



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS - LMC

**CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
USADOS NA OLEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

MÍRIAN DA SILVA COSTA PEREIRA

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - DF

2010

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS - LMC

**CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
USADOS NA OLEOQUÍMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química, Área de Concentração Físico-Química, da Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do título de Doutora em Química.

MÍRIAN DA SILVA COSTA PEREIRA

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - DF

2010

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado da aluna Mírian da Silva Costa Pereira, intitulada “**CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES USADOS NA OLEOQUÍMICA**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em **20 de Agosto de 2010**.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Membro Titular (IQ - UFAL)

Brasília, 20 de agosto de 2010.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu...”

Eclesiastes 3.1

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Suarez pela atenção, orientação e profissionalismo.

Aos colegas do Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) e aos funcionários do Instituto de Química (IQ), em especial à Betânia, muito obrigada.

Aos professores membros da banca examinadora: Prof. Alexandre Prado, Prof. Fabrício, Prof. Marcos Juliano e Prof^a. Simoni pela contribuição significativa para este trabalho.

Ao meu amado esposo Jovânio pelo amor, carinho e compreensão nesta jornada.

À minha filha Maria Gabriela, presente especial de Deus.

Aos meus amados sobrinhos Isaque, Gabriel e Nicolas, exemplos de alegria e amor.

Aos meus irmãos Denio e Marina pelo carinho e amor.

Aos meus cunhados Frank e Lorrâny por fazerem parte da minha família.

Aos meus pais Wilfe (*in memorian*) e Maria pelas palavras de ânimo e pelo amor incondicional.

A DEUS pelo dom da vida e por ser a razão do meu viver.

RESUMO

Com o intuito de melhorar as características físico-químicas do bio-óleo do óleo de mamona foram utilizados catalisadores como sílicas e aluminas, tanto puras quanto dopadas. O estudo mostrou que os produtos provenientes do craqueamento catalítico do óleo de mamona apresentaram propriedades combustíveis mais satisfatórias, principalmente ao utilizar as aluminas. Tal fato pode ser explicado pela maior acidez, característica mesoporosa e menor área superficial das aluminas pura e dopada. Posteriormente, ainda neste trabalho, estudou-se a atividade catalítica da alumina comercial e dopada com metais ácidos de Lewis na epoxidação do oleato de metila com peróxido de hidrogênio aquoso. Observou-se que os rendimentos da reação aumentaram quando a quantidade de catalisador, a quantidade de peróxido de hidrogênio, a concentração da solução de peróxido de hidrogênio ou a área superficial do catalisador eram aumentadas. Os rendimentos reacionais decresceram quando a acidez da superfície da alumina foi modificada através da dopagem com metais que possuem forte caráter ácido de Lewis. Por fim, estudou-se a atividade catalítica de argilas naturais e ativadas em reações de esterificação de diferentes ácidos carboxílicos com diversos alcoóis. As argilas ativadas apresentaram maior atividade. A argila VLa apresentou maior atividade catalítica que a BBa e tal resultado provavelmente está relacionado com a maior área superficial e maior volumes de poro da VLa, o que facilita os processos de difusão. A única exceção foi para o ácido fenilacético, pois ambos os catalisadores (BBa e VLa) promoveram a mesma conversão (90 %).

ABSTRACT

In order to improve the physical-chemical properties of bio oil from castor oil were used as catalysts silica and alumina, both pure and doped. The study showed that products from the catalytic cracking of castor oil have properties more satisfactory, especially when using alumina. This fact can be explained by higher acidity, mesoporous characteristic and smaller surface area of pure and doped alumina. Subsequently, in this work, we studied the catalytic activity of commercial alumina and doped with Lewis acid metals, in the epoxidation of methyl oleate with aqueous hydrogen peroxide. It was observed that the reaction yields increased when the amount of catalyst, the quantity of hydrogen peroxide, the concentration of the hydrogen peroxide solution, or the surface area of the catalyst was increased. Reaction yields decreased when the surface acidity of the alumina was modified by doping with Lewis acid metals. Finally, we studied the catalytic activity of natural and acid-activated clays in esterification reactions of different carboxylic acids with various alcohols. The activated clays were more active. The VLa clay showed higher catalytic activity than the BBa and this result is probably related to the larger surface area and higher pore volume of the VLa, which facilitates the diffusion process. The only exception was for the phenylacetic acid because both catalysts (BBa and VLa) promoted the same conversion (90%).

6.3	ESTERIFICAÇÃO	61
6.3.1	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	62
6.3.2	Análise de Termodesorção de Amônia (TPD-NH ₃).....	64
6.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	66
6.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	67
6.3.5	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV)	69
7.	CONCLUSÕES.....	71
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AE	Área Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
D	Densidade
DG	Diacilglicerídeo
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i> - DTA)
DRX	Difração de Raios-X
GL	Glicerol
IA	Índice de Acidez
IC	Índice de Cetano
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - IUPAC)
MG	Monoacilglicerídeo
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROÁLCOOL	Programa Brasileiro de Álcool
PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
TG	Triacilglicerídeo
TGA	Análise Termogravimetria (<i>Thermogravimetric Analysis</i> - TGA)
TPD	Dessorção por Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i> - TPD)
V	Viscosidade Cinemática

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento ¹⁶¹ em comparação ao Diesel conforme as especificações na resolução da ANP. IA = índice de acidez (mg de KOH/g de amostra); V = viscosidade cinemática (cSt); D = densidade a 15 °C (g cm ⁻³); T10, T50, T90 = temperaturas de destilação a 10, 50 e 90 % de volume de amostra (°C); IC = índice de cetano*.....	44
Tabela 2. Propriedades estruturais dos catalisadores.....	45
Tabela 3. Distribuição de tamanho de poros.....	46
Tabela 4. Faixas de temperatura, intensidade dos picos e % acidez (TPD-NH ₃).	51
Tabela 5. Epoxidação usando Al ₂ O ₃ comercial sob diferentes condições reacionais*.....	55
Tabela 6. Propriedades estruturais dos catalisadores.....	57
Tabela 7. Reação de epoxidação usando diferentes óxidos de alumínio*.....	59
Tabela 8. Conversões para as reações catalíticas de esterificação usando diferentes ácidos carboxílicos com vários alcoóis*.....	61
Tabela 9. Propriedades estruturais dos catalisadores.....	62
Tabela 10. Faixas de temperatura, intensidade dos picos e % acidez (TPD-NH ₃). ...	65
Tabela 11. Perdas de massa a partir das curvas TG.....	67

Lista de Figuras

Figura 1. Triacilglicerídeo.	4
Figura 2. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação. Note que as equações são apenas ilustrativas, não estando balanceadas.....	10
Figura 3. Degradação de triacilglicerídeos pelo craqueamento com a posterior ocorrência dos processos de descarbonilação e descarboxilação. Adaptada de Gusmão <i>et al.</i> ⁷⁰	11
Figura 4. Mecanismo de transferência do hidrogênio gama.....	11
Figura 5. Proposta mecanística de β -eliminação.....	12
Figura 6. Epoxidação do ácido oléico. Adaptada de Orellana-Coca <i>et al.</i> ⁸⁷	14
Figura 7. Proposta de epoxidação na superfície da alumina. Adaptada de Rinaldi <i>et al.</i> ⁹³	15
Figura 8. Proposta para a epoxidação catalisada por alumina. Adaptada de van Vliet <i>et al.</i> ⁹⁴	16
Figura 9. Reação de esterificação de ácidos graxos.	17
Figura 10. Proposta mecanística de esterificação usando argila. Adaptada de Reddy <i>et al.</i> ¹¹¹	18
Figura 11. Reação de transesterificação de óleos vegetais.	19
Figura 12. Reações consecutivas para o processo de transesterificação. Adaptada de Suarez <i>et al.</i> ¹²³	20
Figura 13. Proposta mecanística para a transesterificação ácida de triacilglicerídeos. Adaptada de Suarez <i>et al.</i> ¹²³	21
Figura 14. Proposta mecanística para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted. Adaptada de Eckey. ¹³⁴	22
Figura 15. Proposta mecanística para a transesterificação de triacilglicerídeos usando catalisadores ácidos de Lewis. Adaptada de Abreu <i>et al.</i> ⁶⁵	23
Figura 16. Representação esquemática da adsorção de multicamadas, condensação nos poros e histerese em um único poro cilíndrico. Formação de camadas (A: Monocamada completa; B: Multicamada; C: Início da condensação; D: Saturação; E: Evaporação; F: Ads/Des reversível). ¹⁴⁵	26

Figura 17. Classificação de isotermas de acordo com a IUPAC, onde B é o ponto de inflexão da isoterma.	27
Figura 18. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	47
Figura 19. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores através de adsorção BJH.	49
Figura 20. Perfis de TPD-NH ₃	52
Figura 21. Produtos e rendimentos obtidos durante tentativas de reciclagem do catalisador na reação de epoxidação (catalisador: 300 mg; H ₂ O ₂ (50 %): 3,9 mL; temperatura: 80 °C; oleato de metila: 2,5 g; tempo: 6 h).....	56
Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os sólidos Al ₂ O ₃ (Comercial) e (Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,1} (ZrO ₂) _{0,1}	58
Figura 23. Distribuição de tamanho de poros através de adsorção BJH para os catalisadores Al ₂ O ₃ (Comercial) e (Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,1} (ZrO ₂) _{0,1}	58
Figura 24. Perfis de TPD-NH ₃ : (A) (Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,1} (ZrO ₂) _{0,1} ; (B) (Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,2} ; (C) (Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,1} (ZnO) _{0,1}	60
Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as argilas.	63
Figura 26. Perfis de TPD-NH ₃ para as argilas.	65
Figura 27. Curvas de difração de raios-X para os pós das argilas (natural e ativada).	66
Figura 28. Curvas de análise térmica (DTA) das argilas.	68
Figura 29. Espectros de IV de todas as argilas.	69

1. INTRODUÇÃO GERAL

Há cerca de 250 anos as pessoas passaram a se organizar em fábricas para produzir, em massa, os mais variados objetos, iniciando-se assim a chamada Revolução Industrial. Neste intervalo, o petróleo veio para ficar até a exaustão de suas reservas. Pela sua elevada densidade energética e com a vantagem de ser líquido, muito mais facilmente transportável, o petróleo passou a ser não só a fonte de todos os combustíveis líquidos, mas também, a matéria-prima de uma grande parte dos produtos ditos modernos.

Na primeira metade do século XX os óleos vegetais puros ou seus derivados foram usados em motores à combustão interna, principalmente em situações emergenciais como nas crises de abastecimento mundial de petróleo devido às guerras.¹ Durante a Segunda Guerra Mundial, tem-se notícia do uso de óleos vegetais puros em diversos países em motores do ciclo diesel, como no Brasil, onde inclusive foi proibida a exportação destes para forçar uma queda no preço no mercado interno.² O uso energético de óleos vegetais, principalmente como combustíveis em motores de ignição por compressão,³⁻⁵ tem tido uma atenção especial majoritariamente após os aumentos abusivos dos preços do petróleo iniciados em 1973. Essa alta dos preços gerou uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente daquelas originárias de fontes não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis. Assim sendo, muitos esforços foram dedicados à superação da crise, os quais incidiram na conservação ou economia de energia e no uso de fontes alternativas de energia.

A discussão sobre energia pesa direta ou indiretamente sobre a sociedade industrializada. O consumo anual de combustíveis fósseis aumentou drasticamente após a Segunda Guerra Mundial. Deve-se salientar que o aumento do nível de reservas de petróleo não tem acompanhado o aumento na sua demanda, o que poderá implicar em um colapso na capacidade de oferta deste combustível em nível mundial. Por outro lado, existe uma crescente conscientização da sociedade acerca dos problemas ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis. Outro grande problema dos combustíveis fósseis é o fato de serem finitos, o que faz com que a dependência energética a partir deles seja um problema quando esses recursos acabarem. Por isso o interesse em energias renováveis é crescente. O uso contínuo e crescente de petróleo intensificará a poluição do ar local e aumentará os problemas de aquecimento global causados pelo CO₂.⁶ Sabe-se que a emissão

atmosférica de grandes quantidades de CO_x, NO_x e SO_x pela queima desta classe de combustíveis estão provocando sérias conseqüências, como chuva ácida e efeito estufa, os quais estão alterando de forma dramática o clima do planeta. Em um caso particular, tal como a emissão de poluentes em ambientes fechados de minas subterrâneas, o biodiesel é capaz de reduzir o nível de poluentes e o nível de potenciais ou prováveis compostos carcinogênicos.⁷

Os combustíveis, as fibras e os polímeros eram alguns dos diversos materiais provenientes de fontes animais e vegetais.⁸ Devido ao baixo custo e a alta disponibilidade do petróleo no início do século XX, houve uma grande expansão da indústria petrolífera e, assim, a biomassa perdeu sua importância.^{8,9} Entretanto, devido ao aumento da consciência ecológica, à redução das reservas petrolíferas, à demanda por fontes renováveis de energia, juntamente com a necessidade de desenvolvimento econômico-social, têm-se estudado a utilização de insumos renováveis para a aplicação em diversas áreas industriais.^{10,11}

A experiência mais bem sucedida no Brasil com relação às fontes renováveis de combustíveis está relacionada ao uso do etanol extraído da cana-de-açúcar como combustível alternativo para motores do ciclo Otto.¹² Em 1980, um programa federal chamado PROÁLCOOL (Programa Brasileiro de Álcool)¹³ implementou e regulamentou o uso direto de etanol hidratado e de misturas de gasolina e etanol anidro como combustíveis. O teor de etanol contido nestas misturas, inicialmente com 5 %, aumentou gradualmente durante as duas décadas deste programa, e hoje varia entre 20 e 25 %. É importante ressaltar que atualmente já existem motores comerciais modificados que podem funcionar com qualquer quantidade da mistura etanol/gasolina.

O Governo Federal criou o PRO-ÓLEO (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos) em 1980¹⁴ durante a crise do petróleo. A expectativa era misturar 30 % de óleos vegetais ou derivados ao diesel e uma total substituição em longo prazo. Entretanto, com a queda do preço do petróleo no cenário internacional, o programa foi abandonado em 1986. No final do século XX o Governo Federal reiniciou as discussões sobre o uso de biodiesel. Em 2002, a etanólise de óleos vegetais foi considerada como a principal rota para a substituição do diesel de petróleo, surgindo o PROBIODIESEL (Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel).¹⁵ Tal programa foi instituído em

30/10/2002 sob a regulação, contratação e fiscalização da Agência Nacional do Petróleo (ANP),¹⁶ obrigando a novos cuidados de formulação, aplicação e garantias. Mais recentemente, em 2004, criou-se o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB),¹⁷ sendo esta a iniciativa mais recente do Governo no sentido de buscar uma fonte alternativa de energia. O principal objetivo deste programa foi garantir uma produção economicamente viável de biodiesel e sua maior meta é a inclusão social e o desenvolvimento regional.

O PNPB visa o uso obrigatório de biocombustíveis. Conforme este programa, todo diesel consumido desde janeiro de 2008 precisa ser no mínimo B2 (mistura de 2 % de biocombustível ao diesel fóssil). A partir de janeiro de 2013 previa-se a obrigatoriedade de utilização do diesel B5.¹⁸ No entanto, esta meta foi alcançada bem antes, tornando-se obrigatório o uso de B5 a partir de janeiro de 2010. Outro exemplo é o governo dos Estados Unidos, o qual encoraja o uso de produtos baseados em fontes vegetais e animais¹⁹ através de vários regulamentos e taxas de incentivos, causando um grande aumento na produção e uso de biocombustíveis nos últimos anos.^{20,21}

Os óleos ou gorduras são formados por triacilglicerídeos. O óleo mais consumido no mundo é o de dendê, que é extraído da polpa do fruto, seguido pelos óleos de soja e canola. Os óleos ou gorduras são constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilglicerídeos ou triacilgliceróis), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (Figura 1).

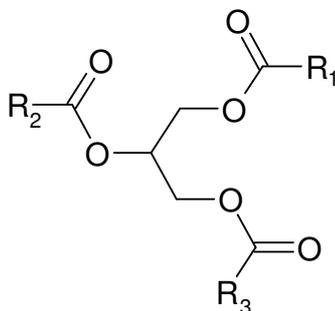


Figura 1. Triacilglicerídeo.

Atualmente, a indústria de produtos químicos tem se preocupado com os inúmeros resíduos produzidos pela mesma. Algumas medidas têm sido adotadas no que diz respeito à produção desses resíduos como reduzir, eliminar, reciclar, reutilizar, tratar e dispor tais resíduos de forma adequada. Uma das principais fontes de geração de resíduos é a utilização de reagentes estequiométricos durante as reações químicas. Uma alternativa para contornar este problema é utilizar etapas catalíticas mais limpas que substituam as etapas estequiométricas.

Alguns dos grandes desafios, no que diz respeito a tecnologias limpas, são a diminuição da geração de lixo, a utilização de materiais renováveis, a redução ou eliminação de solventes tóxicos e/ou perigosos e o uso de catalisadores.²²⁻²⁶ Estas tendências são defendidas pela Química Verde^{27,28} no sentido de zelar pela saúde humana e do meio ambiente. Com relação ao uso de catalisadores, a catálise é um dos principais focos da indústria química. De acordo com Kidwai,²⁹ praticamente 75 % dos processos químicos utilizam catalisadores, tais como na área de proteção ambiental, na produção de produtos químicos, durante o processamento de óleos em refinarias e na obtenção de polímeros. Sendo assim, observa-se que a catálise heterogênea pode ser a chave para a sustentabilidade.

As regulamentações políticas, econômicas e científicas com relação ao meio ambiente aumentaram significativamente nos últimos anos. O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e eficientes, bem como o emprego de novas tecnologias de processos, estão fortemente relacionados com a conservação do ambiente.³⁰ Devido ao crescimento das preocupações ambientais, tem-se procurado desenvolver tecnologias cada vez mais limpas e com reduzido impacto ambiental. Obedecendo a estes fatores ecológicos, cresce a cada dia a aplicação de catalisadores ácidos, como óxidos mistos, os quais são amplamente utilizados como catalisadores e/ou suporte para espécies catalíticas ativas em diversos processos químicos e petroquímicos. O catalisador é uma substância que acelera a velocidade de um processo, podendo também aumentar a seletividade do mesmo. Um catalisador efetivo deve ser ativo, seletivo e estável.

Em catálise heterogênea, a síntese controlada de um catalisador é de extrema importância, principalmente com relação ao tamanho das partículas, o que está diretamente relacionado à atividade e à seletividade catalítica.³¹⁻³³ Alta porosidade, combinada com estabilidade mecânica, são características desejáveis

para os catalisadores. A síntese de catalisadores mais ativos e estáveis pode ocorrer através da incorporação de metais de transição, principalmente metais nobres, em sistemas como óxido de zircônio (ZrO_2),³⁴⁻³⁶ entre outros. Este procedimento aumenta consideravelmente a estabilidade térmica do sistema catalítico.^{37,38}

Os catalisadores mais usados em refinarias de petróleo e indústrias químicas como HF, H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$, entre outros, causam impactos ambientais de forma direta e rápida. Tais catalisadores ácidos e básicos podem ser substituídos por óxidos mistos e o desenvolvimento de catalisadores sólidos, tanto ácidos quanto básicos, tem crescido consideravelmente.³⁹⁻⁴¹ Tal fato pode ser explicado pelo reduzido ou quase inexistente impacto ambiental causado por estes sistemas de óxidos mistos.

A catálise é fundamental dentro da oleoquímica, principalmente porque os óleos e as gorduras animais e vegetais (triacilglicerídeos) têm desenvolvido um papel importante em vários segmentos industriais, tais como na área alimentícia, pintura, lubrificantes, cosméticos, fármacos, materiais poliméricos, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros.^{10,11} Os triacilglicerídeos possuem enorme versatilidade reacional devido ao fato de apresentarem estruturas multifuncionais.⁴² Esta vantajosa característica química tem sido aproveitada para preparar diversos materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que vários processos de transformação dos triacilglicerídeos ocorrem na presença de catalisadores.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CRAQUEAMENTO

A ideia do uso de óleos vegetais como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão. Neste sentido, cabe salientar que Rudolf Diesel, quando desenvolveu os motores diesel em 1896, propôs como combustíveis o petróleo bruto e o óleo de amendoim.⁶ Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores.

No Brasil, durante a década de 1940, ocorreu nossa primeira tentativa de exploração de energia proveniente de óleos e gorduras em motores à combustão interna. Existem vários estudos sobre o uso de óleos vegetais como babaçu, coco e semente de algodão,⁴³ ou hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico e catalítico destes óleos.⁴⁴

A obtenção de hidrocarbonetos pela pirólise ou craqueamento de óleos vegetais tem sido proposta diversas vezes como fonte alternativa de combustíveis. O craqueamento térmico de diversos óleos como o tungue,⁴⁵ a soja,^{46,47} o dendê,^{47,48} o babaçu,⁴⁸ o pequi,^{47,48} a macaúba^{49,50} e a canola⁵¹ já foi descrito na literatura. Por exemplo, o craqueamento térmico do óleo de tungue na China⁴⁵ garantiu o fornecimento de combustíveis nos países asiáticos durante a Segunda Guerra Mundial. É importante salientar que, visando à otimização de processos para produção de combustíveis em larga escala, o desenvolvimento de catalisadores para esta reação vem sendo feito há muitos anos, como pode ser visto num artigo brasileiro de revisão,⁴⁴ em patentes^{52,53} e outros artigos.⁵⁴⁻⁵⁶

Diversos estudos revelaram que óleos vegetais aplicados diretamente nos motores causam vários problemas.^{57,58} Este uso direto é limitado por algumas propriedades físicas dos mesmos,³ principalmente pela alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poli-insaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta.^{3,59-61} Assim, com o intuito de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, têm-se utilizado novas alternativas para a substituição total ou parcial do diesel de petróleo, como o craqueamento térmico e/ou catalítico^{47,62} e a transesterificação^{3,63-69} destes óleos.

