

GLAUCIO JOSÉ GOMES

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE ZEÓLITAS H-BETA E  
H-ZSM-5 NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS

CASCADEL  
PARANÁ - BRASIL  
ABRIL - 2016

GLAUCIO JOSÉ GOMES

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE ZEÓLITAS H-BETA E  
H-ZSM-5 NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura da Universidade Estadual do Paraná em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia.

Orientador: Cleber Antônio Lindino

Co-Orientadora: María Fernanda Zalazar

CASCADEL  
PARANÁ - BRASIL  
ABRIL - 2016

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G633e Gomes, Glaucio José

Estudo experimental e teórico de zeólitas H-Beta e H-ZSM-5 na produção de ésteres alquílicos/ Glaucio José Gomes – 2016.

102 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Cleber Antônio Lindino

Coorientadora: María Fernanda Zalazar

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura – Cascavel, 2016.

Inclui bibliografias.

1. Catalisadores Sólidos Ácidos. 2. Ésteres. 3. Espectroscopia. 4. Zeólitas – Dissertações. I. Lindino, Cleber Antônio, orient. II. Zalazar, María Fernanda coorient. III Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura. IV. Título.

CDD: 661.83

GLAUCIO JOSÉ GOMES

**"ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE ZEÓLITAS H-BETA E H-ZSM-5 NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Jair Antonio Cruz Siqueira  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Medianeira



Prof. Dra. Maria Fernanda Zalazar  
Universidad Nacional del Nordeste – UNNE/ Corrientes-Argentina

Cascavel, 07 de abril de 2016.

## DEDICATÓRIA

*Em memória de Michele Gomes...*

## EPÍGRAFE

Dime y lo olvido, enséñame y lo recuerdo,  
involúcrame y lo aprendo.

Benjamin Franklin (1706-1790)

Querem que vos ensine o modo de  
chegar à ciência verdadeira? Aquilo que se sabe  
saber que se sabe; aquilo que não se sabe, saber  
que não se sabe; na verdade é este o saber.

Confúcio (551 AC-478 AC)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me oportunizar este tempo de pesquisas e viagens, do qual resulta minha pequena gama de conhecimento científico e experiências que a vida me ofertou.

Aos meus pais, Ancelmo Gomes e Maria Delci da Rosa Gomes, pelo carinho, dedicação, paciência e a luta constante dentro das mais diversas idas e vindas, sem tais pessoas tenho a plena certeza que este trabalho não seria realizado com tanto empenho.

A minha querida irmã, Michele Gomes em memória pela paz e exemplo de vida, sendo um alicerce bruto que o tempo lapidou no decorrer dos estudos desenvolvidos, e que me segue protegendo neste mundo cheio de desafios e aventuras.

A UNIVERSIDADE NACIONAL DEL NORDESTE em nome dos professores e funcionários, que sempre me receberam na instituição de ensino de braços abertos, e abriram as portas para que eu conhecesse um pouco mais da tão comentada investigação científica.

Ao Laboratório de Estructura Molecular e Propriedades (LEMYP), que com muito prazer posso chamar de segunda casa, pois nos melhores e difíceis momentos de minha vida estiveram comigo. Neste grupo sobre orientação da Dra. María Fernanda Zalazar iniciei meus primeiros cálculos teóricos, a passos lentos para então descobrir um mundo mágico repleto de códigos, teorias e novidades constantes inimagináveis, capaz de descrever com alta eficiência o mundo real em que vivemos e seus efeitos. Deixo também meu agradecimento a Dra. Nélida María Peruchena, diretora do grupo LEMYP, pois foi através de seu convite em 2013 que acabei tendo essa oportunidade, de mergulhar em modelos teóricos e seguir cada vez mais na imensidão de curiosidades que os sistemas químicos nos revelam a cada novo dia. Também agradeço o carinho dos Drs, Darío Jorge Roberto Duarte, Emilio Luis Angelina, bem como dos bolsistas Damian Cabral, Gabriel Jesús Buralli e Adriano Luchi que fazem parte desta maravilhosa família Argentina.

A UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, em nome do programa de Pós-Graduação em Engenharia em Energia na Agricultura, pela oportunidade ofertada nas disciplinas, que me auxiliaram no meu desenvolvimento

pessoal e aos professores do programa que me permitiram algumas viagens para Argentina.

Ao orientador Dr. Cleber Antonio Lindino, pelo total apoio de me proporcionar tamanha flexibilidade entre universidades nacionais e estrangeiras, e por me acompanhar em um dos momentos mais complicados dos quais passei, pois foi um dia mágico que vou lembrar de tais palavras para o resto de minha vida, enfim, aprendi que o papel do orientador é inspirar aprender a aprender, em todos os momentos que a vida nos proporciona, o conhecimento nos leva além do que realmente pensamos.

Ao Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti pelas dicas com o reator de bancada e por ajudar a refinar este trabalho.

A UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ-SETOR PALOTINA, pelo apoio na discussão de experimentos relacionados à caracterização de materiais sólidos, de modo especial agradeço ao Dr. Helton José Alves e a Ms. Carine Aline Schwengber, bem como os demais amigos do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis.

A UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ-CAMPUS MEDIANEIRA, onde me encontrei com um grande grupo de pesquisa que me adotou como aluno, sendo ofertado o espaço e equipamentos para a realização desta investigação, em especial agradeço a total atenção da Dra. Michelle Bucker Costa, Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt e o Pós-Doutorado Fernando R. Scremin.

As empresas FCC-S. A. e a Zeolyst International, pela disponibilidade das amostras de ambos os catalisadores.

Ao Hostel BienvenidoGolondrina, pelos maravilhosos momentos, tranquilidade e experiências vividas nesta grande família, da qual faço parte como um golondrina.

Por fim, agradeço toda a atenção, carinho, “buena onda, las ricas” cenas e os melhores momentos de reflexão, risadas, histórias vividos neste período de dissertação na presença da Jornalista María Teresa Zazzali e da Psicóloga Brandya Soraida Cruz Alvarado pelos momentos críticos de auto avaliação na construção da conclusão desta dissertação.



## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1: Composição de ácidos graxos pertencentes a algumas oleaginosas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 9  |
| TABELA 2: Tamanhos dos poros de algumas zeólitas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 17 |
| TABELA 3: Energia relativa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e parâmetros geométricos (nm) correspondentes as estruturas dos ácidos oleico, linoleico e palmítico otimizados a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                                                                                                                                                                                      | 40 |
| TABELA 4: Caracterização textural para os diferentes catalisadores.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 56 |
| TABELA 5: Frequências vibracionais para a ligação $\text{OH}_2$ do sítio ácido de Brønsted, $\nu\text{OH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) e principais frequências calculadas para os ácido acético isolado(AA), metanol isolado(MOH), H-Beta e os complexos adsorvidos obtidos a nível M06-2X/6-31G(d) <sup>b</sup> . Se informam os valores experimentais e teóricos obtidos na literatura para AA livre <sup>c</sup> ..... | 66 |
| TABELA 6: Principais parâmetros geométricos otimizados para adsorção de ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted de H-Beta e H-ZSM-5 e as zeólitas isoladas calculadas a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                                                                                                                                                                              | 70 |
| TABELA 7: Principais parâmetros geométricos otimizados para adsorção de metanol sobre o sitio ácido de Brønsted de H-Beta e H-ZSM-5 e as zeólitas isoladas a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                                                                                                                                                                                               | 73 |
| TABELA 8: Principais parâmetros geométricos otimizados a nível M06-2X/6-31G(d) para o ácido acético, metanol e a zeólita H-Beta isolados e a co-adsorção de ácido acético e metanol sobre o sítio ácido de Brønsted.....                                                                                                                                                                                              | 84 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1: A demanda global de energia primária entre os anos de 2000 até 2030.....                                                                                                                                | 5  |
| FIGURA 2: Valor de subsídios ao consumo de combustível fóssil mundial.....                                                                                                                                        | 5  |
| FIGURA 3: Emissão de CO <sub>2</sub> por setor e região.....                                                                                                                                                      | 7  |
| FIGURA 4: Produção de Biodiesel via Transesterificação e esterificação.....                                                                                                                                       | 10 |
| FIGURA 5: Energia de ativação de uma reação catalisada e não catalisada.....                                                                                                                                      | 12 |
| FIGURA 6: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo.....                                                                                                                                                     | 13 |
| FIGURA 7: Unidade de construção de zeólitas.....                                                                                                                                                                  | 14 |
| FIGURA 8: a) Anel de seis átomos tetraédricos sendo dois de Al e quatro de Si.<br>b) Representação simplificada apresentada como um hexágono.....                                                                 | 15 |
| FIGURA 9: a) Unidade de sodalita. b) Representação simplificada. c) e d) Armação estrutural de zeólitas construídas a partir de unidades de sodalita.....                                                         | 16 |
| FIGURA 10: a) Ilustração de canais retos. b) Ilustração de canais em zig-zag.....                                                                                                                                 | 18 |
| FIGURA 11: Princípios básicos de seletividade por cavidades.....                                                                                                                                                  | 20 |
| FIGURA 12: Representação de um modelo de sítio ácido T3.....                                                                                                                                                      | 21 |
| FIGURA 13: Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted..... | 22 |
| FIGURA 14: Reação de transesterificação.....                                                                                                                                                                      | 24 |
| FIGURA 15: Mecanismos proposto para a reação de esterificação sobre sólidos ácidos segundo os estudos realizados por Kirumakki <i>et al.</i> , 2006.....                                                          | 28 |
| FIGURA 16: Mecanismos proposto para a reação de esterificação de ácido acético (AA) e etanol (E-OH) sobre sólidos ácidos segundo Bedard <i>et al.</i> , 2012....                                                  | 29 |
| FIGURA 17: Estruturas mais estáveis de ácidos graxos em estudo (ácido linoleico, ácido oleico e ácido palmítico) calculadas a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                          | 39 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 18: a) Modelo de zeólita H-Beta 80T para ilustrar a correlação entre o tamanho da cavidade de uma H-zeólita com um modelo de AGL's no interior do canal. b) Forma de canais para a zeólita H-ZSM-5 e zeólita H-Beta.....                                             | 41 |
| FIGURA 19: Representação do agregado de átomos para a zeólita H-Beta e H-ZSM-5.....                                                                                                                                                                                         | 48 |
| FIGURA 20: Modelos de agregado utilizados para a zeólita H-Beta no esquema ONIOM M06-2X/6-31g(d):PM6 (a) modelo atômico 3T/52T ONIOM; (b) sítio ativo do agregado atômico 3T.....                                                                                           | 49 |
| FIGURA 21: Termograma da dessorção de água, NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e H <sup>+</sup> da superfície da zeólita NH <sub>4</sub> -Beta e NH <sub>4</sub> -ZSM-5.....                                                                                    | 51 |
| FIGURA 22: Infravermelho da dessorção de gás de NH <sub>3</sub> da superfície da zeólita H-Beta, na região de 1300 - 700 cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                             | 53 |
| FIGURA 23: Espectro de FTIR para as zeólitas H-ZSM5 e H-Beta, a 25°C, na região de 4000-500 cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                          | 54 |
| FIGURA 24: Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a (-195,8°C) para a zeólita H-Beta e H-ZSM-5.....                                                                                                                                                             | 55 |
| FIGURA 25: Isoterma de dessorção de AA e MOH para H-Beta. Condições: Fluxo de N <sub>2</sub> 20 mL min <sup>-1</sup> , Temperatura constante de 105 °C para o ácido acético e 55°C para o metanol.....                                                                      | 57 |
| FIGURA 26: Termograma com TG, DTG e deconvolução para a remoção de ácido acético da superfície da zeólita H-Beta. Condições: Fluxo de N <sub>2</sub> 20 mL min <sup>-1</sup> , variação de temperatura de 50 até 565°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....          | 58 |
| FIGURA 27: Espectro por infravermelho de gases removidos do processo de adsorção de ácido acético em fase de gás sobre H-Beta. Condições: Fluxo de N <sub>2</sub> 20 mL min <sup>-1</sup> , variação de temperatura de 50-600°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min..... | 60 |
| FIGURA 28: Termograma com TG, DTG e deconvolução para a remoção de metanol da superfície da zeólita H-Beta. Condições: Fluxo de N <sub>2</sub> 20 mL min <sup>-1</sup> , variação de temperatura de 50 até 650°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....                | 61 |
| FIGURA 29: Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-Beta, adsorção de ácido acético sobre H-Beta (ads_AA); adsorção de metanol sobre H-Beta (ads_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético). Condições: 25 °C, na região de 1300-650 cm <sup>-1</sup> .....          | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 30: Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-Beta, adsorção de ácido acético sobre H-Beta (ads_AA); adsorção de metanol sobre H-Beta (ads_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético). Condições: 25 °C, na região de 1900-1300 cm <sup>-1</sup> .....   | 63 |
| FIGURA 31: Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-Beta, adsorção de ácido acético sobre H-Beta (ads_AA); adsorção de metanol sobre H-Beta (ads_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético. Condições: 25 °C, na região de 4000-2400 cm <sup>-1</sup> .....    | 65 |
| FIGURA 32: Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-ZSM-5, adsorção de ácido acético sobre H-ZSM-5 (ads_AA); adsorção de metanol sobre H-ZSM-5 (ads_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético. Condições: 25 °C, na região de 4000-2400 cm <sup>-1</sup> ..... | 68 |
| FIGURA 33: Modelos teóricos mais estáveis da adsorção de ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-Beta. Ads_AA(C=O): adsorção de ácido acético pelo grupo carbonila; ads_AA(OH): adsorção de ácido acético pelo grupo hidroxila.....                | 69 |
| FIGURA 34: Modelo teórico mais estável da adsorção de metanol sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-Beta a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                                                                                          | 72 |
| FIGURA 35: Modelos teóricos mais estáveis referentes a co-adsorção de metanol e ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-Beta, otimizados a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                                              | 75 |
| FIGURA 36: Perfil energético (kJ mol <sup>-1</sup> ) para a etapa de adsorção (ads) e co-adsorção (coads) referidas a metanol (MOH) e ácido acético(AA) sobre H-Beta, calculados a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                         | 77 |
| FIGURA 37: Perfil energético (kJ mol <sup>-1</sup> ) para a etapa de adsorção (ads) e co-adsorção (coads) referidas a metanol (MOH) e ácido acético(AA) sobre H-ZSM-5, calculados a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                        | 79 |
| FIGURA 38: Modelos teóricos mais estáveis referentes a co-adsorção de metanol e ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-ZSM-5, otimizados a nível M06-2X/6-31G(D).....                                                                             | 80 |

