosférico, pois o CO₂ liberado durante a combustão do motor é absorvido pelas plantas (fornecedoras dos combustíveis) quando fazem a fotossíntese. (Figura 1).¹³



Figura 1. Ciclo do carbono para a combustão de biocombustíveis.

Uma outra fonte para a produção de biocombustíveis são os óleos vegetais, que são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8

a 24 átomos de carbono, com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Esses óleos, no entanto, não podem ser utilizados diretamente em motores diesel, devido à sua alta viscosidade, elevada massa molecular, alto ponto de ignição e sua baixa capacidade calorífica, quando comparado com o diesel comum.^{14,15} Diante destes problemas, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias para a transformação química do óleo, tornando suas propriedades mais adequadas ao seu uso como combustível.¹⁶

Os principais processos utilizados para a obtenção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais são as reações químicas de craqueamento térmico, a esterificação e transesterificação. Estes processos são muito promissores, pois produzem biocombustíveis, os quais podem diminuir a dependência dos derivados de petróleo e aumentar o mercado para as oleaginosas, além de trazer vantagens ambientais.¹⁷⁻¹⁹

O craqueamento é um processo que consiste no fornecimento de calor, na presença ou ausência de um catalisador, para a quebra das moléculas constituintes dos óleos e gorduras, levando à formação de compostos químicos muito semelhantes ao diesel convencional, podendo ser usados diretamente em motores do ciclo-diesel. Entre os compostos produzidos por esse processo, podemos citar os hidrocarbonetos, de diferentes tamanhos, que chamamos de bio-óleo, além de gás carbônico e água, como mostrado na Figura 2.¹⁵

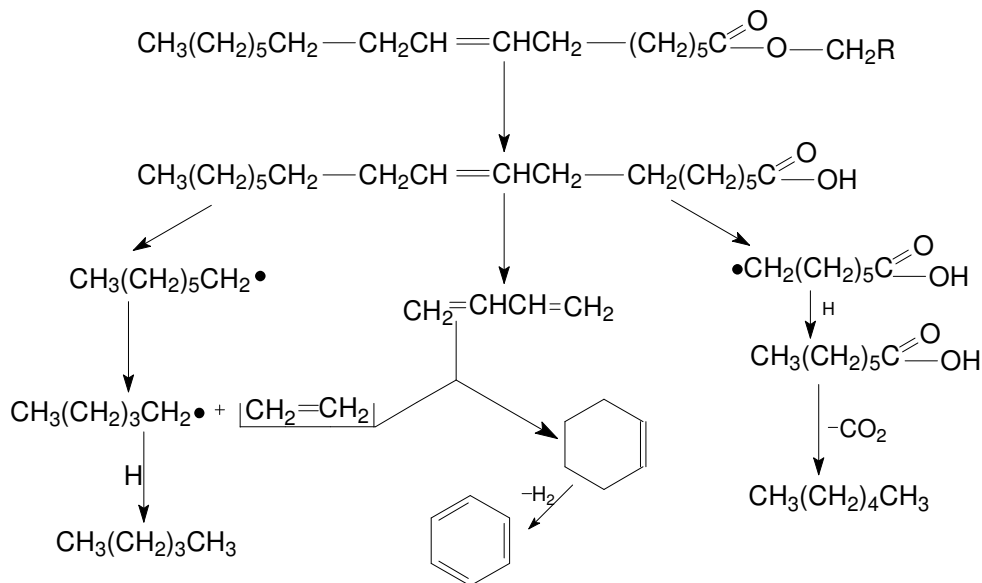


Figura 2. Composição dos produtos obtidos no craqueamento de óleos vegetais.

Outro processo usado para obtenção de biocombustível é a esterificação, que consiste na reação de um ácido carboxílico, na presença de um catalisador ácido, formando ésteres. O rendimento dessa reação pode ser aumentada pela remoção da água na mistura reacional.²⁰

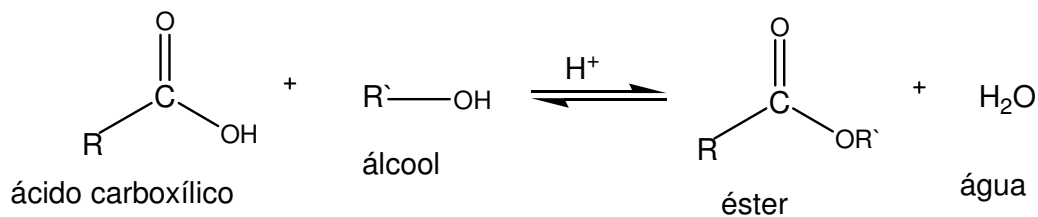


Figura 3. Reação de esterificação de óleos vegetais.

A obtenção de biocombustível também pode ser realizada através do processo de transesterificação. Nesta reação, um triacilglicerideo reage com um álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo ésteres metílicos ou etílicos e glicerol (Figura 4).¹⁵

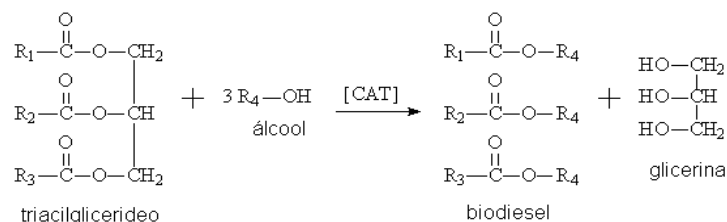


Figura 4. Reação de transesterificação de óleos vegetais.

A substituição do petróleo por biocombustíveis, preferencialmente o biodiesel, bio-óleo e o álcool combustível, tem se tornado fator cada vez mais importante para os países dependentes do petróleo.

Por representarem uma extraordinária evolução na história da agricultura, um baixíssimo teor de enxofre e a diminuição no estoque de dióxido de carbono atmosférico, vários países estão produzindo comercialmente estes biocombustíveis e/ou estimulando o seu desenvolvimento em escala industrial para uso em veículos do ciclo-diesel.²¹

Para o Brasil, é primordial o desenvolvimento de processos de criação de biocombustíveis, já que ele é estruturalmente deficitário na sua produção de óleo diesel, importando em média 10% de seu consumo doméstico. Além disso, a produção e o uso em larga escala do biocombustível no país podem promover ganhos econômicos e sociais imensos, como a geração de empregos no campo e na indústria, assim como benefícios ambientais para as atuais e futuras gerações, como a melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades. O biocombustível pode proporcionar a chance de substituição direta de um produto importado (óleo diesel) por um produto totalmente nacional, sem que seja necessária qualquer alteração nos motores atuais. O Brasil é um dos países com grande capacidade de expandir sua produção de oleaginosas (soja, palma, mamona, girassol, amendoim, canola, entre outras) de forma sustentável para a produção de biocombustíveis.²²⁻²⁶ Este eco-combustível substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo-diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc).²⁷

Em 2002, etanólise de óleos vegetais foi considerada pelo Governo Federal como a rota principal para a produção de biodiesel, devido à grande produção de etanol no Brasil, apesar de todas as suas limitações tecnológicas quando comparadas com a metanólise. Neste período, os trabalhos em biodiesel deixaram de realizar somente estudos experimentais e passaram a ser produzidos industrialmente. Em 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que garante a produção viável de biocombustíveis, tendo como ênfase a inclusão social e o desenvolvimento regional. Sua principal ação legal foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. A partir desta lei, estará previsto o uso opcional de mistura de 2% de biocombustível ao diesel de petróleo chamado de B2, quando passou a ser obrigatória a partir de 2008 e 2013, poderão ser utilizadas blends de 5%, quando o B5 tornar-se-á obrigatório, e assim sucessivamente até o biocombustível puro, denominado B100.^{11,15}

A matéria prima para produção de biodiesel são os óleos vegetais, a gordura animal, os óleos e gorduras residuais. Algumas das fontes para a extração de óleo vegetal com potencial na produção de biodiesel são: a mamona, o dendê, o babaçu, o girassol, a soja, a semente de algodão, a canola, o pinhão manso, a macaúba, o pequi, entre outras sementes.²⁸⁻³¹ Dentre estas culturas, a que se encontra mais fortemente é a de soja. O seu óleo apresenta a seguinte composição de ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) – os números presentes nos parênteses se referem ao número de carbonos do ácido graxo e os seus respectivos graus de insaturações. Estes ácidos compõem mais de 95 % do teor de ácido graxo deste óleo. A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas e o caráter poliinsaturado, que ocasiona combustão incompleta nos motores, assim a reação de transesterificação visa a reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, além de ser um processo relativamente simples, promovendo a produção de um biocombustível muito semelhante ao óleo diesel.¹⁸

1.2 – Reações de Transesterificação

A reação de transesterificação também é conhecida como alcoólise (Figura 4) e caracteriza-se por uma reação em que um triacilglicerídeo reage com um álcool, na presença de um ácido ou uma base forte, produzindo ésteres alquílicos, ésteres de glicerol e glicerina. Esses produtos são formados a partir da quebra das moléculas dos triacilglicerídeos, apresentando um peso molecular próximo ao diesel. Para a produção de um biodiesel de boa qualidade a reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, sem a presença de ésteres do glicerol remanescentes, com alta pureza, sem traços de glicerina, catalisador e álcool excedente da reação.¹⁰

O mecanismo geral é composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários da equação. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para aumentar o rendimento de produção dos ésteres alquílicos e permitir sua fácil separação da glicerina formada.^{22,23} A reação, dependendo do tipo de catálise aplicada, apresenta mecanismos diferentes. No mecanismo de reação de transesterificação, utilizando um catalisador básico (Figura 5), primeiro a base reage com o álcool formando um alcóxido. Em seguida, o ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico, no qual o éster e o diglicerídeo são formados. Este desprotona o catalisador e regenera a função álcool no diglicerídeo, o qual está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e monoglicerídeos são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol.¹⁷

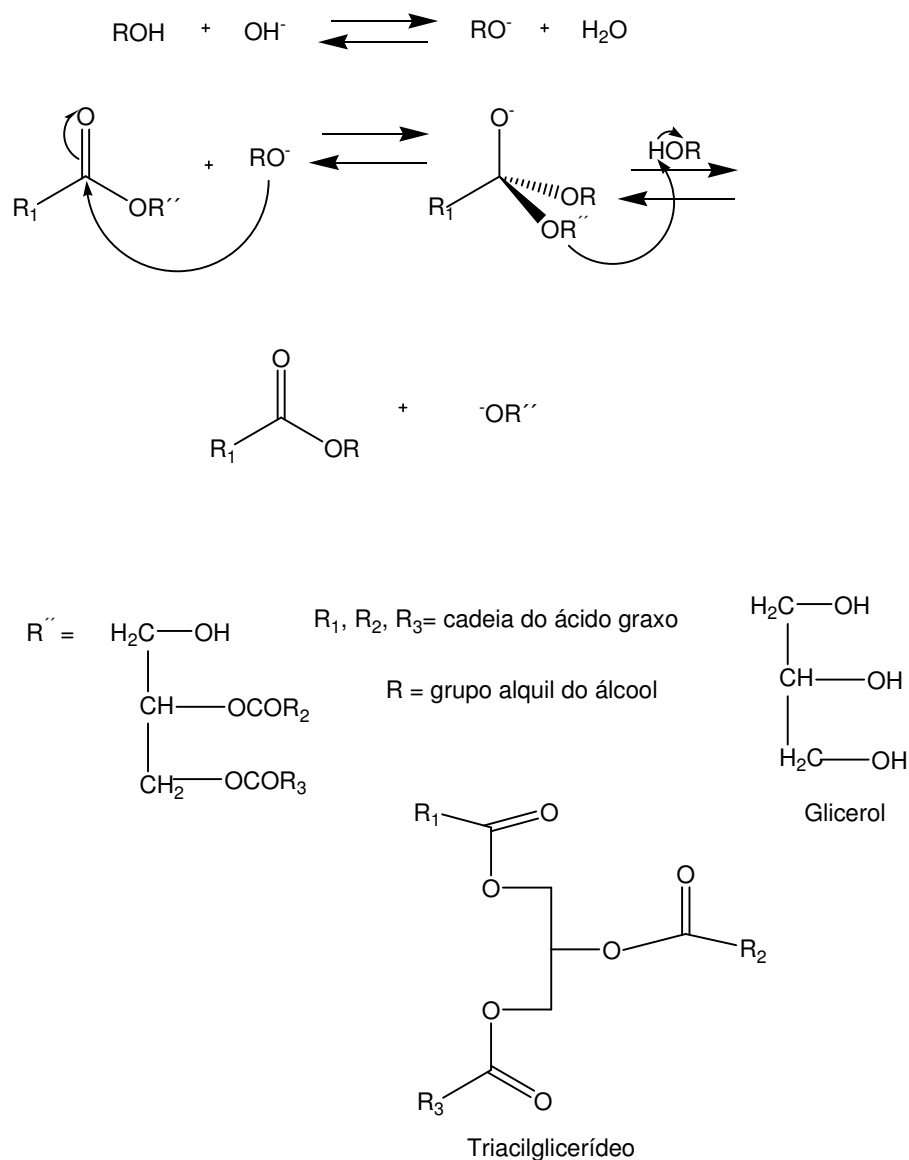


Figura 5. Mecanismo básico para a reação de transesterificação.

Apesar da transesterificação realizada por catálise ácida ser muito mais lenta do que a via alcalina, sua utilização se faz necessária quando altos teores de ácidos graxos livres e água estão presentes nos glicerídeos. O mecanismo para a reação catalisada por ácido é mostrado na Figura 6.

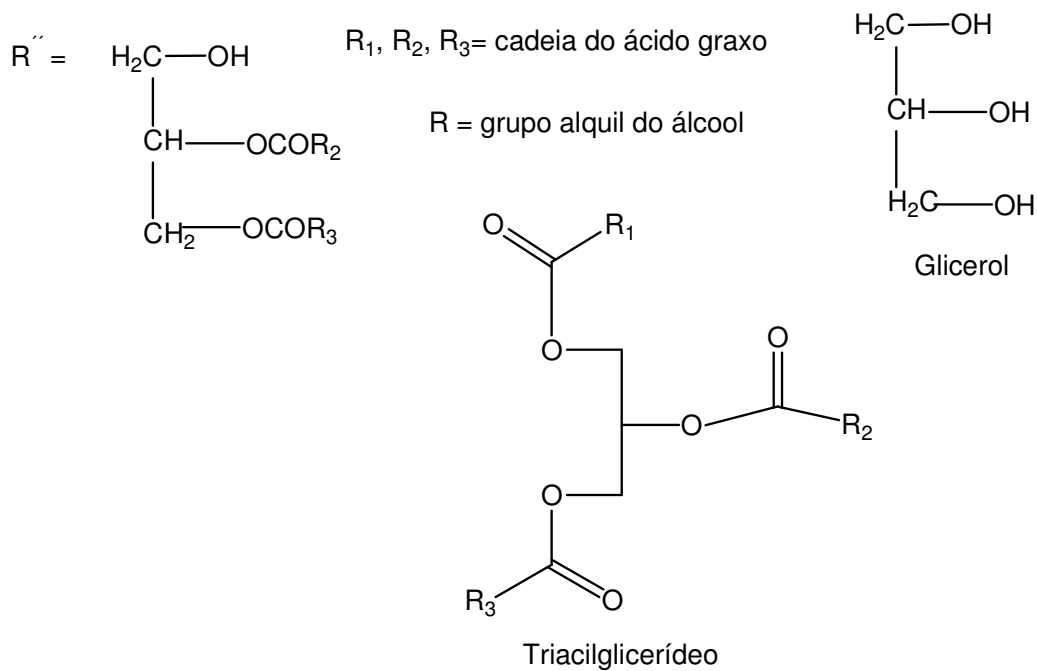
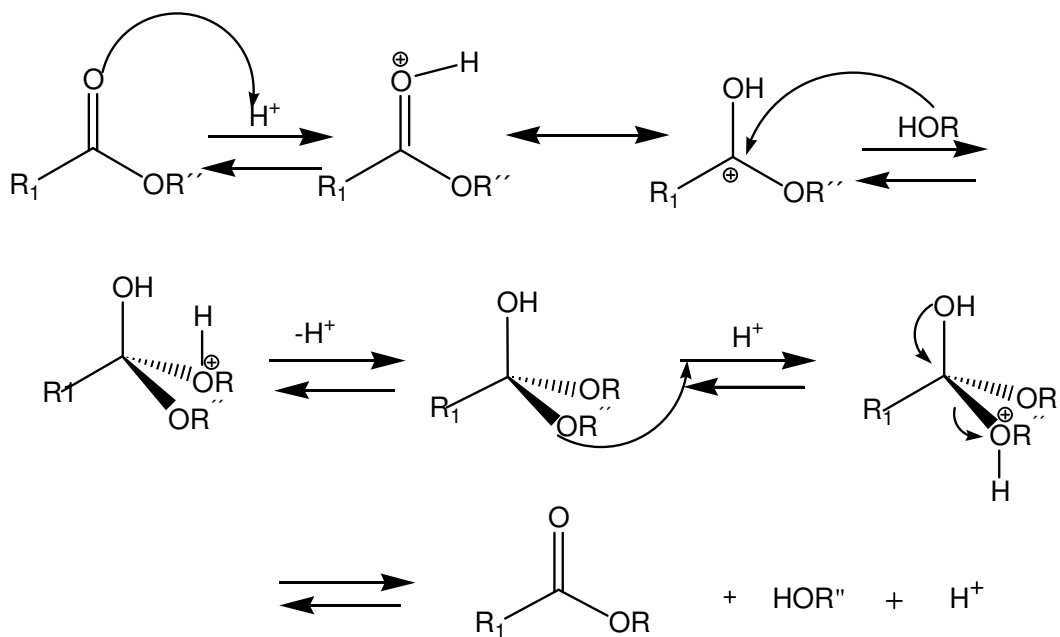


Figura 6. Mecanismo ácido para a reação de transesterificação.

Neste mecanismo tem-se a protonação do grupo acila do éster, levando à formação de um carbocátion. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do

álcool, o qual produz um intermediário tetraédrico, que elimina glicerol, para formar um novo éster e regenera o catalisador ácido (H^+). Esse processo de transesterificação também consiste em uma seqüência de três reações reversíveis consecutivas: conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos. Finalmente, os glicerídeos são convertidos em glicerol e éster de álcoois de cadeia curta.¹⁷

No que se refere ao tipo de catalisador, a reação de transesterificação pode ser conduzida tanto com catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, sendo que a catálise homogênea é mais comum. Esta catálise apresenta como problema a separação do catalisador/produto na mistura reacional durante o processo. A sua tentativa de recuperação geralmente os destroem, além de tornar a purificação dos produtos uma etapa difícil. Entretanto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação deve proporcionar vantagens na produção comercial de biodiesel, como: melhorar a atividade, recuperação e reutilização do catalisador e a redução de efluentes.

Nos últimos tempos, os catalisadores com propriedades ácidas e básicas de Brønsted vêm sendo estudados e testados nas reações de transesterificação. O emprego da catálise básica é preferível em processos industriais, pois a reação apresenta rendimentos elevados em tempos reduzidos e proporcionam uma menor corrosão aos equipamentos. As bases mais utilizadas como catalisadores são os hidróxidos de sódio ou de potássio.³¹ Já a catálise ácida é recomendada em reações de transesterificação quando se têm altos teores de ácidos graxos livres no meio reacional.^{32,33}

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos seja uma reação relativamente simples e eficiente, que pode ocorrer em pressão atmosférica e temperaturas amenas, existe o inconveniente de produzir sabões, devido à presença de água ou ácidos graxos livres no meio reacional. A produção de sabões é indesejável, pois diminui o rendimento da transesterificação e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Sendo assim, o uso de

catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto e recuperação da glicerina.^{25,26,34} Neste sentido, os catalisadores heterogêneos ácidos e/ou básicos apresentam-se como alternativas promissoras dos catalisadores homogêneos. Além disso, tais catalisadores apresentam como vantagens a facilidade de separação do meio reacional e a possibilidade de serem reutilizados.³⁵

1.3 – Sólidos Ácidos e Básicos Aplicados em Transesterificação de Óleos Vegetais

Estudos têm se intensificado, visando ao desenvolvimento de sistemas alternativos que minimizem os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel.³⁶ Neste contexto, um grande número de catalisadores heterogêneos foram relatados na literatura, incluindo, enzimas, zeólitas, argilas, bases orgânicas, complexos metálicos, resinas de troca iônica e óxidos.³⁷⁻⁴⁰

Em mesmas condições reacionais, enzimas suportadas em caolinita porosa, apresentaram melhores atividades catalíticas para produção de biodiesel do que na sua forma livre.⁴¹ Os autores justificaram esta grande atividade devido a uma maior disponibilidade dos sítios ativos em fase heterogênea.