No processo de craqueamento ou pirólise de óleos vegetais (veja reação i da Figura 2) é obtida uma mistura de compostos da classe dos hidrocarbonetos, similar aos encontrados no petróleo, e também, compostos oxigenados como ácidos carboxílicos e acroleína. Estes ácidos carboxílicos sofrem degradação através da descarboxilação e da descarbonilação, conforme estudo realizado por Gusmão *et al.*⁷⁰ (Figura 3). Já no processo de transesterificação ou alcoólise (veja reação ii da Figura 2) é obtida uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos, conhecida como biodiesel.

Em relação ao processo de craqueamento, foi recentemente observado por Soares *et al.*⁴⁷ que pelo craqueamento térmico de óleos de soja e dendê é possível produzir um biocombustível com composição química semelhante ao óleo diesel. No entanto, ao utilizar o óleo de mamona, obtém-se uma mistura com alta concentração de alcoóis e ácidos carboxílicos superiores,⁴⁷ ao invés de hidrocarbonetos, o que pode ser explicado pela sua composição química. Além da composição química diferenciada, possui propriedades físico-químicas diferentes das observadas para o diesel de petróleo, o que torna este biocombustível fora de especificação para ser usado em motores do ciclo-diesel.

Sabe-se da literatura que os catalisadores aluminossilicatos ácidos, normalmente usados na indústria do petróleo, são extremamente ativos para a desoxigenação dos produtos de craqueamento de óleos vegetais, com a desvantagem de quebrarem também os hidrocarbonetos, formando misturas leves semelhantes às gasolinas,^{71,72} distanciando-se das especificações do diesel. Por outro lado, sabe-se também que sólidos básicos, como óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, estabilizam os grupos carboxílicos, gerando produtos de craqueamento com acidez superior ao obtido pelo craqueamento térmico.⁷³

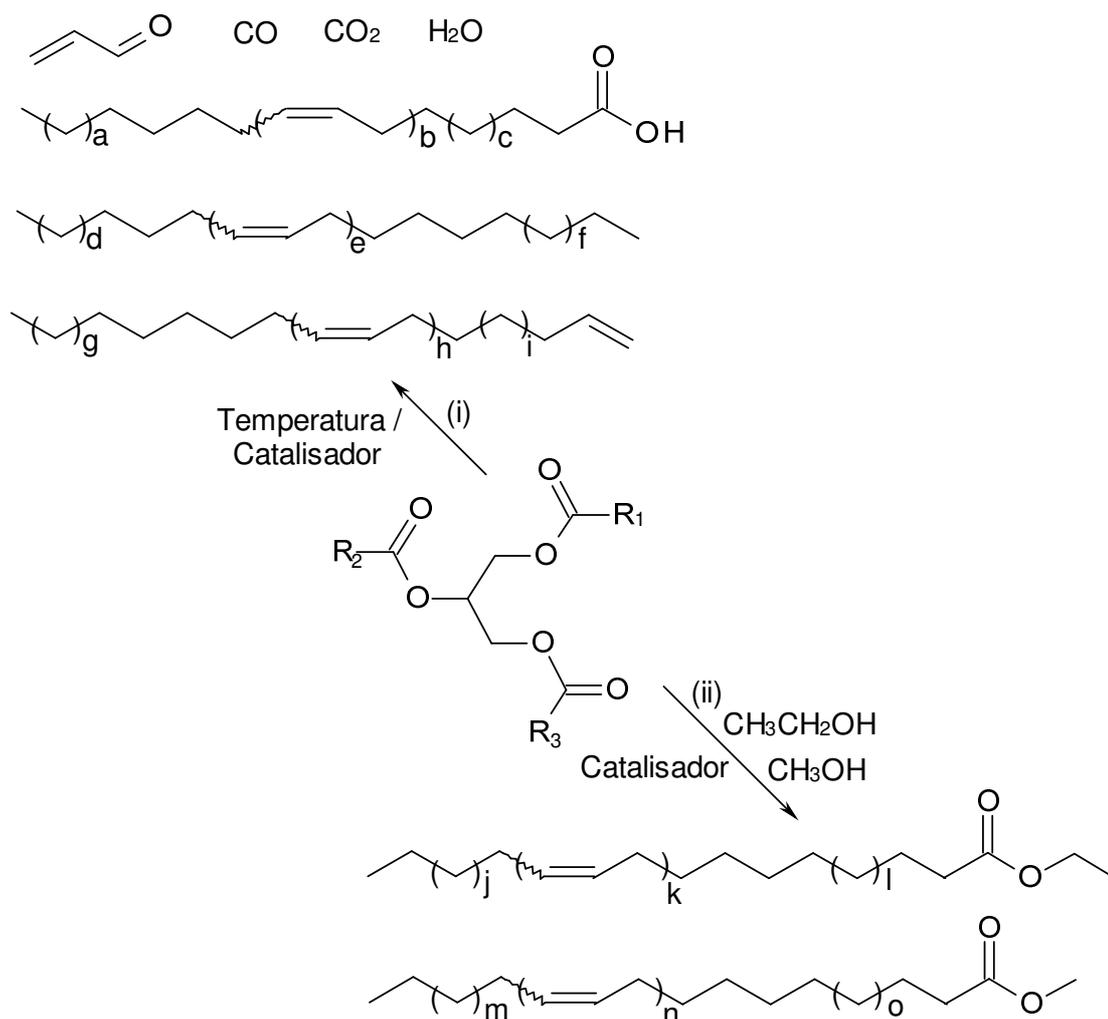


Figura 2. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação. Note que as equações são apenas ilustrativas, não estando balanceadas.

Diversos estudos do processo de craqueamento revelaram que este ocorre em duas diferentes etapas.^{45,48,51,70,74,75} A primeira etapa, conhecida como craqueamento primário, é caracterizada pela formação de espécies ácidas. Já a segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, caracteriza-se pela degradação dos ácidos formados na primeira etapa.

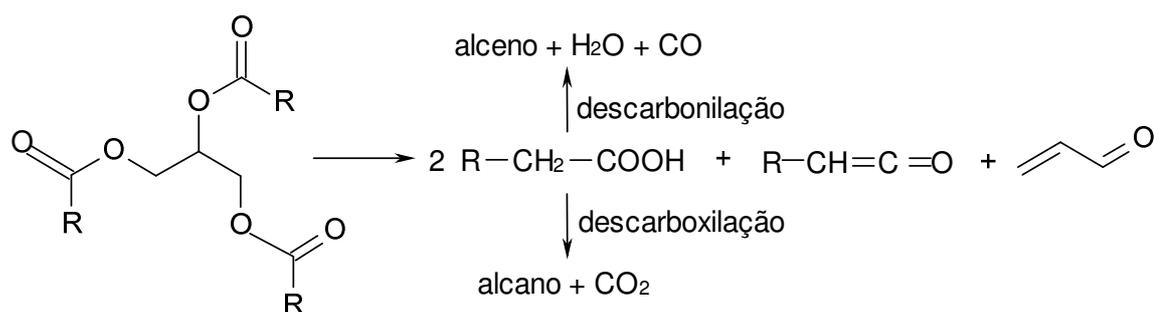


Figura 3. Degradação de triacilglicerídeos pelo craqueamento com a posterior ocorrência dos processos de decarbonilação e descarboxilação. Adaptada de Gusmão *et al.*⁷⁰

Durante o craqueamento primário ocorre a formação de ácidos carboxílicos e, para explicar tal processo, foram propostos dois diferentes mecanismos. Uma proposta foi a produção de alqueno através da transferência de hidrogênio da posição gama em relação à carbonila (Figura 4).⁷⁰

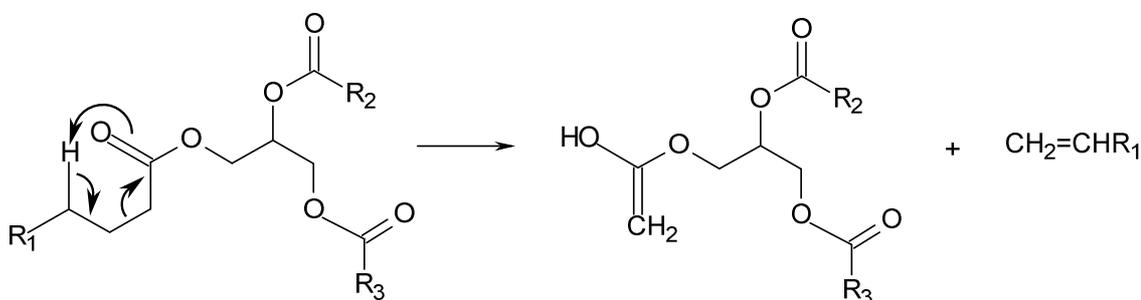


Figura 4. Mecanismo de transferência do hidrogênio gama.

O segundo mecanismo proposto foi a eliminação de hidrogênio beta (β -eliminação)⁵¹ para a formação de ácido carboxílico (Figura 5). Este último mecanismo é mais coerente tanto com os produtos obtidos quanto com o conceito de ácido e base de Lewis.^{45,47,48,74-76}

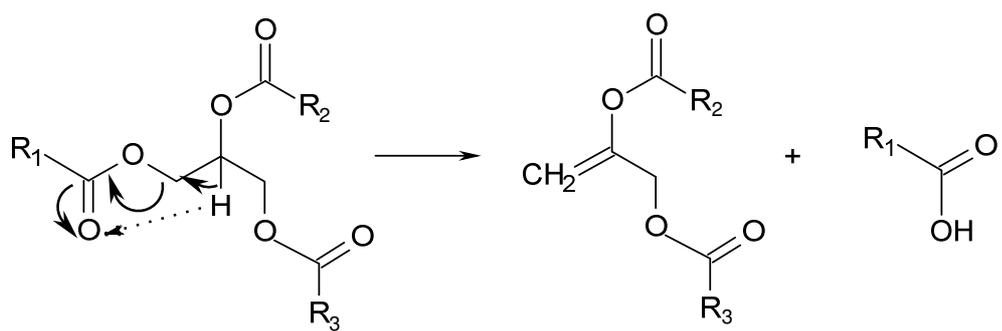


Figura 5. Proposta mecânica de β-eliminação.

2.2 EPOXIDAÇÃO

A utilização de oleoquímicos como combustíveis é bem conhecida e vários países ao redor do mundo são encorajados a usar o biodiesel e materiais correlacionados. O uso direto de óleos vegetais como lubrificante é limitado por algumas propriedades físicas dos mesmos,³ principalmente devido seu caráter poli-insaturado, o que lhe confere baixa estabilidade oxidativa. Embora a maior parte do óleo vegetal seja constituída por ésteres do glicerol, os quais possuem mais cadeias saturadas de carbono que regiões de insaturação, a quantidade de grupos olefínicos é extremamente importante para aplicações específicas. Um caminho poderoso para mudar estas propriedades é através da derivatização química de grupos olefínicos dos óleos e gorduras. As duplas ligações da região olefínica possuem caráter nucleofílico sensíveis a grupos eletrofílicos apropriados, gerando novos compostos de lipídeos. Alguns estudos têm sido realizados no sentido de transformar as ligações duplas através de hidrogenação⁷⁷ ou epoxidação seguida da abertura do anel epóxido usando ácidos carboxílicos⁷⁸ ou alcoóis.⁷⁹ Vale à pena lembrar que a última estratégia parece ser mais eficiente por melhorar as propriedades em baixas temperaturas e favorecer a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido, como também dos oleoquímicos com grande potencial para serem usados como aditivos lubrificantes.

Uma variedade de processos sintéticos tem sido cada vez mais estudada utilizando óleo de soja epoxidado, os quais têm sido utilizados como intermediários para obter materiais de grande significado industrial, por exemplo, polímeros, emolientes, solventes químicos, aditivos de combustíveis, lubrificantes, entre outros.^{80,81} Uma das razões para o uso de óleos vegetais e seus derivados nestas aplicações é sua inerente biodegradabilidade, o que reduz impactos ambientais.⁸² Os óleos vegetais, especialmente o óleo de soja, são relativamente baratos e sua produção tem crescido nos últimos anos. Ao mesmo tempo, o preço do petróleo está alto e não sofrerá declínio significativo em um futuro próximo. O uso de óleos vegetais modificados como lubrificantes é bem conhecido, demonstrado por sua superior lubricidade quando comparado com o diesel de petróleo.

Em relação à epoxidação de óleos vegetais, vale a pena salientar que é uma reação importante porque os epóxidos obtidos destas fontes renováveis *in natura* e de oleatos de metila têm amplas aplicações. Com isso, a área da oleoquímica tem avançado diariamente, ampliando as utilizações comerciais de tais compostos. Os ácidos graxos epoxidados e seus derivados, pertencentes a um dos ramos da oleoquímica, têm sido amplamente utilizados como aditivos lubrificantes,⁸³ plastificantes e estabilizantes de polímeros,^{80,81,84,85} tintas e vernizes para madeiras,⁸⁶ dentre outros.

Os compostos de ácidos graxos epoxidados são obtidos principalmente pela reação de Prileshajev,⁸⁰ quando se trata de escala industrial. A Figura 6 exemplifica este tipo de reação.⁸⁷ Nesta reação, o óleo vegetal insaturado reage com um peróxido. Entretanto os reagentes utilizados são perigosos de serem manuseados e o processo produz ácido como resíduo. Outras desvantagens são observadas neste processo, como a baixa seletividade e a abertura do anel oxirano, aumentando assim a viscosidade e dificultando a separação dos produtos, além de ocorrer corrosão do sistema. Sendo assim, vários estudos têm sido realizados nos últimos anos com o intuito de desenvolver processos catalíticos que suplantem estas desvantagens, usando compostos renováveis e tecnologias sustentáveis.

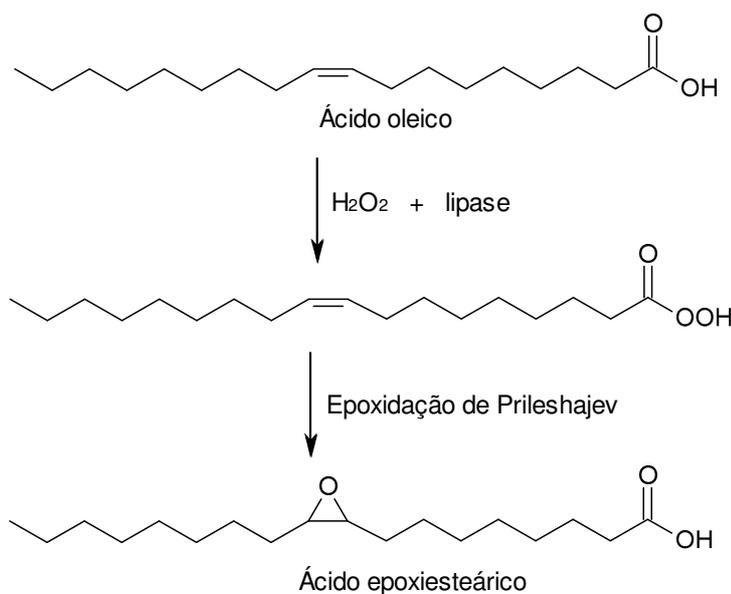


Figura 6. Epoxidação do ácido oléico. Adaptada de Orellana-Coca *et al.*⁸⁷

Vários estudos têm sido feitos com o intuito de desenvolver sistemas catalíticos ativos para a epoxidação de diferentes olefinas usando peróxido de hidrogênio. Recentemente, catalisadores baseados em ferro,⁸² manganês,^{82,88} titânio,⁸⁹ tungstênio⁹⁰ e rênio⁹¹ foram descritos na literatura para este tipo de aplicação. Sepulveda *et al.*⁹² estudaram duas aluminas, sendo uma comercial e a outra preparada pelo método sol-gel, as quais foram usadas como catalisadores para a epoxidação de ésteres graxos insaturados. Utilizaram peróxido de hidrogênio como agente oxidante e acetato de etila como solvente. Estes autores encontraram uma conversão de 95 % e seletividade de epoxidação maior que 97 % após 24 h.⁹² Mostrou-se também que o catalisador pôde ser reutilizado.

Um estudo realizado por Rinaldi *et al.*⁹³ mostrou que tanto a alumina comercial quanto a alumina sintetizada pelo método sol-gel são catalisadores baratos e eficientes para a epoxidação de diferentes olefinas e que a atividade é altamente afetada pela acidez dos catalisadores (Figura 7).

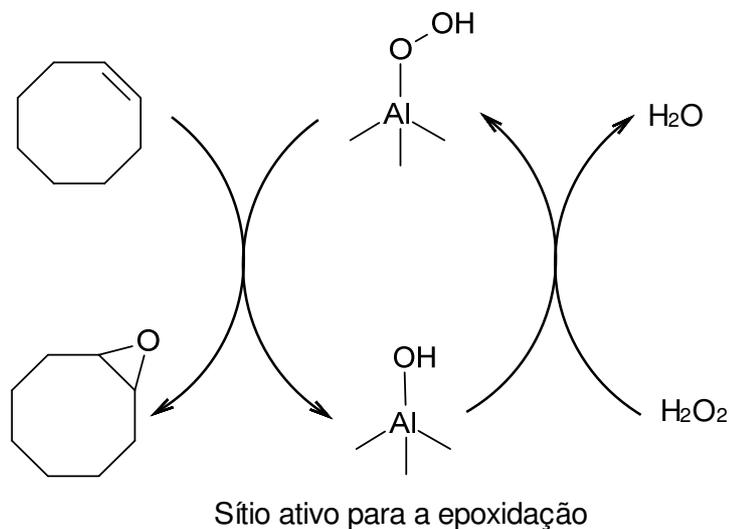


Figura 7. Proposta de epoxidação na superfície da alumina. Adaptada de Rinaldi *et al.*⁹³

Outro estudo realizado por van Vliet *et al.*⁹⁴ demonstrou que a alumina usada em cromatografia catalisa a epoxidação de alquenos na presença de peróxido de

hidrogênio sob condições quase anidra. Um mecanismo simplificado para a epoxidação de alquenos catalisada por alumina está representado na Figura 8.

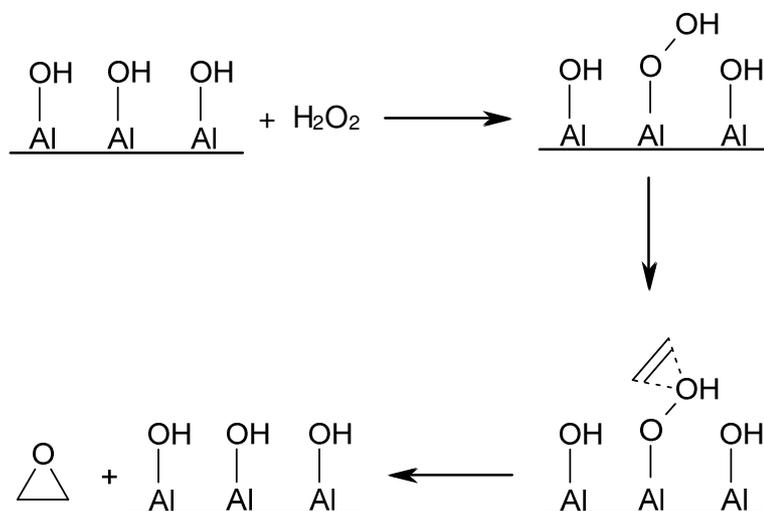


Figura 8. Proposta para a epoxidação catalisada por alumina. Adaptada de van Vliet *et al.*⁹⁴

2.3 ESTERIFICAÇÃO

A esterificação para a produção de biocombustível consiste na reação direta de ácidos graxos com álcool na presença de um catalisador ácido, gerando ésteres de ácidos graxos e água (Figura 9). Este processo é uma alternativa para contornar os problemas apresentados pela transesterificação (ver seção 2.4) como o alto custo de produção e a dificuldade de separação do glicerol.

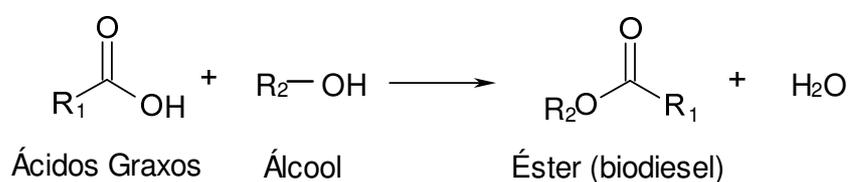


Figura 9. Reação de esterificação de ácidos graxos.

Geralmente utilizam-se ácidos extremamente fortes como catalisadores para reações de esterificação.⁹⁵ Além de corrosivos e não reutilizáveis, estes ácidos podem modificar outros grupos funcionais envolvidos. Para minimizar os problemas associados aos processos homogêneos, intensos estudos têm sido feitos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Com o intuito de contornar tal situação, tem-se utilizado catalisadores heterogêneos como zeólitas,^{96,97} óxidos de metais,⁹⁸⁻¹⁰⁰ heteropoliácidos,¹⁰¹ argilas,^{102,103} entre outros. As argilas têm recebido especial atenção por serem abundantes na natureza e possuírem características desejáveis para um bom catalisador como alta área superficial, alta seletividade, baixo custo, bom caráter adsorvente, reutilizável, facilidade de troca iônica,¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ entre outros. Ultimamente, a indústria oleoquímica tem usado argilas naturais como catalisadores ácidos em reações de craqueamento e isomerização. O desenvolvimento de novos materiais provenientes de argilas naturais tem crescido devido à necessidade de novos catalisadores com alta atividade e boa estabilidade térmica.¹⁰⁸

As argilas naturais contêm um percentual variável de materiais com diferentes escalas de tamanho. Em geral, os materiais finos (< 2 μm)¹⁰⁹ são chamados de

argilas. O silte encontra-se na escala entre 2 e 50 μm e, acima de 50 μm , tem-se a areia.¹¹⁰

Reddy *et al.*¹¹¹ estudaram um simples método usado para avaliar a acidez superficial de diferentes argilas do tipo montmorilonita empregadas como catalisadores em reações de esterificação. A esterificação inicia-se pela protonação do ácido carboxílico na presença de um catalisador ácido de Brønsted, resultando na formação do carbocátion (Figura 10). Em seguida, a molécula de álcool ataca o carbocátion e posteriormente ocorre a eliminação de água, gerando o éster.