## SUMÁRIO

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| RESUMO.....                                                                                      | xiii      |
| ABSTRACT.....                                                                                    | xiv       |
| <b>CAPITULO I. INTRODUÇÃO.....</b>                                                               | <b>1</b>  |
| <b>OBJETIVOS.....</b>                                                                            | <b>4</b>  |
| <b>CAPITULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                                   | <b>5</b>  |
| 2. 1. Importância das energias alternativas.....                                                 | 5         |
| 2. 2. Matérias primas empregadas na cadeia de produção de Biodiesel .....                        | 8         |
| 2. 3. Rotas de produção do biodiesel comercial .....                                             | 9         |
| 2. 4. Catálise e Catalisadores .....                                                             | 11        |
| 2. 5. Catalisadores heterogêneos .....                                                           | 12        |
| 2. 6. Zeólitas: composição e estrutura .....                                                     | 14        |
| 2. 7. Cavidades e canais.....                                                                    | 17        |
| 2. 8 Zeólitas como catalisadores .....                                                           | 18        |
| 2. 9. Zeólitas ácidas.....                                                                       | 21        |
| 2. 10. Reação de transesterificação.....                                                         | 23        |
| 2. 11. Reação de esterificação por catálise heterogênea.....                                     | 25        |
| 2. 12. Mecanismos para a reação de esterificação catalisada por zeólitas ácidas.....             | 27        |
| 2. 13. Química computacional.....                                                                | 30        |
| 2. 14. Química computacional aplicada à catálise com zeólitas.....                               | 33        |
| 2. 15. Modelos de agregados atômicos (Cluster).....                                              | 34        |
| 2. 16. Método híbrido: ONIOM (Own N-layer integrated molecular Orbital molecular Mechanics)..... | 35        |
| <b>CAPITULO III. REULTADOS. ESTUDO TEÓRICO DA MODELAGEM DE ÁCIDOS GRAXOS.....</b>                | <b>37</b> |
| 3. 1. Introdução .....                                                                           | 37        |
| 3. 2. Materiais e métodos.....                                                                   | 38        |
| 3. 3. Resultados e discussões.....                                                               | 38        |

|                                                                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3. 4. Conclusão.....                                                                                                                                         | 42        |
| <b>CAPITULO IV - RESULTADOS - ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO E METANOL SOBRE A SUPERFÍCIE DAS ZEÓLITAS H-BETA E H-ZSM-5.....</b> | <b>44</b> |
| 4. 1. Introdução.....                                                                                                                                        | 44        |
| 4. 2. Materiais e métodos.....                                                                                                                               | 45        |
| 4. 2. 1. Síntese dos catalisadores.....                                                                                                                      | 45        |
| 4. 2. 2. Caracterização dos catalisadores .....                                                                                                              | 46        |
| 4. 2. 3. Caracterização do processo de adsorção por TGA-IV e FTIR-ATR.....                                                                                   | 46        |
| 4. 2. 4. Estudo Computacional.....                                                                                                                           | 47        |
| 4. 3. Resultados e discussões.....                                                                                                                           | 50        |
| 4. 3. 1. Caracterização da zeólita H-Beta e H-ZSM-5.....                                                                                                     | 50        |
| 4. 3. 2. Termogravimetria aplicada na adsorção de ácido acético e metanol sobre a superfície da zeólita H-Beta e H-ZSM-5.....                                | 57        |
| 4. 3. 3. FTIR-ATR aplicada na adsorção de ácido acético e metanol sobre a superfície da H-zeólitas .....                                                     | 61        |
| 4. 3. 4. Estudo Teórico.....                                                                                                                                 | 69        |
| 4. 3. 4. 1. Adsorção de ácido acético sobre H-zeólitas.....                                                                                                  | 69        |
| 4. 3. 4. 2. Adsorção de metanol sobre H-zeólitas.....                                                                                                        | 71        |
| 4. 3. 4. 3. Co-adsorção de metanol e ácido acético sobre H-zeólitas.....                                                                                     | 74        |
| 4. 3. 4. 4. Avaliação das estruturas mais estáveis para H-ZSM-5 .....                                                                                        | 78        |
| 4. 4. Conclusão.....                                                                                                                                         | 81        |
| <b>ANEXO 1.....</b>                                                                                                                                          | <b>84</b> |
| <b>CAPITULO V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                                                           | <b>85</b> |

GOMES, Glaucio José. MSc, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Abril de 2016. **Estudo experimental e teórico de zeólitas H-BETA e H-ZSM-5 na produção de ésteres alquílicos**. Dr. Cleber Antonio Lindino, Dra. María Fernanda Zalazar.

## RESUMO

A aplicação de zeólitas em processos catalíticos é de grande interesse em inúmeras reações químicas para transformação de biomassa em produtos de maior valor agregado. Neste sentido a conversão de ácidos graxos em ésteres catalisadas por H-zeólitas recentemente ganha grande atenção na academia e na indústria uma vez que fornece uma rota sustentável dentro da Química Verde destinada à produção de produtos químicos e energia, de interesse na produção de biodiesel. Assim, a reação de esterificação por catálise heterogênea é complexa envolvendo inúmeros passos reacionais na superfície que podem ocorrer simultaneamente sendo de interesse também compreender os passos elementares envolvidos nesta reação. Nesta dissertação buscou-se compreender o processo de adsorção de metanol e ácido acético como modelos de reação para ácidos graxos sobre a superfície da zeólita H-Beta e H-ZSM-5 por termogravimetria (TGA-IV), espectroscopia (FTIR e FTIR-ATR) e a aplicação de estudos teóricos [cálculos DFT a nível M06-2X/6-31G(D)] como suporte aos dados experimentais. Os resultados encontrados para ambas as zeólitas por TGA-IV permitiram estudar a adsorção de ácido acético e metanol, sendo identificados diferentes processos de perda de massa correlacionados com a forma de adsorção (adsorção física e química). Os espectros obtidos por FTIR-ATR nos indicaram que o ácido acético se encontra molecularmente adsorvido sobre H-Beta, a partir do grupo carbonila com os sítios de Brønsted e o grupo hidroxila com o sítio de Lewis, é comprovada pelas frequências vibracionais do modelo teórico. A adsorção de ácido acético por C=O sobre o sítio de Brønsted é mais estável que outras propostas encontradas na literatura. Para a zeólita H-ZSM-5 os espectros de FTIR-ATR informaram alterações na composição estrutural do material o qual não foi possível realizar comparações com estudo teórico. Por outro lado os cálculos teóricos puderam prever diferentes modelos de adsorção/co-adsorção de ácido acético e metanol sobre a superfície de H-zeólitas a fim de proporcionar informações que podem auxiliar a interpretação do primeiro passo da reação de esterificação ácido acético e metanol em H-Beta e H-ZSM-5.

**PALAVRAS-CHAVE:** Catalisadores Sólidos Ácidos, Espectroscopia, Catálise Computacional.

GOMES, Glaucio José. MSc, University of West of Paraná, April 2016. **Experimental and theoretical study of H-BETA e H-ZSM-5 zeolites in the production of alkyl esters.** Dr. Cleber Antonio Lindino, Dra. María Fernanda Zalazar.

## **ABSTRACT**

The application of zeolites in catalytic processes is of great interest in several chemical reactions that involves transformation of biomass into higher value-added products. In a similar sense, conversion of fatty acids into esters catalyzed by H-zeolites have sprouted a widely-varied academic and industrial attention due to it providing a sustainable route inside the Green Chemistry for the production of chemicals and energy, of interest in biodiesel synthesis. Thermogravimetric analysis (TGA-IR), FTIR and FTIR-ATR spectroscopy, and theoretical studies [DFT method at M06-2X/6-31G(D) level] as support of experimental data are employed to investigate the adsorption of methanol and acetic acid as reaction models of fatty acids on the surface of H-Beta and H-ZSM-5 zeolites. The results obtained by TGA-IR for adsorption of acetic acid and methanol in both zeolites show different processes of mass loss that correlated with the adsorption mode (physical and chemical adsorption). The spectra obtained by FTIR-ATR show that acetic acid is molecularly adsorbed on H-Beta through the carbonyl group on the Brønsted site and, by the hydroxyl group on the Lewis site, the experimental evidence is supported by the theoretical vibrational analysis. The acetic acid adsorption by C=O on the Brønsted site is more stable than other proposals of adsorption found in the literature. For H-ZSM-5 zeolite, FTIR-ATR spectrum reported changes in the structural composition of the material, therefore it was not possible to compare theoretical and experimental results. Moreover, different models of adsorption/co-adsorption of acetic acid and methanol on the surface of H-zeolites have been studied by theoretical calculations in order to provide information that could be helpful in the interpretation of the first step of the mechanism of acetic acid esterification with methanol on H-Beta and H-ZSM-5 zeolites.