A atividade catalítica do óxido de magnésio, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, metóxido de cálcio e hidróxido de bário foi comparada com a do hidróxido de sódio durante o processo de transesterificação do óleo de canola com metanol. O hidróxido de bário exibiu maior atividade catalítica, tendo atingido o rendimento máximo após 1,5 h de reação contra 2,5 h dos outros catalisadores a 70°C, o óxido de magnésio e hidróxido de cálcio não apresentaram atividade catalítica ao serem usados como catalisadores dessa reação.²⁶

A fim de aumentar o desempenho catalítico de sólidos básicos como CaO, CeO₂ e MgO, diferentes rotas sintéticas foram desenvolvidas para produção de biodiesel.^{34,42,43} Entre elas, o MgO preparado por hidratação, seguido de calcinação, apresentou-se mais ativo.

O ZnO também foi avaliado, apresentando um rendimento de 80% em 4 h de reação a 120 °C.³⁷ Já o SnO apresentou um rendimento de 56% em 1h de reação a 80°C, e 92,6% em 5 h de reação, e, segundo os autores, não foi verificada qualquer formação de emulsão, ocorrendo uma fácil separação dos produtos no final da reação, sendo possível a recuperação do catalisador por filtração e a sua reutilização por mais três vezes, mantendo a sua atividade catalítica.²⁴

O estanho também foi testado em reações de transesterificação, na forma de complexos homogêneos Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂, com diferentes óleos vegetais, nativos do solo brasileiro e diferentes álcoois. Nestes estudos, foi observada uma diminuição na atividade do complexo com o aumento da cadeia carbônica e ramificação do álcool empregado e com o grau de saturação e comprimento da cadeia de ácidos graxos que fazem parte do óleo vegetal.⁴⁴

Bases orgânicas como as guanidinas, inicialmente, foram usadas para catálise homogênea e, posteriormente, foram suportadas em polímeros orgânicos como clorometilato poliestireno para serem utilizadas como catalisadores.^{45,46} Apesar de alguns desses sistemas apresentarem conversões reacionais interessantes, (acima de 95%), a lixiviação da amina proporciona uma rápida desativação destes sistemas catalíticos, inviabilizando a sua reciclagem.^{22,47}

Estudos também avaliaram a atividade de guanidinas livres na fase homogênea, com um rendimento de 90 a 94%. Quando ancoradas em zeólita (MCM-41), o rendimento total variou entre 31 a 89%.⁴⁷

Óxidos mistos de nióbio também foram estudados como catalisadores e suporte para várias reações heterogêneas.⁴⁸ Esses materiais possuem uma tendência à formação de defeitos estruturais e apresentam propriedades ácidas quando tratados até 300°C. Estes óxidos calcinados entre 120 e 300 °C

mostraram atividade de conversão entre 52 e 75 %. Porém, mediante tratamento térmico acima de 500°C, sítios superficiais tornam-se neutros devido à eliminação de grupos OH e à perda da capacidade de absorção de água.⁴⁹

Nos últimos tempos, têm-se desenvolvido catalisadores suportados em matrizes orgânicas ou inorgânicas, como por exemplo, potássio suportado em alumina, para produção de biodiesel através de óleos vegetais.¹⁸ Nesse caso, a alumina também tem sido escolhida como suporte, por possuir características estruturais adequadas, que permitem a ocupação de seus sítios catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a atividade catalítica de sua superfície.⁵⁰

Materiais obtidos pela co-precipitação de alumina e óxidos de estanho e zinco $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ também mostraram-se ativos para produção de biodiesel, usando diversos alcoóis, incluindo os ramificados. Neste estudo, os melhores rendimentos foram obtidos com metanol, 80% em 4 h de reação. Foi possível também a reciclagem destes materiais sem a perda de sua atividade catalítica.⁵¹

Estudos envolvendo óleo de soja e catalisadores sólidos ácidos, como óxidos mistos do tipo WO_3/ZrO_2 suportados em alumina, óxido de estanho sulfatado (SO_4/SnO_2) e zircônia sulfatada (SO_4/ZrO_2) suportada em alumina, indicaram que WO_3/ZrO_2 suportada é um catalisador promissor para a produção do biodiesel, devido ao seu alto desempenho com uma conversão próxima a 90%.⁵²

A atividade catalítica utilizando diversos compostos e combinações (Zn, I_2 , Zn/I_2 , ZnI_2 , Sn, Sn/I_2) a relação a molar de metanol/óleo, o tempo de reação e a quantidade do catalisador para a reação de transesterificação de óleo de soja, também foram testados, e comparados com NaOH, e a conversão mais elevada foi de 96% em 2 h.⁵³

KF suportado em ZnO também foi submetido para produção de biodiesel, neste artigo observa-se que a temperatura de calcinação do sólido influencia na atividade catalítica, sendo que o rendimento da reação varia de 42 para 87% com o aumento da temperatura de calcinação de 378 para 873K.⁵⁴ O uso

de catalisadores ácidos heterogêneos pode acelerar a reação de transesterificação. Este sistema já vem sendo testado na produção de ésteres, melhorando os métodos de obtenção do biodiesel, eliminando os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos, além de apresentarem vantagens expressivas na regeneração do catalisador.

A qualidade do biodiesel é muito importante para o sucesso da comercialização deste combustível, como dito anteriormente, o controle de qualidade deve se basear na ausência de mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e compostos inorgânicos. É preciso, ainda, ter um controle rigoroso para evitar a reação de saponificação, pois cada tipo de óleo requer condições de operação específicas para obter um produto de qualidade garantida.

A qualidade da matéria prima usada para a produção do biodiesel também é outro fator relevante, que deve ser levado em consideração. Nesse sentido, a síntese dos catalisadores sólidos ácidos ou básicos via método sol-gel, hidrotérmico ou via precipitação, tem uma grande importância para obtenção dos biocombustíveis, pois podem produzir materiais diferenciados, com uma alta área superficial e com características híbridas. O que pode provocar um efeito inovador no alto rendimento do processo de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos.^{55,56}

2 – Objetivos

Esta tese tem como objetivo principal desenvolver catalisadores sólidos com grupamentos ácidos e básicos de Lewis para serem aplicados em reações de transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel. Para tanto, tem-se como objetivos específicos:

Síntese e caracterização de óxidos mistos do tipo Si/Zr pelo método direcionado e não direcionado.

Síntese e caracterização de sílica modificada, com tetrametilguanidina em processo direcionado e não direcionado.

Aplicação dos catalisadores em reações de transesterificação do óleo de soja para a obtenção de biodiesel.

Otimização dos processos catalíticos para determinar as melhores condições reacionais para cada catalisador.

Reciclagem e reutilização dos catalisadores nas reações de transesterificação.

3 – Procedimentos Experimentais

3.1 – Síntese dos Catalisadores

3.1.1 – Síntese do Agente Sililante SiTMG

Primeiramente foi sintetizado o agente sililante: em um balão de 200 mL foram misturados 4,3 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano (SiCl) (Aldrich) e 3,0 mL de tetrametilguanidina (TMG) (Aldrich) em 20 mL de metanol, contendo 3,3 mL de trietilamina (TEA) (Aldrich) como agente desprotonante. A reação ficou sob agitação por 24 h a 50 °C, o produto final foi filtrado em atmosfera inerte para remoção do cloreto de trietilamônio formado, este agente sililante foi chamado de SiTMG.⁵⁷

3.1.2 – Sílica Modificada com Tetrametilguanidina via Sol-gel pelo Processo Direcionado (CatGD)

A estrutura porosa direcionada foi preparada misturando 13,0 g de n-dodecilamina (Acros) em 200 mL de água/etanol (3:1) por 30 min a 25 °C, formando assim a estrutura micelar. A esta solução foram adicionados 20,0 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich) juntamente com a solução contendo SiTMG preparada anteriormente.

Essa suspensão ficou sob agitação mecânica durante 48 h a 25 °C. Um precipitado branco foi observado e removido por filtração a vácuo. O precipitado foi colocado em um sistema Soxhlet com etanol por 72 h para remoção da dodecilamina e desobstrução dos poros do material.⁵⁰ Este novo material produzido foi filtrado e seco em linha de vácuo a 150 °C por 12 h e foi nomeado como CatGD.

3.1.3 – Imobilização de Tetrametilguanidina em Sílica Gel (CatG)

A sílica gel (Merck) com 0,063-02 mm de poro e área superficial de 400 m²g⁻¹ foi previamente tratada termicamente em uma linha de vácuo a 150 °C, durante 8 h, para a remoção das águas de hidratação e desimpedimento dos grupos Si-OH superficiais, visto que a água adsorvida bloqueia os grupos silanóis, impedindo sua reatividade.⁵⁸

Foi suspensa em 150 mL de xileno, 45 g de sílica gel tratada termicamente e a solução metanólica contendo o agente STMG (sintetizado previamente conforme o item 3.1.1). Esta suspensão ficou sob agitação mecânica por 48 h, a temperatura sob refluxo. A solução resultante foi filtrada e lavada com etanol e água. O material resultante, denominado de CatG, foi seco à temperatura ambiente na linha de vácuo.

3.1.4 – Síntese Direcionada do Óxido Misto SiO₂/ZrO₂ (SiZrD)

A estrutura porosa foi preparada suspendendo 5,0 g de dodecilamina em 100 mL de água/etanol (3:1) por 30 min a 50 °C. Após a formação da micela, foram adicionados 66,70 g de TEOS (Aldrich) e 15,0 g de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂) (Aldrich). Esta suspensão ficou sob agitação mecânica por 3 h a 25 °C, até a formação de um gel, que ocorre após a hidrólise e a condensação. Este gel foi colocado em uma autoclave por 24 h a 150 °C. A solução resultante foi filtrada e calcinada a 550 °C por 6 h para a obtenção do catalisador que foi chamado de SiZrD.

3.1.5. – Síntese do Óxido Misto SiO₂/ZrO₂ (SiZr)

Aproximadamente 66,7 g de TEOS foram dissolvidos em 300 mL de etanol. 2 mL de HNO₃ foram adicionados à solução para a pré-hidrólise do TEOS, a reação ficou sob agitação durante 30 min, em seguida foram

adicionados 50 mL de uma suspensão aquosa, contendo 15,0 g de $ZrOCl_2$. Esta suspensão ficou sob agitação por mais 3 h a 25 °C, até a formação de um gel. Após a hidrólise e a condensação, o gel foi colocado em uma autoclave por 24 h a 150 °C. A solução resultante foi filtrada e calcinada a 550 °C por 4 h para a obtenção do catalisador chamado de SiZr.⁵⁹

3.2 – Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

Todos os catalisadores foram macerados em almofariz de ágata, até formar uma mistura bem homogênea, em seguida, este sólido foi prensado em forma de pastilha. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro BOMEM MB, com uma resolução de 4 cm^{-1} com 64 varreduras.

3.2.2 – Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) foram realizadas para os catalisadores CatG e CatGD, com o intuito de avaliar a estabilidade térmica e a quantificação dos grupos orgânicos ancorados na sílica. As curvas foram obtidas, empregando o analisador termogravimétrico, modelo TA-2960, sob atmosfera de nitrogênio, aquecendo-se as amostras até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , usando aproximadamente 10 mg do catalisador.

3.2.3 – Análise Elementar

A análise elementar foi realizada com os sólidos ácidos, com o intuito de verificar a quantidade de silício e zircônio presente em cada óxido misto. Os sólidos foram dissolvidos com 0,5 g de uma solução de HF a 40%.⁶⁰ A quantidade de Si e Zr foi determinada por espectrometria de emissão óptica, em plasma com acoplamento indutivo (ICP OES) da Varian Liberty RL Series II.

3.2.4 – Espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C no Estado Sólido

Os espectros de ressonância magnética nuclear das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Mercury Plus 300 à temperatura ambiente. Para cada análise, cada catalisador foi compactado dentro de um rotor de 7 mm de nitreto de silício. As medidas foram obtidas numa frequência de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com a velocidade do ângulo mágico de spin de 3 KHz. Neste processo, utilizou-se a técnica CP/MAS para a obtenção dos espectros dos núcleos de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido. Os espectros foram obtidos com pulso de repetição de 1 e 2 s e tempo de contato de 1 e 4 ms, para os espectros de carbono e silício, respectivamente.

3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas para se determinar a morfologia e a distribuição média do tamanho das partículas dos catalisadores. Todos os materiais foram recobertos com filme condutor de ouro em um metalizador Balzer modelo MED-020. As imagens de microscopia foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss EVO50.

3.2.6 – Difratometria de Raios-X

A cristalinidade dos catalisadores foi acompanhada por análise difratométrica, utilizando um difratômetro RIGAKU D/MAX-2/C operando com tubo de cobre, sob voltagem de 35 kV e 15 mA, com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ no intervalo de 2 a $50 - 2\theta$.

3.2.7– Isotermas de Adsorção de N_2

As determinações das áreas superficiais específicas, diâmetro e volume dos poros foram determinadas a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio, em um analisador por adsorção gasosa QUANTACHROME NOVA 2200. As equações de BET (Brunauer- Emmett-Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foram aplicadas para a determinação de área superficial e diâmetro/volume de poros, respectivamente.⁶¹

3.2.8 – Análise de TPD

O índice de acidez dos sólidos SiZrD e SiZr foram determinados em um analisador Quantachrome CHEM-BET 3000, as amostras foram secas a 450 °C por 1 hora, depois resfriadas à temperatura ambiente e recobertas com NH_3 para análise. O esquema do equipamento de TPD pode ser observado na Figura 7.

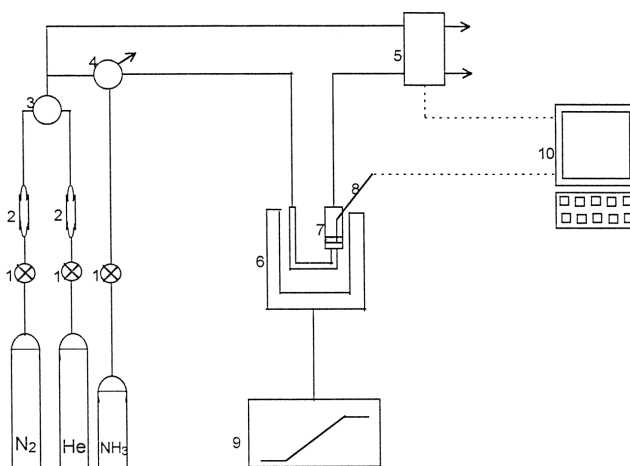


Figura 7. Esquema do equipamento de TPD: **1**, válvulas de regulagem; **2**, secagem do gás; **3 e 4**, válvulas de dosagens; **5**, detector de condutividade térmica; **6**, forno; **7**, célula em U contendo a amostra; **8**, termopar; **9**, sistema controle; **10**, computador.

3.3 – Reações de Transesterificação

As reações de transesterificação foram feitas com 10,0 g do óleo de soja, 1,5 g de metanol²⁴ e diferentes quantidades dos catalisadores. Estas misturas foram mantidas sob refluxo e agitação magnética por diferentes períodos de tempo a 80 °C. Os produtos obtidos foram lavados várias vezes com solução concentrada de NaCl. A fase oleosa foi purificada com ciclohexano para reduzir a viscosidade do produto e MgSO₄ como agente desidratante. O excesso de ciclohexano foi removido em um rotaevaporador, e, em seguida, os mesmos foram secos em linha de vácuo a 70 °C.⁶²

A conversão de ésteres metílicos, formados durante as reações de transesterificação, foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência HPLC, um equipamento da Shimadzu CTO-20^a, um detector UV-VIS ($\lambda = 205$ nm) equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4.6 mm id).⁶²

Todos os rendimentos das reações de transesterificação foram determinados em triplicata.

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores com centros básicos de Lewis foram obtidos através do ancoramento do agente sililante contendo tetrametilguanidina. Este novo agente chamado de SiTMG foi produzido a partir da reação entre a TMG e o SiCl, conforme Figura 8.

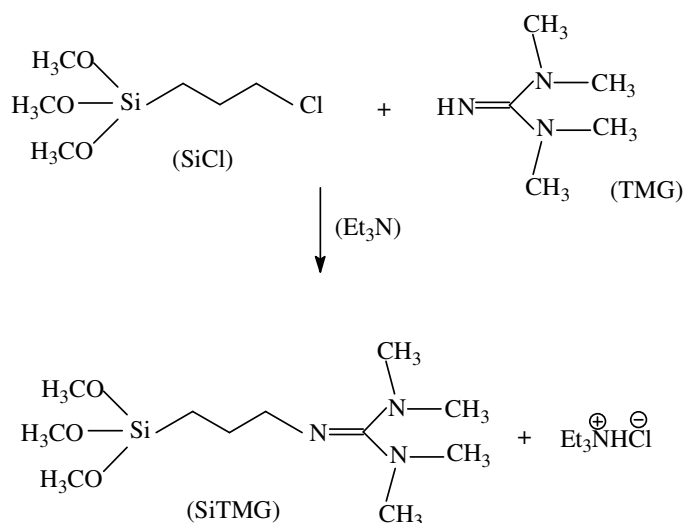


Figura 8. Síntese do agente sililante SiTMG.

O agente SiTMG foi utilizado para sintetizar os catalisadores básicos, por dois métodos distintos: i) pelo processo sol-gel direcionado; ii) pela imobilização do SiTMG na superfície da sílica gel. A síntese do material, via método sol-gel direcionado, foi realizada através da co-condensação entre grupos silanóis, que são formados na hidrólise e a conseqüente polimerização para chegar ao produto final. A presença do direcionador (dodecilamina) ao meio leva à formação de uma microemulsão micelar. As micelas são envoltas pelo reagente TEOS e pelo SiTMG, direcionando a polimerização da sílica em

torno da micela, ⁶³ conforme a Figura 9. O catalisador obtido foi denominado de CatGD:

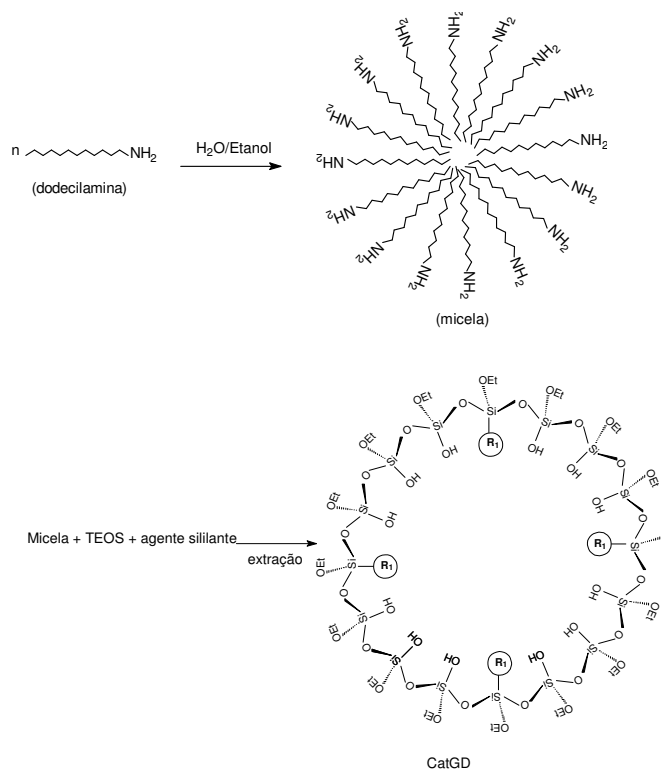


Figura 9. Síntese do CatGD a partir da co-condensação de TEOS com SiTMG em torno da dodecilamina.

O catalisador, com grupos ativos TMG, também foi obtido pela imobilização do SiTMG na superfície da sílica gel. Nesta reação, ocorre a funcionalização da sílica com organossilanos (SiTMG) através de uma ligação covalente entre trialcoxissilanos e os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica, para formar o catalisador CatG (Figura 10).

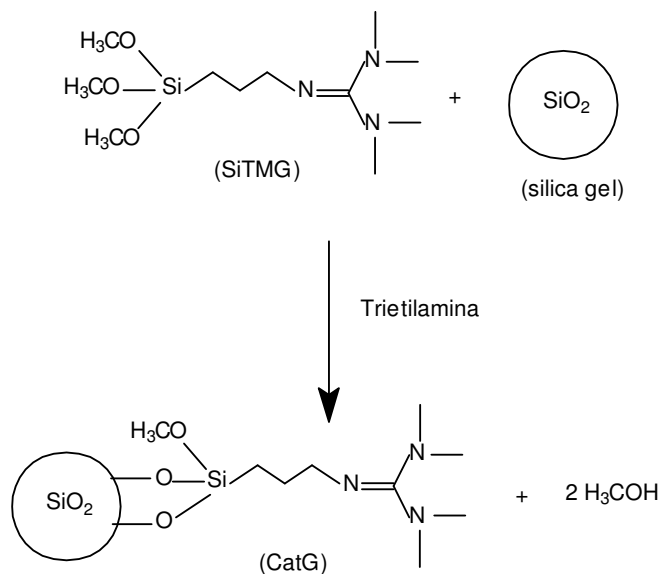


Figura 10. Síntese do CatG, a partir da ligação covalente dos grupos silanois da sílica com SiTMG.

Os catalisadores sólidos ácidos foram sintetizados por método sol-gel em sistema hidrotérmico, com o objetivo de obter óxidos mistos, com dimensões nanométricas. As sínteses dos óxidos mistos foram realizadas na presença e na ausência de um direcionador.