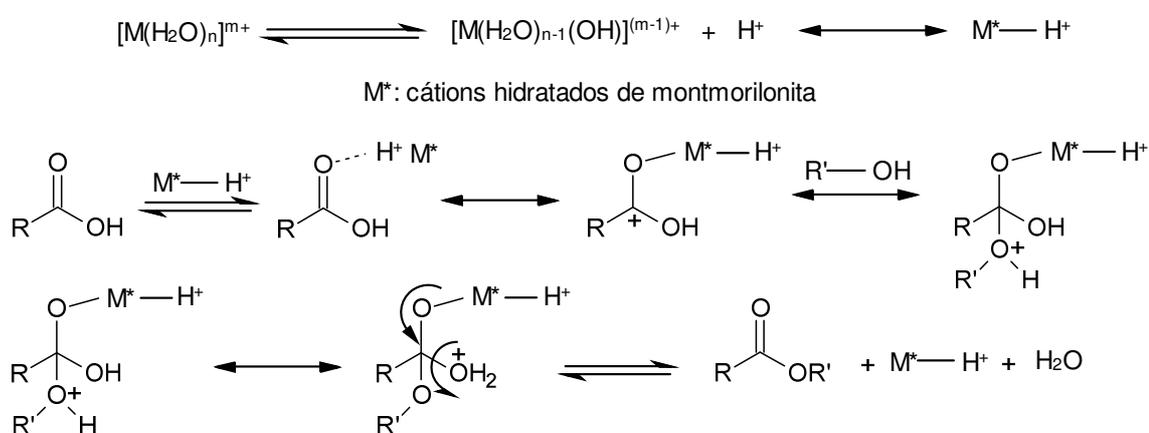


Figura 10. Proposta mecanística de esterificação usando argila. Adaptada de Reddy *et al.*¹¹¹

Entre os argilominerais, as argilas do tipo esmectitas (ou bentonitas) são amplamente empregadas na catálise heterogênea, principalmente na área de transformações orgânicas.¹¹²⁻¹¹⁶ As reações mais comuns são de desidratação, alquilação, condensação, hidrogenação, aminação e esterificação. Para a esterificação, vários estudos têm sido feitos usando a montmorilonita K10 como catalisador.^{102,103,117} Geralmente, argilas bentoníticas apresentam mais vantagens que catalisadores heterogêneos comuns.¹¹⁸⁻¹²² A montmorilonita é o tipo de esmectita mais importante na área da catálise devido sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) e boa propriedade de expansão.

2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel. A transesterificação ou alcoólise consiste na transformação de óleo ou gordura em monoésteres de cadeia longa, conhecidos como biodiesel. Este processo envolve a reação do óleo ou gordura com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (Figuras 2 e 11), originando como subproduto monoésteres e glicerol.¹²³ Tal processo possui reações consecutivas e reversíveis, gerando diacil e monoacilglicerídeos como intermediários reacionais (Figura 12).¹²⁴ O glicerol recuperado em sua forma bruta deve ser considerado um coproduto de alto valor agregado pois possui importantes aplicações comerciais nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos.¹²⁵⁻¹²⁷

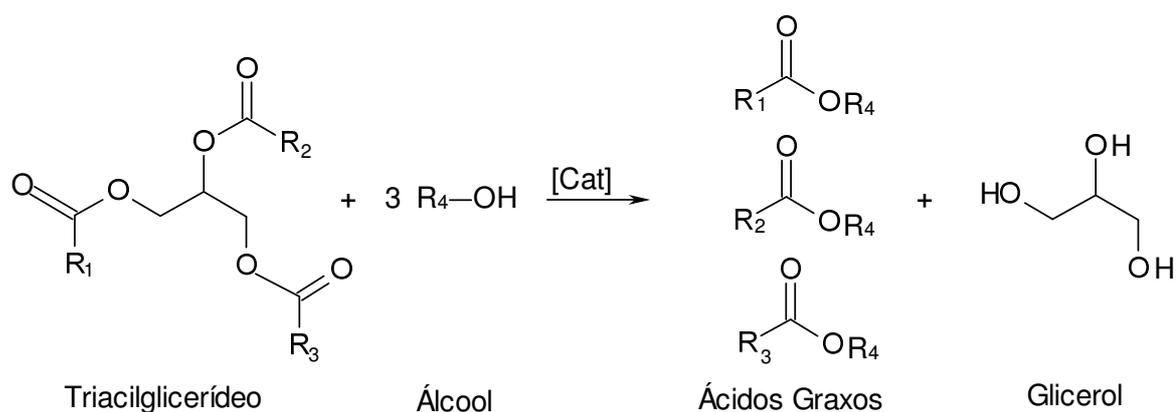


Figura 11. Reação de transesterificação de óleos vegetais.

O biodiesel apresenta propriedades próximas àquelas do diesel de petróleo. Entretanto, existem algumas desvantagens: 1ª) maior viscosidade que a do diesel de petróleo; 2ª) solidificam a baixas temperaturas (próximas de 0 °C), limitando seu uso em regiões frias; e 3ª) alto custo de produção, sendo superior à produção do diesel convencional. Entretanto, existem algumas alternativas para reduzir o custo de produção do biodiesel. Uma delas é a utilização de matérias-primas alternativas como óleos de fritura e gorduras provenientes do beneficiamento de carnes.

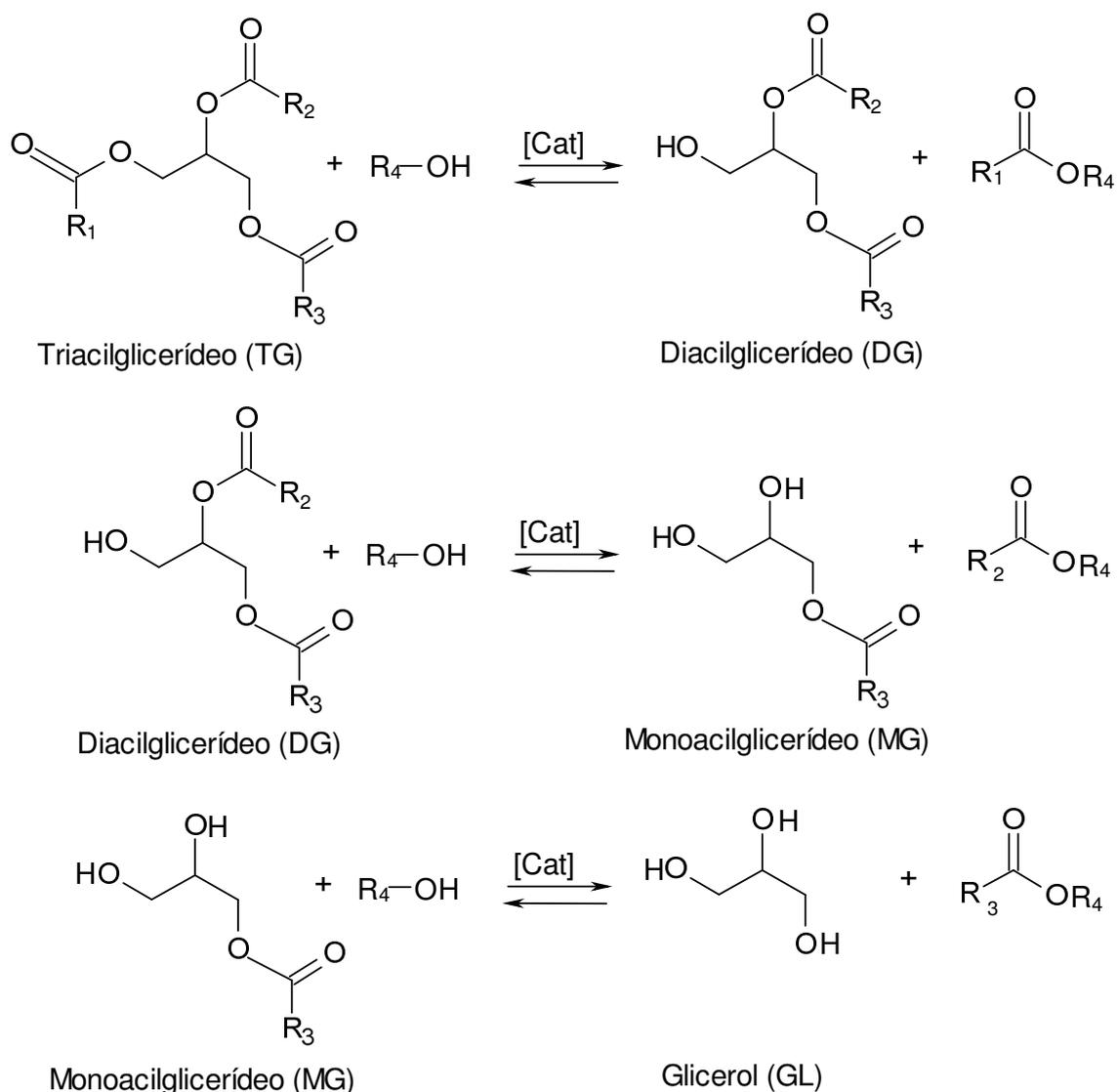


Figura 12. Reações consecutivas para o processo de transesterificação. Adaptada de Suarez *et al.*¹²³

A produção de biodiesel através da transesterificação utiliza catalisadores básicos, como o hidróxido de sódio, e ácidos, como o ácido sulfúrico.¹²⁸⁻¹³¹ Um dos principais inconvenientes do processo de catálise básica é a formação de sabões, dificultando a purificação do biodiesel.¹ Para contornar esta situação utiliza-se a catálise ácida, entretanto, surgem problemas de corrosão e apresentam menor atividade catalítica que a catálise básica.¹²⁴

A Figura 13 ilustra o mecanismo da transesterificação ácida de óleos vegetais.^{123,132} O carbocátion é formado através da protonação da carbonila do éster pelo ataque eletrofílico do H^+ . Em seguida o carbocátion sofre um ataque nucleofílico do álcool produzindo um intermediário tetraédrico. Por fim, este intermediário tetraédrico elimina o glicerol, forma um novo éster e regenera a espécie ativa H^+ .¹³³

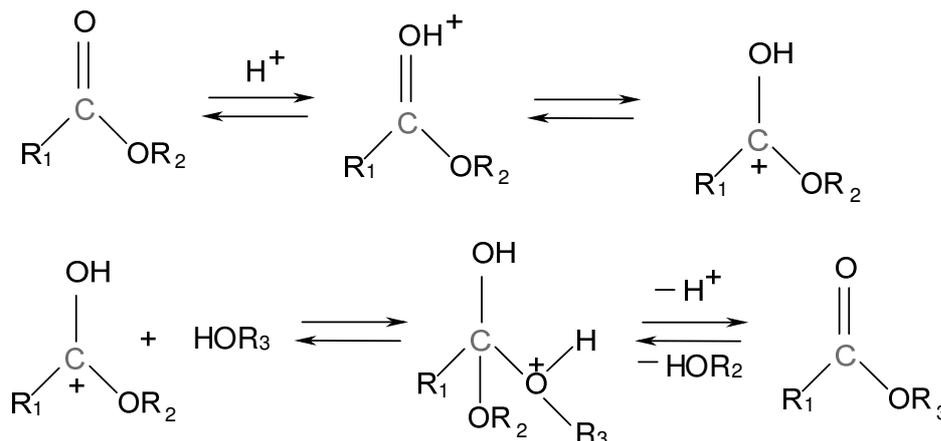


Figura 13. Proposta mecanística para a transesterificação ácida de triacilglicerídeos.

Adaptada de Suarez *et al.*¹²³

A proposta mecanística mais aceita para a transesterificação alcalina foi proposta por Eckey¹³⁴ e está ilustrada na Figura 14. Primeiramente ocorre a formação do alcóxido através da reação do monoálcool com a base. Posteriormente o alcóxido ataca nucleofilicamente a carbonila do éster (triacilglicerídeo) formando um intermediário tetraédrico. Em seguida este intermediário sofre um rearranjo e forma-se o éster alquídeo e o ânion. Por fim, ocorre a desprotonação do ácido conjugado da base, regenerando a espécie ativa, a qual está apta a reagir com uma nova molécula de álcool.

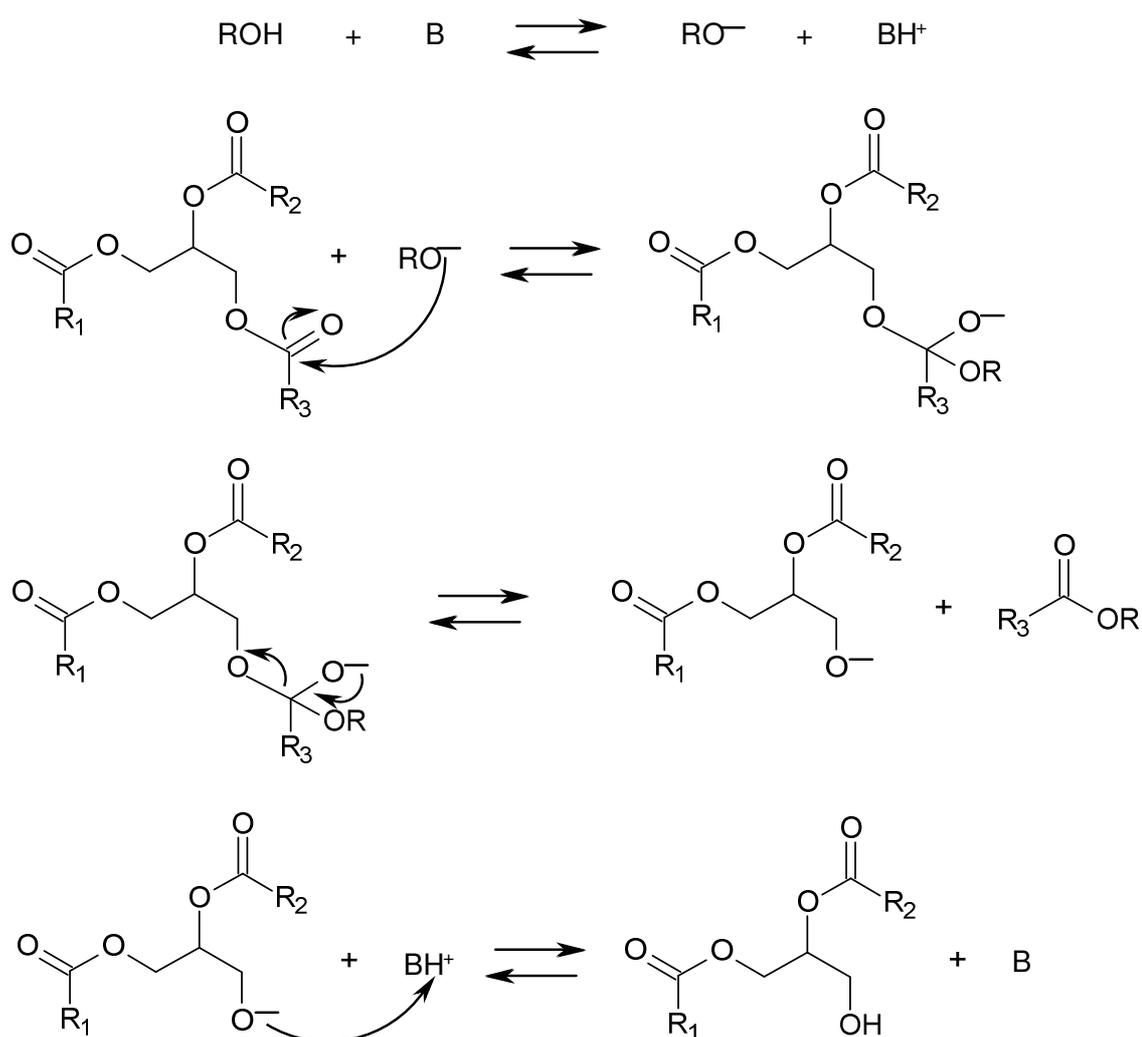


Figura 14. Proposta mecanística para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brönsted. Adaptada de Eckey.¹³⁴

Outros diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados como, por exemplo, resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, lipases, bases de Brönsted e bases ou ácidos de Lewis.^{63,65,66,133,135-141} A Figura 15 ilustra um exemplo de catálise ácida de Lewis durante a transesterificação de óleos vegetais.

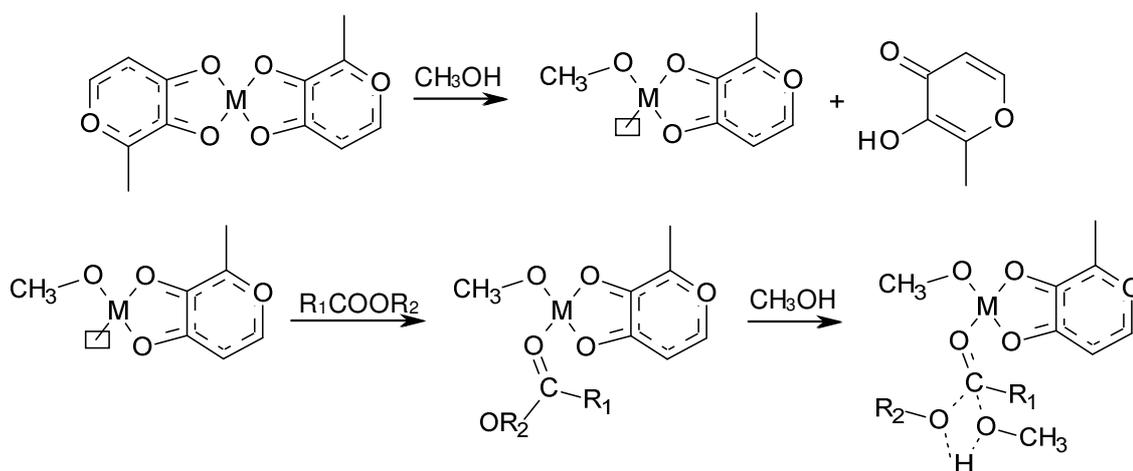


Figura 15. Proposta mecanística para a transesterificação de triacilglicerídeos usando catalisadores ácidos de Lewis. Adaptada de Abreu *et al.*⁶⁵

Atualmente, utiliza-se a catálise homogênea como rota sintética preferida para a produção de biodiesel. Tal sistema pode se processar tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. A rota predominante na área industrial é a catálise homogênea em meio básico.

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N₂

A área específica (AE) dos materiais pode ser calculada pela Equação 1.

$$AE = 6 / \rho \cdot D \quad (1)$$

onde ρ = densidade em g cm⁻³ da partícula ou cristal; D = diâmetro em cm.

A grandeza mais utilizada para medir a textura dos pós, de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), é a área específica (*specific surface area*) em m² g⁻¹. Utiliza-se o método experimental de adsorção de nitrogênio a 77 K para medir a área específica dos sólidos em pó através dos métodos matemáticos BET (Brunauer, Emmett e Teller)¹⁴² e BJH (Barrett, Joyner e Halenda).¹⁴³ O método BET é um modelo cinético baseado na formação de camada monomolecular pelo processo de adsorção de um gás pela superfície do sólido seco a baixas pressões de vapor (Equação 2).

$$\frac{1}{V [(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2)$$

onde V = Volume do gás adsorvido à pressão P ; V_m = volume de gás adsorvido na monocamada; P_0 = pressão de saturação do adsorvato à temperatura que é efetuado a análise; C = constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

A equação BET foi criada com o intuito de equacionar as isotermas de adsorção/dessorção de um adsorvato (gás) em um adsorvente (sólido) com a área específica do adsorvente. Estas medidas de adsorção/dessorção são feitas em função da pressão parcial de equilíbrio, P , à temperatura constante. A pressão P é relacionada preferencialmente à pressão de vapor de saturação do adsorvato (P_0). Sendo assim, a pressão é expressa como uma pressão relativa (P/P_0).

A distribuição de tamanho de poros é calculada através da equação de Kelvin usando o método BJH. A equação de Kelvin estabelece a relação que existe entre a pressão relativa (P/P_0) e o raio do menisco formado no interior do poro (r_K). A equação de Kelvin aplicada a um tubo capilar fechado numa das extremidades é dada pela Equação 3:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-f \sigma V_m \cos\theta}{r_K RT} \quad (3)$$

onde P/P_0 = pressão relativa do gás; σ = tensão superficial do adsorvato líquido; V_m = volume molar do adsorvato líquido; θ = ângulo de contato do líquido com a superfície do poro; r_K = raio de curvatura ou raio de Kelvin; f = fator dependente da forma do menisco e, portanto, da forma do poro.

Em relação ao método de cálculo BET, o mesmo não é aplicável quando existe uma grande população de microporos. O volume condensado em baixos valores de P/P_0 , considerado pelo método BET como sendo N_2 recobrando superfícies, pode superestimar o valor da área específica BET devido à condensação de N_2 nos microporos.