**KEYWORDS:** Solid Acids Catalyst, Spectroscopy, Computational Catalysis.



## **CAPITULO I - INTRODUÇÃO**

O crescimento populacional e o intenso consumo de recursos naturais tende a alavancar diversos problemas relacionados à degradação ambiental (CRAICE, 2012; ROBALINO-LÓPEZ *et al.*, 2015) e, suprir a demanda energética neste cenário torna-se um interessante desafio, uma vez que os setores produtivos baseados em matrizes não renováveis representam no mundo a maior fonte de energia.

Segundo os estudos de Solaymani e Kari (2011), as exportações de produtos petroquímicos foram de modo geral altas nos últimos anos, enquanto que o PIB (Produto Interno Bruto) de países importadores de derivados de petróleo manteve-se baixo. Assim, qualquer impacto na variação do preço de produção de petróleo afeta a economia estável de diversos países, bem como a logística destinada a atender outros mercados a nível nacional/internacional, conduzindo a uma redução ou aumento na procura de produtos e serviços (LOBO *et al.*, 2009; TRANSPORTATION ECONOMICS & MANAGEMENT SYSTEMS, 2008).

Desta forma, processos alternativos que visam o uso da biomassa se destacam como ferramentas para um desenvolvimento sustentável nas áreas ambientais, sociais e econômicas (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

A biomassa é de grande importância na produção de energias alternativas, a fim de descentralizar a matriz energética, agregando maior valor aos biocombustíveis (VAN DAM *et al.*, 2009). O uso de recursos naturais apresenta inúmeras vantagens técnicas frente aos derivados de petróleo, como baixo custo de obtenção, biodegradabilidade e são menos poluentes (SUAREZ *et al.*, 2007).

Dentro das principais fontes de energias vindouras da biomassa, o biodiesel se destaca por ser derivado de óleos e gorduras de origem vegetal e animal (RAMADHAS *et al.*, 2005). Este biocombustível se expande por diversos países como Argentina, Brasil, Estados Unidos, Colômbia, China, França, entre outros. No continente americano, a principal matéria prima (MP) na cadeia de produção do biodiesel é o óleo de soja, devido ao fator de que Estados Unidos, Brasil e Argentina são os maiores produtores do grão no mundo (DOLABELLA, 2011).

O emprego de coprodutos gordurosos tais como óleos de fritura usados na cocção de alimentos, gorduras de esgoto, gorduras de suínos, bovinos e de aves apresentam um grande potencial na produção do combustível alternativo, e os diferentes materiais empregados na síntese influenciam nas propriedades físico-

químicas do biodiesel. Com estrutura definida pela presença de inúmeros ácidos carboxílicos e extensas cadeias carbônicas, geralmente estes compostos são representados por ácidos graxos livres (AGL's) como o ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1-9c), ácido linoleico (C18:2-9c;12c) entre outros (LEE *et al.*, 2014).

A produção atual do biodiesel pode ser realizada por processos como a esterificação (LEE e SAKA, 2010; BORGES e DÍAZ, 2012), transesterificação (RAMEZANI *et al.*, 2010; ALPTEKIN e CANAKC, 2011), hidroesterificação (SOUSA *et al.*, 2010), processos termoquímicos sob condições elevadas de temperatura e pressão (MADRAS *et al.*, 2004; QUESADA-MEDINA *et al.*, 2011; SOTO *et al.*, 2014) e processos biológicos (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014). Em escala industrial, a transesterificação por catálise básica é o mecanismo de menor custo e que apresenta bons rendimentos, sendo o principal processo de obtenção para o biodiesel no mundo (ABREUA *et al.*, 2005). De acordo com Atadashi e colaboradores (2012), MP's que possuem acidez acima de 3% são indesejáveis na transesterificação, pois limitam a viabilidade do processo, resultando na formação de emulsões que consomem os reagentes envolvidos, deste modo é necessário empregar métodos como a esterificação de ácidos graxos livres de baixa qualidade.

A reação de esterificação de ácidos carboxílicos catalisados por sólidos é desejável na indústria química, uma vez que neste processo de forma convencional se utiliza ácidos minerais tais como, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl), ácido iodídrico (HI) e ácidos orgânicos (-COOH), que provocam a corrosão de equipamentos, elevam custos relacionados com tratamento de efluentes, separação e purificação de produtos e coprodutos (LILJA *et al.*, 2002). Por estas questões, estudos que visam o emprego de catalisadores heterogêneos são importantes na produção de ésteres alquílicos, que representam grande parte de produtos químicos utilizados na obtenção de medicamentos, plastificantes, conservantes para alimentos, solventes, cosméticos e biocombustíveis (MCCRACKEN e DICKSON, 1967; LOTERO *et al.*, 2005).

Devido à importância econômica da reação de esterificação, diversos catalisadores heterogêneos tais como zeólitas, óxidos-sais inorgânicos, compostos de coordenação, líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos-bases orgânicos e materiais lamelares são estudados para inúmeras reações catalíticas (CORDEIRO *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2014). Sendo assim, dentro da grande

diversidade de sólidos catalíticos, as zeólitas ácidas são de suma importância em processos catalíticos devido à alta seletividade de forma e estabilidade térmica, conferindo a estes materiais o uso em uma ampla gama de aplicações industriais (CORMA *et al.*, 2007; COTERILLO, 2012).

A atividade catalítica de zeólitas ácidas dentro da reação de esterificação é investigada por inúmeros autores na obtenção de ésteres alquílicos (KOSTER *et al.*, 2001; KIRUMAKKI *et al.*, 2006; CHUNG *et al.*, 2008; BEDAR *et al.*, 2012), uma vez que, diferente da catálise homogênea ácida, a catálise heterogênea envolvendo zeólitas se apresenta com algumas complicações relacionadas às diversas etapas reacionais, que incluem principalmente a adsorção, reação química de superfície e dessorção sobre o sítio catalítico. O entendimento de passos reacionais a fim de descrever um possível modelo de reação facilita a otimização de reatores químicos envolvidos no processo, bem como a compressão das variáveis, possibilitando a tomada de decisão na otimização do sistema reacional.

Assim, é importante estudar a adsorção de reagentes (álcool e ácido carboxílico) sobre a superfície de zeólitas ácidas e este estudo tem como primeiro passo a obtenção de uma proposta de modelo reacional para esterificação catalisada por H-zeólitas, uma vez que as hipóteses descritas por Kirumakki *et al.*, 2006 e Bedard *et al.*, 2012, por modelos cinéticos se contrapõem na etapa de adsorção do ácido carboxílico sobre o sítio ácido de Brønsted.

A fim de detalhar com maior precisão a reação de esterificação de ácidos carboxílicos catalisados por H-zeólitas, faz-se necessário e interessante a utilização de estudos teóricos, uma vez que na literatura se encontram diferentes propostas de mecanismos reacionais. Portanto, por meio do estudo teórico é possível descrever e prever etapas envolvidas na reação química de forma isolada, fornecendo inúmeras informações a nível atômico e molecular, que facilitam identificar as espécies envolvidas sobre a superfície e caracterizar o comportamento do catalisador sob determinadas condições de operação (NASCIMENTO, 2002; MYNSBRUGGE *et al.*, 2012). Desta maneira, nesta investigação centrou-se em estudar de forma experimental por métodos de espectroscopia e química teórica na aplicação da Teoria do Funcional da Densidade a adsorção de metanol e ácido acético como modelos de reação para ácidos graxos sobre a superfície das zeólitas H-Beta e H-ZSM-5.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

Investigar passos elementares da reação de esterificação de ácidos graxos livres na catalisados por zeólitas H-Beta e H-ZSM-5, na produção de ésteres alquílicos, por técnicas de espectroscopia e aplicação de estudos teóricos usando ferramentas computacionais.