Para a obtenção do SiZrD, primeiramente foi formada uma microemulsão micelar com a dodecilamina, depois o TEOS e o ZrOCl₂, foram polimerizados em torno da micela e, finalmente, a micela é removida por calcinação a 550 °C. Este esquema é mostrado na Figura 11.

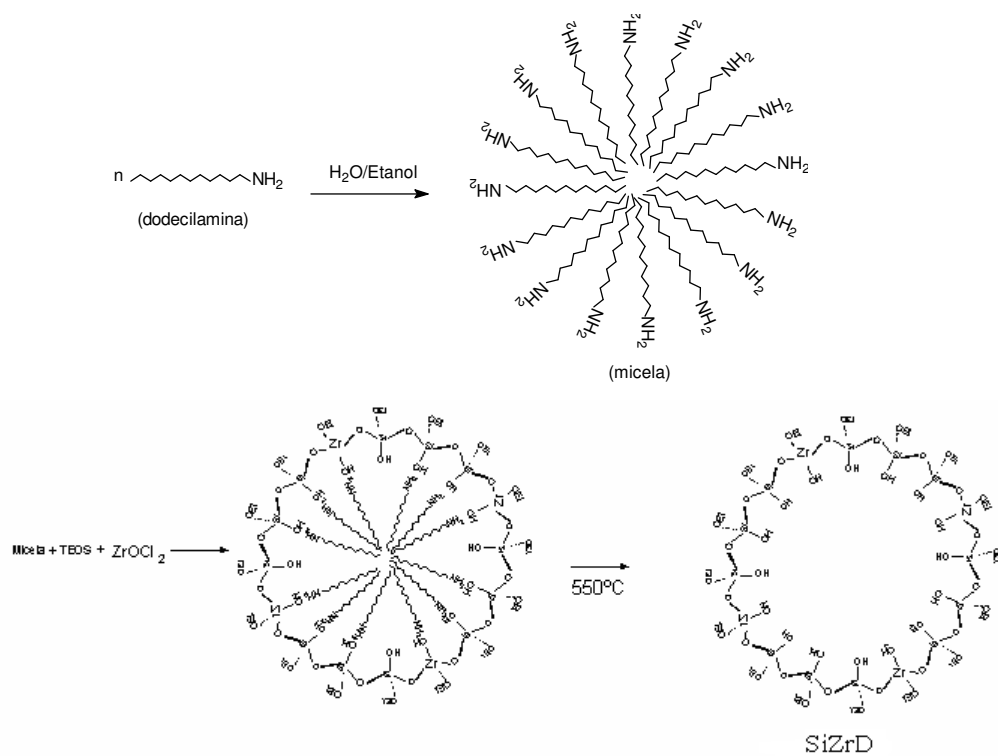


Figura 11. Síntese do SiZrD via método sol gel direcionado.

O catalisador SiZr foi obtido pela pré-hidrólise do TEOS e do ZrOCl_2 e, posteriormente, pela co-condensação entre os grupos OH, ligados ao silício, formando o sólido SiZr^{59} conforme Figura 12.

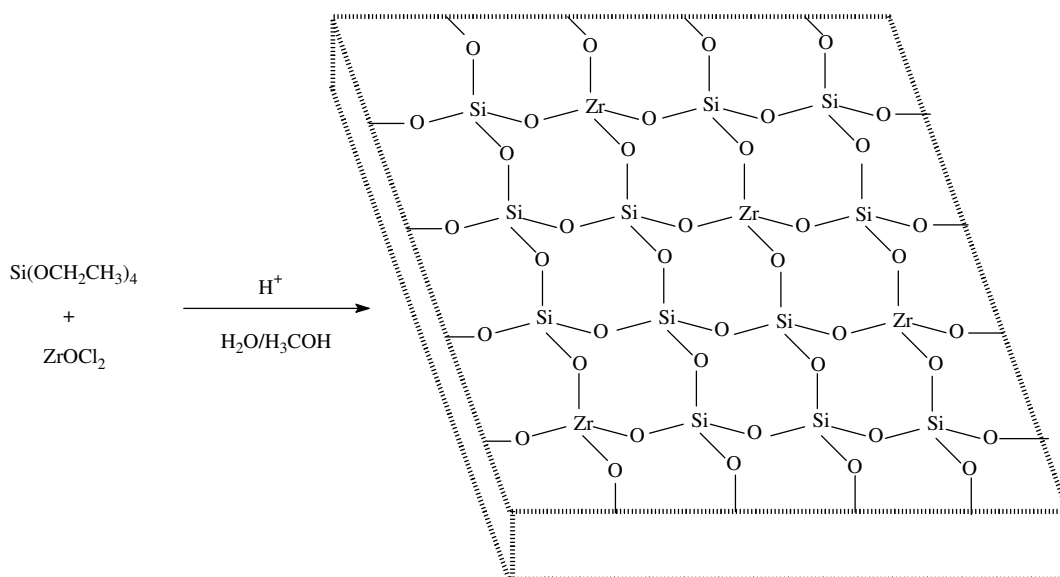


Figura 12. Síntese do SiZr via método sol gel não direcionado.

4.2 – Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho

Na espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para a caracterização dos sólidos ácidos e básicos produzidos e todos os espectros foram feitos na escala de 400 a 4000 cm^{-1} . A Figura 13 representa os espectros para os catalisadores CatGD e CatG. Ambos os espectros apresentam alguns picos característicos em comum da sílica, como: uma banda larga e ampla em 3600 a 3200 cm^{-1} referente à frequência de estiramento O-H dos grupos silanóis e de moléculas de água adsorvidas por ligações de hidrogênio. Uma outra, em 1650 cm^{-1} , é atribuída às vibrações angulares de água ligadas ao esqueleto inorgânico; uma banda intensa na região de 1160 a 1040 do estiramento do siloxano (Si-O-Si), os quais confirmam o esqueleto do suporte inorgânico; outra banda aparece em 915 cm^{-1} , que se refere ao estiramento assimétrico do grupo Si-OH.⁶⁴

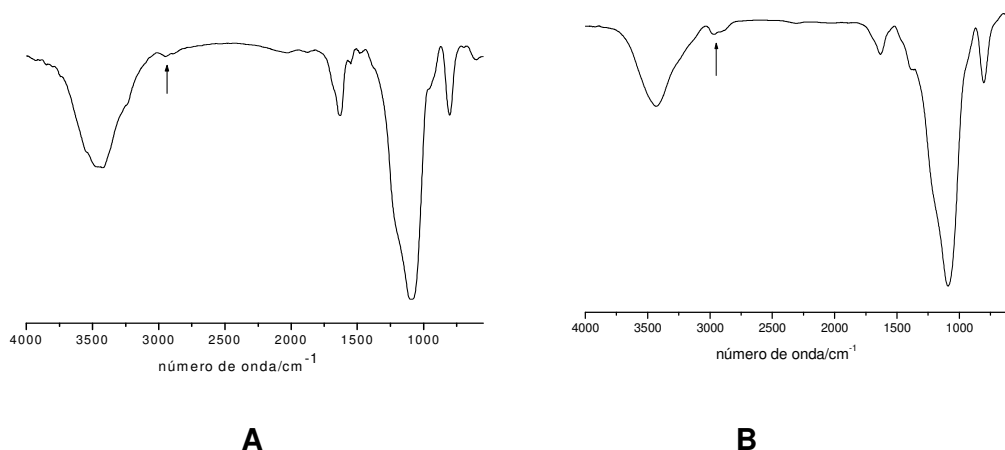


Figura 13. Espectros na região do infravermelho: CatGD (A) e CatG (B).

Além dos picos comuns, os catalisadores CatGD e CatG apresentam um pico na região de 2915 e 2840 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H do carbono tetraédrico, em uma banda em 1470 cm^{-1} referente a estiramento C-N da tetrametilguanidina. A presença destas bandas mostra a eficiência da condensação do agente sililante e o TEOS na formação do catalisador híbrido inorgânico-orgânico.

A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho para os compostos SiZrD e SiZr. Além das bandas em comum, podemos observar um ombro no espectro SiZrD em 1222 cm^{-1} um pico em 1048 cm^{-1} para o SiZr, bem como um alargamento na banda entre 1160 a 1040 cm^{-1} que estão associados à ligação de Si-O-Zr.⁶⁵⁻⁶⁸ Um pico em 600 cm^{-1} , associado a O-Si-O e Zr-O-Zr.^{69,70} Tais picos confirmam a incorporação do Zr na superfície da sílica gel.

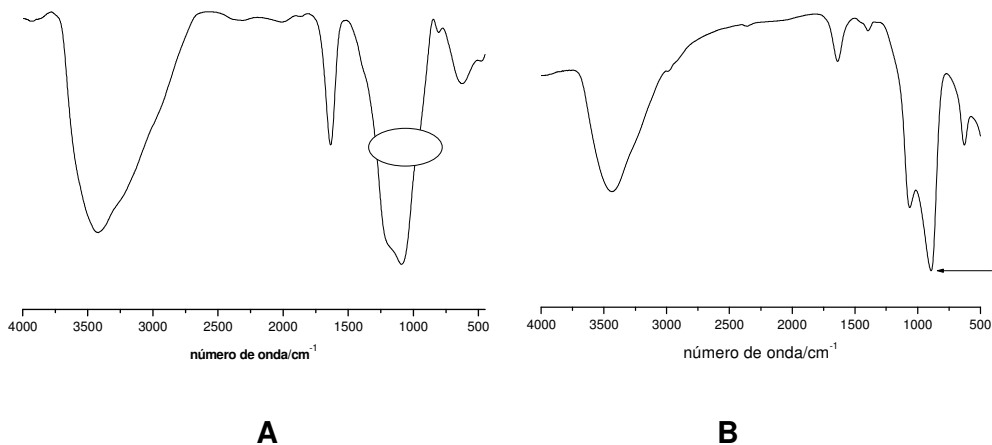


Figura 14. Espectro na região do infravermelho do catalisador SiZrD (A) e SiZr (B).

4.2.2 – Análise Termogravimétrica

A quantidade de grupo orgânico imobilizado na sílica foi determinada por análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas, para os catalisadores CatGD e CatG, estão representadas nas Figuras 15. As curvas do CatGD (A) e CatG (B) apresentam uma redução da massa de 21,21 % e 12,40%, que é resultado da decomposição dos grupos orgânicos, correspondendo a 2,17 mmol, e 1,69 mmol de tetrametilguanidina por grama imobilizada. Ambas as curvas apresentam duas etapas de perda de massa: uma que ocorre entre 25,0-64,2°C e 25,0-82,5°C, referente a perda de água dos catalisadores e outra entre 180,4-550,8°C e 185,0-555,3°C, respectivamente, para CatGD e CatG, referente à decomposição do material orgânico incorporado nos sólidos básicos.

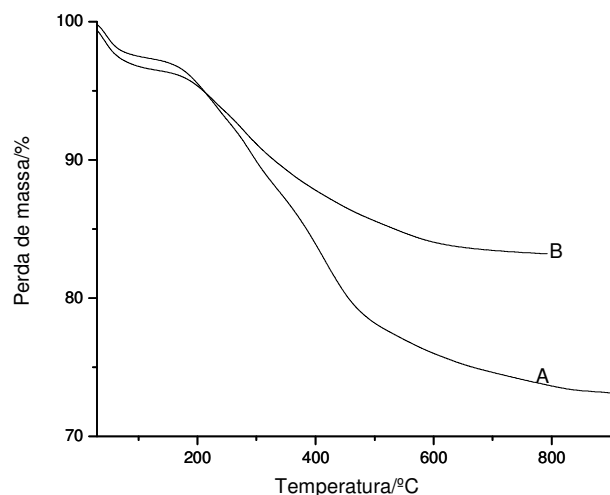


Figura 15. Curvas termogravimétricas dos catalisadores CatGD (A) e CatG (B).

4.2.3 – Análise elementar

As análises de ICP-AES indicaram que uma quantidade de sílcio e zircônio apresentada no catalisador estava em excelente acordo com o calculado teoricamente 70,0:30,0(mol/mol) de Si e Zr respectivamente, apresentando um resultado experimental de 68,2:32,8(mol/mol) para SiZrD e, 72,1:27,9(mol/mol) para SiZr.

4.2.4 – Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e de ^{13}C no Estado Sólido

Na Figura 16, temos o espectro de RMN de ^{29}Si para o sólido básico CatGD, que apresenta picos em -54, -62, -96 e -104 ppm. O pico em -54 ppm mostra a formação da estrutura do tipo $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$, usualmente chamado de T^2 . O pico em -62 ppm representa a estrutura $\text{RSi}(\text{OSi})_3$, denominada como T^4 . O sinal em -96 ppm, os grupos silanóis livres $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, chamados de Q^3 , o pico em -104 ppm e estrutura $\text{Si}(\text{OSi})_4$, chamado de Q^4 .^{56,57,61,63, 71}

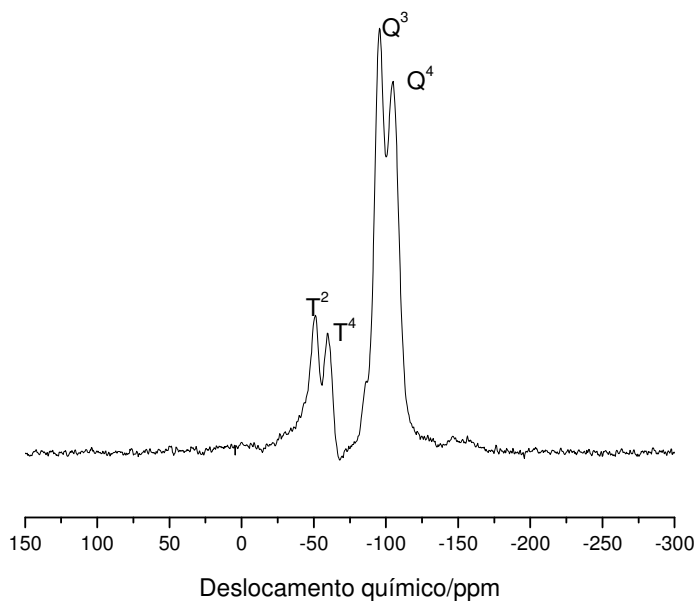


Figura 16. Espectro de RMN de ^{29}Si para CatGD.

Para o sólido CatG, Figura 17, observamos os picos em -50, -62, -95 e -105 ppm. O pico em -50 ppm mostra a formação da estrutura chamada de T^2 . O pico em -62 ppm é representado pela estrutura denominada como T^4 . O sinal em -95 ppm representa os silanóis livres chamados de Q^3 , e o pico em -105 ppm refere-se à estrutura que chamamos de Q^4 . Estes picos confirmam que os grupos orgânicos foram ligados covalentemente junto à superfície da sílica, os quais podem ser melhor visualizados na Figura 18. ^{56, 57, 61, 63, 71}

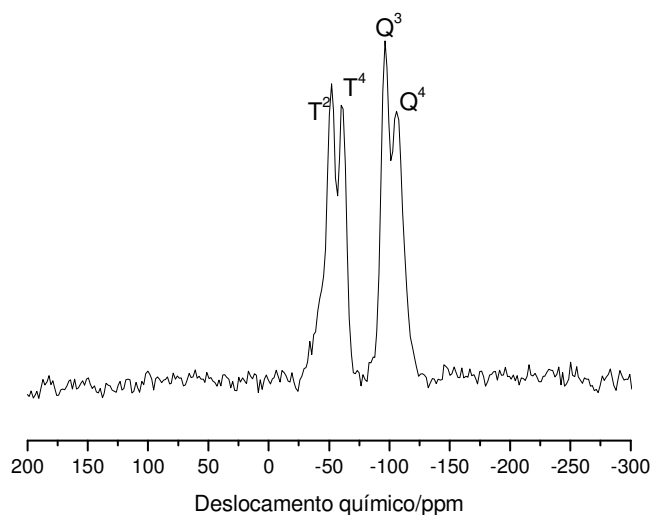


Figura 17. Espectro de RMN de ^{29}Si para CatG.

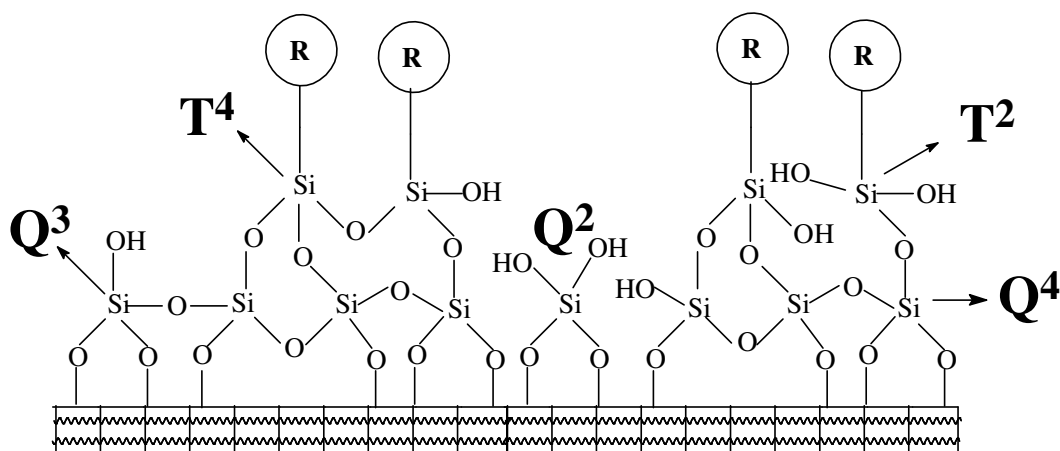


Figura 18. Representação dos átomos de silício na estrutura da sílica modificada.

Os espectros de RMN de ^{13}C para os catalisadores CatGD e CatG contribuem para comprovar a ligação dos grupos orgânicos na superfície da sílica. Os espectros dos catalisadores apresentaram uma série de sinais químicos que aparecem entre 11 – 160 ppm. Estes picos foram relacionados

com os carbonos dos catalisadores CatGD e CatG, numerados conforme Figura 19 e 20. Os picos confirmam claramente a imobilização da molécula orgânica no suporte pelo método sol gel.^{57, 63,71.}

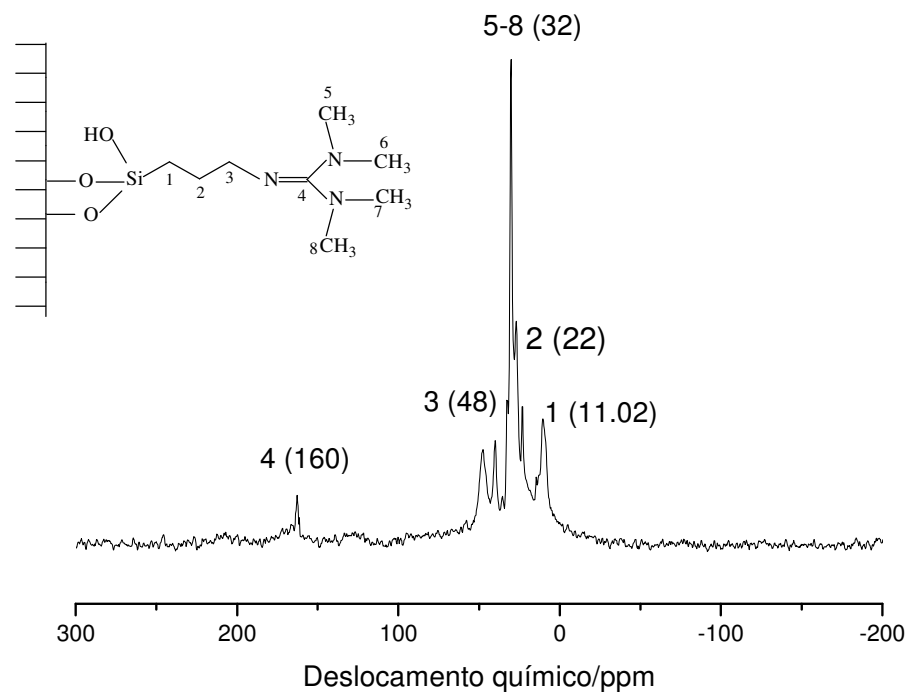


Figura 19. Espectro de RMN de ¹³C do catalisador CatGD.