A área de um sólido é extraída na primeira região da isoterma, ou seja, em uma região onde a pressão relativa varia de 0,025 à 0,30.¹⁴⁴ Somente neste intervalo é que a isoterma apresenta linearidade. Nesta região determina-se a capacidade de formação de monocamadas (Figura 16), a partir da qual a área superficial do sólido pode ser contabilizada. Em geral, a baixa área superficial específica (geralmente entre 25 e 60 $m^2 g^{-1}$) pode limitar a aplicação de catalisadores.

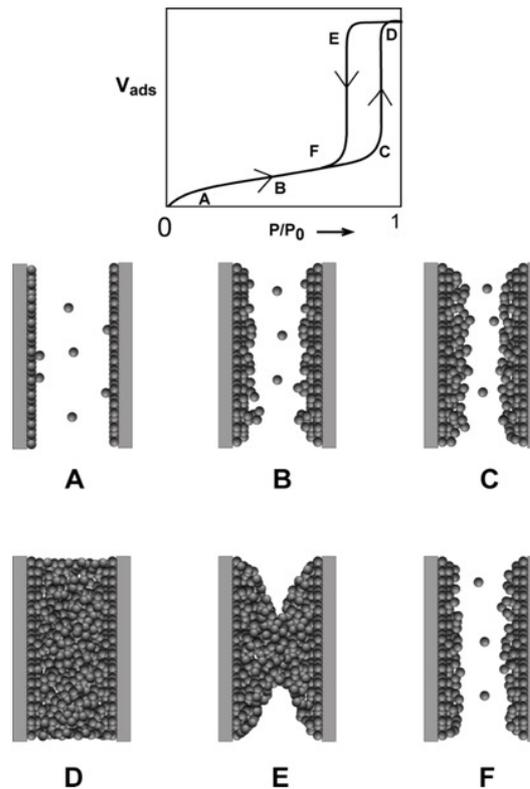


Figura 16. Representação esquemática da adsorção de multicamadas, condensação nos poros e histerese em um único poro cilíndrico. Formação de camadas (A: Monocamada completa; B: Multicamada; C: Início da condensação; D: Saturação; E: Evaporação; F: Ads/Des reversível).¹⁴⁵

De acordo com a IUPAC as isotermas possuem seis tipos de classificações,¹⁴⁶ variando em função do efeito do tamanho do poro sobre a adsorção/dessorção física de gases (Figura 17). As isotermas do tipo I são dadas para sólidos microporosos tendo superfície externa relativamente pequena.¹⁴⁷ As isotermas do tipo II são características de sólidos não porosos ou macroporosos. Caso o ponto de inflexão da isoterma seja nítido, pode-se obter o valor do ponto B, que fornece a capacidade da monocamada. Neste ponto começa a formação da multicamada. As isotermas do tipo III surgem quando as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pelo adsorvente. A adsorção é facilitada porque a interação do adsorvato com uma camada adsorvida é maior que a interação com a superfície do adsorvente. As isotermas do tipo IV apresentam histerese e são obtidas com adsorventes mesoporosos. Quanto menor a inclinação mais

homogênea é a distribuição de tamanho de poros. As isotermas do tipo V podem aparecer com certos adsorventes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorvato é fraca. Por fim, as isotermas do tipo VI representam a adsorção da multicamada e estão associadas à adsorção sobre a superfície não porosa uniforme. Estas isotermas são uma variante do tipo II.¹⁴⁶

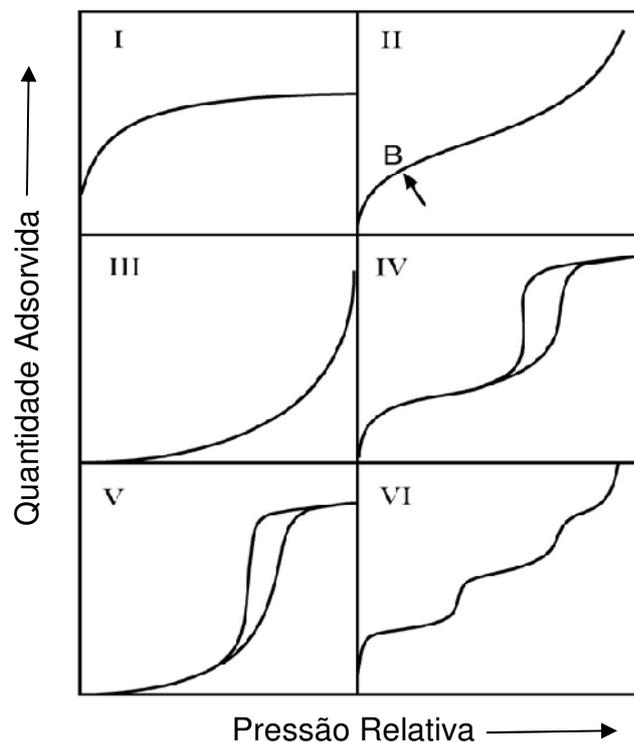


Figura 17. Classificação de isotermas de acordo com a IUPAC, onde B é o ponto de inflexão da isoterma.

3. JUSTIFICATIVA

Consciente do papel da sociedade no que diz respeito à preservação ambiental, o objetivo da oleoquímica é desenvolver e avaliar produtos obtidos a partir da transformação de óleos vegetais e derivados. Baseando-se neste princípio, o foco deste trabalho foi estudar catalisadores aplicados na oleoquímica, especificamente para as reações de craqueamento, epoxidação e esterificação.

Com relação ao craqueamento, determinaram-se as áreas e a acidez superficial de aluminas e sílicas, avaliando o potencial catalítico destes compostos na produção de um biocombustível. Este estudo é importante para correlacionar o efeito da acidez e da área superficial dos catalisadores com o desempenho dos mesmos na reação de craqueamento do óleo de mamona, o que facilitará a descoberta de futuros catalisadores com melhor desempenho.

Em relação à epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos, a mesma pode ser considerada uma transformação comum para obter-se produtos de interesse industrial, como plasticidas e estabilizantes. Os produtos epoxidados, provenientes de fontes vegetais, podem ser extremamente diversificados devido à possibilidade de gerar mono-, di- ou triepóxidos de acordo com a oleaginosa utilizada. Assim, como nossa equipe possui conhecimento na área da oleoquímica, torna-se extremamente interessante desenvolver sistemas catalíticos adequados para reações de epoxidação de óleos vegetais, com o intuito de obter processos eficientes e rentáveis. Com isto, outro foco deste trabalho foi estudar a influência de diferentes condições reacionais na atividade catalítica da alumina para a epoxidação do oleato de metila com peróxido de hidrogênio aquoso e a influência da presença de sítios ácidos de Lewis no catalisador. Deste modo, estudou-se a atividade catalítica da alumina comercial usando diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio (variou-se o volume e a concentração da solução aquosa de peróxido de hidrogênio) e também diferentes quantidades de catalisador. Investigou-se a atividade catalítica de diferentes aluminas dopadas com Ti, Zn e Sn, as quais foram preparadas por nosso grupo de pesquisa e apresentavam diferentes áreas superficiais e acidez de Lewis.

Finalmente, com relação às reações de esterificação, as mesmas são amplamente empregadas nas indústrias. Os ésteres possuem inúmeras aplicações como intermediários na síntese de plastificantes, solventes, drogas, perfumes, polímeros, entre outros.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Mais recentemente, os ésteres têm sido utilizados

como biocombustíveis.⁶⁵ A literatura dispõe de vários estudos sobre catálise homogênea e heterogênea para a esterificação de ácidos graxos.¹⁵¹⁻¹⁵⁷ Existem várias formas para se obter éster, sendo que a reação entre ácido carboxílico e álcool na presença de um catalisador ácido é a mais viável. Este processo requer altas temperatura e pressão, além de longo tempo reacional. Sendo assim, caracterizaram-se quatro argilas utilizadas em reações de esterificação, sendo duas naturais e duas tratadas com ácido. O principal objetivo foi analisar as modificações estruturais geradas nas argilas após as mesmas sofrerem ativação ácida e correlacionar estes fatos com suas propriedades catalíticas.

4. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi caracterizar diversos catalisadores usados em alguns processos de transformação de óleos vegetais e derivados. Tais processos foram o craqueamento do óleo de mamona, a epoxidação de ésteres graxos insaturados e a esterificação de diferentes ácidos carboxílicos. O principal foco do trabalho foi a avaliação das propriedades texturais e ácidas dos diferentes catalisadores.

5. METODOLOGIA

5.1 CRAQUEAMENTO

5.1.1 Materiais

Os óxidos suportados em sílica [(TiO₂).(SiO₂) 1:4 e 1:25] foram previamente sintetizados por nosso grupo de pesquisa a partir da hidrólise concomitante da sílica e do metal seguido da sua cocondensação em gel.¹⁵⁸ A sílica (SiO₂) utilizada pura foi de origem comercial (Merck). A alumina pura [Al₂O₃ (Laboratório)] e os óxidos suportados em alumina [(Al₂O₃)_{0,8}(ZrO₂)_{0,2}; (Al₂O₃)_{0,8}(TiO₂)_{0,2}; (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,2}; (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,1}(ZnO)_{0,1}] foram obtidos também por nosso grupo de pesquisa a partir da coprecipitação de carbonatos de alumínio e do metal desejado, seguida de ativação térmica.^{159,160} Os cocondensados foram gerados pela adição de uma solução aquosa dos íons metálicos a uma solução de carbonato de sódio. O óleo de mamona refinado, utilizado no processo prévio de craqueamento, foi obtido de fonte comercial (Aboissa Óleos Vegetais) e usado como fornecido.

5.1.2 Métodos

Conforme estudo prévio realizado por nosso grupo de pesquisa,¹⁶¹ todas as reações de craqueamento foram feitas nas mesmas condições de temperatura e razão de massa óleo/catalisador (100:1). O aquecimento foi feito em manta térmica com balão de 3 bocas, torre de destilação, condensador e provetas para a coleta do produto. Antes de ligar o aquecimento, era aplicado a cada reação fluxo de N₂ por 30 minutos. A reação era conduzida até aproximadamente 400 °C, ou seja, até que a maior quantidade possível de óleo tivesse sido craqueada, condensada e recolhida na proveta. Os resíduos que permaneciam no balão eram pesados antes do descarte, para comparação com as massas de craqueado e água obtidas em relação à massa inicial de óleo.

As aluminas e sílicas usadas como catalisadores durante as reações de craqueamento foram caracterizadas por isotermas de adsorção de nitrogênio através do método BET e dessorção térmica de amônia (TPD-NH₃).

5.1.2.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas em um equipamento da Quantachrome (modelo NOVA 2200). A distribuição média do tamanho dos poros foi calculada aplicando-se o método BJH às isotermas. A área específica (AE) foi calculada pelo método BET de cinco pontos.¹⁴² Para estas análises, cerca de 0,2 g de Al₂O₃ (Laboratório) e SiO₂ foram utilizadas para a adsorção de nitrogênio. Para os óxidos suportados em alumina, utilizou-se aproximadamente 2,5 g de cada sólido. Já para os óxidos de titânio suportados em sílica utilizou-se cerca de 0,1 g de cada sólido para a adsorção de nitrogênio. Antes das análises, as amostras foram secas sob vácuo a 350 °C por aproximadamente 5 h. A faixa de pressões relativas empregada para o cálculo foi de 0,05 a 0,98.

5.1.2.2 Análise de Termodessorção de Amônia (TPD-NH₃)

As propriedades ácidas dos sólidos foram determinadas pelo método de dessorção por temperatura programada (*temperature programmed desorption* - TPD) usando amônia. As análises de dessorções por temperatura programada (TPD-NH₃) foram obtidas utilizando-se o equipamento CHEMBET-3000 (American Quantachrome Company). Cerca de 0,2 g de cada sólido foi tratado em torno de 250 °C por 50 min em fluxo contínuo de hélio (80 cm³ min⁻¹) antes da adsorção de NH₃ a aproximadamente 100 °C. Após a amostra ser purgada, o espectro de TPD foi obtido em uma rampa de temperatura de 15 °C min⁻¹ em faixas de temperaturas que variaram de 150 a 800 °C, usando um detector térmico.

5.2 EPOXIDAÇÃO

5.2.1 Materiais

Os reagentes empregados (sulfato de zircônio (IV), cloreto de titânio (IV), cloreto de estanho (II), sulfato de zinco (II), nitrato de alumínio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio) possuem grau analítico, foram obtidos de fontes comerciais (WI, Estados Unidos) e utilizados como recebidos, sem prévia purificação. A alumina comercial foi obtida da Aldrich e usada sem tratamento prévio. O peróxido de hidrogênio (em 30 % ou 50 % de concentração) e o acetato de etila (grau de HPLC) foram adquiridos da Aldrich (WI, Estados Unidos) enquanto o oleato de metila foi obtido por Nu-chek Prep Inc e usado sem qualquer purificação.

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Preparo dos Catalisadores

Al_2O_3 (Lab.),¹⁵⁹ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,1}(\text{ZnO})_{0,1}$,¹⁵⁹ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$ ¹⁶⁰ e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,2}$ ¹⁶⁰ foram previamente preparados por nosso grupo de pesquisa. Quatro soluções aquosas de 100 mL de cada do sal do metal desejado foram preparadas: (i) nitrato de alumínio hidratado (25 mmol de Al^{+3}); (ii) nitrato de alumínio hidratado (20 mmol de Al^{+3}), SnCl_2 (2,5 mmol) e ZnSO_4 (2,5 mmol); (iii) nitrato de alumínio hidratado (20 mmol de Al^{+3}), TiCl_4 (2,5 mmol) e ZrSO_4 (2,5 mmol); e (IV) nitrato de alumínio hidratado (20 mmol de Al^{+3}) e TiCl_4 (5 mmol). Assim, cada solução foi lentamente adicionada em 100 mL de solução aquosa de carbonato de sódio (9,3 g de NaCO_3 em 100 mL de água), sob agitação magnética. A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 30 min e então, deixada sob

refrigeração durante 12 h. Os quatro precipitados resultantes foram isolados por filtração, lavados várias vezes com água destilada e secos em dessecador a vácuo sobre sílica gel. Finalmente, os sólidos foram ativados termicamente a 500 °C por 4 h, gerando: (i) Al_2O_3 (Laboratório); (ii) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,1}(\text{ZnO})_{0,1}$; (iii) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$; e (iv) $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,2}$.

5.2.2.2 Caracterização dos Catalisadores

Conforme já descrito anteriormente, a área superficial específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET.¹⁴² Antes destas análises, as amostras foram secas sob vácuo a 350 °C por aproximadamente 5 h. As propriedades ácidas dos sólidos foram determinadas pelo método TPD- NH_3 , também conforme já descrito. Cerca de 0,2 g de cada sólido foi tratado em torno de 500 °C por 50 min em fluxo contínuo de hélio ($85 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) antes de adsorver NH_3 a 150 °C. Em seguida, o espectro de TPD foi obtido de 150 a 800 °C usando uma rampa de temperatura de 15 °C min^{-1} sob fluxo de hélio.

5.2.2.3 Reações de Epoxidação

Todas as reações foram conduzidas em um balão de 3 bocas com fundo redondo conectado a um condensador. Em uma reação típica, 20 mL de acetato de etila, a quantidade desejada de catalisador e 2,5 g de oleato de metila foram adicionados ao balão e aquecidos sob agitação magnética até o refluxo brando. Em seguida, adicionou-se uma quantidade desejada de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30 % ou 50 %). A reação foi conduzida sob agitação magnética e refluxo brando (aproximadamente 80 °C) durante 6 h. A solução líquida final foi isolada do catalisador através de simples decantação e analisada por cromatografia gasosa (CG) em um equipamento Hewlett-Packard (Loveland, CO) 5890 GC equipado com

um injetor série 6890 e um detector FID. Uma coluna J e W DB-1 (15 m x 320 μm) foi usada com um fluxo contínuo de hélio de aproximadamente 0,9 mL min^{-1} . O programa de temperatura usado começou em 180 $^{\circ}\text{C}$, mantido por dois minutos, sendo acrescido para 280 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e mantido por 5 min. Uma injeção de 1 μL foi usada com temperatura de entrada de 250 $^{\circ}\text{C}$ e um detector de temperatura de 280 $^{\circ}\text{C}$. O software HP Chemstation foi usado para coletar os dados e processar. Os tempos de retenção do substrato e do produto foram verificados por injeção de amostras comerciais. As concentrações dos compostos foram determinadas por comparação direta das áreas dos picos do material de partida e do produto.

5.3 ESTERIFICAÇÃO

5.3.1 Materiais

O grupo de pesquisa do prof. Ângelo C. Pinto, da UFRJ, preparou e avaliou a atividade catalítica das argilas naturais (BBn e VLn) e ativadas (BBa e VLa) para reações de esterificação usando diferentes ácidos (láurico, cicloexanoico, benzoico e fenilacético) e alcoóis (metanol, hexanol e cicloexanol). As argilas naturais foram obtidas do distrito de Boa Vista, Paraíba, Brasil e fornecidas pela Bentonisa Bentonita do Nordeste S.A. As argilas receberam o nome de BB e VL devido as colorações “bofe branco” e “verde lodo”, respectivamente.

5.3.2 Métodos

Conforme estudo prévio realizado pela equipe do prof. Ângelo Pinto (UFRJ), as argilas naturais foram trituradas e passadas em peneira de 60 mesh. As argilas homogeneizadas, chamadas de BBn e VLn, foram ativadas através de processos ácidos sem qualquer tratamento prévio, conforme descrito por Foletto *et al.*¹⁶² A ativação foi realizada em um balão de fundo redondo conectado a um condensador de refluxo. A suspensão de argila 10 % massa/volume em ácido sulfúrico 4 N foi agitada a 90 °C por 2 h. A suspensão foi resfriada e o sólido foi removido por filtração a vácuo. Ela foi lavada com água destilada até pH neutro. O material foi seco em estufa a 110 °C por 24 h e, finalmente, homogeneizada até passar por uma peneira de 60 mesh novamente. As argilas ativadas, chamadas de BBa e VLa, foram mantidas em dessecador.

Antes de realizar as reações de esterificação, as argilas foram ativadas em um forno de microondas a 760 W por 5 min, conforme descrito por Pinto *et al.*¹⁶³ O meio reacional continha ácido carboxílico (4 mmol), álcool (12 mmol) e a argila

usada como catalisador (200 mg). A reação foi conduzida em um balão de fundo redondo conectado a um condensador de refluxo. A suspensão foi mantida sob agitação constante a 100 °C. Após 3 h, resfriou-se a mistura reacional e adicionou-se acetato de etila. Por fim, o catalisador foi filtrado, a camada orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. A conversão em éster foi analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). Todas as reações foram feitas em duplicata.

Em última análise, os catalisadores usados nas esterificações foram caracterizados através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e termodesorção de amônia (TPD-NH₃), conforme já citado anteriormente. A área específica (AE) das argilas foi calculada através de isotermas de nitrogênio utilizando aproximadamente 1,0 g de cada amostra. Previamente as amostras foram secas sob vácuo a 110 °C durante 5 h. Para a análise de TPD-NH₃ aproximadamente 0,2 g de cada argila foi tratada em torno de 250 °C por 50 min em fluxo contínuo de hélio (80 cm³ min⁻¹) antes da adsorção de NH₃ a 100 °C. Posteriormente, o espectro de TPD foi obtido em uma faixa de temperatura de 100 a 800 °C com rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

Complementando esta caracterização, utilizou-se técnicas como difração de raios-X (DRX), análises térmicas (análise termogravimétrica - TGA e análise térmica diferencial - DTA) e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

5.3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As argilas foram analisadas por difração de raios-X. Utilizou-se um difratômetro de raios-X Rigaku D/Max-2A/C equipado com uma fonte de radiação monocromática Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e filtro de Ni a 40 kV e 20 mA. Em todos os experimentos os valores de difração foram medidos entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com velocidade angular de $0,02^\circ (2\theta)$ por segundo.

5.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica é um conjunto de técnicas que mede as mudanças de uma propriedade física e/ou química de um material em função da temperatura ou do tempo.¹⁶⁴ As técnicas de termoanálises utilizadas neste estudo foram a análise termogravimétrica, conhecida como TGA (*thermogravimetric analysis*), e a análise térmica diferencial, conhecida como DTA (*differential thermal analysis*). Ambas foram executadas em um equipamento Shimadzu (DTG-60) empregando-se o método de termogravimetria derivada, conhecido como DTG (*derivative thermogravimetry*). O analisador térmico utilizado foi o TA-60WS e a análise térmica foi executada de forma simultânea (TGA e DTA).

A curva termogravimétrica ou curva TG registra a variação de massa em função do tempo ou da temperatura. A curva térmica diferencial ou curva DTA relaciona as mudanças de temperatura com as variações de entalpia (exo ou endotérmicas) causadas por mudanças estruturais, magnéticas ou eletrônicas. Ambas as curvas (TG e DTA) foram obtidas com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, operando em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C e usando entre 2 – 6 mg do catalisador em cadinho de platina.

5.3.2.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)

As amostras foram submetidas a análises em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bruker modelo Equinox 55. Cada amostra foi acondicionada na forma de pastilhas de KBr usando um detector DTGS. Cada espectro de FT-IR corresponde à média de 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. Cada espectro obtido foi registrado em microcomputador acoplado ao espectrômetro e o tratamento dos espectros foi feito com auxílio do software OPUS 3.1. A faixa espectral foi de 4000 - 400 cm⁻¹.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 CRAQUEAMENTO

Com o intuito de investigar minuciosamente as propriedades texturais dos catalisadores utilizados no craqueamento de óleo de mamona, foram feitas análises de adsorção/dessorção de N_2 e termodesorção de amônia (TPD- NH_3), como poderá ser visto a seguir.