### **Objetivos Específicos**

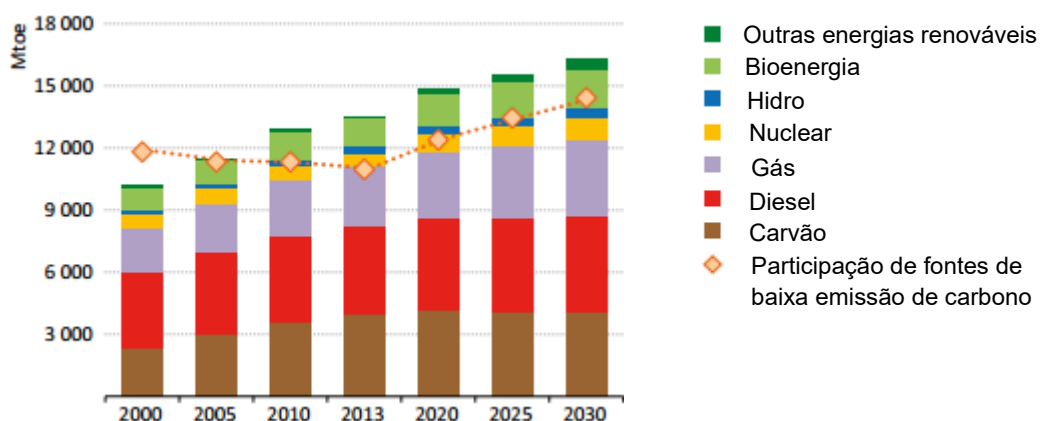
- Sintetizar e caracterizar as zeólitas H-Beta e H-ZSM-5;
- Estudar o processo de adsorção de ácido acético e metanol sobre o sítio ácido de Brønsted das H-zeólitas;
- Usar métodos da química computacional como suporte para compreender a nível molecular o processo de adsorção e co-adsorção de ácido acético com metanol sobre a superfície de H-zeólita, como passo elementar para a reação de esterificação.

## CAPITULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2. 1. Importância das energias alternativas

O consumo frequente de recursos naturais tende a trazer diversas preocupações relacionadas à demanda energética. Neste contexto, diversos países apresentam políticas voltadas para investimentos em soluções energéticas, visando a mitigação de efeitos climáticos e a segurança energética (IEA e OECD, 2008).

Dados publicados pela Agência Internacional de Energia (IEA), apontam um investimento cada vez maior na participação de fontes de energias de baixa emissão de carbono, já que, como ilustra a Figura 1, o carvão, o diesel e o gás natural representam ainda grande porcentagem da demanda global por energias primárias até 2030.

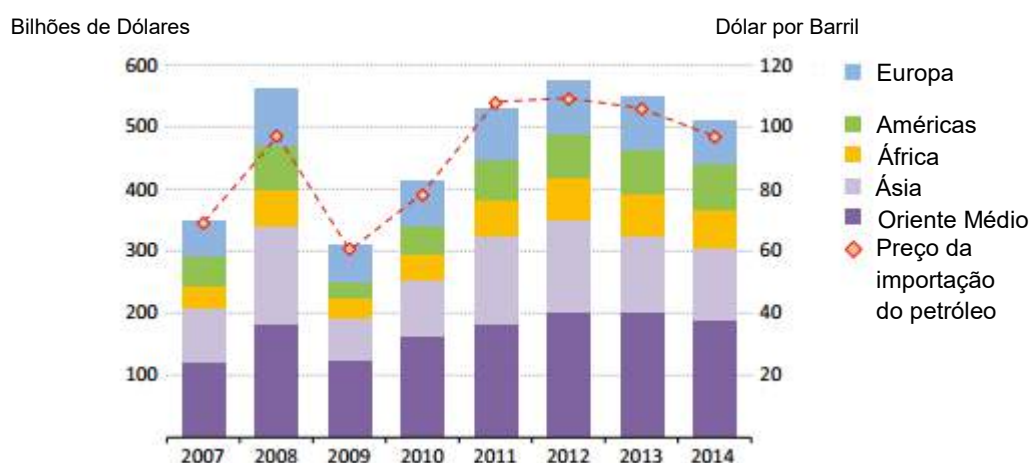


**Figura 1:** A demanda global de energia primária entre os anos de 2000 até 2030. Fonte: IEA 2015, adaptado pelo autor.

Observa-se que as energias renováveis apresentam uma maior participação na demanda de energia mundial a partir do ano de 2013 e os recursos não renováveis possuem uma elevada perspectiva de crescimento frente às energias renováveis.

Os recursos petroquímicos no mundo recebem grandes incentivos fiscais, com o intuito de favorecer o consumidor e o produtor, algumas vezes com a intenção de manter o custo de energia estável por razões sociais e, por este fator, os recursos não renováveis dificultam investimentos voltados para energias renováveis, devido à baixa competitividade de valores.

Com base em dados do IEA (2015), em 2014 foram estimados investimentos de 510 bilhões de dólares para reduzir os preços do combustível fóssil para o consumidor final, conforme apresenta a Figura 2, na qual pode se apreciar o investimento em petróleo por diferentes regiões e o preço do barril entre os anos de 2007 a 2014.



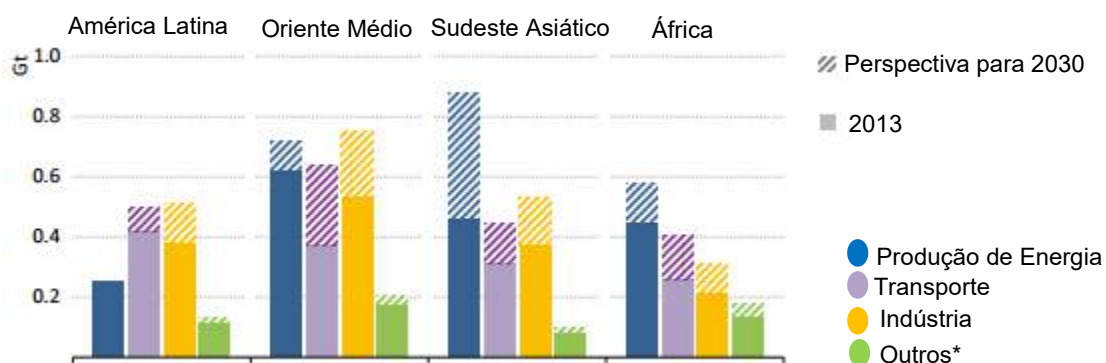
**Figura 2:** Valor de subsídios ao consumo de combustível fóssil mundial. Fonte: IEA (2015), adaptado pelo autor.

Atualmente, cerca de 10% das emissões de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) no mundo estão relacionadas a combustíveis subsidiados, e isso equivale a um incentivo para emitir uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, o qual potencializa os impactos ambientais pela ação dos efeitos climáticos e gera diversos problemas de saúde para a sociedade como um todo, sendo contabilizados estes dois fatores como gastos para os cofres públicos.

A demanda por energia, segundo as perspectivas do IEA (2015), para 2030 prevê que os setores industriais, transporte e produção de energia são os setores que apresentam as maiores emissões de CO<sub>2</sub> (Figura 3). O Oriente Médio apresenta as maiores taxas de emissão do gás poluente, uma vez que o baixo custo da energia principalmente de fontes petroquímicas é atrativo para investimentos industriais como um incentivo ao consumo.

O Sudeste Asiático demonstra uma baixa emissão de CO<sub>2</sub> com respeito à construção civil frente às demais regiões, como ilustrado na Figura 3, e este fator se deve ao investimento em novas construções sustentáveis e a avaliação do

desempenho energético de diversos eletrodomésticos, bem como a busca por tecnologias de baixas emissões de carbono. Mesmo assim, o Sudeste Asiático até 2025 tende a apresentar as maiores taxas de emissão de CO<sub>2</sub>, com relação à produção de energia, uma vez que nesta região o petróleo é a fonte mais abundante de energia.