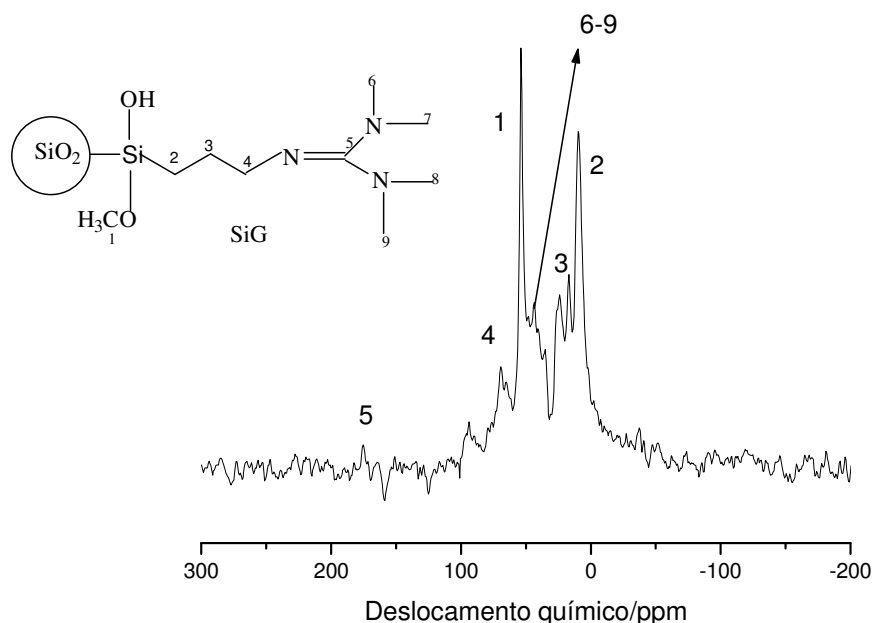


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do catalisador CatG.

Estes espectros confirmam que houve a formação da ligação covalente entre o agente sililante e grupos silanois, dispersos na superfície da sílica gel.

As Figuras 21 e 22 mostram os espectros de RMN de ^{29}Si do composto SiZrD e SiZr, em que também podem ser observados 2 picos bem definidos em 94 e 88 ppm, referentes aos ambientes químicos do silício Q^3 e Q^2 , respectivamente, e um ombro em 106 ppm, referente ao ambiente químico Q^4 . Assim o pico em 88 ppm pode ser relacionado com o silício, segundo as seguintes ligações: $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OZr})_2$, ou $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OZr})(\text{OH})$. O pico em 94 ppm está associado à $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ou $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OZr})$ e o pico em 106 ppm é referente ao $\text{Si}(\text{OSi})_4$,⁷² estes sinais também podem ser melhores visualizados na Figura 18.

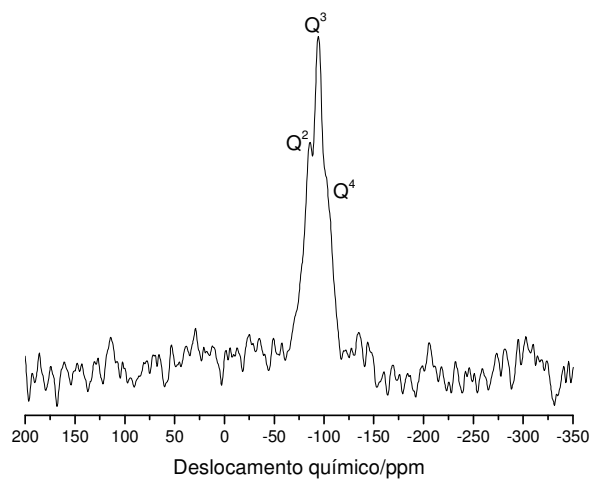


Figura 21. Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisadores SiZrD.

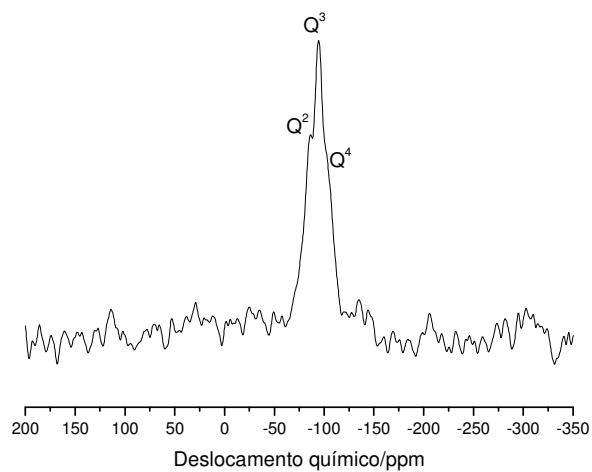


Figura 22. Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisadores SiZr.

4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia, distribuição e tamanho das partículas dos catalisadores foram avaliadas através de imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura. As Figuras 22 e 23 mostram o MEV para os sólidos básicos. A Figura 23 é referente à imagem de MEV do CatGD, a qual mostra que este material possui uma estrutura nanométrica polidispersa, com partículas menores que 100 nm. Já a Figura 24 mostra que o CatG apresenta uma estrutura micrométrica, com esferas muito homogêneas, de tamanho de 1 μm de diâmetro, o que pode ser confirmado nos seus respectivos histogramas na Figura 25.

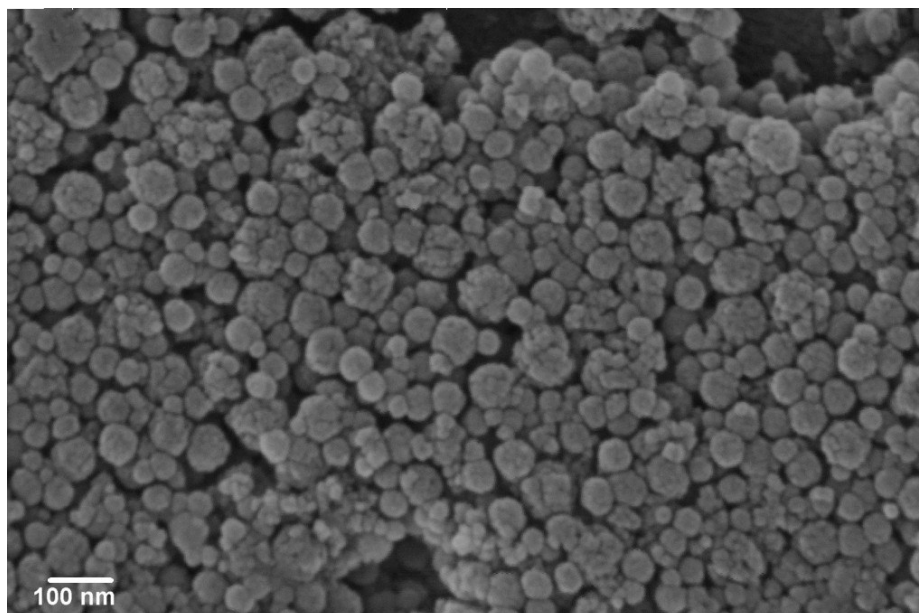


Figura 23. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador CatGD.

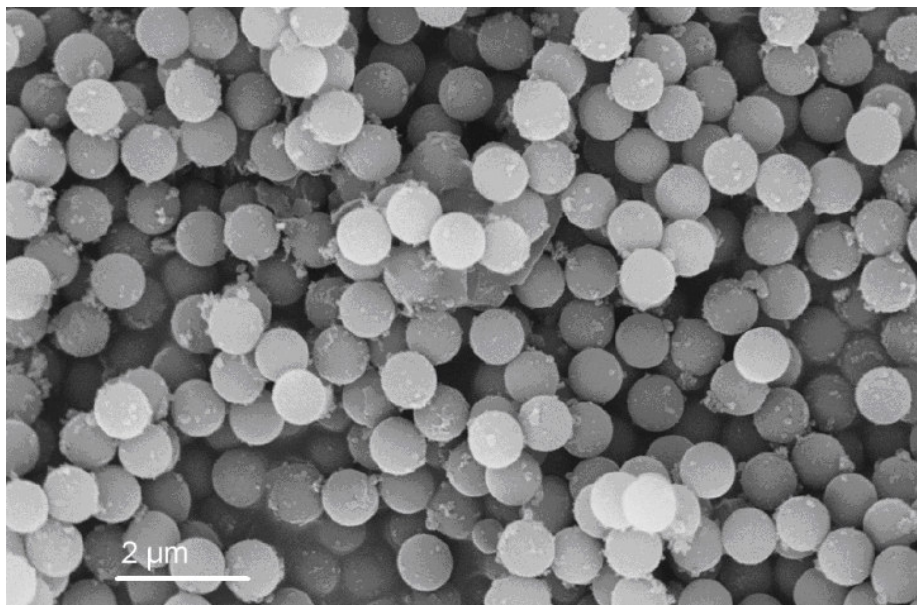


Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador CatG.

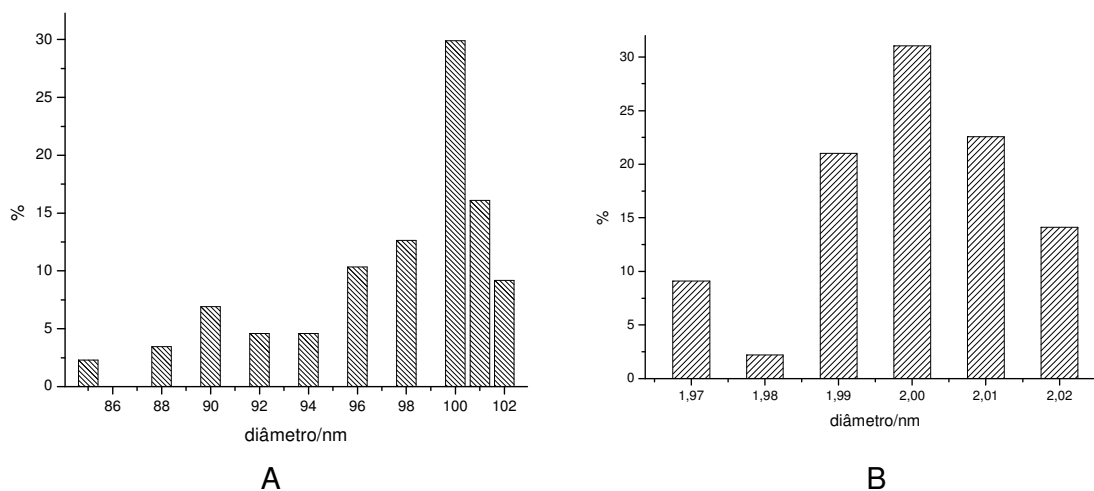


Figura 25. Histograma para o sólido básico CatGD(a) e CatG(B).

Nas Figuras 26 e 27, temos os MEV para os sólidos ácidos. Ambos catalisadores apresentam partículas nanoestruturadas, as quais são nomodispersas, com tamanho bastante homogêneo. O nanocatalisador SiZrD (Figura 26) tem a morfologia de nanoesferas homogêneas de diâmetro inferior a 100 nm. Já o SiZr (Figura 27) apresentou partículas homogêneas inferiores a 200 nm, possuindo uma morfologia similar a de hemácias em escala nanométrica.

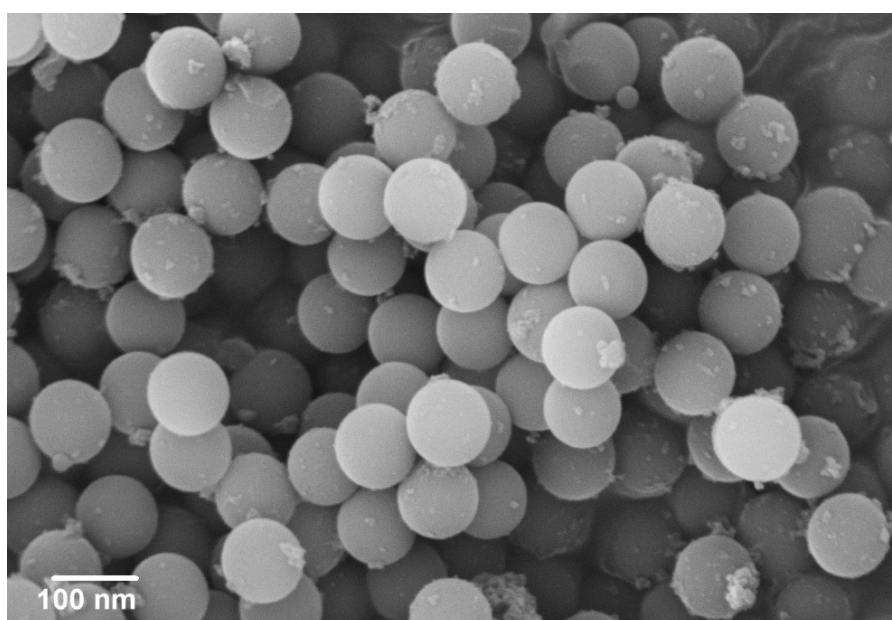


Figura 26. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador SiZrD.

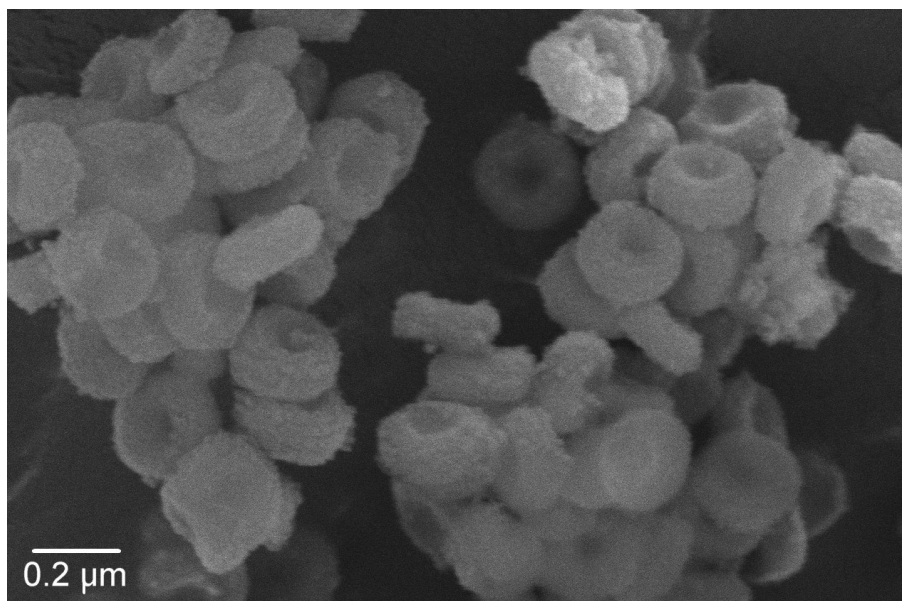


Figura 27. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do catalisador SiZr.

Na Figura 28 temos o histograma para estes sólido ácidos, que confirma a homogeneidade das partículas, mostrando uma distribuição totalmente homogênea.

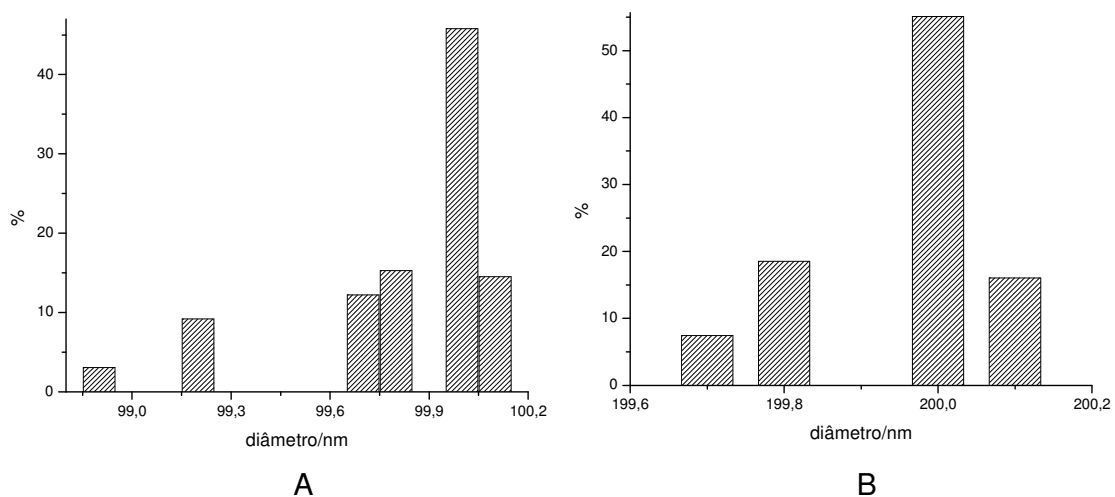


Figura 28. Histograma para o sólido basico SiZrD(a) e SiZr(B).

4.2.6 – Difração de Raios X

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

A Figura 29 mostra o difratograma de raios-X do catalisador SiZrD, calcinado a 550°C, que apresenta picos característicos em 30 e 35°, sobre a estrutura cristalina deste sólido. O sinal em 30° refere-se à forma tetragonal do ZrO_2 ⁶⁸, e o sinal em 35° a ligação Si-O-Zr em fase tetragonagonal. O que comprova a incorporação do zircônio na superfície da sílica.

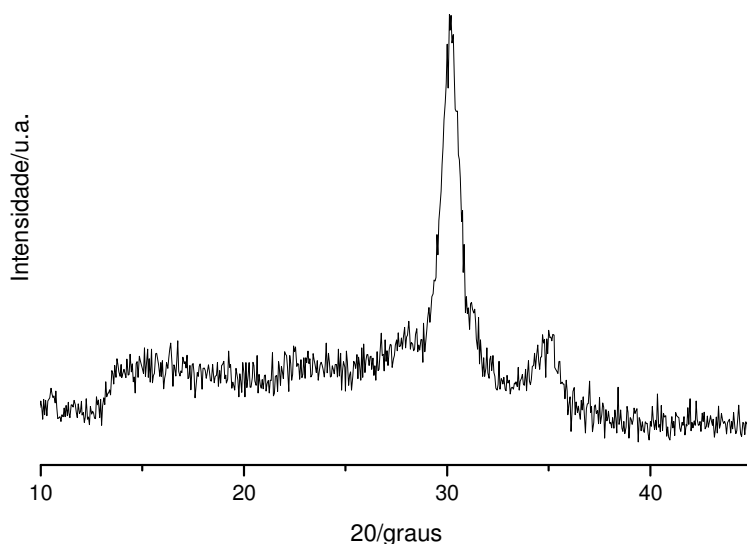


Figura 29. Difração de raios-X do catalisador SiZrD.

A estrutura cristalina para o SiZr calcinado a 550 °C também foi investigada por DRX (Figura 30). Podem ser observados sinais bem característicos em 22°, 27° e 35°. Os sinais em 22°, 27°, os quais são característicos da fase tetragonal do zircônia, o que comprova a incorporação do Zr na superfície da sílica gel.^{68,73,74} Neste caso, temos um deslocamento do pico, que aparece em 35°, provocado por uma alteração isomórfica, causada pela interação com os grupos silicatos, que é característico da fase tetragonal do zircônia – o que comprova a incorporação do Zr na superfície da sílica gel.^{68,74}

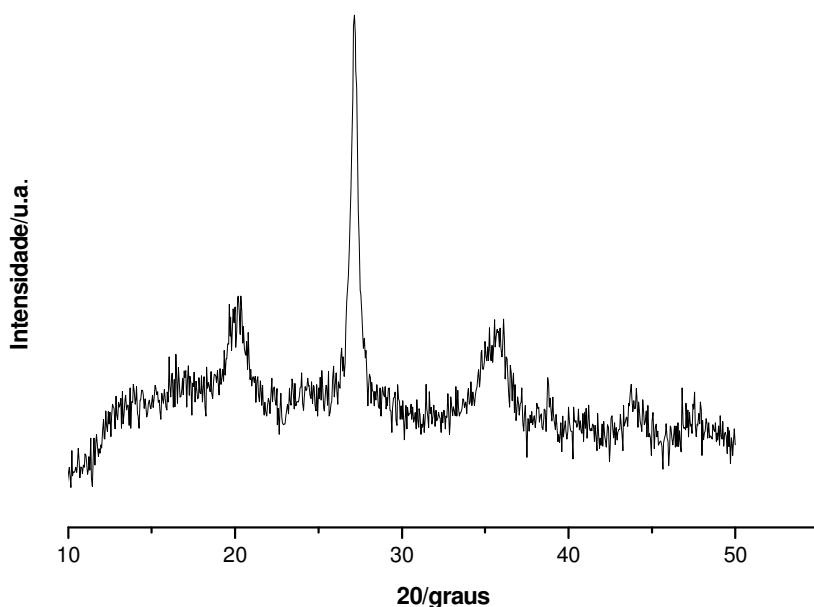


Figura 30. Difração de raios X para o híbrido SiZr.

Para determinar o tamanho médio das partículas utilizou-se a equação de Sherrer⁷⁵:

$$d = \frac{\lambda K}{B \cos \theta}$$

onde d é o tamanho médio, K a constante de proporcionalidade, λ o comprimento de onda, B o alargamento do pico. A equação de Sherrer é

utilizada para estimar o tamanho das partículas de cristalitos muito pequenos a partir da largura da curva de difração. Para determinar o tamanho da partícula do SiZrD foi utilizado o pico em 30° usando a fórmula de Sherrer e o valor encontrado foi de 92,2nm e para o SiZr usamos o pico em 27° com um valor de 187,3nm.

Os difratogramas dos catalisadores CatGD e CatG também foram obtidos, porém não apresentaram nenhum pico, o que caracteriza que estes materiais são amorfos.