Primeiramente, a Tabela 1 mostra os resultados obtidos durante o craqueamento do óleo de mamona realizado por nosso grupo de pesquisa.¹⁶¹ Ao comparar os resultados das análises de craqueamento, observou-se que a alumina pura e a dopada com óxidos de metais apresentaram melhor atividade em relação aos catalisadores com sílica. Apesar de existir a presença de ácidos nos produtos, o índice de acidez sofre decréscimo ao utilizar a alumina tanto pura quanto dopada. Observou-se também que as propriedades dos melhores produtos obtidos aproximaram-se bastante das especificações requeridas para o uso desse material como combustível.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento¹⁶¹ em comparação ao Diesel conforme as especificações na resolução da ANP. IA = índice de acidez (mg de KOH/g de amostra); V = viscosidade cinemática (cSt); D = densidade a 15 °C (g cm⁻³); T10, T50, T90 = temperaturas de destilação a 10, 50 e 90 % de volume de amostra (°C); IC = índice de cetano*.

Propriedades Amostras	IA	V	D	T10	T50	T90	IC
Térmico	139,1	1,90	0,8547	187,9	285,9	380,2	35,4
SiO ₂ (Merck)	125,7	2,17	0,8642	129,0	241,3	346,9	35,3
(TiO ₂). (SiO ₂) 1:4	116,6	2,56	0,8611	124,5	248,7	348,4	36,9
(TiO ₂). (SiO ₂) 1:25	116,1	2,14	0,8674	120,3	233,8	341,4	34,0
Al ₂ O ₃ (Laboratório)	114,1	3,21	0,8707	132,1	280,8	345,0	36,3
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (ZrO ₂) _{0,2}	90,4	2,35	0,8526	115,9	249,1	345,2	39,2
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,2}	79,4	1,87	0,8480	117,1	250,6	334,2	40,4
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,2}	77,5	1,99	0,8453	120,4	244,4	340,6	40,4
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,1} (ZnO) _{0,1}	77,2	1,64	0,8424	115,2	235,6	336,4	40,0
Diesel (ANP 15)	–	2,5 – 5,5	0,820 – 0,880	–	245 – 310	Máx. 370	45

* Condições reacionais: 100 g de óleo; 1 g de catalisador; aquecimento gradativo até 400 °C.

6.1.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

Foram feitas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ com o intuito de analisar as propriedades texturais dos catalisadores usados durante o craqueamento. As áreas superficiais específicas BET dos catalisadores analisados estão listadas na Tabela 2. As áreas BET para as aluminas dopadas estão entre 2 e 23 m² g⁻¹ (Tabela 2), bem distante de 120 m² g⁻¹, que é a área superficial da alumina sintetizada no laboratório. Este fato pode ser explicado através da análise das isotermas (Figura 18). Como os poros menores das aluminas dopadas foram menos preenchidos para baixos valores de P/P₀, isto fornece menor área superficial, já que a área BET é extraída em uma região de pressão relativa até 0,30.

Tabela 2. Propriedades estruturais dos catalisadores.

Catalisadores	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Raio médio de poros (Å)	Volume total de poros (cc g ⁻¹)
Al ₂ O ₃ (Laboratório)	120	38,81	0,2321
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (ZrO ₂) _{0,2}	8	38,57	0,0159
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,2}	8	33,57	0,0132
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,2}	23	76,41	0,0864
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,1} (ZnO) _{0,1}	2	33,93	0,0024
SiO ₂ (Merck)	269	55,29	0,7442
(TiO ₂). (SiO ₂) 1:4	397	19,64	0,3902
(TiO ₂). (SiO ₂) 1:25	616	24,71	0,7609

Ao analisar as sílicas observa-se que, aquelas dopadas com óxidos de titânio, apresentam área superficial maior que a sílica comercial (Tabela 2), sendo um efeito contrário ao que ocorreu com as aluminas. A área superficial pode ser considerada como resultado do método de preparação dos catalisadores.

As aluminas apresentaram isotermas dos Tipos II e IV (Figura 18). Os catalisadores (Al₂O₃)_{0,8}(TiO₂)_{0,2} e (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,1}(ZnO)_{0,1} apresentaram isotermas do Tipo II, com praticamente ausência de histerese. Analisando as isotermas dos

catalisadores Al_2O_3 (Laboratório), $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{ZrO}_2)_{0,2}$ e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,2}$ (Figura 18) observa-se que elas são do Tipo IV com a presença de histerese. O fenômeno de histerese na isoterma é mais acentuado quanto mais pronunciado for a dispersão de tamanho de poros. Este fato demonstra que as diferenças nos processos de condensação e evaporação são mais acentuadas quando os poros são maiores. Esta histerese é causada por um processo de adsorção chamado de condensação capilar, onde ambas as curvas não se sobrepõe, indicando a presença de mesoporos na estrutura textural do catalisador.¹⁶⁵ O fato de uma isoterma não apresentar histerese, não significa que o sólido é ausente de mesoporos, pois os formatos dos poros influenciam nos processos de adsorção e dessorção do gás.¹⁶⁶ Observa-se entre as aluminas que o sólido $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,2}$ forneceu a histerese mais pronunciada. Este fenômeno é característico de sólidos mesoporosos, como pode ser observado na Tabela 2, onde o raio médio de poros foi de 76,41 Å.

A Figura 18 mostra as isotermas das sílicas, as quais também são dos Tipos II e IV. A sílica pura (SiO_2) apresenta isoterma do Tipo IV com histerese pronunciada, indicando a presença de mesoporos e que o processo de adsorção/dessorção não é reversível. As isotermas das sílicas dopadas com Ti apresentaram isotermas do Tipo II com pequena formação de histerese (Figura 18). Tal fato demonstra que estes catalisadores possuem menor raio médio de poros que a sílica pura (Tabela 2).

O raio médio de poros é um parâmetro importante para se entender a estrutura porosa do material e a distribuição de tamanho de poros está relacionada com a área superficial do sólido. O raio médio de poros dos catalisadores variaram entre 19,64 e 76,41 (Tabela 2), enquadrando-se na categoria de materiais mesoporosos (Tabela 3), reforçando os tipos de isotermas encontradas.

Tabela 3. Distribuição de tamanho de poros.

Material	Diâmetro (Å)
Microporoso	0 – 20
Mesoporoso	20 – 500
Macroporoso	> 500

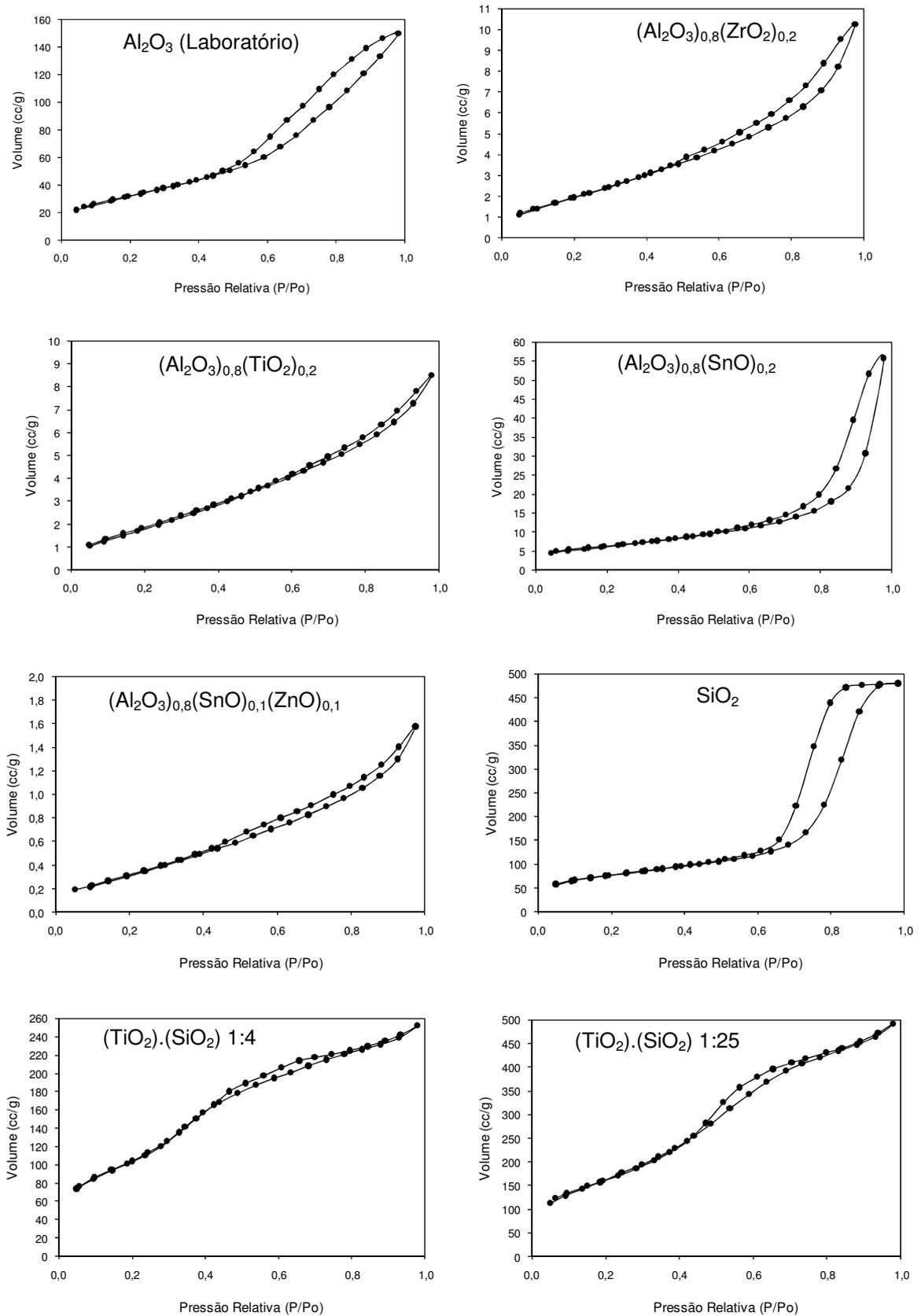


Figura 18. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂.

A distribuição média do tamanho de poros dos catalisadores foi calculada através da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , aplicando o método BJH.¹⁴³ Os variados volume e tamanho de poros das amostras (Tabela 2) são diferentes devido às diversas arquiteturas internas dos poros e diferentes áreas superficiais avaliadas para o processo de dessorção, além dos diferentes métodos de preparação entre sílicas e aluminas. A Figura 19 mostra a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores através do método de adsorção BJH. Para a classe das aluminas, observa-se que os sólidos Al_2O_3 (Laboratório) e $(Al_2O_3)_{0,8}(SnO)_{0,2}$ apresentaram maior volume total de poros (Tabela 2). Tal fato pode ser observado pelos picos máximos fornecidos pela distribuição de tamanho de poros (Figura 19). Como as demais aluminas forneceram picos menos volumosos (Tabela 2), estes não foram detectados pelo equipamento durante a distribuição de tamanho de poros através de adsorção BJH. Dentre as sílicas, os sólidos que apresentaram maior volume total de poros foram o SiO_2 e o $(TiO_2).(SiO_2)$ 1:25 (Tabela 2). Este fato é comprovado pela presença de picos acentuados na distribuição de tamanho de poros (Figura 19).

Com relação ao craqueamento do óleo de mamona, as aluminas foram mais eficientes porque forneceram craqueados com menores índices de acidez e índice de cetano mais próximo de 45, conforme resolução da ANP (Tabela 1). Com relação às propriedades texturais, as aluminas apresentaram menor área específica e menor volume de poros (Tabela 2). Isto leva-nos a concluir que a reação de craqueamento provavelmente ocorre na superfície do sólido. Entretanto, não é possível correlacionar a área superficial com a atividade catalítica, já que praticamente todas as aluminas forneceram pequena área específica.

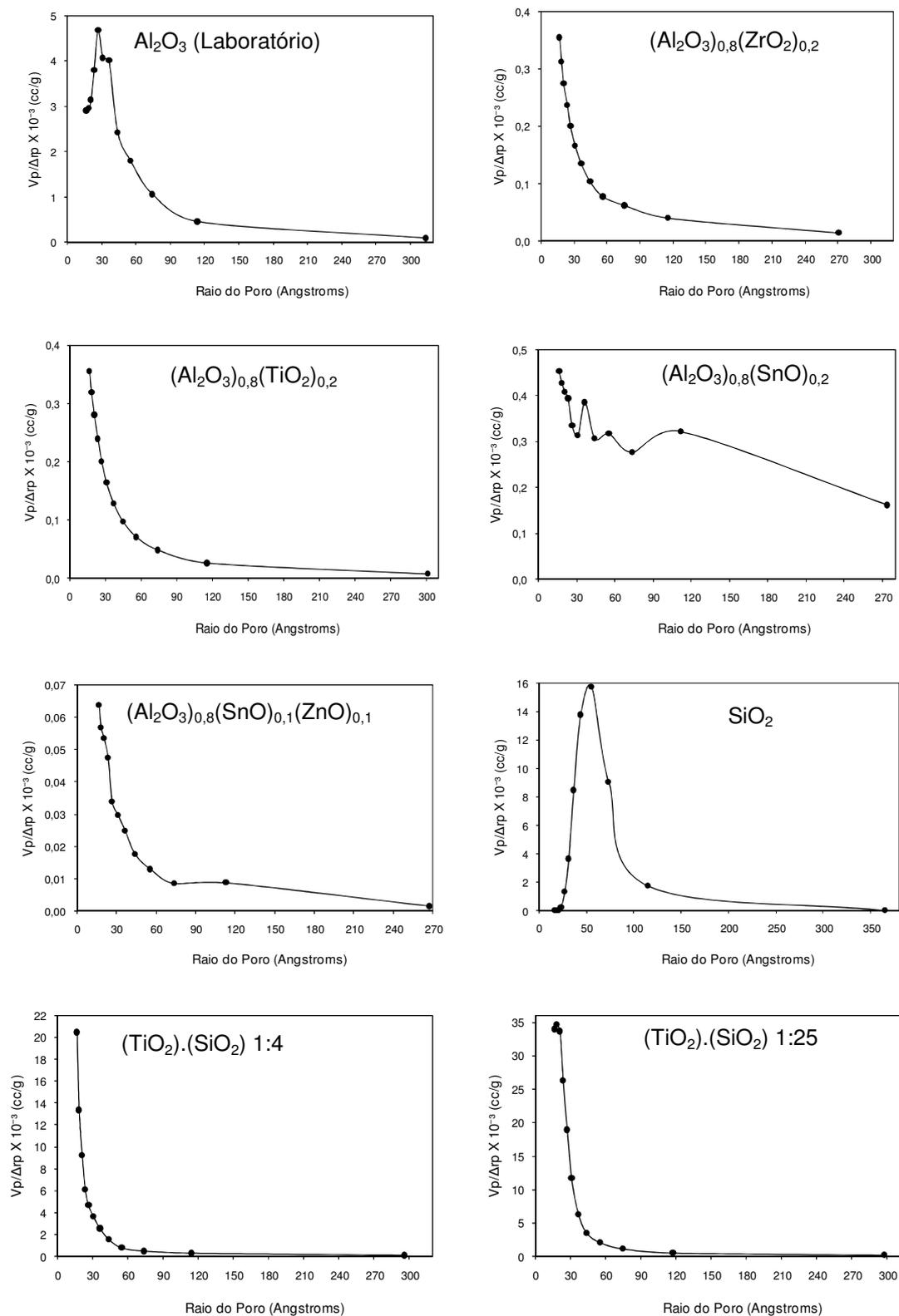


Figura 19. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores através de adsorção BJH.

6.1.2 Análise de Termodesorção de Amônia (TPD-NH₃)

A amônia é uma excelente molécula para testar as propriedades ácidas de catalisadores sólidos. A forte basicidade e o pequeno tamanho molecular da amônia permite a detecção de sítios ácidos localizados em estreitos poros dos sólidos. Sendo assim, a técnica de análise de termodesorção de amônia foi utilizada para verificar a acidez dos materiais sólidos estudados.

A técnica de TPD-NH₃ fornece como resultado final as temperaturas de dessorções deste gás. A quantidade de amônia dessorvida em TPD-NH₃ é proporcional ao número de sítios ácidos dos sólidos.

Cada perfil de TPD é caracterizado por um pico devido à dessorção de NH₃ ligada à superfície das amostras. Em geral, baseando-se no espectro de TPD-NH₃, a região abaixo de 400 °C é chamada de baixa temperatura e acima deste valor é conhecida como região de alta temperatura.^{167,168} Os picos fornecidos a baixas temperaturas indicam catalisadores com fracos sítios ácidos, já os picos em altas temperaturas indicam a presença de catalisadores com sítios ácidos fortes. Picos em regiões de alta temperatura ocorrem devido à dessorção da amônia dos sítios ácidos fortes, os quais correspondem aos sítios ácidos de Lewis presentes na superfície do catalisador, o que tem grande importância catalítica.¹⁶⁹ Os óxidos mistos geralmente apresentam maior acidez em comparação aos respectivos óxidos simples.¹⁷⁰ Tanabe *et al.*¹⁷¹ propuseram que a acidez de sistemas compostos por óxidos mistos é maior que os óxidos simples originários. Isto ocorre devido o desequilíbrio de cargas imposto pelo componente óxido majoritário ao componente óxido minoritário.

De acordo com a Tabela 4, o óxido simples Al₂O₃ apresentou menor acidez quando comparado com seus respectivos óxidos mistos. Este aumento da acidez dos óxidos mistos provavelmente é devido à interação entre átomos de Al, Ti, Sn, Zn e/ou Zr com átomos de oxigênio (Al–O–Ti, Al–O–Sn, Al–O–Zn ou Al–O–Zr), estando de acordo com o modelo proposto por Tanabe. Com relação ao óxido simples SiO₂, o mesmo apresentou acidez intermediária com relação aos seus respectivos óxidos mistos (Tabela 4).

Tabela 4. Faixas de temperatura, intensidade dos picos e % acidez (TPD-NH₃).

Catalisadores	Faixas de temperatura (°C)	Intensidade do pico (mV)	% Acidez de Lewis*
Al ₂ O ₃ (Laboratório)	250 – 450 e 500 – 700	3	50
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (ZrO ₂) _{0,2}	600 – 870	30	100
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (TiO ₂) _{0,2}	600 – 800	110	100
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,2}	550 – 800	130	100
(Al ₂ O ₃) _{0,8} (SnO) _{0,1} (ZnO) _{0,1}	600 – 800	57	98
SiO ₂ (Merck)	500 – 800	6	91
(TiO ₂). (SiO ₂) 1:4	250 – 450 e 500 – 850	5 e 9	82
(TiO ₂). (SiO ₂) 1:25	450 – 850	3	98

* % Acidez de Lewis sobre a acidez total segundo Sawa *et al.*¹⁶⁷ e Sato.¹⁶⁸

A acidez é importante na determinação da atividade catalítica e as diferenças de acidez refletem proporcionalmente nos produtos obtidos durante os craqueamentos catalíticos. As aluminas dopadas com óxidos de metais demonstraram maior acidez de Lewis e Brønsted que a alumina pura.

Os perfis de TPD-NH₃ das três amostras mais ácidas estão representados na Figura 20 e os percentuais ácidos destas amostras encontram-se na Tabela 4. Curvas similares de TPD-NH₃ foram observadas para as seguintes amostras: (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,2}, (Al₂O₃)_{0,8}(TiO₂)_{0,2} e (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,1}(ZnO)_{0,1} (Figura 20). Estes três óxidos suportados em alumina têm áreas superficiais próximas (Tabela 2), além de apresentarem acidez (Tabela 4) e atividade catalítica (Tabela 1) semelhantes. A acidez total destes óxidos suportados em alumina é muito maior que a acidez da alumina pura, sintetizada no laboratório pelo método de coprecipitação. Portanto, pode-se presumir que as espécies de Ti, Sn e Zn interagirão de forma mais eficiente e, estabilizadas com os grupos ácidos da alumina, terão maior número de grupos hidroxila na superfície que a alumina pura. Isto leva à formação de espécies ativas mais estáveis. Pela distribuição mostrada na Figura 20, contendo máximos a uma temperatura próxima para cada amostra, pode-se notar que todas apresentam sítios ácidos de apenas um tipo de força. Estes fatos sugerem que os referidos metais suportados na alumina elevam a densidade dos sítios ácidos do material em relação

à alumina pura. Os picos, ou bandas largas, representados na Figura 20, são resultados da coordenação da amônia com os sítios ácidos de Lewis dos catalisadores. Os perfis de TPD-NH₃ mostram a amônia adsorvida nos óxidos suportados em alumina e indica que a amônia é dessorvida dos sítios ácidos fortes quando ocorre um aumento gradativo da temperatura, ou seja, em altas temperaturas.

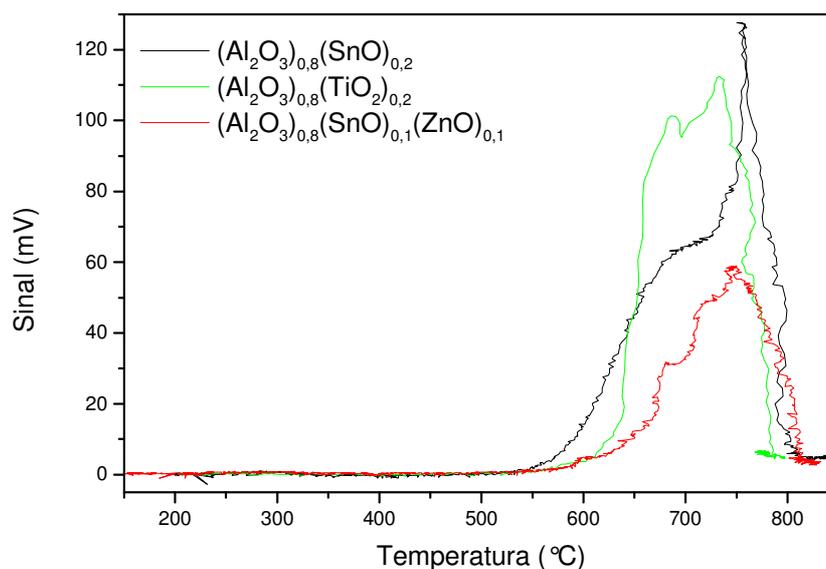


Figura 20. Perfis de TPD-NH₃.