**Figura 3:** Emissão de CO<sub>2</sub> por setor e região. \*Outros representam os setores da agricultura e construção civil. Fonte: IEA 2015, adaptado pelo autor.

Para as emissões de CO<sub>2</sub> na América Latina, todos os setores apresentam menores emissões de gases poluentes (CO<sub>2</sub>), quando comparados com as regiões do Oriente Médio e Sudeste Asiático.

A produção de energia não apresenta perspectivas de crescimento com respeito à emissão de CO<sub>2</sub> para atmosfera, uma vez que grande parte da matriz energética é representada por energias renováveis, conforme dados relatados por Hofsetza e Silva (2012).

No setor de transporte, as emissões de CO<sub>2</sub> na América Latina são maiores quando comparadas com as demais regiões (Figura 3), uma vez que a logística de transporte de matérias primas e produtos são realizados por meio das rodovias, principalmente com veículos abastecidos com diesel (Monteiro, 1998).

De acordo com Morón-Villarreyes *et al.*, (2007), motores a diesel são utilizados em diversas atividades dentro de inúmeros setores, tais como transporte, agricultura, atividades militares, geração de energia elétrica, construção civil, motores marítimos e mineração. Conforme Özener *et al.*, (2014), estes motores, quando abastecidos com diesel, emitem uma grande quantidade de CO (monóxido de carbono) devido à queima incompleta na câmara de combustão e, assim, a

utilização de percentuais de biodiesel ao diesel petroquímico tende a reduzir a emissões de CO.

Segundo Wehrmann *et al.*, (2010), no Brasil, 70% da poluição do ar em grandes centros é causada por motores ciclo diesel. Assim sendo, é de fundamental importância a utilização de biocombustíveis tais como o biodiesel e o etanol para mitigar problemas relacionados a emissão de gases poluentes, gerando desenvolvimento regional e a diminuição de importações relacionadas a derivados de petróleo (GARCEZ e VIANNA, 2009).

De acordo com os dados do IRENA (International Renewable Energy Agency), em 2014 as energias alternativas geraram 7,7 milhões de empregos formais e informais no mundo, com destaque países como China, Brasil, Estados Unidos, Índia, Alemanha, Indonésia, Japão, França, Bangladesh e Colômbia. As principais fontes de energias que mais movimentaram as relações entre empregado e empregador foram as indústrias de energia fotovoltaica, biocombustíveis líquidos, energia eólica e biomassa. Estes dados demonstram que, além da importância econômica relacionada à diminuição do uso de derivados de petróleo, as questões ambientais, a geração de emprego e a segurança energética tendem a ganhar maior importância com respeito ao uso de novas energias sustentáveis.

## 2. 2. Matérias primas empregadas na cadeia de produção de Biodiesel

As matérias primas para a produção deste biocombustível podem ser adquiridas das mais diversas fontes tais como óleo de algodão, canola, palma, peixe, soja, amendoim, pinhão manso (*Jatropha curcas*), coco, girassol, óleos residuais, gordura bovina, de frango e suína (PARENTE, 2003). Atualmente, a cadeia de produção do biodiesel na América Latina tem como principal matéria prima o óleo de soja (LEE *et al.*, 2014).

A produção mundial de biodiesel é dominada por óleos comestíveis sendo estes pertencentes à primeira geração de tal biocombustível, sendo que o custo destes óleos é maior que o preço do diesel de petróleo por se tratar de óleos de elevado grau alimentar, impactando negativamente na viabilidade econômica da produção do biodiesel quando comparado ao combustível derivado de petróleo (KANSEDO *et al.*, 2009). Também se deve salientar a existência do uso de óleos



não comestíveis que adentram como MP para combustíveis renováveis de segunda geração (SCHOLZ e SILVA, 2008), sendo estes mais competitivos economicamente, e não afetam diretamente a produção de alimentos por serem considerados coprodutos obtidos por meio de processos de cocção (JANAUNA e ELLIS, 2010).

Entretanto, os óleos e gorduras de origem animal, vegetal ou os resíduos graxos apresentam inúmeras diferenças correlacionadas as suas estruturas químicas e físicas. Como pode ser observado na Tabela 1, existe uma grande variação na composição de ácidos graxos de diferentes tipos de óleos.

**Tabela 1:** Composição de ácidos graxos pertencentes a algumas oleaginosas.

| Óleo/Gordura  | Composição de ácidos graxos (%)  |       |       |       |       |      |      |      |
|---------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
|               | C16:1                            | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C20  | C22  | C24  |
| Algodão       | 28,23                            | 0,89  | 13,27 | 57,51 | -     | -    | -    | -    |
| Soja          | 11,75                            | 3,15  | 23,26 | 55,53 | 6,31  | -    | -    | -    |
| Crambe        | 20,7                             | 0,70  | 18,86 | 9,00  | 56,8  | 2,09 | 0,08 | 1,12 |
| Colza         | 3,49                             | 0,85  | 64,4  | 22,30 | 8,23  | -    | -    | -    |
| Girassol      | 6,08                             | 3,26  | 16,93 | 73,73 | -     | -    | -    | -    |
| Óleo Residual | Depende do óleo de cozinha usado |       |       |       |       |      |      |      |

Fonte: O'BRIEN *et al.*, 2000, adaptado pelo autor.

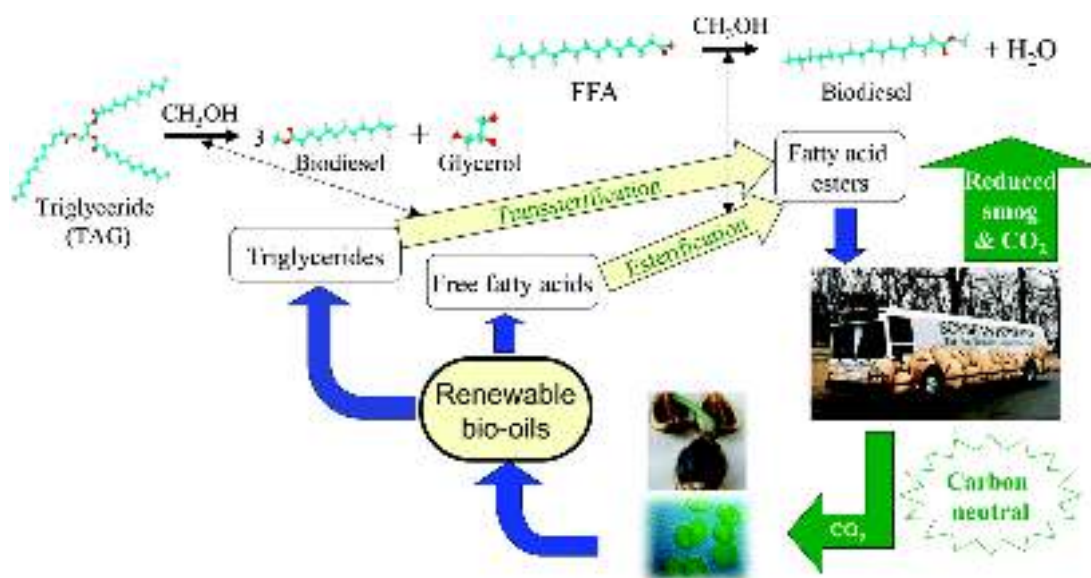
Usualmente os principais AGL's encontrados nos diferentes MP são C16 (ácido palmítico), C18:0 (ácido esteárico), C18:1-9c (ácido oleico), C18:2-9c;12c (ácido linoleico) e C18:3-9c;12c;15c (ácido linolênico) (O'BRIEN *et al.*, 2000), assim estes ácidos podem facilmente ser correlacionados a estabilidade oxidativa (WAZILEWSKI *et al.*, 2013), número de cetano, processo de hidrólise, aumento de viscosidade entre outras características que vão estar presentes no biocombustível.