4.2.7 – Adsorção de Nitrogênio

O estudo de adsorção foi realizado com o objetivo de obter informações sobre a área superficial específica e a estrutura porosa dos catalisadores.⁷⁶

Para estes estudos, a construção de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 é de fundamental importância, pois seus formatos revelam muitos detalhes sobre as características superficiais dos materiais. As isotermas mostram a relação entre a quantidade molar do gás adsorvido e/ou dessorvido por um sólido, a uma temperatura constante em função da pressão do gás. O formato da isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno da adsorção.^{76,77}

A distribuição de tamanhos e de volume de poros é um parâmetro muito importante para o estudo de estrutura porosa. Estes foram determinados pela equação BJH.⁷⁸ Todos os dados de área superficial e de distribuição do tamanho dos poros foram apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas dos catalisadores obtidos.

Catalisador	Área superficial/ $m^2 g^{-1}$	$V_p/ cm^3 g^{-1}$	Dp/nm
CatGD	706,10	0,47	3,36
CatG	216,14	0,41	8,78
SiZrD	362,65	0,36	3,58
SiZr	131,50	ND	ND

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Os dados de raios dos poros dos catalisadores sólidos revelam que os compostos CatGD e SiZrD estão no limite entre os materiais microporosos e mesoporosos, enquanto que o compostos CatG apresentam características mesoporosas.

Os dados de volume e diâmetro de poros para o catalisador SiZr não foram determinados, pois este material é microporoso e seus valores não estavam dentro do limite de detecção do aparelho. As isotermas de adsorção de N₂ e os gráficos de distribuição de poros e as informações sobre a porosidade dos materiais são mostrados nas Figuras de 31 a 34.

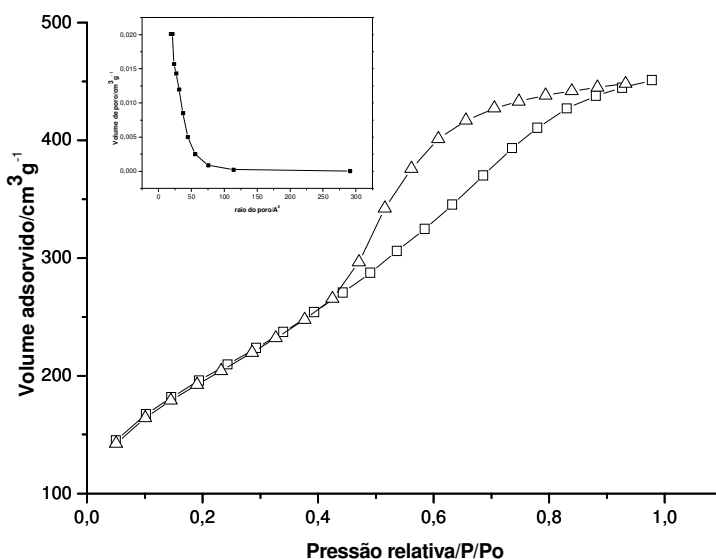


Figura 31. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do CatGD, em que (□) é o processo de adsorção e (Δ) de dessorção, e respectiva distribuição de poros na figura inserida.

A isoterma, para o catalisador CatGD (Figura 31), revela que o processo de adsorção e dessorção não é totalmente reversível, ou seja, o processo de condensação é diferente do processo de evaporação. Estes diferentes

caminhos são caracterizados por uma histerese, que é observada entre valores de pressão de 0,40 a 0,90, em que se tem a irreversibilidade do processo, caracterizada por um decline na isoterma. Esta histerese é causada por um processo de adsorção chamado de condensação capilar, indicada pela não-sobreposição das duas curvas, comprovando a existência de mesoporos na estrutura morfológica deste catalisador.⁷⁹

A isoterma de adsorção/dessorção do catalisador CatG (Figura 32), típica de materiais mesoporosos. Este material teve uma distribuição regular dos poros, principalmente na região do mesoporos, onde ocorre o processo de condensação capilar. Os processos de adsorção e dessorção também apresentam uma histerese, a qual é observada entre valores de pressão de 0,50 a 0,90, em que temos a irreversibilidade do processo, caracterizada por um decline bem acentuado na isoterma. O ponto de inflexão foi relacionado ao diâmetro do mesoporo, que indicou a uniformidade da distribuição do tamanho de mesoporos.⁸⁰

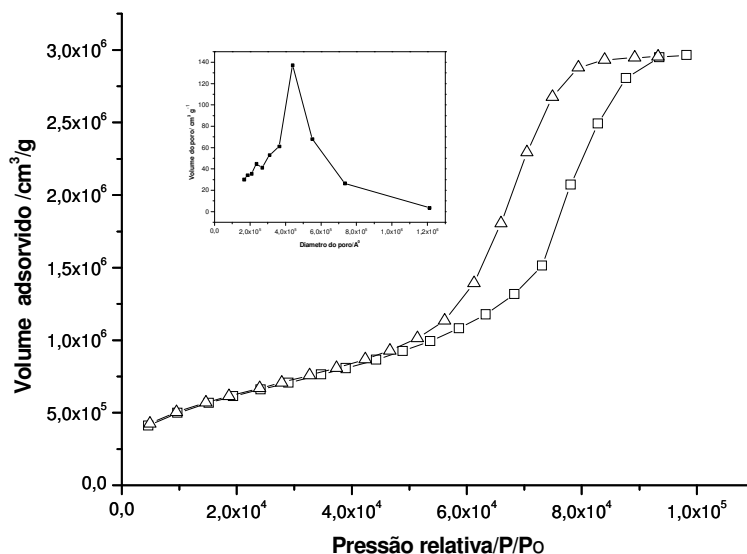


Figura 32. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para CatG, em que (□) representa o processo de adsorção e (Δ) o de dessorção, e sua distribuição de poros está representada na figura inserida.

A Figura 33 descreve a isoterma de adsorção/dessorção do catalisador ácido de Lewis SiZrD, que caracteriza este material como sendo mesoporoso, apresentando uma histerese entre os valores de 0,4 e 0,9 de pressão, mostrando também que o processo de adsorção/dessorção é irreversível, comprovando que o material também apresenta mesoporos.

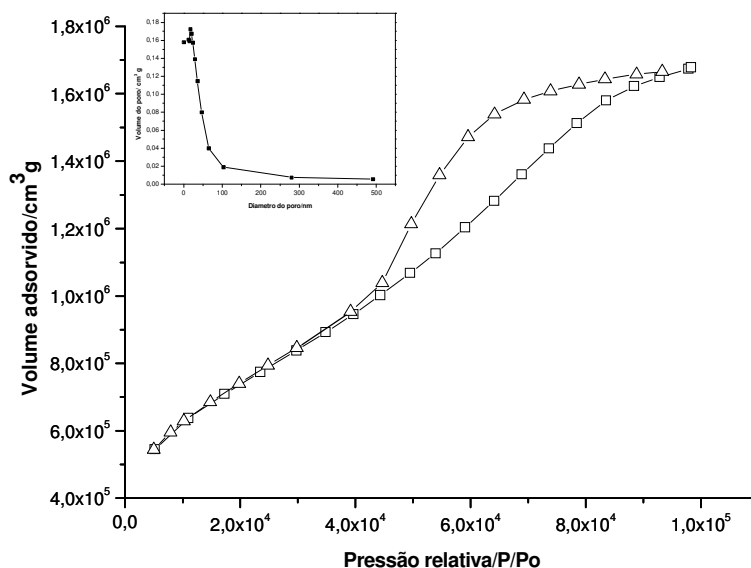


Figura 33. Isoterma de adsorção de N₂ para SiZrD, em que (□) é a adsorção e (Δ) a dessorção e o gráfico de distribuição de poros está inserido dentro da figura.

Para o catalisador SiZr (Figura 34), a isoterma de adsorção caracteriza este material como sendo microporoso. Sendo que, neste caso, não foi possível verificar o diâmetro e o volume do poro, como discutido anteriormente. Vale ressaltar que a ausência de histerese significa a microporosidade do material. ^{68,79}

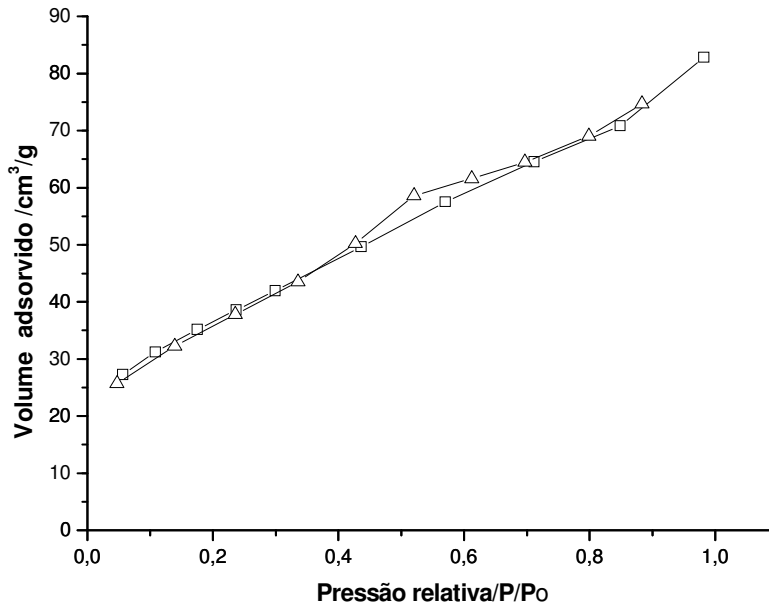


Figura 34. Isoterma de adsorção de N_2 para SiZr, em que (□) é adsorção e (Δ) dessorção e sua distribuição de poros.

4.2.8 – Análise de TPD- NH_3

O gráfico de TPD da Figura 35 apresenta a dessorção do gás NH_3 previamente adsorvido nos sítios ácidos do catalisador. O processo de dessorção de amônia para ambos os catalisadores ácidos apresentou um perfil similar. Iniciando a dessorção da amônia em torno de 450 K e finalizando essa dessorção em 800 K. Este fato sugere que ambos catalisadores tenham acidez próximas, o que um resultado provável, visto que eles apresentam quantidades similares de ZrO_2 e SiO_2 em suas estruturas.

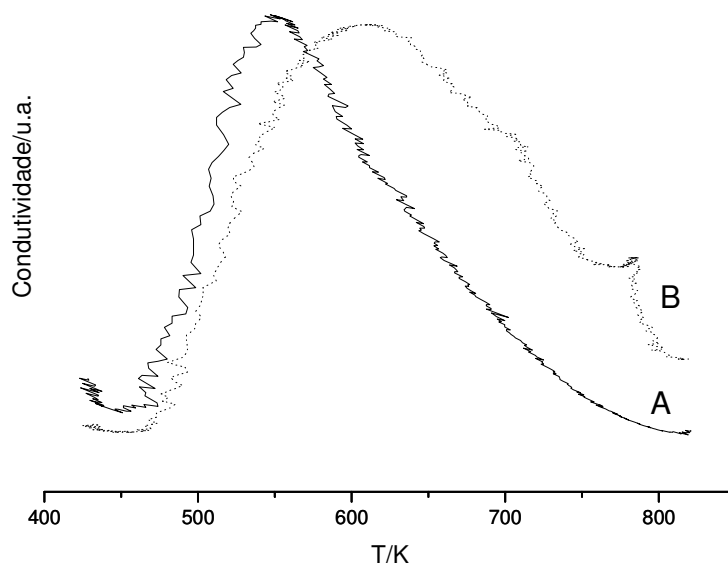


Figura 35. Curva TPD-NH₃, para SiZrD (A) e SiZr (B).

Para determinar a distribuição da entalpia de adsorção da amônia nos sítios ácidos dos catalisadores é necessário assumir que:

No entanto, para determinar quantitativamente a força dos sítios ácidos dos catalisadores seria necessário determinar a entalpia da interação entre a amônia gasosa e os sítios ácidos dos catalisadores.

Sabendo que a adsorção da amônia nos sítios ácidos pode ser expressada pela combinação entre as equações de Langmuir/Arrhenius/Hinshelwood e que o gráfico de TPD expressa a somatória dos sítios ácidos do catalisador com diferentes forças de acidez.^{80,}

81

Assim,

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{A \cdot e^{-\Delta H/RT} \cdot C_{NH_3}}{1 + A \cdot e^{-\Delta H/RT} \cdot C_{NH_3}}$$

Onde, R é a constante universal dos gases, $d\theta/dT$ é a fração de amônia adsorvida nos sítios ácidos a uma dada temperatura, A é o fator pré-exponencial e C_{NH_3} é a concentração de amônia adsorvida durante o experimento de TPD. Segundo o efeito de compensação, pode-se ter uma relação entre A e ΔH , assim tem-se.⁸²⁻⁸⁴

$$A = \alpha \cdot e^{\beta \cdot \Delta H}$$

Sendo que α e β são constantes positivas.

Relacionando as equações 1 e 2 tem-se

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{\alpha \cdot e^{\left[(-\beta + \frac{1}{RT})\Delta H\right]} \cdot C_{NH_3}}{1 + \alpha \cdot e^{\left[(-\beta + \frac{1}{RT})\Delta H\right]} \cdot C_{NH_3}}$$

Introduzindo a função de densidade distribuição da entalpia de adsorção P(- ΔH), a qual pode ser definida como ^{80,84}.

$$\frac{d\theta}{dT} = P(-\Delta H)d\Delta H$$

Substituindo,

$$P(-\Delta H) = \frac{RT^2 \left(-\beta \frac{1}{RT}\right)^2}{-\ln(\alpha C_{NH_3})} \left(-\frac{d\theta}{dT}\right)$$

Desta forma pode-se relacionar a entalpia com a Temperatura

$$-\Delta H = \frac{-\ln(\alpha C_{NH_3})}{-\beta + \frac{1}{RT}}$$

Para determinar a distribuição da entalpia dos sítios ativos do catalisador é necessário determinar os valores de α e β .

Sabendo que em uma dada temperatura T_1 tem-se uma entalpia ΔH_1 e para uma temperatura T_2 tem-se uma entalpia ΔH_2 . Então, tem-se ^{80,84}

$$-\Delta H_1 = \frac{-\ln(\alpha C_1)}{-\beta + \frac{1}{RT_1}} \text{ e } -\Delta H_2 = \frac{-\ln(\alpha C_2)}{-\beta + \frac{1}{RT_2}}$$

Desta forma pode-se obter a expressão:

$$\left[\ln\left(\frac{C_2}{T_1}\right) - \ln\left(\frac{C_1}{T_2}\right) \right] \cdot \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot \frac{\ln \alpha}{\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)} + R\beta$$

Assim através de um gráfico de $\left[\ln\left(\frac{C_2}{T_1}\right) - \ln\left(\frac{C_1}{T_2}\right) \right] \cdot \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$ em função de

$\frac{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}{\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)}$ pode-se determinar α pelo coeficiente angular e β pelo coeficiente

linear (Figura 36 e Figura 37)

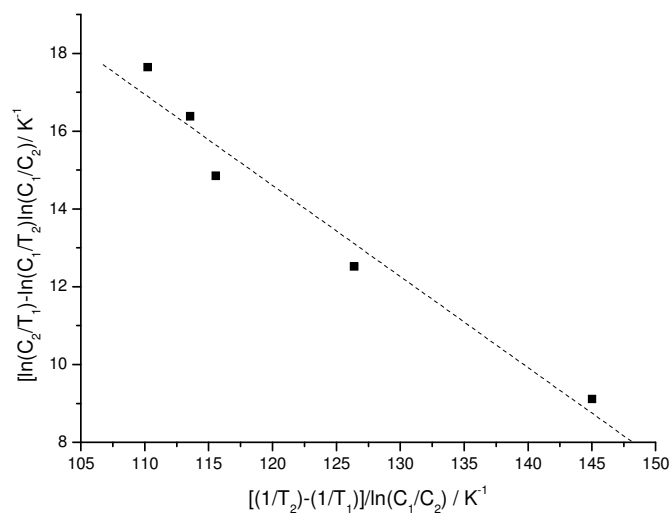


Figura 36. Curva para determinação dos parâmetros α e β da adsorção de NH_3 nos sítios ácidos do catalisador SiZr.

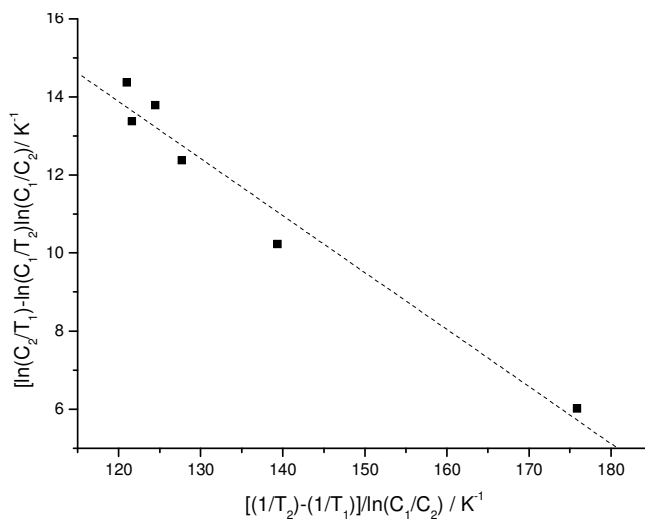


Figura 37. Curva para determinação dos parâmetros α e β da adsorção de NH_3 nos sítios ácidos do catalisador SiZrD.

A partir dos gráficos das Figuras 36 e 37 foram determinados $\alpha = 0,79$ e $0,86$ para SiZr e SiZrD, respectivamente e $\beta = 5,135$ e $3,77$ para SiZr e SiZrD, respectivamente.

Com os parâmetros α e β determinados é possível determinar a entalpia dos sítios ácidos dos catalisadores SiZr e SiZrD, conforme as Figura 38 e 39.

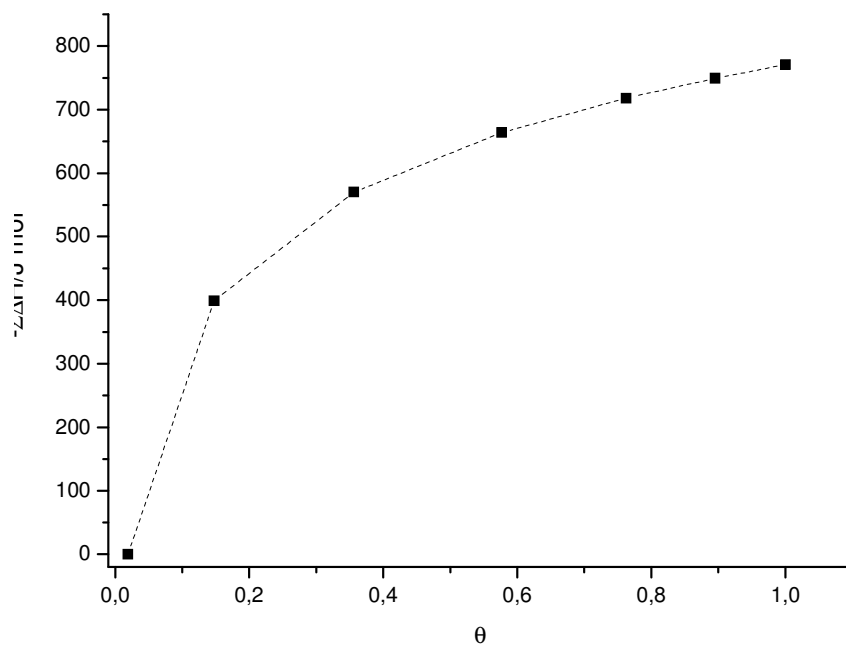


Figura 38. Curva da somatória da entalpia dos sítios ácidos em função da fração de sítios preenchidos por amônia do catalisador SiZr.

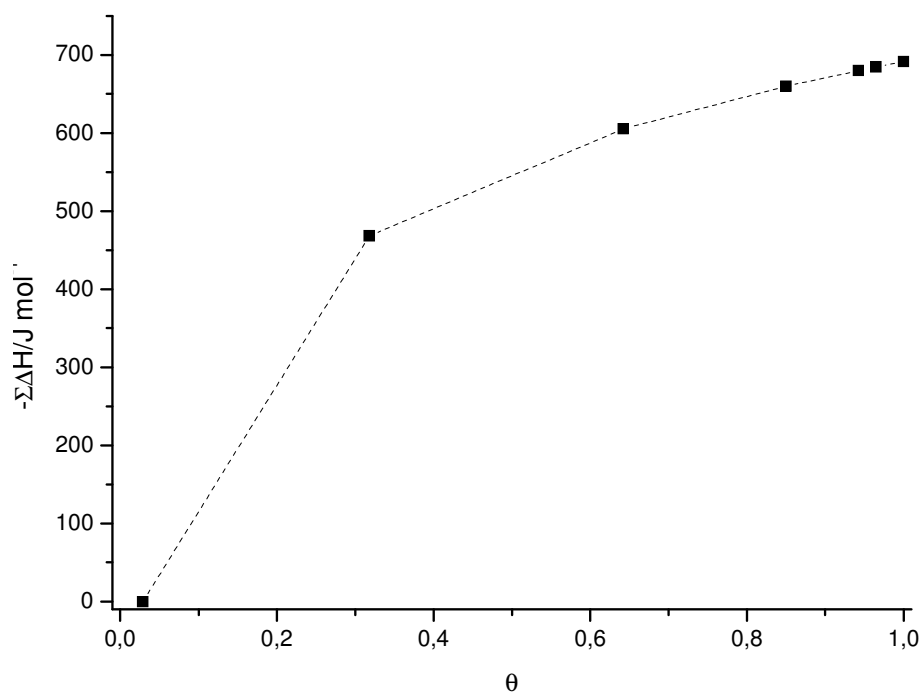


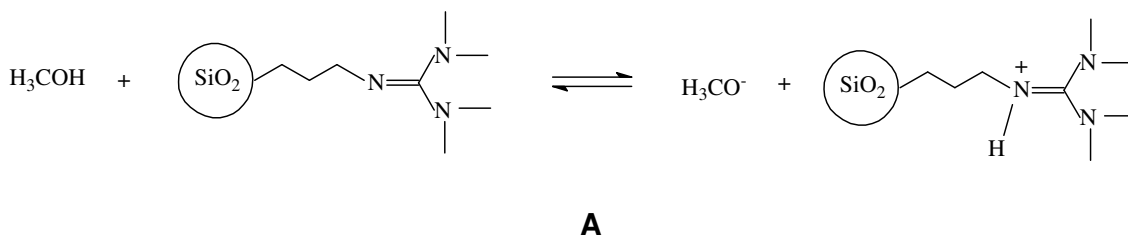
Figura 39. Curva da somatória da entalpia dos sítios ácidos em função da fração de sítios preenchidos por amônia do catalisador SiZrD.