De acordo com a Tabela 4 observa-se que todas as aluminas dopadas apresentaram alto percentual de sítios ácidos. Apenas a alumina pura apresentou percentual de sítios ácidos em torno 50 %, indicando que este catalisador possui fracos sítios ácidos de Lewis. Com relação às sílicas, observou-se que as mesmas apresentaram picos de baixa intensidade (Tabela 4), o que indica a ausência de caráter ácido forte. Sendo assim, ao comparar os resultados dos craqueamentos catalíticos (Tabela 1), estes foram mais eficientes na presença das aluminas. Explica-se este fato devido os sítios ácidos das aluminas, principalmente dos sólidos (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,2}, (Al₂O₃)_{0,8}(TiO₂)_{0,2} e (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,1}(ZnO)_{0,1}, decomporem os ácidos carboxílicos provenientes do craqueamento. A interação destes ácidos carboxílicos com os sítios ácidos dos catalisadores desloca a densidade eletrônica da molécula na direção do grupo acila, enfraquecendo a ligação C-O e, conseqüentemente, facilitando o seu rompimento a elevadas temperaturas

(aproximadamente 400 °C). Sendo assim, de acordo com a Tabela 1, percebe-se menor índice de acidez (IA) e índice de cetano próximo de 45, conforme normas da ANP, para os craqueados obtidos durante os craqueamentos catalisados por aluminas.

6.2 EPOXIDAÇÃO

A Tabela 5 sumariza os principais resultados obtidos usando Al_2O_3 comercial sob diferentes condições reacionais. É possível perceber analisando a reação 1 da Tabela 5 que nenhuma reação ocorreu sem o uso de um catalisador de óxido de alumínio. Como pode ser visto na Tabela 5, usando a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio, o rendimento da reação é consideravelmente maior quando a quantidade de catalisador é aumentada (por exemplo, compare as reações 3 e 9 ou 11 e 14). Entretanto, uma relação linear entre o rendimento da reação e a quantidade de catalisador não é observada e, em alguns casos, nenhuma diferença foi observada quando a quantidade de catalisador foi acrescida (compare as reações 16 e 17). Isto é provavelmente um fator limitante mostrando que a ordem reacional pseudozero foi encontrada quando quantidades de catalisador acima de 600 mg foram adicionadas. Contudo, torna-se claro que antes de encontrar as condições da ordem pseudozero, a reação é influenciada pela quantidade de catalisador. Por outro lado, fica claro a partir da Tabela 5 que usando a mesma quantidade de catalisador, o rendimento da reação sofre um considerável aumento quando a quantidade de peróxido de hidrogênio é acrescida (veja as reações 5, 6 e 7 ou 13 e 16). É importante mencionar que usando a mesma quantidade molar de peróxido de hidrogênio e a mesma quantidade de catalisador, o rendimento da reação também aumenta através de um aumento na concentração da solução de peróxido de hidrogênio (por exemplo, compare as reações 2 e 11 ou 6 e 16).

Na reação 15 da Tabela 5, o catalisador foi recuperado por centrifugação, lavado três vezes com hexano e seco a 100 °C durante a noite. Ele foi reutilizado usando as mesmas condições reacionais. Este procedimento foi repetido quatro vezes e os resultados estão representados na Figura 21. Para as duas primeiras mudanças de oleato de metila, foram obtidos rendimentos reacionais similares (aproximadamente 40 %). Entretanto, um decréscimo acentuado no rendimento foi observado para a terceira (aproximadamente 15 %) e quarta (aproximadamente 11 %) cargas do substrato, mostrando claramente a desativação do catalisador.

Tabela 5. Epoxidação usando Al₂O₃ comercial sob diferentes condições reacionais*.

Reações	Catalisador (mg)	H₂O₂ 30 % (mL)	H₂O₂ 50 % (mL)	Rendimento da reação (%)
1	0	0	2,6	0,0
2	300	2,1	0	9,0
3	300	4,3	0	12,5
4	300	6,5	0	16,0
5	600	2,1	0	12,0
6	600	4,3	0	17,5
7	600	6,5	0	28,0
8	900	2,1	0	17,0
9	900	4,3	0	19,0
10	900	6,5	0	28,0
11	300	0	1,3	24,0
12	300	0	2,6	32,5
13	600	0	1,3	39,0
14	900	0	1,3	40,0
15	300	0	3,9	40,0
16	600	0	3,9	54,0
17	900	0	3,9	54,0

* Temperatura: 80 °C; oleato de metila: 2,5 g; tempo: 6 h.

Para estudar a influência da acidez de Lewis dos metais na alumina e o efeito da área superficial na atividade catalítica, decidiu-se utilizar aluminas dopadas com diferentes metais. Sendo assim, foram utilizadas aluminas dopadas com estanho, zinco, zircônio e titânio pelo método de coprecipitação de carbonatos de alumínio e estes metais, seguido pela ativação térmica. A alumina pura também foi preparada pelo mesmo método. A caracterização química e espectroscópica dos diferentes sólidos foi publicada por nosso grupo de pesquisa.^{159,160}

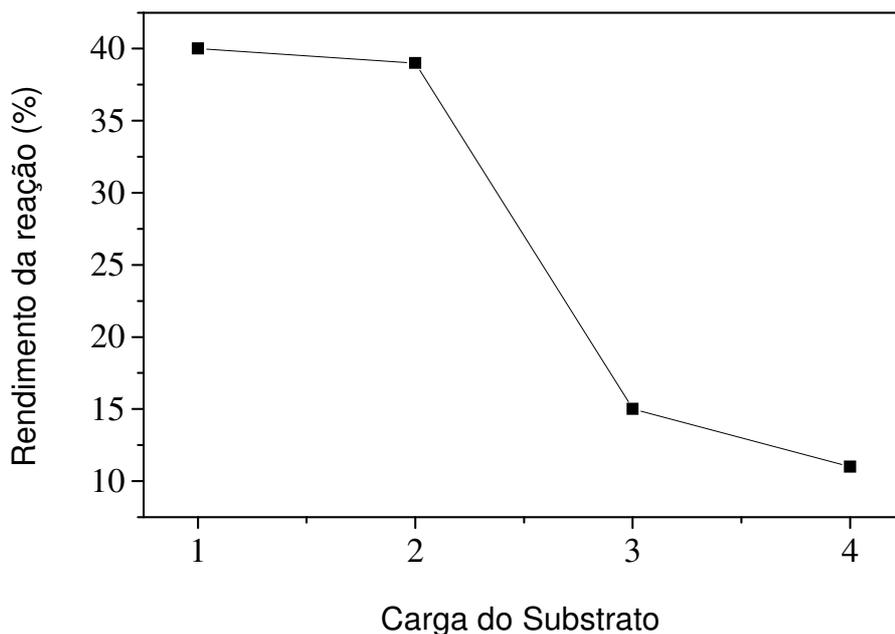


Figura 21. Produtos e rendimentos obtidos durante tentativas de reciclagem do catalisador na reação de epoxidação (catalisador: 300 mg; H₂O₂ (50 %): 3,9 mL; temperatura: 80 °C; oleato de metila: 2,5 g; tempo: 6 h).

As Tabelas 6 e 7 apresentam respectivamente a área superficial e a acidez dos diferentes catalisadores utilizados neste trabalho. A alumina comercial apresentou alta área superficial (167 m² g⁻¹), consideravelmente maior que a área superficial da alumina preparada por nosso método (120 m² g⁻¹). Observa-se claramente, analisando a Tabela 6, que a área superficial das aluminas dopadas decresce drasticamente para 29 m² g⁻¹ ou menos, como já comentado anteriormente. A distribuição de tamanho de poros dos catalisadores variou entre 27,30 a 60,79 Å, o que significa que os sólidos podem ser classificados como materiais mesoporosos (Tabela 3).

Tabela 6. Propriedades estruturais dos catalisadores.

Catalisadores	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Raio médio de poros (Å)	Volume total de poros (cc g^{-1})	Rendimento da reação (%)
Al_2O_3 (Comercial)*	167	27,30	0,2273	33,0
Al_2O_3 (Laboratório)	120	38,81	0,2321	21,0
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,1}(\text{ZnO})_{0,1}$	2	33,93	0,0024	9,0
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$	29	60,79	0,0885	2,0
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,2}$	8	33,57	0,0132	0,5

* Aldrich

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos sólidos Al_2O_3 (Laboratório), $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,1}(\text{ZnO})_{0,1}$ e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,2}$ são dos Tipos II e IV, como já citado anteriormente (Figura 18). Os catalisadores Al_2O_3 (Comercial) e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$ apresentaram isotermas do Tipo IV (Figura 22), característica de sólidos mesoporosos. Os sólidos Al_2O_3 (Comercial) e Al_2O_3 (Laboratório) apresentaram histerese em $P/P_0 = 0,4 - 0,8$, indicando a presença de pequenas estruturas mesoporosas.¹⁷² Observa-se nas isotermas das aluminas usadas durante a epoxidação (Figuras 18 e 22) que o fenômeno de histerese para o catalisador $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$ (Figura 22) é um pouco mais acentuado, sendo característica de poros maiores. Tal fato pode ser observado na Tabela 6, onde este sólido apresentou a maior distribuição média de raio de poros (60,79 Å).

A distribuição de tamanho de poros (BJH) para os novos catalisadores analisados pode ser vista na Figura 23. Para a alumina comercial observou-se um pico máximo (r_{max}) em aproximadamente 21 Å (Figura 23), indicando uma maior concentração de poros nesta região. A alumina do laboratório forneceu pico máximo (r_{max}) em aproximadamente 27 Å (Figura 19) e o catalisador $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$ apresentou dois picos máximos entre 30 e 60 Å porém, com menor intensidade. Os demais catalisadores forneceram picos menos volumosos (Tabela 6) e, sendo assim, estes não foram detectados pelo equipamento durante a distribuição de tamanho de poros através de adsorção BJH.

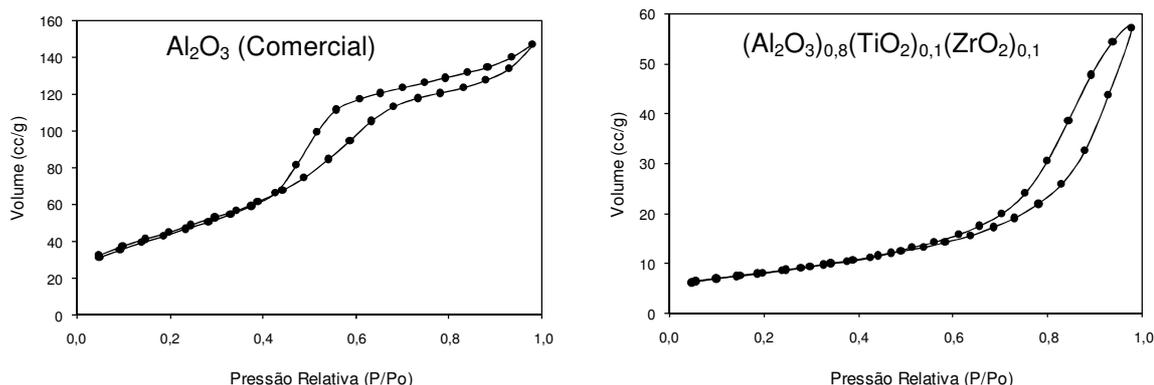


Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os sólidos Al_2O_3 (Comercial) e $(Al_2O_3)_{0,8}(TiO_2)_{0,1}(ZrO_2)_{0,1}$.

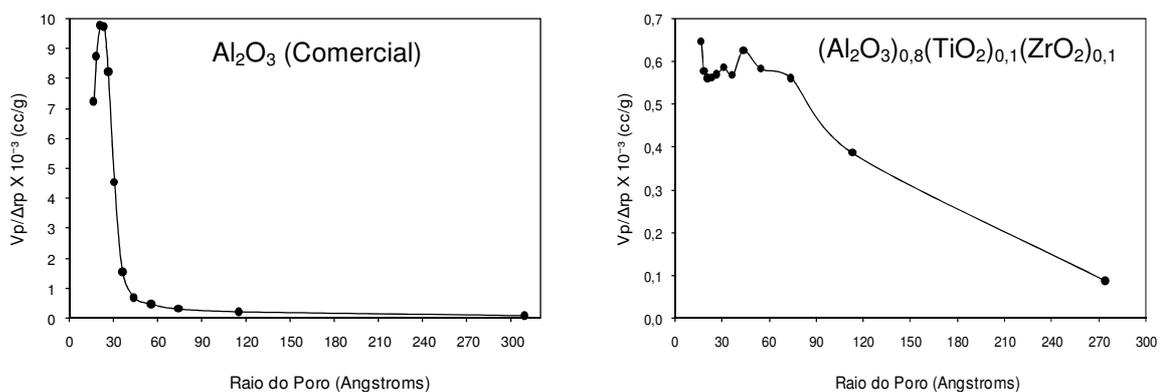


Figura 23. Distribuição de tamanho de poros através de adsorção BJH para os catalisadores Al_2O_3 (Comercial) e $(Al_2O_3)_{0,8}(TiO_2)_{0,1}(ZrO_2)_{0,1}$.

A atividade do catalisador é extremamente dependente das propriedades da superfície do mesmo. Os melhores rendimentos de reação foram obtidos quando as aluminas puras [Al_2O_3 (Comercial) e Al_2O_3 (Laboratório)] foram usadas, ou seja, catalisadores com alta área superficial, maior volume total de poros (Tabela 6) e menor acidez (Tabela 7).

Com relação às análises de TPD- NH_3 , os catalisadores Al_2O_3 (Laboratório) e Al_2O_3 (Comercial) forneceram dois picos, sendo o primeiro em baixas temperaturas (250 – 450 °C e 250 – 500 °C, respectivamente) e o segundo em altas temperaturas (500 – 700 °C e 550 – 650 °C, respectivamente). Entretanto, as intensidades (em

mV) de ambos os picos em Al_2O_3 (Laboratório) e Al_2O_3 (Comercial) são fracas, não representando caráter ácido (Tabela 7). Tal resultado era esperado, já que ambos os catalisadores são neutros.

Tabela 7. Reação de epoxidação usando diferentes óxidos de alumínio*.

Reação	Catalisadores	Acidez superficial (TPD-NH ₃ , mV)	Rendimento da reação (%)
18	Al_2O_3 (Comercial)	5	33,0
19	Al_2O_3 (Laboratório)	3	21,0
20	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{SnO})_{0,1}(\text{ZnO})_{0,1}$	57	9,0
21	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$	120	2,0
22	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,2}$	110	0,5

* Catalisador: 300 mg; H_2O_2 (50 %): 2,6 mL; temperatura: 80 °C; oleato de metila: 2,5 g; tempo: 6 h.

A Figura 24 fornece os perfis de TPD-NH₃ dos três catalisadores que apresentaram características ácidas. Em geral, percebe-se que a densidade de sítios ácidos aumenta quando a alumina é dopada com óxidos de metais. Os catalisadores com o caráter ácido mais forte são $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,1}$ e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{TiO}_2)_{0,2}$, os quais apresentam picos em altas temperaturas (~ 630 °C e ~ 700 °C, respectivamente) e altas intensidades (120 mV e 110mV, respectivamente), de acordo com a Figura 24. Sendo assim, observa-se que a acidez superficial dos sólidos é fortemente aumentada quando a alumina é dopada com titânio e zircônio e moderadamente acrescida quando a alumina é dopada com estanho e zinco.

As Tabelas 6 e 7 mostram que os melhores rendimentos reacionais foram observados para os sólidos com alta área superficial e similar acidez (veja as reações 18 e 19 da Tabela 7). Para sólidos com áreas superficiais similares (Tabela 6), o aumento da acidez (compare as reações 21 e 22 da Tabela 7) decresce significativamente o rendimento reacional. Sendo assim, conclui-se que o aumento da acidez diminui a atividade catalítica dos sólidos estudados. Em um trabalho realizado por Rinaldi *et al.*⁹³ foram preparadas diferentes γ -aluminas puras com distintas propriedades texturais. Os autores afirmaram que os fortes sítios ácidos de Brønsted, principalmente grupos Al-OH, são responsáveis pela decomposição do

peróxido de hidrogênio. Um dos objetivos do nosso estudo foi testar os sítios ácidos de Lewis para encontrar se eles também podem diminuir a atividade da alumina. Como se pode perceber neste estudo, a presença de metais com caráter ácido de Lewis forte provavelmente também catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio, como demonstrado quando a alumina foi dopada com metais ácidos de Lewis e sua atividade foi reduzida.

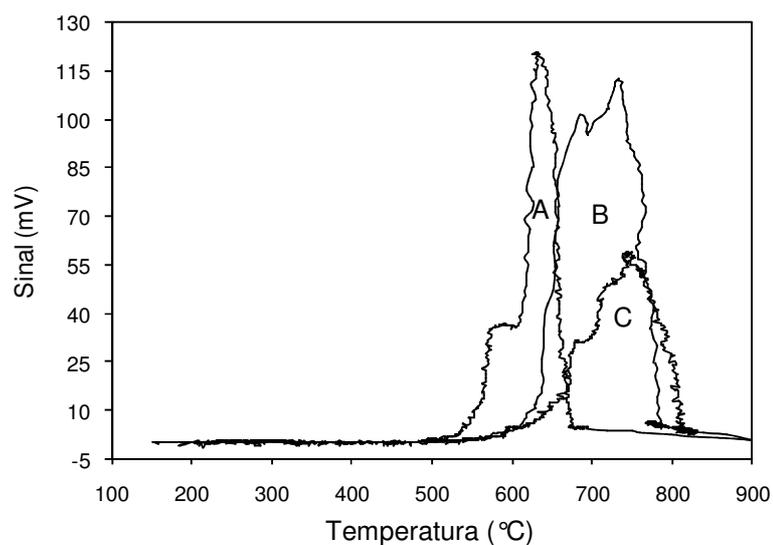


Figura 24. Perfis de TPD-NH₃: (A) (Al₂O₃)_{0,8}(TiO₂)_{0,1}(ZrO₂)_{0,1}; (B) (Al₂O₃)_{0,8}(TiO₂)_{0,2}; (C) (Al₂O₃)_{0,8}(SnO)_{0,1}(ZnO)_{0,1}.

6.3 ESTERIFICAÇÃO

Com o intuito de caracterizar minuciosamente os catalisadores usados durante as reações de esterificação, foram feitas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio e termodessorção de amônia (TPD-NH₃), além de difração de raios-X (DRX), análise térmica (TGA e DTA) e espectroscopia vibracional de infravermelho (IV), como poderá ser visto a seguir.

Conforme já citado anteriormente, o grupo de pesquisa do prof. Ângelo C. Pinto, da UFRJ, realizou diversas reações de esterificação usando argilas naturais (BBn e VLn) e ativadas (BBa e VLa) como catalisadores. A Tabela 8 demonstra as conversões obtidas para tais sistemas reacionais.

Tabela 8. Conversões para as reações catalíticas de esterificação usando diferentes ácidos carboxílicos com vários alcoóis*.

Reações	Ácido Carboxílico	Álcool	Conversão (%)			
			BBn	BBa	VLn	VLa
1	Láurico	Metanol	4	84	2	87
2	Láurico	Hexanol	31	89	36	84
3	Láurico	Cicloexanol	1	11	5	93
4	Cicloexanoico	Metanol	3	70	11	82
5	Cicloexanoico	Hexanol	23	38	21	33
6	Cicloexanoico	Cicloexanol	9	48	4	76
7	Benzoico	Metanol	< 1	< 1	< 1	< 1
8	Benzoico	Hexanol	1	6	2	6
9	Benzoico	Cicloexanol	1	3	1	4
10	Fenilacético	Metanol	39	91	22	90
11	Fenilacético	Hexanol	38	75	28	82
12	Fenilacético	Cicloexanol	8	23	29	76

* Ácido carboxílico: 4 mmol; álcool: 12 mmol; catalisador: 200 mg; temperatura: 100 °C; tempo: 3 h.

Após a realização das reações de esterificação observou-se que todas as argilas foram eficientes (Tabela 8), entretanto, as argilas ácidas apresentaram maior atividade catalítica. A única exceção foi para a reação utilizando ácido benzoico (Tabela 8).

6.3.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

As áreas superficiais específicas BET dos catalisadores analisados estão listadas na Tabela 9 com os valores estando entre 71 e 238 m² g⁻¹ (Tabela 9). As argilas naturais apresentam áreas de 124 e 71 m² g⁻¹ para BBn e VLn, respectivamente. Os resultados mostram claramente que a área superficial é maior para as argilas que sofreram ativação ácida. Provavelmente este fenômeno ocorreu devido à maior compactação e formação de aglomerados fortemente ligados. A argila VLa apresentou a maior área superficial (238 m² g⁻¹).

A área superficial varia de acordo com o método de preparação dos catalisadores. Geralmente, a área superficial específica é maior para preparações ácidas, o que está de acordo com os resultados, já que as argilas foram ativadas através de processos ácidos.

Tabela 9. Propriedades estruturais dos catalisadores.