Desta forma, é importante que o biodiesel atenda corretamente as especificações da ASTM D7151 (American Society of Testing and Materials) e a EN 14214 (União Europeia) responsáveis pelo controle de qualidade do biodiesel, estabelecendo padrões que fixam teores limites de contaminantes, que não venha interferir no desempenho e integridade do motor diesel. No Brasil, as especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) pela Resolução nº 07 de 2008, faz com que os critérios de avaliação para o biodiesel brasileiro fiquem mais restritos (Lôbo *et al.*, 2009).

## 2. 3. Rotas de produção do biodiesel comercial

O biodiesel é definido como combustível composto de ésteres alquílicos de cadeias longas derivados de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, podendo substituir parcialmente ou totalmente o diesel petroquímico. Este biocombustível apresenta inúmeras vantagens frente ao diesel derivado de petróleo como baixa emissão de CO, de sulfetos, de fuligens e de materiais particulados, resultando em uma combustão completa (GINTING *et al.*, 2012; ATADASHI *et al.*, 2013).

Comercialmente a produção de biodiesel é realizada pela transesterificação ou esterificação conforme ilustra a Figura 4.



**Figura 4:** Produção de Biodiesel via Transesterificação e esterificação. Fonte: Lee *et al.*, 2014, adaptado pelo autor.

A transesterificação de triacilgliceróis presentes em diversas oleaginosas ocorre via catálise básica na presença de um álcool de pequena cadeia carbônica, geralmente metanol, devido ao menor custo associado à separação de ésteres alquílicos e glicerina. Tal reação é sensível à presença de ácidos graxos livres, e, neste mesmo sentido a reação de esterificação se apresenta com a finalidade de produção de ésteres alquílicos, partindo de matérias-primas não comestíveis que possuem elevado concentração de AGL's.

Assim na transesterificação e esterificação, o processo catalítico é um fator indispensável para viabilidade do processo. Sabe-se que o uso dos catalisadores homogêneos básicos e ácidos são causadores de inúmeros problemas relacionados à separação de produtos e reagentes, sendo necessária a aplicação de processos aquosos envolvendo temperatura e neutralização, que resultam na formação de emulsões indesejáveis no caso dos catalisadores alcalinos e em um rigoroso tratamento para catalisadores ácidos (LOTTERO *et al.*, 2005). Assim, catalisadores heterogêneos se apresentam como soluções de interesse na obtenção de biodiesel, pois facilitam a separação dos produtos do meio reacional e podem ser reciclados e reutilizados várias vezes em um processo contínuo (KNOTHE, 2010).

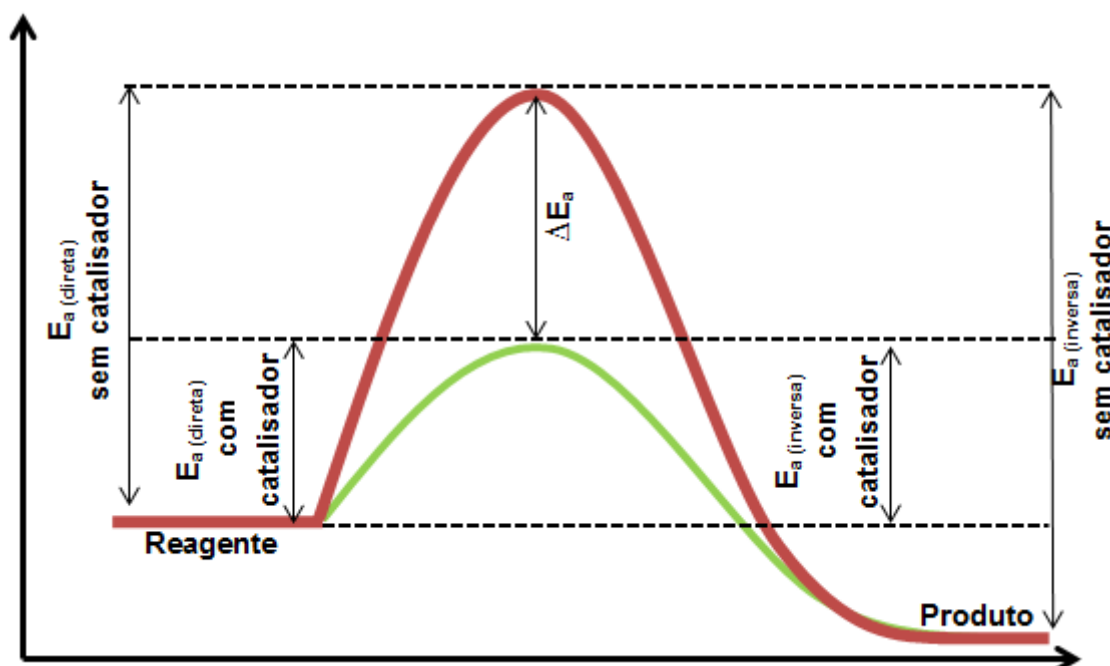
## 2. 4. Catálise e Catalisadores

Os catalisadores têm um papel crescente na busca da minimização de poluentes e na inovação de tecnologias verdes, bem como no desenvolvimento sustentável de processos industriais (ARMOR, 2011).

Os primeiros conceitos e definições de catalisadores (do grego *Katálisis*) foram descritos por Berzelius. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o processo químico que provoca o aumento da velocidade de reação química é por sua vez denominado de catálise, na qual o catalisador é um reagente que normalmente não é consumido ao final da reação. Assim sendo, o catalisador é recuperado após cada ciclo catalítico, sem alterar a composição de equilíbrio termodinâmico após o término da reação (FECHETE *et al.*, 2012).

A Figura 5 ilustra como um catalisador atua sobre uma determinada reação, na qual se observa a variação da energia de ativação ( $E_a$ ), na presença e ausência do catalisador. Conforme a Figura 5, o catalisador diminui a energia de ativação do complexo ativado, fornecendo trajetórias e colisões para choques atômicos, sendo que esta energia é suficientemente forte para quebrar ligações e a formação do produto almejado.

O sentido da reação direta é afetado na presença do catalisador, bem como o sentido inverso, uma vez que a alteração na velocidade reacional é modificada (ATKINS, 2009).



**FIGURA 5:** Energia de ativação de uma reação catalisada e não catalisada. Fonte: ATKINS (2009), adaptada pelo autor.

Os catalisadores em geral podem ser classificados como catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimas biológicas, ambas as classes podem ser voltadas para a produção de biodiesel, mas em função da estabilidade térmica e regeneração, os catalisadores heterogêneos sólidos são favoráveis dentro do ciclo catalítico, na redução de custos voltados aos processos transesterificação ou esterificação.