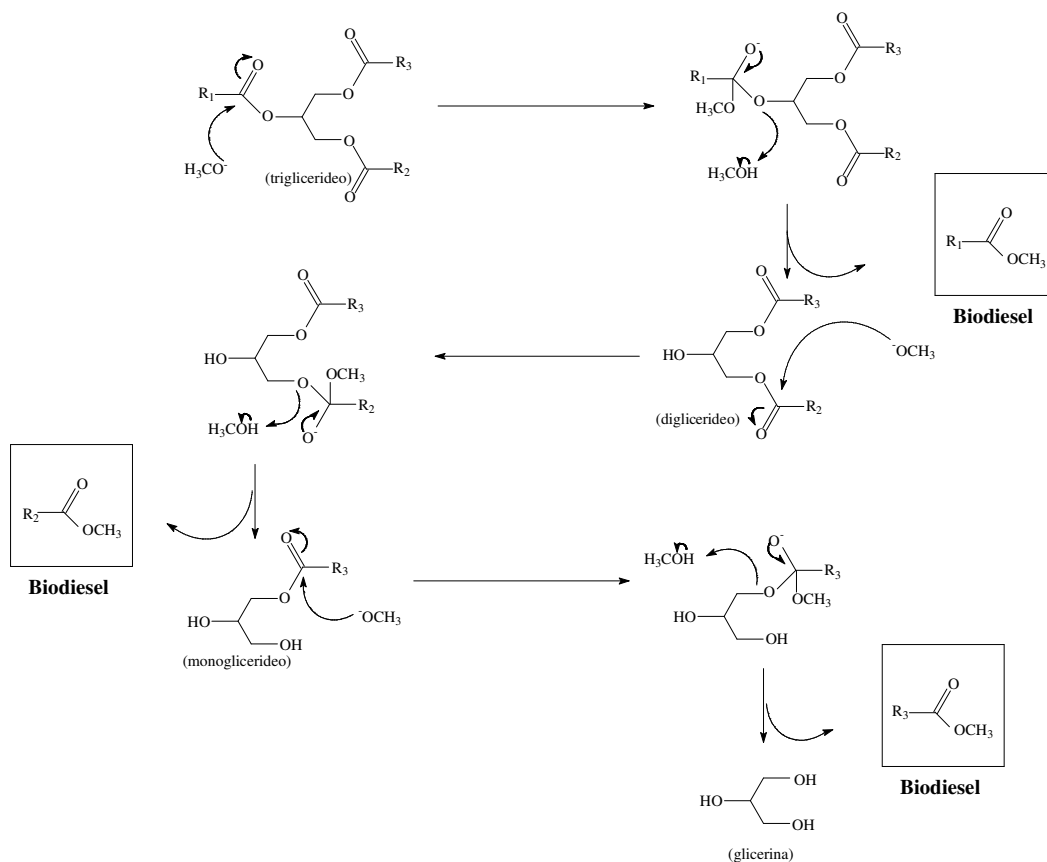
Integrando os dados dos gráficos das Figuras 38 e 39 foi determinado os valores da entalpia de adsorção de amônia, os quais foram $\Delta H = -568$ e -475 J mol^{-1} para o SiZr e SiZrD, respectivamente. Estes valores confirmam a presença de sítios ácidos de Lewis nos sólidos ácidos.⁸⁴ Com estes dados observa-se que o processo de adsorção entre os sítios ativos do catalisador ácido e os triacilglicerídeos se dá pelo processo de fisissorção por forças de van der Waals.

4.3 – Reação de Transesterificação

A taxa de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos depende diretamente da maneira que a reação de transesterificação é conduzida, bem como das condições do processo.¹⁸ Para investigar o comportamento catalítico do CatGD e CatG, na transesterificação do óleo de soja, fez-se um estudo variando a quantidade do catalisador e do tempo de reação a 80°C .

Na Figura 40, temos o mecanismo proposto para catálise básica. O primeiro passo (Figura 40 A) leva à formação de um grupo alcóxido, com a coordenação da base. Em seguida (Figura 40 B), temos um ataque nucleofílico do alcóxido no grupo acila do triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico, levando à formação do éster e do diglicerídeo. Após duas reações consecutivas, a glicerina e as três moléculas de ésteres metílicos são formados.⁵⁶





B

Figura 40. Mecanismo proposto para catálise básica, usando como catalisadores CatG e CatGD: (A)- protonação do catalisador, (B)-ataque nucleofílico do grupo alcóxido ao triacilglicerídeo.

A Figura 41 apresenta os resultados de rendimento das reações de transesterificação catalisadas por CatGD. Para estas reações, foi observada uma maior conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos em um tempo 3 h com um rendimento de 68,0 % para reação contendo 0,5 g de CatGD.

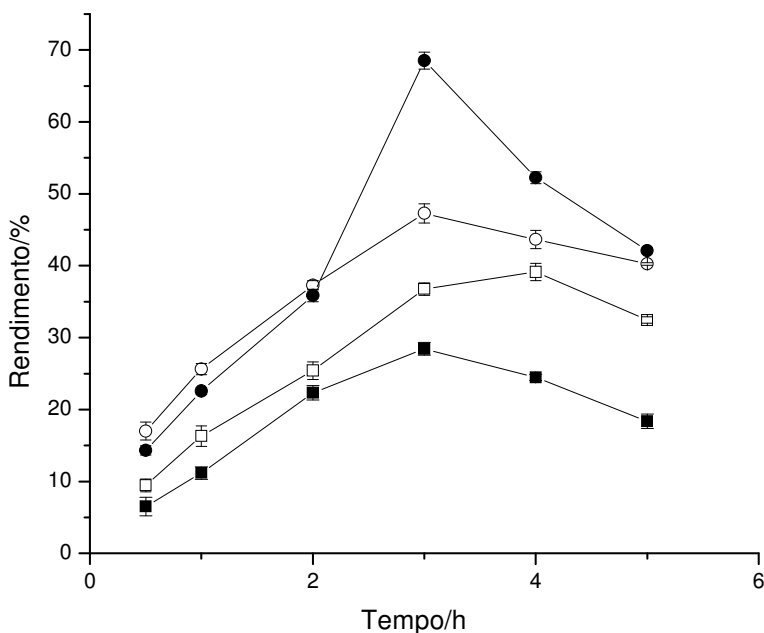


Figura 41. Rendimento dos ésteres metílicos, catalisados por CatGD, utilizando, 0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5 g de metanol a 80°C.

Observa-se que uma quantidade acima de 0,5 g do catalisador diminui o rendimento da reação. Usando 0,7g de CatGD, temos um rendimento de 47,0 %, no mesmo intervalo de tempo.

Os resultados de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos para o catalisador CatG (Figura 42) apresenta um maior rendimento 86,0% em 3h de reação, usando uma quantidade de 0,5 g de CatG. Na utilização de 0,7 g deste sólido, o rendimento diminui para 78,0 % no mesmo intervalo de tempo (3h).

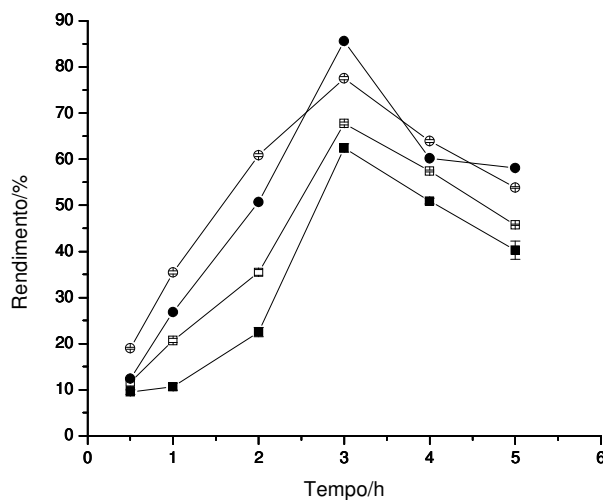


Figura 42. Rendimento dos ésteres metílicos, catalisados por CatG, utilizando, 0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5g de metanol a 80°C.

Pode-se notar que, para ambas as reações catalíticas, a conversão é máxima em 3 horas. Após este período, foi observado um decréscimo no rendimento reacional. Além disso, após 3 h de reação, a quantidade de ácidos graxos e mono-, di- e triglicerídeos aumenta com o passar do tempo, juntamente com uma diminuição do éster metílico formado (Tabela 2). Esse comportamento pode ser explicado pela reversibilidade da reação,²⁴ na qual os ésteres metílicos formados reagem novamente com a glicerina, formando mono-, di- ou triglicerídeos, ou pela hidrólise dos ésteres metílicos, produzindo ácidos graxos, como descrito na Figura 43, que é também observada em outros sistemas catalíticos.^{34,85-88}

Com estes estudos catalíticos, observa-se uma maior atividade para o catalisador CatG, sintetizado via imobilização não direcionado. Esta maior atividade pode ser explicada pela rota sintética, que levou à formação de um sólido básico com sítios ativos dispersos na superfície, facilitando assim a protonação do catalisador e os ataques nucleofílicos, entre os triacilglicerídeos

e os sítios ativos. É interessante observar também que, no final das reações, não há formação de sabão ou emulsões e temos uma fácil separação do catalisador (fase sólida) da glicerina (fase líquida inferior) e ésteres metílicos (fase líquida superior).

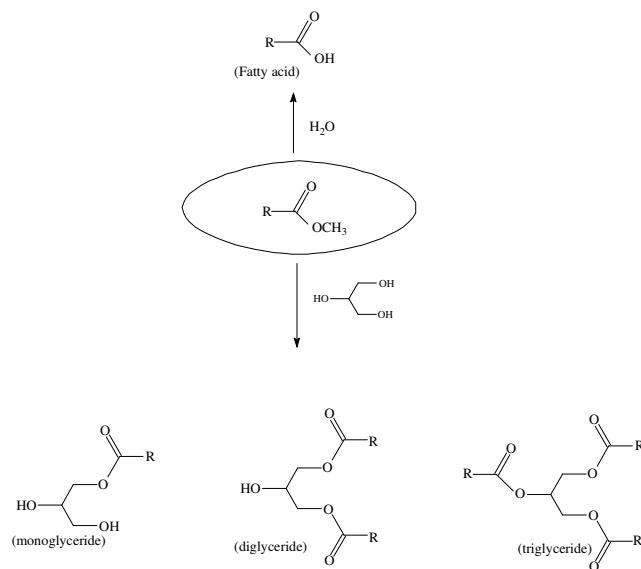


Figura 43. Esquema proposto para reversibilidade da reação e a hidrólise dos ésteres metílicos, levando à formação de ácido graxos ou mono, di e triglicerídeos, respectivamente.

Tabela 2. Rendimento da reação de transesterificação, usando CatG.

CatG (g)	Tempo (h)	Monoglicerídeo e ácidos graxos(%)	Diglicerídeos (%)	Triglicerídeos (%)	Biodiesel (%)
0,1					
	0,5	2,0 ± 0,31	13,0 ± 58	75,0 ± 1,18	10,0 ± 0,48
	1,0	3,0 ± 0,52	15,0 ± 0,34	71,0 ± 0,89	11,0 ± 0,77
	2	3,0 ± 0,47	16,0 ± 0,81	57,0 ± 0,89	24,0 ± 1,01
	3	4,0 ± 0,81	12,0 ± 0,77	21,0 ± 0,94	63,0 ± 0,9
	4	11,0 ± 0,14	17,0 ± 0,89	19,0 ± 0,77	53,0 ± 0,63
	5	14,0 ± 0,28	26,0 ± 1	18,0 ± 0,89	42,0 ± 0,21
0,3					
	0,5	3,0 ± 0,44	18,0 ± 0,62	67,0 ± 0,89	12,0 ± 0,78
	1,0	5,0 ± 0,67	17,0 ± 0,12	57,0 ± 0,47	21,0 ± 0,44
	2	3,0 ± 0,54	17,0 ± 0,14	43,0 ± 0,52	37,0 ± 0,63
	3	5,0 ± 1	9,0 ± 0,48	17,0 ± 0,70	69,0 ± 0,31
	4	13,0 ± 0,67	15,0 ± 0,52	13,0 ± 0,67	59,0 ± 0,2
	5	13,0 ± 0,77	23,0 ± 0,69	17,0 ± 0,52	47,0 ± 0,14
0,5					
	0,5	3,0 ± 0,24	18,0 ± 0,63	66,0 ± 0,37	13,0 ± 0,24
	1,0	7,0 ± 0,28	21,0 ± 0,28	44,0 ± 0,4	28,0 ± 0,16
	2	11,0 ± 0,31	17,0 ± 0,34	20,0 ± 0,34	52,0 ± 0,28
	3	7,0 ± 0,24	4,0 ± 0,24	3,0 ± 0,14	86,0 ± 0,18
	4	15,0 ± 0,14	12,0 ± 0,28	11,0 ± 0,24	60,0 ± 0,34
	5	14,0 ± 0,24	13,0 ± 0,24	15,0 ± 0,16	58,0 ± 0,3
0,7					
	0,5	3,0 ± 0,15	15,0 ± 0,31	63,0 ± 0,31	19,0 ± 0,24
	1,0	7,0 ± 0,77	18,0 ± 0,16	40,0 ± 0,28	35,0 ± 0,37
	2	8,0 ± 0,63	13,0 ± 0,24	17,0 ± 0,77	62,0 ± 0,34
	3	7,0 ± 1,09	4,0 ± 0,28	11,0 ± 0,45	78,0 ± 0,34
	4	16,0 ± 1,34	11,0 ± 0,34	9,0 ± 0,14	64,0 ± 0,28
	5	14,0 ± 0,89	13,0 ± 0,14	19,0 ± 0,24	54,0 ± 0,31

A Figura 44, apresenta uma relação entre o rendimento da reação de transesterificação usando os sólidos básicos e a quantidade de tetrametilguanidina imobilizada na sílica, ambos em 3 h de reação. Com estes resultados observa-se que a utilização 0,85 mmol de tetrametilguanidina apresenta um maior rendimento, e que qualquer quantidade acima deste valor diminui o rendimento desta reação.

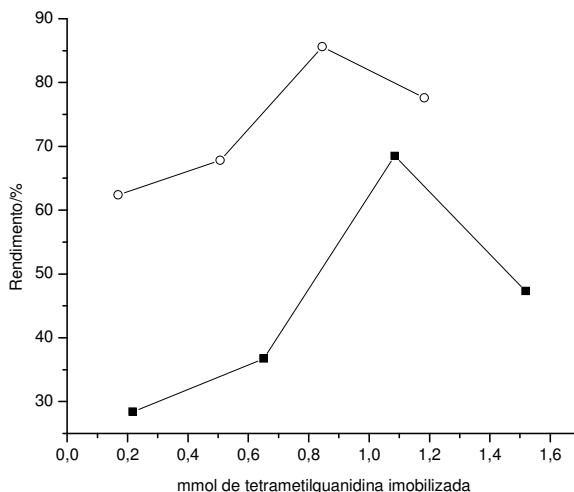


Figura 44. Rendimento dos ésteres metílicos, catalisados por CatGD(■) e CatG(○), em relação a quantidade de tetrametilguanidina imobilizada em 3 h de reação a 80°C.

A literatura apresenta diversos catalisadores heterogêneos, contendo guanidinas, porém elas não eram covalentemente ligadas. Assim, as guanidinas eram lixiviadas durante o processo reacional.⁴⁵⁻⁴⁷ Nesta tese, podemos observar uma grande vantagem dos catalisadores CatG e CatGD sintetizados, pois a tetrametilguanidina foi covalentemente ligada à estrutura da sílica, evitando a lixiviação dos grupos ativos e permitindo a recuperação e a reutilização dos catalisadores. Para confirmar este fato, a capacidade de reutilização dos catalisadores foi avaliada. Os testes de reciclagem foram realizados nas mesmas condições da primeira reação, sendo que o catalisador, após reação, foi lavado com ciclohexano seco e reutilizado por mais oito vezes. A eficiência destes catalisadores básicos foi comprovada,

conforme Figura 45. O catalisador mostrou-se bastante eficiente, mantendo sua atividade após quatro ciclos de repetições. Como pode ser visto, nos primeiros seis ciclos da reação, o rendimento diminui gradualmente de 86% para 62%, e de 62% para 52%, respectivamente para CatG e CatGD. Após este ponto, a atividade se mantém constante. Esta diminuição da atividade pode ser explicada pela perda de alguns grupos básicos, que estão fracamente ligados à superfície da sílica. Após esta lavagem, o rendimento estabiliza-se para ambos os catalisadores. Estes resultados demonstram a excelente capacidade de reutilização dos catalisadores, quando comparados aos descritos na literatura.⁴⁵⁻⁴⁷

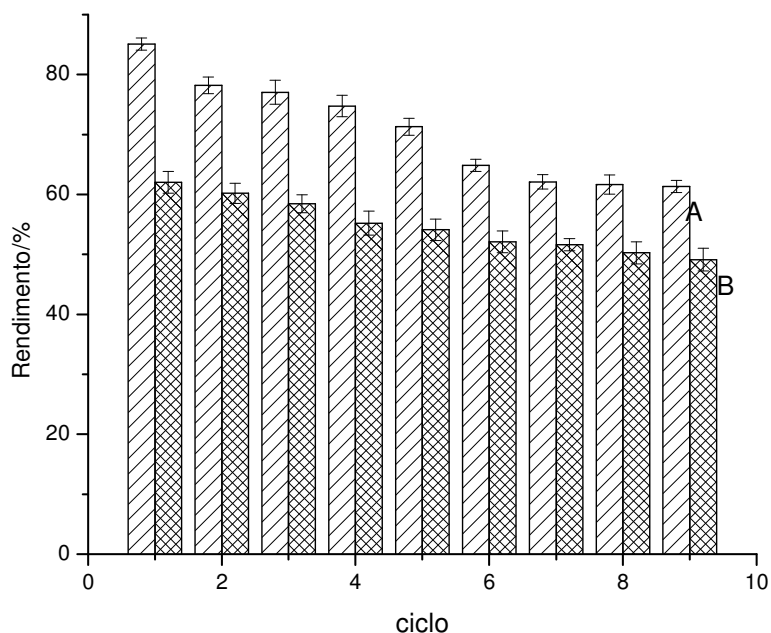


Figura 45. Rendimento de reações de transesterificação catalisada por CatG(A) e CatGD(B) em nove ciclos reacionais, utilizando 0,5g dos sólidos em 3 h de reação a 80°C.

A transesterificação de óleos, usando catalisadores ácidos de Lewis, apresentam um mecanismo distinto do apresentado para a catálise básica. Na Figura 46, temos o mecanismo proposto para catálise ácida. Neste

mecanismo, temos primeiro a coordenação do grupo acila do éster, levando à formação de um carbocátion. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do álcool, o qual produz um intermediário tetraédrico, em seguida temos a formação de um anel de seis membros, que elimina glicerol, para formar um novo éster e regenera o catalisador após descoordenação do éster^{89,90}. A formação deste anel de seis membros formado durante o processo catalítico dificulta o acesso dos triacilglicerídeos aos sítios ativos do sólido com mesoporo, como consequência temos uma diferença drástica entre os rendimentos de 96% contra 62% em 3 horas de reação, para os sólidos ácidos sintetizados via método sol gel sem direcionamento e com direcionamento, respectivamente.

Este anel de seis não é observado no mecanismo básico, pois o menor rendimento observado para o sólido básico sintetizado com direcionamento esta relacionada a uma menor quantidade de tetrametilguanidina imobilizada, como podemos observar na Figura 44. Este processo de transesterificação também consiste em uma seqüência de três reações reversíveis consecutivas e, finalmente, os glicerídeos são convertidos em glicerol e éster metílicos.