Catalisadores	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Raio médio de poros (Å)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
BBn	124	22,90	0,1414
BBa	170	20,32	0,1728
VLn	71	20,45	0,0723
VLa	238	20,65	0,2459

Os sólidos apresentaram isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do Tipo IV (Figura 25). Analisando as isotermas da Figura 25, observa-se que todas as argilas apresentaram histerese do tipo H4, a qual é pronunciada em altos valores de P/P_o,

indicando a presença de estruturas mesoporosas.¹⁷² Este fenômeno indica que nenhuma limitação de adsorção de N_2 é observada em valores elevados de P/P_0 . Tal formato de histerese é observado em aglomerações de partículas primárias que possuem caráter lamelar e indicam que a adsorção de N_2 nos poros ocorre em forma de fenda que existem entre as partículas do sólido analisado. Esta região é característica de sólidos mesoporosos, como pode ser observado na Tabela 9, onde os raios dos poros ficaram aproximadamente em torno de 20 Å.

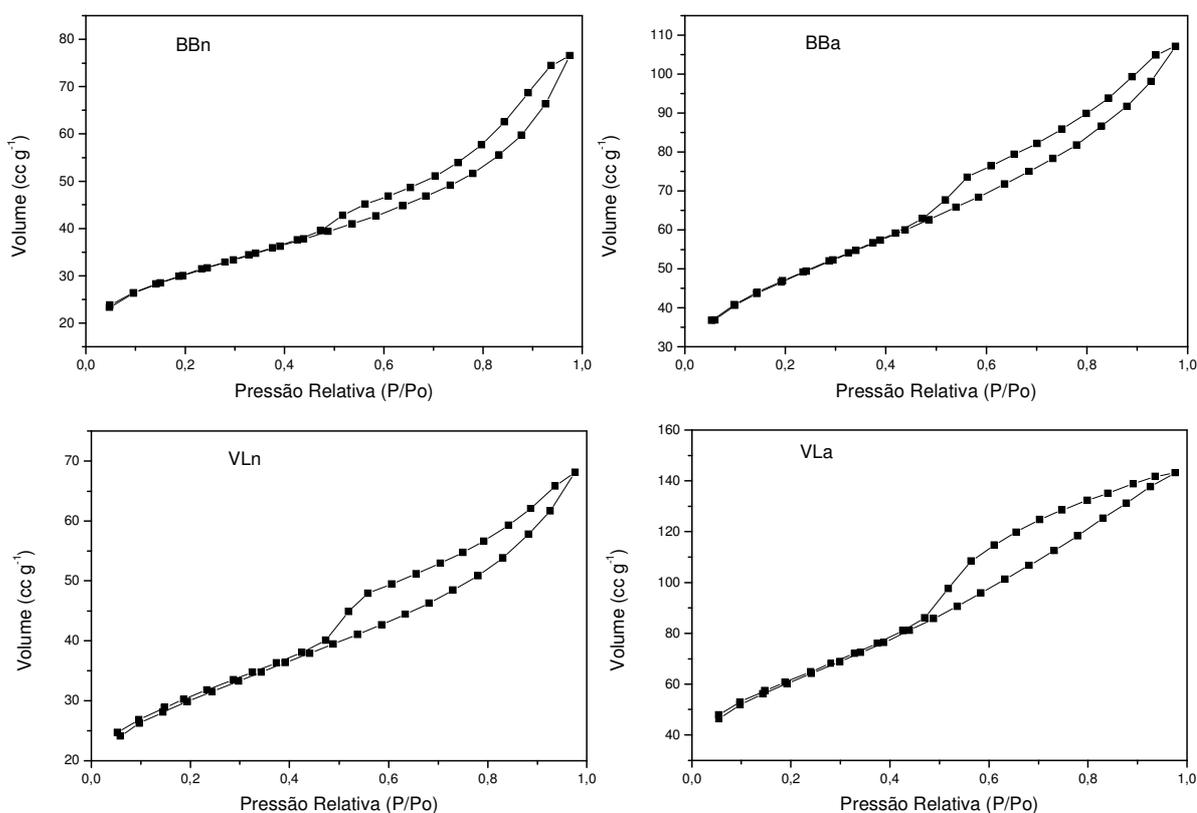


Figura 25. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 para as argilas.

Continuando a analisar as isothermas das argilas estudadas (Figura 25) observa-se também que ocorre a condensação de N_2 em valores intermediários de P/P_0 , indicando a presença de poros menores ao lado de poros com maior diâmetro. Analisando as curvas obtidas a partir do tratamento dos dados das isothermas de dessorção de N_2 usando o método BJH nota-se que as argilas apresentam distribuição de poros sem um máximo definido. O gráfico da distribuição de tamanho de poros (BJH) indica onde ocorre o pico máximo (r_{max}) relacionado à maior

concentração de poros nesta região. Como os valores de r_{\max} não foram detectados pelo equipamento usado, tais gráficos não foram plotados.

O raio do poro é um parâmetro importante para se entender a estrutura porosa do material e a distribuição de tamanho de poros está relacionada com a área superficial do sólido. Os raios dos poros dos catalisadores variaram entre 20,32 e 22,90 Å (Tabela 9), enquadrando-se na categoria de materiais mesoporosos (Tabela 3), reforçando os tipos de isotermas encontradas.

Ao comparar os resultados de conversões para as reações de esterificação (Tabela 8) observou-se que as argilas ativadas apresentaram maior atividade. A argila VLa apresentou maior atividade catalítica que a BBa em praticamente quase todas as conversões em ésteres metílicos (Tabela 8). Tal resultado provavelmente está relacionado com a maior área superficial e maior volume de poros da VLa (Tabela 9), o que facilita os processos de difusão dos reagentes.

6.3.2 Análise de Termodesorção de Amônia (TPD-NH₃)

O perfil da termodesorção de amônia (TPD-NH₃) dos quatro catalisadores estudados está representado na Tabela 10. Observou-se que os catalisadores analisados apresentaram fraco caráter ácido, pois tais sólidos forneceram picos pouco intensos em altas temperaturas (> 400 °C), como pode ser visto na Tabela 10 e na Figura 26.

A Figura 26 fornece os perfis de TPD-NH₃ dos quatro catalisadores. Observou-se que as argilas, mesmo ativadas com ácidos, apresentaram picos de baixa intensidade, o que indica a ausência de caráter ácido forte. É importante ressaltar que a intensidade dos picos em mV (Tabela 10) apresenta direta relação com a quantidade de amônia desorvida.

Os resultados de conversões apresentados na Tabela 8 mostram maior conversão em éster com o uso das argilas ativadas. Este resultado demonstra que a ativação ácida das argilas aumentou a atividade catalítica das mesmas entretanto, esta ativação não tornou as argilas mais ácidas, como pôde ser observado pelos resultados de TPD-NH₃ (Tabela 10 e Figura 26). Sendo assim, como o nível de

acidez das argilas, tanto naturais quanto ativadas, é semelhante, não foi possível determinar se a acidez das argilas é fator limitante para as reações de esterificação.

Tabela 10. Faixas de temperatura, intensidade dos picos e % acidez (TPD-NH₃).

Catalisadores	Faixas de temperatura (°C)	Intensidade do pico (mV)	% Acidez de Lewis*
BBn	200 – 300 e 300 – 800	8 e 11	78
BBa	200 – 300 e 300 – 800	6 e 11	86
VLn	200 – 300 e 300 – 800	6 e 13	82
VLa	200 – 350 e 350 – 800	15 e 8	78

* % Acidez de Lewis sobre a acidez total segundo Sawa *et al.*¹⁶⁷ e Sato.¹⁶⁸

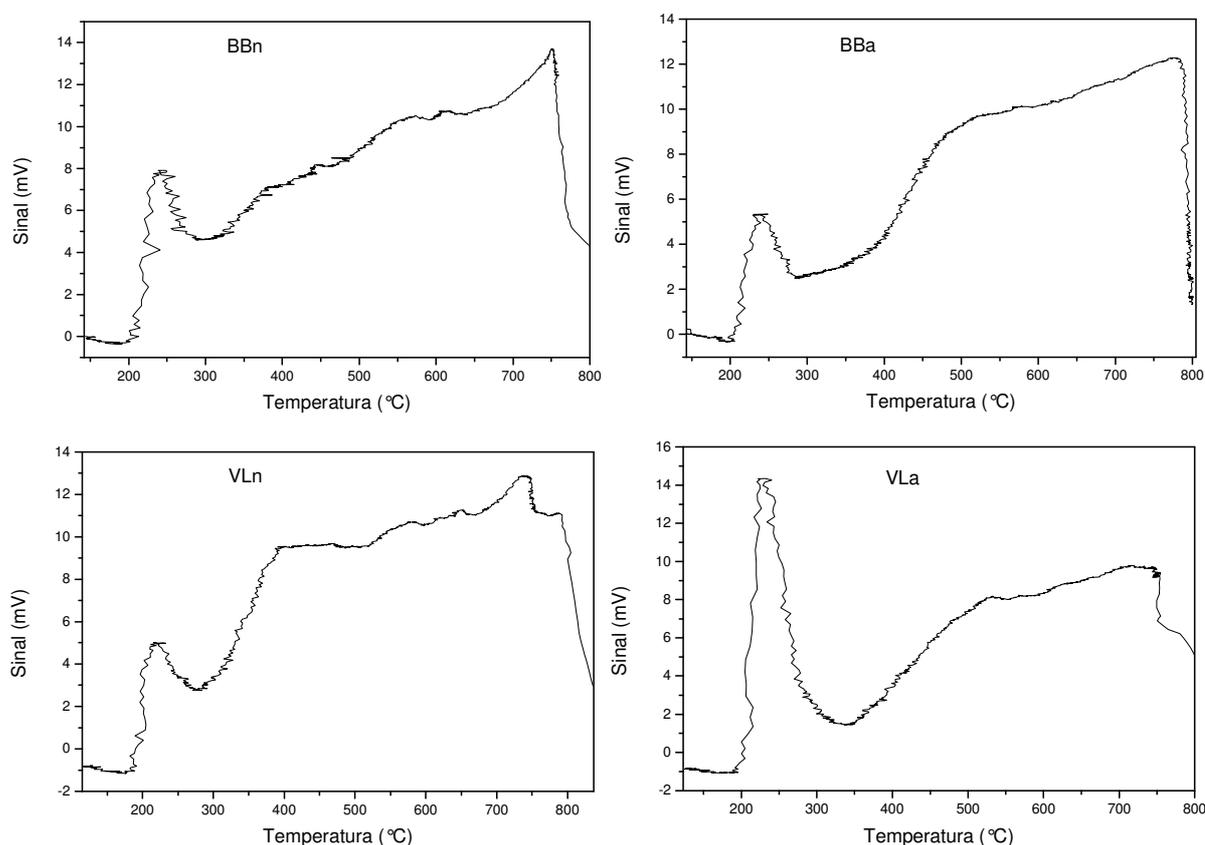


Figura 26. Perfis de TPD-NH₃ para as argilas.

6.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi usada para verificar se houve alteração interlamelar ao ativar as argilas naturais. Os resultados obtidos da análise de DRX das argilas estão representados na Figura 27. As amostras apresentam picos característicos do tipo esmectítico e encontram-se na faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo.¹⁷³ Isto sugere a predominância de hidroxilas nas camadas da esmectita em frações finas de argilas.¹⁷⁴ Volzone *et al.*^{175,176} encontraram resultados similares para bentonitas da Argentina.

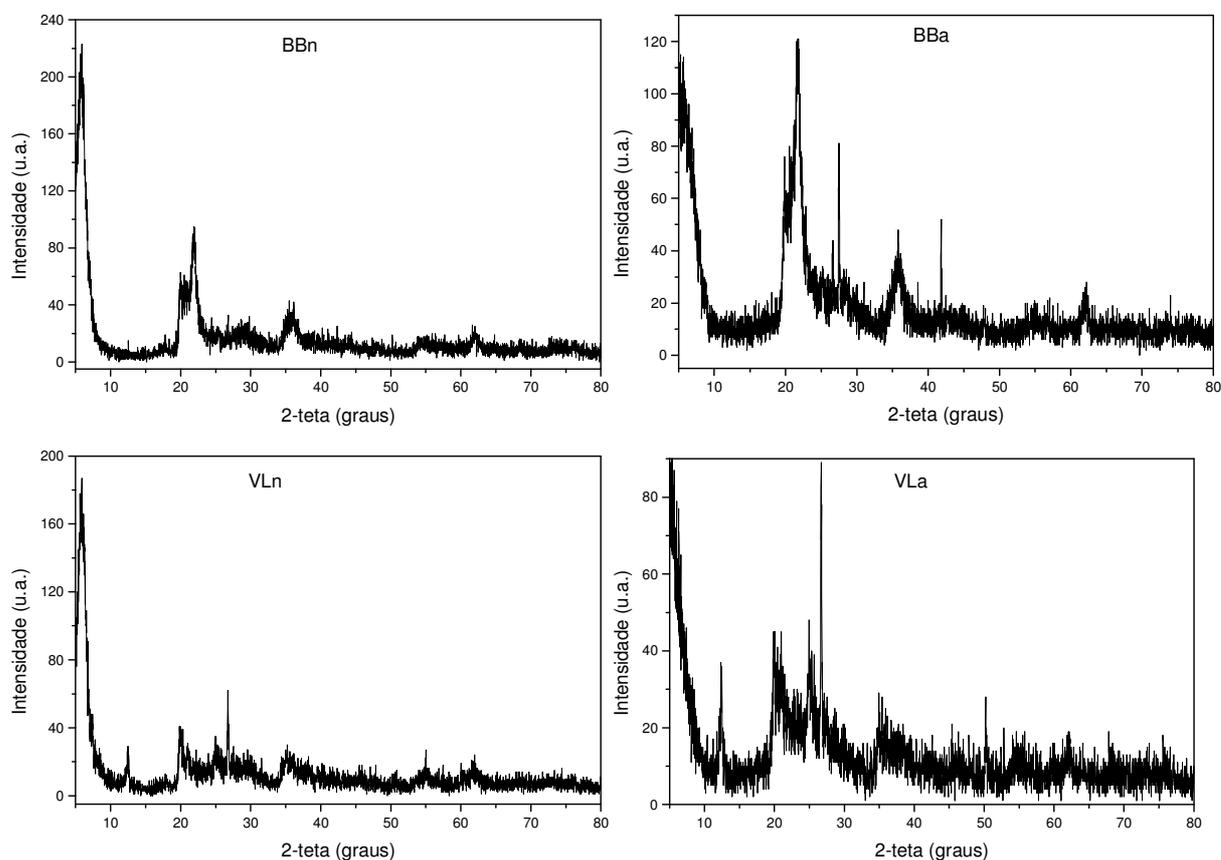


Figura 27. Curvas de difração de raios-X para os pós das argilas (natural e ativada).

As argilas naturais (BBn e VLn) apresentaram reflexão em 14,9 Å ($2\theta = 5,9^\circ$), típico de esmectita. Os minerais das argilas foram confirmados após a saturação das amostras com soluções de Mg^{+2} e K^+ , seguido pelo tratamento com etileno glicol

para verificar a expansão da distância interlamelar, e um tratamento térmico a 550 °C para verificar o colapso da estrutura. As análises de DRX mostram um pico de 17,2 Å ($2\theta = 5,1^\circ$) após o primeiro tratamento e colapso para 10,3 Å ($2\theta = 8,5^\circ$) após o aquecimento.

As análises de difração de raios X indicam que a esmectita é o mineral dominante nas duas argilas naturais. Os picos em $2\theta = 22,3^\circ$ e $27,5^\circ$ sugerem a presença de quartzo nas matérias-primas. Caulinita ($2\theta = 12,5^\circ$), mica ($2\theta = 22,3^\circ$) e cristobalito ($2\theta = 20,8^\circ$) podem também estar presentes. Os difratogramas das argilas ativadas (BBa e VLa) mostram uma menor intensidade do pico d(001) relativo à esmectita em $2\theta = 5,9^\circ$ em comparação com as amostras naturais, sugerindo uma mudança na estrutura da argila após o tratamento ácido.

6.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A estabilidade térmica das argilas foi estudada através das técnicas de TGA e DTA. A Tabela 11 demonstra as perdas de massa obtidas experimentalmente para as argilas naturais e ativadas e a Figura 28 representa as curvas de análise térmica diferencial (DTA).

Tabela 11. Perdas de massa a partir das curvas TG.

Propriedade	Unidade	Catalisadores			
		BBn	BBa	VLn	VLa
Perda de massa	25 – 100 °C	4,5	1,0	5,0	4,5
	100 - 600 °C	3,5	-	7,5	3,5
	600 - 1000 °C	1,5	-	1,0	1,0

As curvas de termogravimetria (não plotadas) demonstram que, dentre as amostras analisadas, a argila BBa é a mais estável termicamente, perdendo apenas aproximadamente 1% de massa com o aumento da temperatura (Tabela 11). Todas

as argilas apresentam perdas de massa totais em torno de 1 a 13,5% (Tabela 11) no intervalo de 25 a 1000 °C.

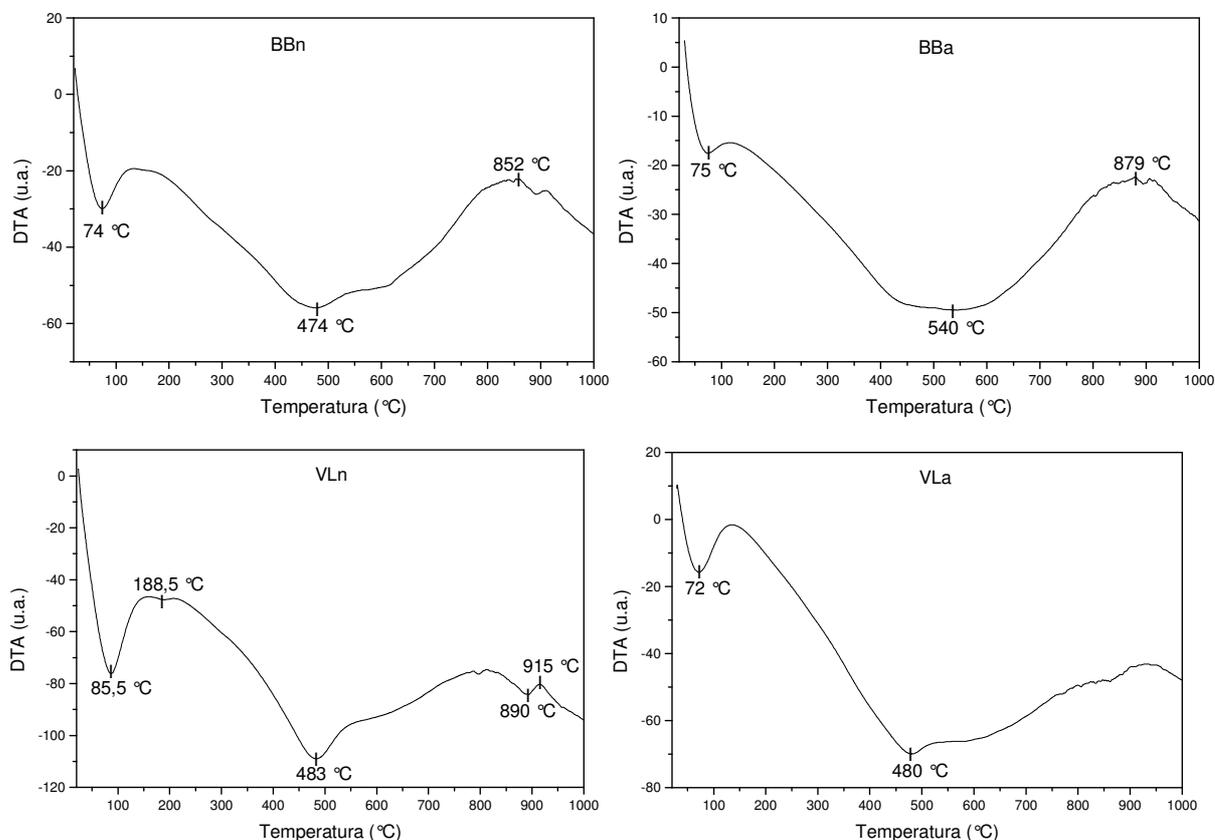


Figura 28. Curvas de análise térmica (DTA) das argilas.

O primeiro estágio de decomposição está entre 25 e 100 °C, relacionado à perda de água livre (Tabela 11). As curvas DTA (Figura 28) demonstram picos endotérmicos nesta região, também correspondentes à perda de água, os quais são ligeiramente diferentes entre as argilas naturais e as ativadas. Uma segunda perda endotérmica aparece na faixa de 100 a 600 °C. Este segundo estágio pode ser atribuído à decomposição de ligações hidrogênio de moléculas de água, à perda de alguns grupos hidroxilas dos argilominerais e à perda de água interlamelar. Observa-se ainda, através das curvas DTA, que o pico relativo à desidroxilação da argila BBa ocorre em maior temperatura e intensidade quando comparado com o da amostra BBn, indicando que o tratamento ácido torna o material termicamente mais estável. Finalmente, uma pequena perda de peso acima de 600 °C (Tabela 11) é observada

para quase todas as argilas, apresentando fracos picos endotérmicos nesta região. Tais perdas provavelmente correspondem à desidratação estrutural.