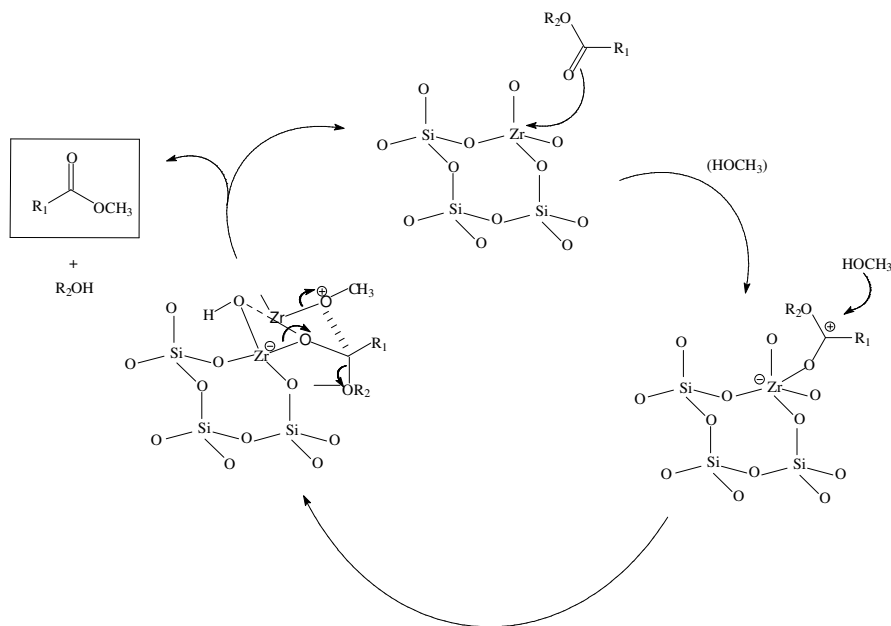


Figura 46. Mecanismo proposto para transesterificação, usando os catalisadores ácidos de Lewis SiZr e SiZrD.

Na Figura 47, temos os rendimentos em ésteres metílicos para a catálise ácida com o sólido mesoporoso SiZrD. Analisando o gráfico, observamos que as conversões reacionais variaram muito pouco com relação ao tempo e também apresentam um comportamento semelhante aos catalisadores básicos, isto é, a reação atinge um máximo e depois apresenta uma diminuição no rendimento. Para este sólido, o maior rendimento observado foi de 62,0 % em 3 h de reação, utilizando 0,5 g de catalisador.

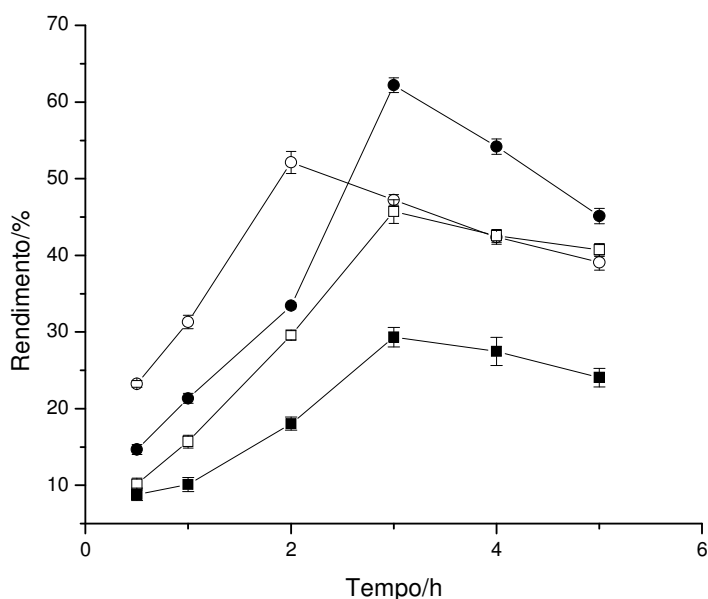


Figura 47. Rendimento dos ésteres metílicos catalisados SiZrD, utilizando, 0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5 g de metanos a 80°C.

Para o SiZr (Figura 48), a maior taxa de rendimento foi de 96,0 % no mesmo período de tempo, utilizando 0,5 g do catalisador – o que comprova a grande versatilidade desse material. Analisando os dados podemos notar que a utilização de uma quantidade maior de catalisador, para ambos os sólidos, a atividade catalítica diminui e o catalisador com zircônio via síntese sol-gel hidrotérmica, sem direcionador, é o mais ativo para a reação de

transesterificação em um sistema heterogêneo, com a vantagem de não haver formação de emulsão no final da reação.

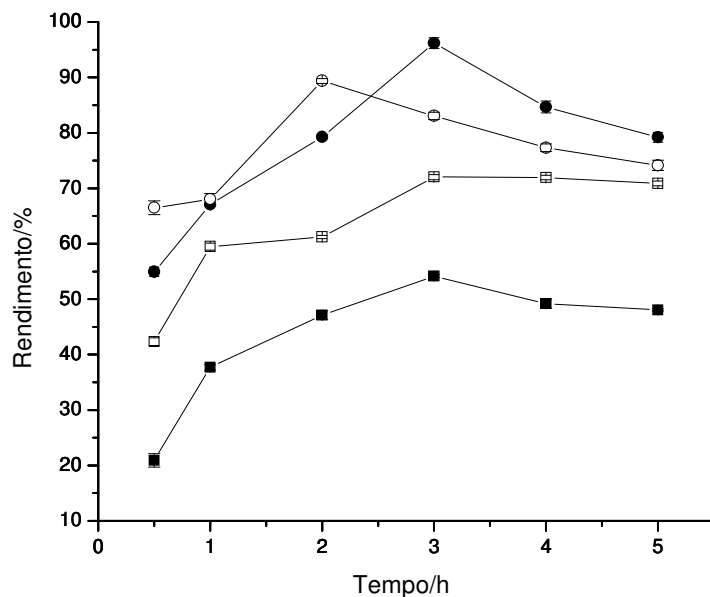


Figura 48. Rendimento dos ésteres metílicos catalisados SiZr, utilizando, 0,1g (■), 0,3g (□), 0,5g (●) 0,7g (○) de catalisador, com 1,5 g de metanol a 80°C.

Os sólidos ácidos SiZrD e SiZr comportaram-se de maneira bem semelhante aos sólidos básicos: com uma conversão máxima em 3 h e, após este período, um decréscimo no rendimento reacional, o que podemos observar na Tabela 3. Esse comportamento pode ser explicado pela reversibilidade da reação e pela hidrólise dos ésteres metílicos que produzem ácidos graxos, como descrito anteriormente (Figura 43).

Tabela 3. Rendimento da reação de transesterificação, usando SiZr.

SiZr	Tempo (h)	Monoglicerídeos e ácidos graxos (%)	Diglicerídeos (%)	Triglicerídeos (%)	Biodiesel (%)
0,1					
	0,5	1,0 ± 1,07	7,0 ± 1	71,0 ± 1,08	21,0 ± 1,23
	1,0	2,0 ± 0,82	6,0 ± 0,44	54,0 ± 0,49	38,0 ± 0,52
	2	3,0 ± 0,54	14,0 ± 0,82	36,0 ± 1	47,0 ± 0,76
	3	7,0 ± 0,48	17,0 ± 0,82	22,0 ± 0,28	54,0 ± 0,28
	4	10,0 ± 1,14	18,0 ± 0,89	22,0 ± 1,07	50,0 ± 0,83
	5	11,0 ± 0,88	20,0 ± 0,28	21,0 ± 0,89	48,0 ± 0,21
0,3					
	0,5	3,0 ± 1,04	18,0 ± 0,62	36,0 ± 0,89	43,0 ± 0,68
	1,0	8,0 ± 0,87	20,0 ± 0,42	12,0 ± 0,86	60,0 ± 0,64
	2	8,0 ± 0,54	23,0 ± 0,14	8,0 ± 0,52	61,0 ± 0,31
	3	9,0 ± 0,67	16,0 ± 0,88	3,0 ± 1	72,0 ± 0,46
	4	9,0 ± 0,67	17,0 ± 0,52	2,0 ± 0,67	72,0 ± 0,42
	5	10,0 ± 1	18,0 ± 0,89	1,0 ± 0,64	71,0 ± 0,44
0,5					
	0,5	10,0 ± 0,64	16,0 ± 1	18,0 ± 1,37	56,0 ± 0,84
	1,0	9,0 ± 0,88	13,0 ± 1	11,0 ± 0,48	67,0 ± 0,36
	2	8,0 ± 0,41	7,0 ± 0,88	5,0 ± 0,64	80,0 ± 0,46
	3	1,0 ± 0,84	2,0 ± 0,64	1,0 ± 1	96,0 ± 1
	4	7,0 ± 0,64	8,0 ± 0,88	1,0 ± 0,64	84,0 ± 1,07
	5	11,0 ± 0,64	9,0 ± 1,03	1,0 ± 1,16	79,0 ± 0,88
0,7					
	0,5	8,0 ± 1,15	13,0 ± 0,88	13,0 ± 0,44	66,0 ± 1,24
	1,0	12,0 ± 0,8	16,0 ± 0,46	4,0 ± 0,8	68,0 ± 1
	2	3,0 ± 0,64	4,0 ± 0,44	4,0 ± 0,87	89,0 ± 0,44
	3	9,0 ± 1,09	6,0 ± 1,28	2,0 ± 0,88	83,0 ± 0,64
	4	11,0 ± 1,04	10,0 ± 0,64	2,0 ± 0,44	77,0 ± 0,68
	5	13,0 ± 0,8	12,0 ± 1,14	1,0 ± 1,04	74,0 ± 0,9

A capacidade de reutilização destes sólidos também foi avaliada. Neste procedimento, os sólidos utilizados foram recuperados e lavados com ciclohexano, secos e, após este tratamento, eles foram reutilizados por mais oito vezes, como mostra a Figura 49.

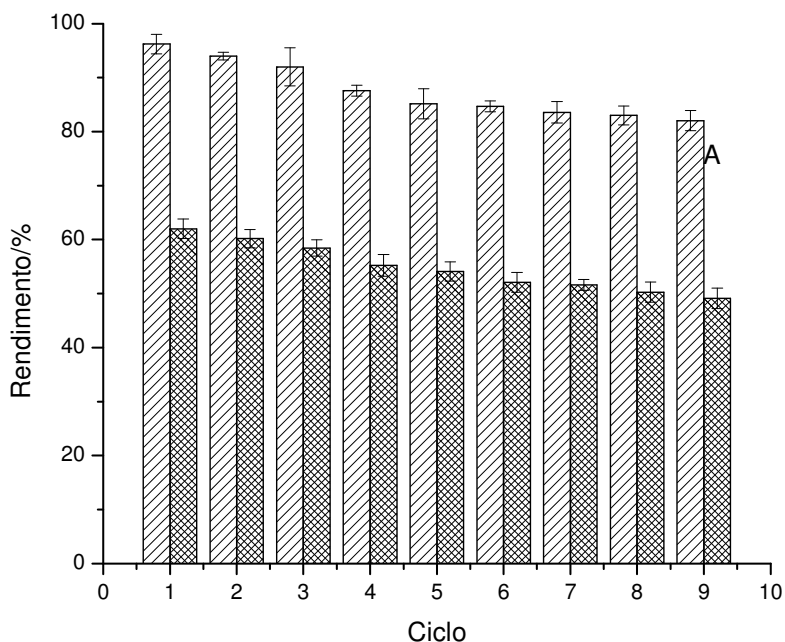


Figura 40. Rendimento de reações de transesterificação, catalisada por SiZr(A) e SiZrD(B) em nove ciclos reacionais.

Os catalisadores mostraram-se bastante eficazes e versáteis, em suas reutilizações, apresentando rendimentos quantitativos nos primeiros ciclos e mantiveram suas atividades depois de oito reaplicações. Estes novos materiais, com partículas de dimensões nanométricas, podem revolucionar a produção de combustíveis menos tóxicos para o meio ambiente, contribuindo assim para um desenvolvimento sustentável. Entretanto, o uso de catalisadores heterogêneos pode acelerar a reação de transesterificação melhorar os métodos de obtenção do biodiesel, eliminar os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos tradicionais, além de apresentarem vantagens na regeneração do catalisador.

Analisando todos os catalisadores sólidos testados, para converter triacilglicerídeos em ésteres metílicos, foi observado que os sintetizados via método sol-gel direcionado, o CatGD e o SiZrD, apresentaram um menor rendimento. Este fato pode ser explicado pelas diferentes morfologias dos materiais utilizadas. Os materiais sintetizados pelo método sol-gel direcionado apresentam seus sítios ativos dentro da cavidade do poro – o que dificulta o acesso dos triacilglicerídeos dos óleos vegetais com centros ácidos ou básicos dos catalisadores, conseqüentemente diminuindo eficácia da reação.

Para os catalisadores amorfos, os centros ativos estão dispersos na superfície dos mesmos, o que facilita a cinética de reação entre os triacilglicerídeos e os sítios ativos. O que comprova a grande eficiência do sólido ácido SiZr e do sólido básico CatG.

5 – Conclusões

Foi possível constatar, através desta pesquisa, que a produção de biodiesel pode ser realizada com muita facilidade e um excelente rendimento, usando sólidos com sítios ácidos e básicos de Lewis como catalisadores.

As sínteses de todos os materiais ocorreram com sucesso e todos os sólidos apresentaram atividades catalíticas consideráveis para a produção de biodiesel, a partir da transesterificação do óleo de soja. Todas as etapas de caracterização foram realizadas com sucesso. As técnicas, infravermelho, difração de raios-X, RMN de ^{29}Si e ^{13}C , utilizadas, mostraram-se bastantes eficientes na caracterização dos sólidos, confirmando a incorporação dos grupos ativos, ácidos e básicos na estrutura inorgânica da sílica, bem como suas estruturas, contribuindo assim para a melhor compreensão de suas atividades. As curvas TG e a análise elementar confirmaram os cálculos teóricos antes da síntese, com a quantificação destes sítios ativos. As imagens de MEV e os estudos de adsorção ilustraram a morfologia, distribuição e tamanho das partículas, a área superficial, a estrutura porosa, sendo que os sólidos ácidos se comportam como materiais com características nanométricas – o que pode comprovar a grande eficiência catalítica nas reações de transesterificação. Com os dados de TPD dos sólidos ácidos foi possível a determinação dos valores da entalpia de adsorção de amônia.

Os materiais SiZr e CatG, que foram sintetizados via método sol gel sem direcionamento, apresentaram atividades catalíticas mais elevadas: 96,0% e 86,0%, respectivamente, do que os sintetizados com direcionamento, SiZrD e CatGD, 62,0% e 68,0%, respectivamente. Isso pode ser devido à presença dos grupos ativos dispersos em grande quantidade na superfície dos sólidos CatG e SiZr, os quais são acessados mais facilmente pelos reagentes. Temos que levar em conta também uma outra grande vantagem desses catalisadores básicos, que os sítios básicos não foram lixiviados, durante o processo reacional: a tetrametilguanidina foi covalentemente ligada à estrutura da sílica, o que permitiu sua recuperação e reutilização como catalisadores várias vezes com um excelente rendimento e reprodutibilidade.

Neste contexto, estes materiais poderão contribuir para o desenvolvimento sustentável, bem como para a preservação do meio ambiente.

6 – Referências

1. Nass, L.L.; Pereira, P.A.A.; Ellis, D., *Crop Science*, **2007**, 47, 2228.
2. Mozeto, A.A.; Jardim, W.F., *Quim. Nova*, **2002**, 25, 7.
3. Prado, A.G.S., *Quim. Nova*, **2003**, 26, 738.
4. Sandun, F.; Hall, C.; Jha, S., *Energy Fuels*, **2006**, 20, 376.
5. Ramadhas; A.S.; Muraleedharan, C.; Jayaraj, S.; *Renewable Energ.*, **2005**, 30, 1789.
6. Puhan, S.; Vedaraman, N.; Ram, B.V.B.; Sankarnarayanan, G.; Jeychandran, K., *Biomass Bioenergy*, **2005**, 28, 87.
7. Narayan, C.; Fernandes, P.M.; Brusselen, J.; Schuck, A., *For. Ecol. Manage.*, **2007**, 251, 164.
8. Arvanitoyannis, I.S.; Tserkezou, P.; ChouretakilIntern. S., *J., Food Science Technol.*, **2006**, 41 (Supplement 1), 96.
9. Barminas, J.T.; Maina, H.M.; Tahir, S.; Kubmarawa, D.; Tsware, K., *Bioresource Tecnol.*, **2001**, 79, 87.
10. Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 1313.
11. Kulkarni, M.G.; Dalai, A.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 2901.
12. Zong, M.H.; Duan, Z.Q.; Lou, W.Y.; Smith, T.J.; Wu, H.; *Green Chem.*, **2007**, 9, 434.
13. Pereira, E.A.; Tavares, M.F.M.; Stevanato, A.; Cardoso A.A., *Quim. Nova*, **2006**, 29, 66.
14. Srivastava, A.; Prasad, R., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2000**, 4, 111.
15. Maher, K.D.; Bressler, D.C., *Bioresource Tecnol.*, **2007**, 98,
16. Canakci, M., *Bioresource Tecnol.*, **2006**, 98, 183.
17. Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Silva, E.C.; Lima, G.E.S.; Coimbra, M.A.; Soletti, J.I.; Carvalho, S.H.V., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, 83, 819.
18. Ferrari R.A.; Oliveira V.S.; Scabio, A., *Quim. Nova*, **2005**, 28, 19.
19. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, E.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z., *J. Anal. Applied Pyrolysis*, **2004**, 71, 987.
20. Mbaraka, I.K.; Shanks, B.H., *J. Catal.*, 2005, 229, 365.
21. Demirbas, M.F.; Balat, M., *Energy Convers. Manage.*, **2006**, 47, 2371.
22. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 9, 199.
23. Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.S.; Zagonel G.F.; Ramos, L.P., *Quim. Nova*, **2000**, 23, 531.
24. Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Macedo, C.C.S.; Zara, L. F.; Suarez, P.A.Z.; *J. Mol. Cat.*, **2004**, 227, 263.
25. Peterson, G.R.; Scarrah, W.P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1593.
26. Gryglewicz, S., *Biores. Technol.*, **1999**, 70, 249.
27. Fabbri, D.; Bevoni, V.; Notari, M.; Rivetti, F., *Fuel*, **2007**, 86, 690.
28. Zagonel, G.F.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L.P.; *Talanta*, **2004**, 63, 1021.

29. Neto, P.R.C.; Caro, M.S.B.; Mazzuco, L.M.; Nascimento, M.G.; *J. Am Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 1111.
30. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638.
31. Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.
32. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; *J. Mol. Cat. A.*, **2005**, 239, 111.
33. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, Jr., J.G.; *Ind. Eng. Chem.*, **2005**, 44, 5353.
34. Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 3009.
35. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L.; *Appl. Catal. A*, **2006**, 300, 67.
36. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J.A.; *Catal. Today*, **2005**, 106, 190.
37. Suppes, G.J.; Dasari, M.A.; Doskocil, E.J.; Mankidy, P.J.; Goff, M.J.; *Appl. Catal., A*, **2004**, 257, 213.
38. Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.; *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 416.
39. Kim, H.J.; Kang, B.S.; Kim, M.J.; Park, Y.M.; Kim, D.K.; Lee, J.S.; Lee, K.Y.; *Catal. Today*, **2004**, 315, 93.
40. Pan, W.B.; Chang, F.R.; Wei, L.M.; Wu, M.J.; Wu, Y.C.; *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 331.
41. Iso, M.; Chen, B.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha, S.; *J. Mol. Cat. B.*, **2001**, 16, 53.
42. Huaping, Z.; Zongbin, W.; Yuanxiong, C.; Ping Z.; Shijie, D.; Xiaohua, L.; Zongqiang, M.; *Chin. J. Catal.*, **2006**, 27, 391.
43. Bancquart, S.; Vanhove, C.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *Appl. Catal. A*, **2001**, 218, 1.
44. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Mol. Cat. A*, **2004**, 209, 29.
45. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Cat. A.*, **1995**, 99, 65.
46. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Cat. A.*, **1996**, 109, 37.
47. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Cat. A.*, **1999**, 148, 173.
48. Tanabe, K.; Okazaki, S.; *Appl. Catal.* **1995**, 133, 191.
49. Tanabe, K.; *Chem. Lett.* **1984**, 1085.
50. Xie, W.; Li, H.; *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 255, 1.
51. Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1291.
52. Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K.; *Catal. Commum.* **2004**, 5, 721.
53. Li, H.; Xie, W.; *Catal. Lett.*, **2006**, 107, 25.
54. Xie, W.; Huang, X.; *Catal. Lett.*, **2006**, 107, 53.
55. Xiuli, F.; Qingyin, W.; Gongying, W.; Fali, Q.; *Chin. J. Cat.*, **2006**, 27, 195.
56. Faria, E.A.; Ramalho, H.F.; Marques, J.S.; Suarez, P.A.Z. e Prado, A. G.S. *Appl. Catal. A*, **2008**, 338, 72.
57. DeOliveira, E.; Torres, J. D.; Silva, C. C.; Luz, A. A. M.; Bakuzis, P.; Prado, A.G.S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 994.
58. Prado, A.G.S.; Padilha, P.M.; Faria, E.A.; *Quim. Nova*, **2005**, 28, 544.

59. Rodrigues Avendaño, R.G.; Los Reyes, J. A.; Montoya, J.A.; Viveros, T; *J. Sol-Gel Sc. Technol.*, **2005**, 33, 133.
60. Kurihara, L.A.; Fujiwara, S.T.; Alfaya, R.V.S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A.A.S.; Castro, S.C.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 274, 579.
61. Cox, L.; Celis, R.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J., *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, 93.
62. DaSilveira, B.A.; Alves, M.B.; Lapis, A.A.M.; Nachtigall, F.M.; Eberlin, M.N.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; *J. Catal.*, **2007**, 249,154.
63. Prado, A.G.S.; DeOliveira, E., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2005**, 291, 53.
64. Prado A.G.S.; Airoidi, C., *J. Colloid Inteace Sci.*, **2001**, 371, 169.
65. Du, Y.; · Sun, Y.; Di, Y.; Zhao, L.; Liu, S.; Xiao, F.S, *J. Porous Mater.*, **2006**, 13,163.
66. Tarafdar, A.; Panda; A.B.; Pramanik, P., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 84, 223.
67. Borysenkoa, M.V.; Gun'koa, V.M.; Dyachenkoa, A.G.; Sulima, I.Y.; Lebodab, R.; Skubiszewska-Zieba, J.; Ryczkowski J.; *Appl. Surface Sc.*, **2005**, 242, 1.
68. Wu, Z.G.; Zhao, Y.X.; Liu, D.-S., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 68, 127.
69. Evangelista, S.M.; DeOliveira, E.; Castro, G.R.; Zara, L.F.; Prado, A.G.S.; *Surface Science*, **2007**, 601, 2194.
70. Andrianainarivelo, M.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A.; *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1665.
71. Albert, K.; Bayer, E.; *J. Chomatogr.* **1991**, 544, 345.
72. Miller, J.M.; Lankshmi, L.J.; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 6465.
73. Dang, Z.; Anderson, P.B.G.; Amenomiya, Y.; Morrow, B.A., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 14437.
74. Ko, J.B.; Lee, S.W.; Kim, D.E.; Kim, Y.U.; Li, G.; Lee, S.G.; Chang, T.S.; Kim, D.; Joo, Y.L., *J. Porous Mater*, **2006**, 13, 325.
75. Aquino, R.; Gomes, J.A.; Tourinho, F.A.; Dubois, E.; Perzynski, R.; Silva, G.J.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 289,431.
76. Padmaja, P.; Warriar, K. G. K.; Padmanabhan, M.; Wunderlich, W.; Berry, F.J.; Mortimer, M.; Creamer, N.J., *Mater. Chem. Physics*, **2006**, 95, 56.
77. Khalfaoui, M.; Knani, S.; Hachicha, M.A.; Ben Lamine A.; *J. Colloid. Interface Sci.* **2003**, 263, 350.
78. Minor-Perez, E.; Mendoza-Serna, R.; Mendez-Vivar, J.; Pless, R. C.; Quintana-Zavalam D.; Torres-Robles, R., *J. Porous Mater*, **2006**, 13, 13.
79. Teo, S.H; . Zeng, H.C.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9093.
80. Masuda, T.; Fujikata, Y.; Mukai, S.R.; Hashimoto, K., *Appl. Catal A*, **1997**, 165, 57.
81. Kowalczyk, P.; Kaneko, K.; Terzyk, A.P.; Tanaka, H.; Kanoh, H.; Gauden, P.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 291, 334.
82. Borges, P.; Ramos Pinto, R.; Lemos, M.A.N.D.A.; Lemos, F.; Vedrine, J.C.; Derouane, E.G.; Ramoa Ribeiro, F., *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 229, 127.
83. Barrie, P.J., *Phys. Chem.Chem. Phys.*, **2008**, 10, 1688.
84. Suzuki, K.; Aoyagi, Y.; Katada, N.; Choi,; Ryoo, R.; Niwa, M., *Catal. Today*, **2008**, 132, 38.

85. Gao, C.; Zhao, Y.; Zhang, Y.; Liu, D., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**, 44, 145.
86. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, 80, 601.
87. Ferreira, D.A.C.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R., *Appl. Catal A*, **2007**, 317, 58.
88. Xu, J.; Chu, W.; Luo, S., *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 256, 48.
89. Simon, L.; Goodman, J.M., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 9656.
90. Hori, K.; Ikenaga, Y.; Arata, K.; Takanori, T.; Kasai, K.; Noguchi, Y.; Sumimoto, M.; Yamamoto, H., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1264.

ANEXO I

Elaine Alves de Faria

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Elaine Alves de Faria
Nome em citações bibliográficas FARIA, Elaine Alves
Sexo feminino
Filiação Isaltino Alves da Silva e Zilda Junqueira da Silva
Nascimento 24/08/1974 - Inhumas/GO - Brasil
Carteira de Identidade 31722281960636 ssp - GO - 31/01/1991
CPF 62397257149

Endereço residencial Avenida Contorno Qd 1 Lt 19
Vila Floresta - Inhumas
75400000, GO - Brasil
Telefone: 62 92691944

Endereço profissional Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Exatas, Instituto de Química
Instituto de Química, Universidade de Brasília
CP - 4478 - Brasília
70904-970, DF - Brasil
Telefone: 3072156

URL da home page: <http://unb.br>

Endereço eletrônico

e-mail para contato : fariae.ea@gmail.com
e-mail alternativo : fariaelai@unb.br

Formação Acadêmica/Titulação

- 2004** Doutorado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Sólidos Ácidos e Básicos de Lewis para aplicação em reações de Transesterificação para produção de Biodiesel
Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Áreas do conhecimento : Química, Físico Química Inorgânica, Análise de Traços e Química Ambiental
- 2003 - 2004** Mestrado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Desenvolvimento de Compósitos Acetato de Celulose/Nb e Quitosana/Nb por uma Nova Rota Sintética, Ano de obtenção: 2004
Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado
Palavras-chave: química analítica
Áreas do conhecimento : Físico Química Inorgânica
Setores de atividade : Desenvolvimento de novos materiais
- 1994 - 1998** Graduação em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiania, Brasil
Título: Atividade fungitóxica de paracoccidiodica brasiliense
Orientador: Pedro Henrique Ferri

Atuação profissional

1. Centro de Excelência em Tecnologias Avançadas SENAI - CETA

Vínculo institucional

2002 - 2002 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Professora , Carga horária: 6, Regime: Parcial

Atividades

02/2002 - 12/2002 Graduação, Química Industrial
Disciplinas Ministradas:
Química Analítica

2. Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás - CEFET/GO

Vínculo institucional

1999 - 2002 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Professora de Química , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Atividades

04/1999 - 12/2002 Ensino médio
Especificação:
Química , Química Geral

1999 - 2002 Graduação, Química Industrial
Disciplinas Ministradas:
Química Geral

3. Colégio Shallon - CSHALLON

Vínculo institucional

1999 - 2004 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Professor Ensino Médio , Carga horária: 8, Regime: Parcial

Atividades

1999 - 2004

Ensino médio

Especificação:

Química Orgânica , Físico Química , Química Geral

4. Colégio Zênite - CZ

Vínculo institucional

1994 - 2004

Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Professora , Carga horária: 6, Regime: Parcial

Atividades

1994 - 2004

Ensino médio

Especificação:

Físico Química , Química Geral

Áreas de atuação

1. Química Inorgânica
 2. Físico-Química
 3. Química
 4. Química Analítica
-

Idiomas

Inglês

Compreende Bem , Fala Pouco, Escreve Razoavelmente, Lê Bem

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. FARIA, Elaine Alves, MARQUES, J. S., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares
Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. Applied Catalysis. A, General. , v.338, p.72 - 78, 2008.
2. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites. *Reactive & Functional Polymers.* , v.67, p.661 - 665, 2007.

3. ALCANTARA, E. F., FARIA, Elaine Alves, RODRIGUES, D. V., EVANGELISTA, S. M., DEOLIVEIRA, E., ZARA, L. F., PRADO, Alexandre Gustavo Soares, RABELO, D.

Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazol for use in removing Hg(II) from aqueous media: A thermodynamic approach. *Journal of Colloid and Interface Science.* , v.311, p.1 - 7, 2007.

4. TORRES, Jocilene Dantas, FARIA, Elaine Alves, SOUZADE, Jurandir R, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Preparation of photoactive chitosan-niobium (V) oxide composites for dye degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry.* , v.182, p.202 - 206, 2006.

5. PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas, MARTINS, Paolla Carminatti, PERTUSATTI, Jonas, FARIA, Elaine Alves

Studies on copper (II) and zinc (II) mixed ligand complexes of humic acid.. *Journal of hazardous materials.* , v.136, p.588 - , 2006.

6. TORRES, Jocilene Dantas, FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. *Journal of Hazardous Materials.* , v.129, p.239 - 243, 2006.

7. FARIA, Elaine Alves, TORRES, Jocilene Dantas, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, SOUZADE, Jurandir R

Ammonium complex of niobium as a precursor for the Hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. *Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical.* , v.237, p.115 - 119, 2005.

8. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, PADILHA, Pedro Magalhães
Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. *Química Nova.* , v.18, p.544 - 547, 2004.

Palavras-chave: Sílica, modificação química

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

9. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas, LOUREIRO, Sílvia Claudia

Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science.* , v.277, p.43 - 47, 2004.

Referências adicionais : Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

10. FARIA, Elaine Alves, LELES, Maria Inês Gonçalves, IONASHIRO, Massao, ZUPPA, Tatiana Oliveira

Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais. *Eclética Química.* , v.27, p.111 - 119, 2002.

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

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (completo)

1. FARIA, Elaine Alves, MARQUES, J. S., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

NANOCATALISADORES SiO₂/ZrO₂ MESOPOROSOS E AMORFOS APLICADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL In: XV Congresso Argentino de Catálise e 4° Congresso de Catálise do MERCOSUL, 2007, LA PLATA.

XV Congresso Argentino de Catálise e 4° Congresso de Catálise do MERCOSUL. ,

2007.

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

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. FARIA, Elaine Alves, ALBUQUERQUE, R. D., Pozzebom, E. R., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Nanocatalisadores ácidos de SiO₂/ZrO₂ aplicados em reação de transesterificação de óleo de soja para produção biodiesel In: IV Encontro Nacional de Química Ambiental, 2008, Aracaju.

IV Encontro Nacional de Química Ambiental. , 2008.

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

2. FARIA, Elaine Alves, MARQUES, J. S., DIAS, I. M., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Aplicação e reciclagem da tetrametilguanidina imobilizada em sílica gel para produção de biodiesel In: II Encontro Regional do Distrito Federal e V Semana do Químico da UCB, 2007, Brasília - DF.

II Encontro Regional do Distrito Federal e V Semana do Químico da UCB. , 2007.

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

3. FARIA, Elaine Alves, 1, SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Aplicação e reciclagem de tetrametilguanidina covalentemente ancorada em sílica gel para produção de biodiesel In: 30 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.

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

4. ALBUQUERQUE, R. D., TORRES, S. M. D., FARIA, Elaine Alves, MARQUES, J. S., SOUZA, L. B., DANTAS, F., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Avaliação da Capacidade Calorífica de biodiesel produzido a partir de fontes do cerrado In: II Encontro Regional do Distrito Federal e V Semana do Químico da UCB, 2007, Brasília - DF.

II Encontro Regional do Distrito Federal e V Semana do Químico da UCB. , 2007.

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

5. FARIA, Elaine Alves, MARQUES, J. S., SOUZA, L. B., DANTAS, F., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Estudo da degradação térmica do biodiesel produzido a partir de fontes do cerrado In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.

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

6. Bonzon, L. B., PEDROSO, C. P., REIS, P. F., Moura, A. O., FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Estudo da Densidade de Carga Superficial do Nb₂O₅ e dos Óxidos Mistos Nanoestruturados do Tipo Nb₂O₅/SiO₂ In: 30 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.

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

7. Bonzon, L. B., Moura, A. O., PEDROSO, C. P., REIS, P. F., FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Utilização de Nb₂O₅ nanoestruturados como catalisadores para fotodegradação de corantes In: 30 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.

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

8. FARIA, Elaine Alves, 1, 1, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

covalently immobilization of tetramethylguanidine onto silica gel surface In: 13th Brazilian Meeting Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza.

13th Brazilian Meeting Inorganic Chemistry. , 2006.

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

9. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas
Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites. In: 2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical, 2006, São Pedro - SP.

2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical. , 2006.

Referências adicionais : Brasil/Português.

10. Bonzon, L. B., Moura, A. O., FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares
surface charge density of mesoporous SiO₂/TiO₂ materials: potentiometric and conductimetric In: 13th Brazilian Meeting Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza.

13th Brazilian Meeting Inorganic Chemistry. , 2006.

Referências adicionais : Brasil/Português.

11. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, 1, 1
Transesterificação de óleo de soja catalisada por tetrametilguanidina ancorada em sílica mesoporosa hexagonal In: 29 Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindoia - SP.

29 Sociedade Brasileira de Química. , 2006.

Referências adicionais : Brasil/Português.

12. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas, SOUZADE, Jurandir R

Complexo amoniacal de nióbio como precursor a preparação do fotocatalisador acetato de celulose/Nb₂O₅ In: XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2005.

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

13. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas
Estudo termodinâmico da interação entre íons metálicos e celulose modificada com etilenodiamina na interface sólido/líquido In: XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2005.

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

14. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas
Parâmetros cinéticos da termodecomposição de compósitos de quitosana/nióbio In: XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2005.

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

15. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas, SOUZADE, Jurandir R

Preparação do compósito fotoativo Quitosana/Nb₂O₅ para a degradação de corantes. In: XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2005.

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

16. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, SOUZADE, Jurandir R, TORRES, Jocilene Dantas

Preparação e reciclagem do compósito fotoativo acetato de celulose/Nb₂O₅ para a degradação de corantes In: 13 Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niteroi. 13 Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niteroi.

13 Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niteroi. 13 Encontro Nacional de Química Analítica. , 2005.

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

17. FARIA, Elaine Alves, TORRES, Jocilene Dantas, PRADO, Alexandre Gustavo Soares
Aplicação e modificação química da sílica gel obtida da areia In: XI ENEQ, III ECOQ, V SEMANA DO QUÍMICO E XII ECODEQ, 2004, Goiânia.

XI ENEQ, III ECOQ, V SEMANA DO QUÍMICO E XII ECODEQ. , 2004.

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

18. FARIA, Elaine Alves, TORRES, Jocilene Dantas, PRADO, Alexandre Gustavo Soares
Estudo comparativo da adsorção de índigo de carmina em quitina e quitosana In: IV CONGRESSO BRASILEIRO E 2º CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas.

CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA. , 2004.

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

19. FARIA, Elaine Alves, MIRANDA, Bárbara Soares, JACINTO, Guilherme Miranda, PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Estudos cinéticos da termodecomposição de ácido húmico livre e imobilizado na superfície da sílica gel In: IV CONGRESSO BRASILEIRO E 2º CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas.

CONGRESSO BRASILEIRO E 2º CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA. , 2004.

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

20. FARIA, Elaine Alves, TORRES, Jocilene Dantas, PRADO, Alexandre Gustavo Soares
Hydrothermal Synthesis of Cellulose Acetate/Nb₂O₅ Composites. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos.

XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. , 2004.

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

21. FARIA, Elaine Alves, PRADO, Alexandre Gustavo Soares, TORRES, Jocilene Dantas
Kinetic Study of the Thermal Degradation of Cellulose Acetate/Nb₂O₅ Composites In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos.

XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. , 2004.

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

22. FARIA, Elaine Alves, TORRES, Jocilene Dantas, PRADO, Alexandre Gustavo Soares
Parâmetros cinéticos da termodecomposição de acetato de celulose/Nb In: IV CONGRESSO BRASILEIRO E 2º CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas.

IV CONGRESSO BRASILEIRO E 2º CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA. , 2004.

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

23. FARIA, Elaine Alves, TORRES, Jocilene Dantas, PRADO, Alexandre Gustavo Soares
Síntese e caracterização de compósitos acetato de celulose/Nb₂O₅ via síntese hidrotérmica In: XI ENEQ, III ECOQ, V SEMANA DO QUÍMICO E XII ECODEQ, 2004, Goiânia.

XI ENEQ, III ECOQ, V SEMANA DO QUÍMICO E XII ECODEQ. , 2004.

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

24. FARIA, Elaine Alves, LEMES, Geralda de Fátima, FERRI, Pedro Henrique
Bioatividade de *hyptidendrum canum*, *hypnia Macranha* e *hyptis* sp In: 44º JORNADA FARMACÊUTICA DA UNESP E I SIMPÓSIO BRASILEIRO DE FARMACOGNOSIA, 1997, Araraquara.

44º JORNADA FARMACÊUTICA DA UNESP E I SIMPÓSIO BRASILEIRO DE FARMACOGNOSIA. , 1997.

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

25. FARIA, Elaine Alves, LEMES, Geralda de Fátima, FERRI, Pedro Henrique
Plantas do cerrado como fonte de compostos antifúngicos sistêmicos In: II JORNADA PAULISTA DE PLANTAS MEDICINAIS E I ENCONTRO RACINE DE FITOTERAPIA E FITOCOSMÉTICA, 1997, Campinas.

II JORNADA PAULISTA DE PLANTAS MEDICINAIS E I ENCONTRO RACINE. , 1997.

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

26. FARIA, Elaine Alves, SILVA, Deize A, JESUÍNO, Rosália S A, FERRI, Pedro Henrique
Atividade fungitóxica de *hyptis* sp em *paracoccidioides brasiliensis* In: 48º REUNIÃO ANUAL DA SBPC E III JORNADA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 1996, São Paulo.

48° REUNIÃO ANUAL DA SBPC E III JORNADA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA,
1996.

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

Demais produções bibliográficas

1. FARIA, Elaine Alves, MARQUES, J. S., DIAS, I. M., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, Alexandre Gustavo Soares

Óxido misto de SiO₂/ZrO₂ aplicado em reações de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, 2007. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Porto de Galainhas; Cidade: Recife; Evento: 14 congresso Brasileiro de Catalise

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **II Encontro Regional do Distrito Federal e V Semana do Químico da UCB,** 2007. (Encontro)

Aplicação e reciclagem da tetrametilguanidina imobilizada em sílica gel para produção de biodiesel.

2. Apresentação Oral no(a) **30 Reunião da Sociedade Brasileira de Química,** 2007. (Congresso)

Aplicação e reciclagem de tetrametilguanidina covalentemente ancorada em sílica gel para produção de biodiesel.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Congresso Argentino de Catálise e 4° Congresso de Catálise do MERCOSUL,** 2007. (Congresso)

NANOCATALISADORES SiO₂/ZrO₂ MESOPOROSOS E AMORFOS APLICADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **14 Congresso Brasileiro de Catálise,** 2007. (Congresso)

Oxido misto nanoestruturado SiO₂/ZrO₂ aplicado em reações de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **13th Brazilian meeting inorganic chemistry,** 2006. (Congresso)

Covalently immobilization of tetramethylguanidine onto silica gel surface; Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites; Surface change density of mesoporous SiO₂/TiO₂ materials.

6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical,** 2006. (Simpósio)

Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites.

7. Apresentação de Poster / Painel no(a) **29 Sociedade Brasileira de Química,** 2006. (Congresso)

Transesterificação de óleo de soja catalisada por tetrametilguanidina ancorada em sílica mesoporosa hexagonal.

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

Preparação de composto fotoativo Quitosana; Nb₂O₅ para degradação de corantes.

9. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **13 Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niterói. 13 Encontro Nacional de Química Analítica, 2005.** (Congresso)
Preparação e reciclagem do compósito fotoativo acetato de celulose/Nb₂O₅ para a degradação de corantes.

10. Apresentação Oral no(a) **XI ENEQ III ECOQ V Semana do Químico e XII ECODEQ, 2004.** (Simpósio)
Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel obtida da areia.

11. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Clorimetria, 2004.** (Congresso)
Estudo Comparativo da adsorção de índigo de carmina em quitina e quitosana; Estudo cinético da termodecomposição de ácido húmico livre e ancorado em sílica gel; Parâmetros da termodecomposição de acetato de celulose/Nb.

12. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **12th Brazilian meeting inorganic chemistry, 2004.** (Congresso)
Hydrothermal synthesis of cellulose acetata/Nb₂O₅ composites.

13. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **44 Jornada Farmacêutica da UNESP e I Simpósio Brasileiro de Farmacognosia, 1997.** (Seminário)
Plantas do Cerrado como fonte de compostos antifúngicos sestêmicos; Atividade fungitóxica de *hyptis* sp em *paracoccidioides brasiliensis* In.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicado em periódico.....	10
Comunicações em anais de congressos e periódicos (proceedings e suplementos).....	27
Apresentações de Trabalhos (Congresso).....	1

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	9
Participações em eventos (seminário).....	1
Participações em eventos (simpósio).....	2
Participações em eventos (encontro).....	1