6.3.5 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV)

A Figura 29 mostra os espectros de infravermelho de todas as argilas estudadas. As atribuições às bandas destes espectros foram feitas usando como referência algumas vibrações típicas de aluminossilicatos.¹⁷⁷ Uma banda forte entre 900 e 1300 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico para Si-O ou Al-O. Uma banda de absorção em aproximadamente 790 cm^{-1} corresponde à vibração de SiO_4 de silicatos não-estruturados. As bandas entre 3630 e 3420 cm^{-1} e em 1640 cm^{-1} correspondem às vibrações das hidroxilas das argilas e à presença de água.¹⁷⁸

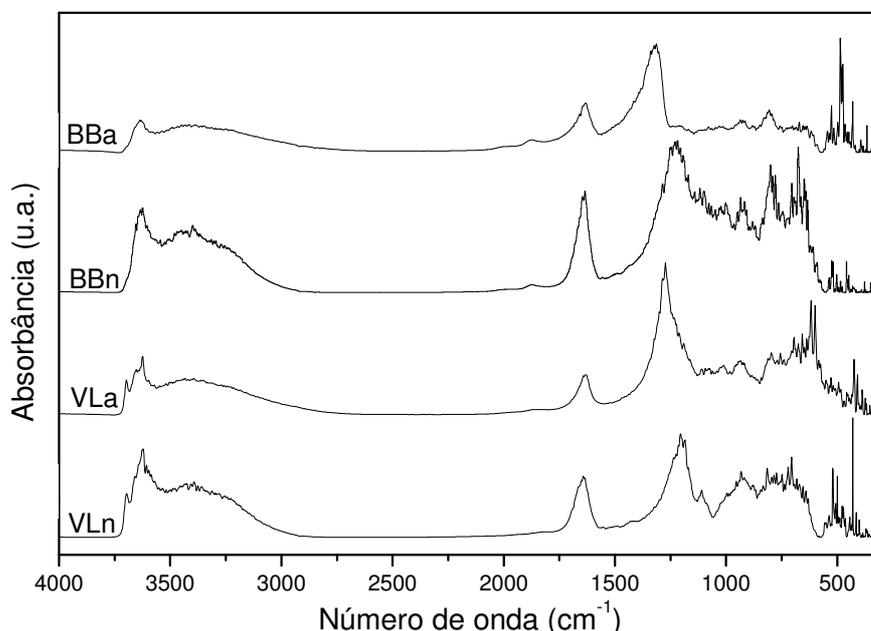


Figura 29. Espectros de IV de todas as argilas.

Os espectros de IV tanto das argilas naturais quanto das ativadas (Figura 29) possuem em comum a presença de bandas em cerca de 3630 cm^{-1} (vibrações das

hidroxilas livres), 3420 cm^{-1} (vibrações das ligações de hidrogênio nas hidroxilas) e 1640 cm^{-1} (vibrações das hidroxilas ligadas).^{179,180}

7. CONCLUSÕES

Com relação ao craqueamento do óleo de mamona, já estudado previamente, observou-se que as aluminas apresentaram melhor atividade em relação às sílicas devido apresentarem maior acidez. Tal acidez proporcionou a desoxigenação dos craqueados, diminuindo os índices de acidez (IA) dos mesmos. Além da diminuição da acidez dos craqueados, as aluminas proporcionaram melhores índices de cetano (IC) destes, ou seja, índices próximos de 45, que é o valor regulamentado pela ANP.

A epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos usando peróxido de hidrogênio e alumina é fortemente afetada pelos parâmetros reacionais estudados. Foi observado que o rendimento das reações aumenta quando a quantidade de catalisador, a quantidade de peróxido de hidrogênio, a concentração da solução de peróxido de hidrogênio ou a área superficial do catalisador também aumenta. Um decréscimo no rendimento das reações foi detectado quando ocorre aumento na acidez da alumina, provavelmente devido à decomposição do peróxido de hidrogênio pelos sítios ácidos de Lewis. Tal acidez sofre aumento quando a alumina é dopada com metais que possuem acidez de Lewis. Os melhores rendimentos para as reações de epoxidação foram obtidos quando as aluminas puras [Al_2O_3 (Comercial) e Al_2O_3 (Laboratório)] foram usadas, ou seja, catalisadores com alta área superficial, maior volume total de poros e menor acidez.

Finalmente, ao caracterizar as argilas usadas em reações de esterificação, notou-se que as argilas ativadas apresentaram maior atividade que as naturais. A argila VLa foi mais eficiente que a BBa e tal resultado provavelmente está relacionado com a maior área superficial e maior volume de poros da VLa. Tais características facilitam os processos de acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 15.
2. *Chemical & Metallurgical Engineering* **1943**, May *50*, 225.
3. Encinar, J. M.; González, J. F.; Sabio, E.; Ramiro, M. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2927.
4. Dunn, D. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 915.
5. Canakci, M.; Van Gerpen, J.; *Trans. ASAE* **2001**, *44*, 1429.
6. Shay, E. G.; *Biomass and Bioenergy* **1993**, *4*, 227.
7. Krawczyk, T.; *Biodiesel ± Alternative fuel makes inroads but hurdles remain*. INFORM 7, **1996**, 801.
8. Chen, G. F.; *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 139.
9. van der Walle, G. A. M.; Buisman, G. J. H.; Weusthuis, R. A.; Eggink, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *25*, 123.
10. Hill, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1255.
11. Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 247.
12. Holanda, H.; *O Biodiesel e a Inclusão Social*. Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações: Brasília - DF, 2004.
13. Goldemberg, J.; Coelho, S. T.; Plínio, M. N.; Lucond, O.; *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26*, 301.
14. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Relatório final do Convênio STI- MIC / CETEC, CETEC: Belo Horizonte-MG, 1983, vol. 1 e 2.
15. BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. *Portaria MCT n°702*. Brasília, 30 out. 2002.
16. BRASIL. Medida Provisória n°214. *Diário Oficial da União*. Brasília, 13 set. 2004.
17. BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. *Lançado o Programa Nacional de Produção do Biodiesel*. Brasília: MCT, 2004. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115041209>>. Acesso em: 22 maio 2007.
18. Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. F.; Suarez, P. A. Z.; *Energy Policy* **2007**, *35*, 5393.
19. Hagstrom, J.; *USDA to set requirements for agencies to purchase bio-based products*. In Govexec. Com, 2005.

20. Gunstone, F.; *Update on Food and Nonfood Uses of Oils and Fats*, Inform. **2007**, *18*, 573.
21. Pruszko, R.; *Rendered Fats and Oils as a Biodiesel Feedstock*. Inform **2006**, *17*, 431.
22. Sheldon, R. A.; *Chem. Ind.* **1992**, *23*, 903.
23. Sheldon, R. A.; *Chemtec* **1994**, 38.
24. Sheldon, R. A.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *107*, 75.
25. Sheldon, R. A.; *Chem. Ind.* **1997**, *1*, 12.
26. Sheldon, R. A.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 381.
27. Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Univ. Press: Oxford, 1998.
28. Anastas, P. T.; Williamson, T. C.; *Green Chemistry: Frontiers in Chemical Synthesis and Processes*, Oxford Univ. Press: Oxford, 1998.
29. Kidwai, M.; *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1983.
30. Hoelderich, W. F.; *Catalysis Today* **2000**, *62*, 115.
31. Da Silva, P.; Marchal, N.; Harle, V.; Cseri, T.; Kasztelan, S. *Symposium on Recent Advances in Heteroatom Removal Presented Before the Division of Petroleum Chemistry Inc., 215th National Meeting*. American Chemical Society, Dallas, TX, March 29/April 3, 1998.
32. Daage, M.; Chianelli, R. R.; *J. Catal.* **1994**, *149*, 414.
33. Chianelli, R. R.; Daage, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *50*, 1.
34. Adeeva, V.; Lei, G. D.; Sachtler, W. M. H.; *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, *118*, L11.
35. Adeeva, V.; Dehaan, J. W.; Janchen, J.; Lei, G. D.; Schunemann, V.; Vandevan, L. J. M.; Sachtler, W. M. H.; Vansanten, R. A.; *J. Catal.* **1995**, *151*, 364.
36. Lin, C. H.; Hsu, C. Y.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1479.
37. Mercera, P. D. L.; Vanommen, J. G.; Doesburg, E. B. M.; Burggraaf, A. J.; Ross, J. R. H.; *Appl. Catal. A: Gen.* **1991**, *71*, 363.
38. Lahousse, C.; Aboulayt, A.; Mauge, F.; Bachelier, J.; Lavalley, J.C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1993**, *84*, 283.
39. Arata, K.; *Adv. Catal.* **1990**, *37*, 165.

40. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; *Superacids*, John Wiley & Sons: New York, 1985.
41. Tanaka, H.; Boulinguez, M.; Vrinat, M.; *Catal. Today* **1996**, *29*, 209.
42. Gunstone, F.; *Inform* **2000**, *11*, 599.
43. Borges, G. P.; *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **1944**, *3*, 206.
44. Otto, R. B.; *Gasolina derivada dos óleos vegetais. Bol. Divulgação Inst. Óleos* **1945**, *3*, 91.
45. Chang, C. C.; Wan, S. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543.
46. Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
47. Soares, V. C. D.; Lima, D. G.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, É. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987.
48. Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A.; *J. Agr. Food Chem.* **1983**, *31*, 1268.
49. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 153.
50. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 469.
51. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 1150.
52. US 4992605
53. GB 1524781
54. Prasad, Y. S.; Bakhshi, N. N.; Mathews, J. F.; Eager, R. L.; *The Can. J. of Chem. Eng.* **1986**, *64*, 278.
55. da Costa, S. R. R.; Santos, F. R.; Ferreira, J. C. N.; *Química Nova* **1998**, *21*, 560.
56. Katikaneni, S. P. R.; Adjaye, J. D.; Idem, R. O.; Bakhshi, N. N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 381.
57. Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2000**, *4*, 111.
58. Vellguth, G.; *Performance of Vegetable Oils and their Monoesters as Fuels for Diesel Engines. Society of Automotive Engineers paper No-831358* 1983.
59. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A.; *Energy Fuels* **2002**, *16*, 443.

60. Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; López, F. J.; Mittelbach, M.; *Energy Fuels* **2004**, *18*, 77.
61. Agarwal, A. K.; Das, L. M.; *J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME* **2001**, *123*, 440.
62. Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; Mundim, K. C.; *Sistema de Conversão de Óleos Vegetais, Óleos Usados e Gorduras Animais em Óleos Combustíveis*. 2002. Patente: Privilégio e Inovação. n. PROT INPI 000406.
63. Abreu, F. R.; Lima, D.; Hamú, E. H.; Einloft, S; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 601.
64. Abreu, F. R.; *Estudo de Precursores Catalíticos Metálicos Ativos para a Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais*, Tese de Doutorado, Brasília, UnB, 2004.
65. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Cat. A-Chem.* **2004**, *209*, 29.
66. Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macedo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Cat. A-Chem.* **2005**, *227*, 263.
67. Brandão, R. F.; *Uso de Catalisadores Heterogêneos à Base de Nióbio para a Produção de Biodiesel pela Alcoólise do Óleo de Soja*. Dissertação de Mestrado. Brasília, UnB, 2004.
68. Suarez, P. A. Z.; *Biodiesel in Brazil: History and Perspectives*. In: *Proceedings of the VII World Soybean Research Conference, IV International Soybean Processing and Utilization Conference, III Congresso Brasileiro de Soja*. **2004**, *1*, 1022.
69. Nascimento, M. G.; Costa Neto, P. R.; Mazzuco, L. M.; *Biociência & Desenvolvimento* **2001**, *19*, 28.
70. Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R.; *Catal. Today* **1989**, *5*, 533.
71. Dandik, L.; Aksoy, H. A.; Erdem-Senatalar, A.; *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 1148.
72. Santos, F. R.; Ferreira, J. C. N.; da Costa, S. R. R.; *Química Nova* **1998**, *21*, 560.
73. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Fuel Proc. Tech.* **1997**, *51*, 101.
74. Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E.; *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 456.
75. Nawar, W. W.; *J. Agric. Food Chem.* **1969**, *17*, 18.
76. Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Leung, A.; *Energy and Fuels* **1995**, *9*, 1090.

77. Moser, B. R.; Haas, M. J.; Winkler, J. K.; Jackson, M. A., Erhan, S. Z.; List, G. R.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 17.
78. Doll, K. M.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3513.
79. Moser, B. R.; Erhan, S. Z.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 206.
80. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Klass, M. R. gen.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *30*, 2206.
81. Wallace, J. G.; *Encyclopedia of Chemical Technology*,. 3th ed., Wiley: New York, 1978, p. 263.
82. Guodong, D.; Tekin, A.; Hammond, E. G.; Woo, L. K.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2004**, *81*, 477.
83. Bert, G.; *DE Pat.*, 4, 201, 343, 1993.
84. Greenspan, F. P.; Gall, R. J.; *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 2722.
85. Naito, H.; *Int. Appl. Pat.*, WO 99 27, 009, 1999.
86. Niki, M.; Otani, K.; *JP Pat.*, 02,206,613, 1989.
87. Orellana-Coca, C.; Adlercreutz, D.; Andersson, M. M.; Mattiasson, B.; Hatti-Kaul, R.; *Chem. Phys. Lip.* **2005**, *135*, 189.
88. De Vos, D. E.; Sels, B. F.; Reynaers, M.; Rao, S. Y. V.; Jacobs, P. A.; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3221.
89. Notari, B.; *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253.
90. Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Panyella, D.; Noyori, R.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905.
91. Herrmann, W. A.; Kratzer, R. M.; Ding, H.; Thiel, W. R.; Glas, H.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293.
92. Sepulveda, J.; Teixeira, S.; Schuchardt, U.; *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *318*, 213.
93. Rinaldi, R.; Fujiwara, F. Y.; Hölderich, W.; Schuchardt, U.; *J. Catal.* **2006**, *244*, 92.
94. van Vliet, M. C. A.; Mandelli, D.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U.; Sheldon, R. A.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 243.
95. Vogel, A. I.; *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; ELBS, 1987, p.501.

96. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Murthy, K. V. V. S. B. R.; Narayanan, S.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *226*, 175.
97. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Chary, K. V. R.; Narayanan, S.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *248*, 161.
98. Hino, M.; Arata, K.; *Chem. Lett.* **1981**, 1671.
99. Alves, M. B.; Umpierre, A. P.; Santos Jr., V. O.; Soares, V. C. D.; Dupont, J.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *Thermochim. Acta* **2010**, *502*, 20.
100. Pousa, G. P. A. G.; *Avaliação do Desempenho de Óxidos Metálicos em Reações de Esterificação de Ácidos Graxos Obtidos a Partir do Óleo de Soja para Produção de Biodiesel*, Dissertação de Mestrado, Brasília, UnB, 2007.
101. Yadav, G. D.; Mehta, P. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2198.
102. Kantam, M. L.; Bhaskar, V.; Choudary, B. M.; *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 185.
103. Srinivas, K. V. N. S.; Das, B.; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1165.
104. Cornelis, A.; Laszlo, P.; *Synlett* **1994**, 155.
105. Pinnavia, T. J.; *Science* **1983**, *220*, 4595.
106. Laszlo, P.; *Science* **1987**, *235*, 1473.
107. Vaccari, A.; *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 161.
108. Figueras, F.; *Catal. - Rev. Sci. Eng.* **1988**, *30*, 457.
109. Jackson, M. L.; *In Soil Chemical Analysis - Advanced Course*, 2th ed., Published by the author, Dept. of Soil Science, Univ. of Wisconsin, U.S.A., 1974.
110. Grim, R. E.; *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Books Co.: New York, 1968.
111. Reddy, C. R.; Nagendrappa, G.; Prakash, B. S. J.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 241.
112. Salmón, M.; Penieres, G.; Miranda, R.; Álvarez, C.; *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, *18*, 1475.
113. Miranda, R.; Cervantes, H.; Joseph-Nathan, P.; *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 153.
114. Delgado, F.; Cano, A.; Rudler, H.; García, O.; Alvarado, J.; Velasco, L.; Álvarez, C.; *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2123.
115. Salmón, M.; Zavala, N.; Martínez, M.; Miranda, R.; Cruz, R.; Cárdenas, J.; Garduño, R.; Cabrera, A.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, 5797.
116. Varma, R. S.; *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1235.

117. Reddy, C. R.; Iyengar, P.; Nagendrappa, G.; Prakash, B. S. J.; *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 87.
118. Delgado, F.; Tamariz, J.; Zepeda, G.; Landa, M.; Miranda, R.; García, J.; *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 753.
119. Cabrera, A.; Peón, J.; Velasco, L.; Miranda, R.; Salmón, A.; Salmón, M.; *J. Mol. Cat.* **1995**, *104*, L5.
120. Salmón, M.; Zavala, N.; Cabrera, A.; Cárdenas, J.; Garduño, R.; Miranda, R.; Martínez, M.; *J. Mol. Cat.* **1995**, *104*, L127.
121. Cruz-Almanza, R.; Shiba, I.; Fuentes, A.; Martínez, M.; Cabrera, A.; Cárdenas, J.; Salmón, M.; *J. Mol. Cat.* **1997**, *126*, 169.
122. Vargas, M.; Arroyo, G. A.; Miranda, R.; Delgado, F.; Aceves, J. M.; Velasco, B.; *Heterocyclic Commun.* **1998**, *4*, 21.
123. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quím. Nova*, **2007**, *30*, 667.
124. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375.
125. Ranases, A. R.; Glaser, L. K.; Price, J. M.; Duffield, J. A.; *Ind. Crops Products* **1999**, *9*, 151.
126. Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Revista de Química Industrial* **2001**, *717*, 17.
127. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Bioresource Technol.* **2003**, *89*, 1.
128. Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
129. Wright, H. J.; Segur, J. B.; Clark, H. V.; Coburn, S. K; Langdon, E. E.; DuPuis, R. N.; *Oil and Soap* **1944**, *21*, 148.
130. Sprules, F.J.; Price, D. *U.S. Patent 2,366,494* **1950**.
131. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1643.
132. Stoffel, W.; Chu, F.; Ahrens, E. H.; *J. Anal. Chem.* **1959**, *31*, 307.
133. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
134. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, *33*, 575.
135. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 406.

136. Chen, M. I. B.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha S.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *16*, 53.
137. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1995**, *99*, 65.
138. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1996**, *109*, 37.
139. Ramos, L. P.; Domingos, A. K.; Kucek, K. T.; Wilhelm, H. M.; *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento* **2003**, *31*, 28. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>.
140. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarotaa, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 111.
141. Ferreira, D. A. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Wolf, C. R.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *317*, 58.
142. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
143. Barrett, E. P.; Joyner, L. S.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
144. *Optimizing Particle Performance. Quantachrome Instruments. Operation Manual.* 2003, p. 57.
145. *Optimizing Particle Performance. Quantachrome Instruments. Operation Manual.* 2005.
146. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pirotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
147. Oscik, J.; *Adsorption*, New York: Wiley, 1982.
148. Otera, J.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449.
149. Otera, J.; *Esterification*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
150. Yadav, G. D.; Rahuman, M. S. M. M.; *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 706.
151. Kusdiana, D.; Saka, S.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **2001**, *34*, 383.
152. Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; *Fuel* **2007**, *86*, 906.
153. Jackson, M. A.; Mbaraka, I. K.; Shanks, B. H.; *Appl. Catal. A.* **2006**, *310*, 48.
154. Kiss, A. A.; Omota, F.; Dimian, A. C.; Rothenberg, G.; *Top. Catal.* **2006**, *40*, 141.
155. Minami, E.; Saka, S.; *Fuel* **2006**, *85*, 2479.
156. Mbaraka, I. K.; Shanks, B. H.; *J. Catal.* **2005**, *229*, 365.

157. Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7978.
158. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *J. Mat. Chem.* **2002**, *12*, 3823.
159. 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.
160. Quirino, R. L.; Daher, L. O.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; Submetido para publicação, 2008.
161. Ribeiro, E. B.; *Estudo da Desoxigenação do Produto de Craqueamento Catalítico de Óleo de Mamona (Ricinus Communis) na Presença de Diversos Catalisadores*, Dissertação de Mestrado, Brasília, UnB, 2006.
162. Foletto, E. L.; Volzone, C.; Morgado, A. F.; Porto, L. M.; *Cerâmica*, v. 47, n. 304, 2001, p. 208-211.
163. Pinto, A. C.; Oliveira, C. H.; Ribeiro, N. M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 562.
164. Haines, P. J.; *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, London: Blackie Academic & Professional, 1995, 286p.
165. Teo, S. H.; Zeng, H. C.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9093.
166. Webb, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instruments Corp.*; Norcross, 1997; p. 24.
167. Sawa, M.; Niwa, M.; Murakami, Y.; *Zeolites* **1990**, *10*, 532.
168. Sato, H.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, *39*, 395.
169. Karge, H. G.; Öhlmann, G.; Pfeifer, H.; Fricke, R.; *Catalysis and Adsorption by Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam: Elsevier, 1991, 65, p. 133.
170. Anderson, J. A.; Fergusson, C.; Ramos, I. -R.; Ruiz, A. -G.; *J. Catal.* **2000**, *192*, 344.
171. Tanabe, K.; Sumiyoshi, T.; Shibata, K.; Kiyoura, T.; Kitagawa, J.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 1064.
172. Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Pérez-Ramírez, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 1.
173. Gomes, C. F.; *Argilas: o que são e para que servem*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
174. Math, S. K. N.; Murthy, A. S. P.; *Appl. Clay Sci.* **1994**, *9*, 303.
175. Volzone, C.; Aglietti, E. F.; Scian, A. N.; Porto López, J. M.; *Appl. Clay Sci.* **1987**, *2*, 97.

176. Volzone, C.; Garrido, L. B.; *Appl. Clay Sci.* **1991**, 6, 143.
177. Edith, F.; Khatami, H.; Herman, A. S.; *Advances in Chemistry Series*. Washington: Am. Chem. Soc., 1971, p. 201.
178. van Santen, R. A.; Kramer, G. S.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 637.
179. Farmer, V. C.; *The Infrared Spectra of Minerals*. London: Mineralogical Society, 1974, Cap. 15.
180. Akelah, A.; Kelly, P.; Qutubuddin, S.; Moet, A.; *Clay Miner* **1994**, 29, 169.