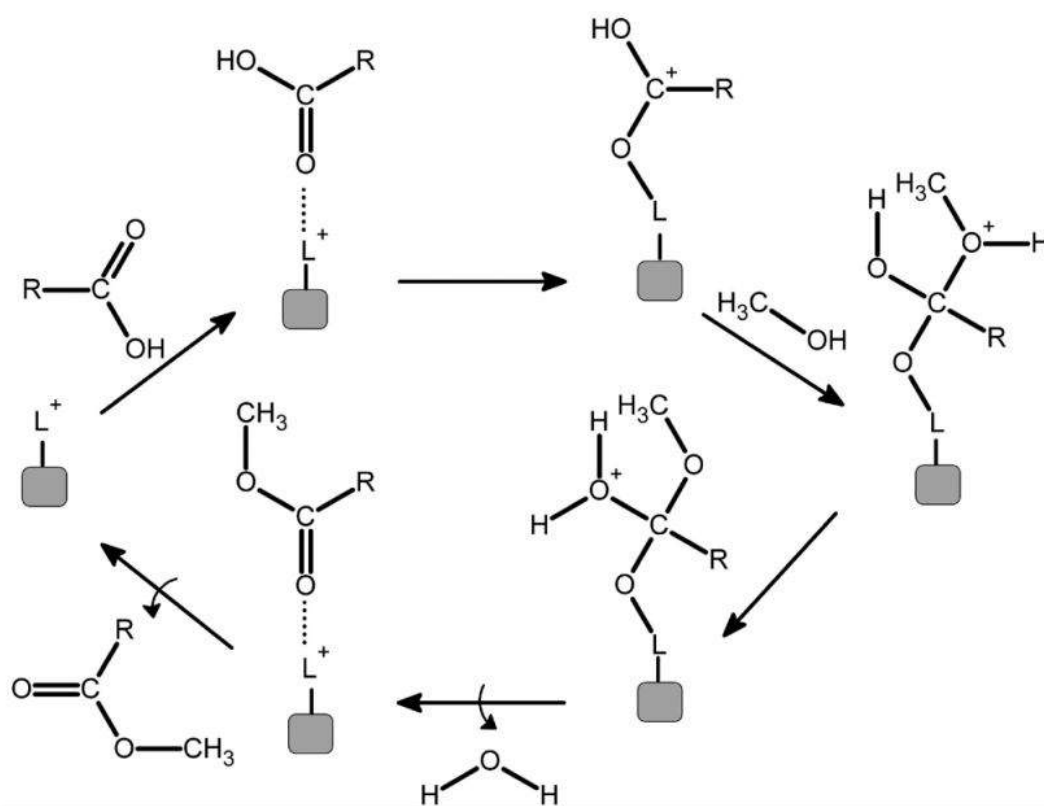
## 2. 5. Catalisadores heterogêneos

Devido à grande diversidade de funções em muitos processos químicos, a catálise heterogênea exerce um importante papel na sociedade industrializada causando um forte impacto na economia global (YILMAZ e MULLER, 2009), uma vez que está envolvido em aproximadamente 90% da fabricação de produtos químicos e 20% em processos industriais (LEE *et al.*, 2014).

A substituição dos catalisadores homogêneos ambientalmente nocivos por catalisadores heterogêneos em diferentes processos químicos é desejada (MASUDA *et al.*, 1998; BRAGA e MORGON, 2007; MORENO e RAJAGOPAL, 2009;

FECHETE *et al.*, 2012). Entretanto, envolve uma série de interrogações, uma vez que a catálise por estes materiais ocorre sobre a superfície, na qual se encontram inúmeras etapas reacionais como difusão dos reagentes ao catalisador, adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos e a dessorção do produto formado da superfície do material catalítico (CORNIL e HERRMANN, 2003).

A Figura 6 ilustra uma reação de esterificação de ácidos graxos na presença de metanol catalisada por sólidos demonstrando, assim a complexidade envolvida entre as diferentes etapas reacionais.



**FIGURA 6:** Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. L representa o sítio ácido de Lewis, e R representa o radical do ácido graxo. Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011.

Observa-se na Figura 6 que a molécula de ácido graxo (reagente) é adsorvida na superfície do catalisador, devido à presença da interação entre o par de elétrons do oxigênio da carbonila do ácido graxo e o cátion presente na estrutura do catalisador. Ao final da reação de esterificação, o monoéster (produto) formado permanece adsorvido na superfície do catalisador, para, em seguida, ocorrer a

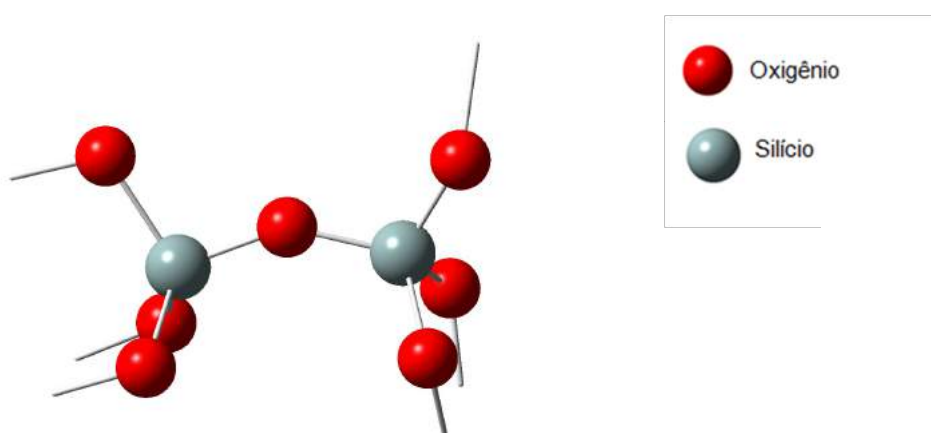
dessorção do monoéster, e a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (CORDEIRO *et al.*, 2011).

A atividade catalítica dos sólidos esta principalmente atrelada aos centros ativos e, desta forma, a eficiência catalítica e seletiva dos materiais necessita de estudos envolvendo estruturas e propriedades visando assim a otimização e disponibilidade dos centros catalíticos (FECHETE *et al.*, 2012). De modo especial, o uso de catalisadores heterogêneos tais como, zeólitas, sob condições suaves de operação, é um grande desafio para diferentes áreas da química verde, resultando na melhor concepção e inovação catalisadores e reatores químicos.

## 2. 6. Zeólitas: composição e estrutura

As zeólitas são cristais aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos, sendo estes sólidos formados por átomos tetraédricos de Silício (Si) e Alumínio (Al) capazes de formarem diferentes estruturas. Estes tetraedros estão ligados entre si por átomos de oxigênio, que criam aberturas formando poros de diversos tamanhos e dimensões (CORMA, 1995).

A Figura 7 representa dois tetraédricos de Silício, unidos por um compartilhamento de vértices, sendo esta a estrutura principal da formação de inúmeras zeólitas.

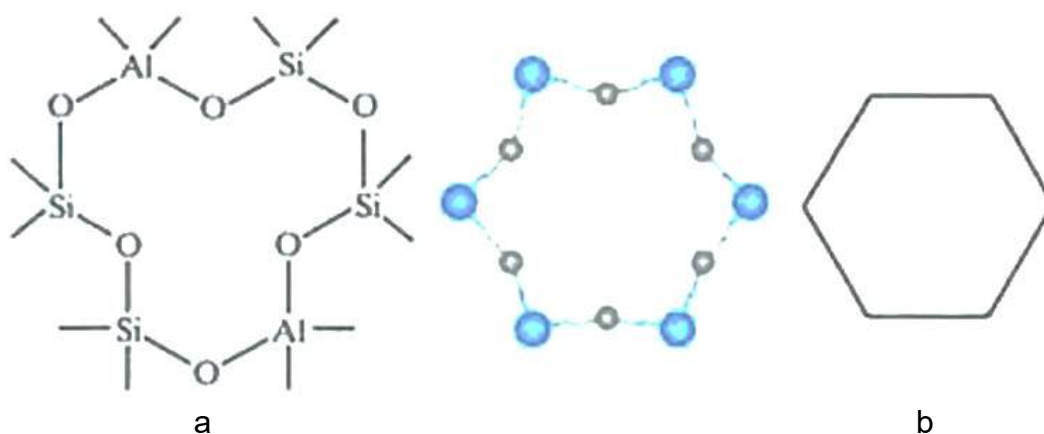


**Figura 7:** Unidade estrutural de construção de zeólitas.

Conforme a Figura 7, a unidade de construção primária das zeólitas é formada por átomos tetraédricos, podendo ser estes de alumínio ou silício, unidos por compartilhamentos de vértices formando desta maneira fortes ligações com o átomo de oxigênio. Os tetraedros de silício-oxigênio são neutros entre si quando estão conectados em um retículo tridimensional como no quartzo  $\text{SiO}_2$ . A troca de um Si (IV) por um Al (III), em tal estrutura cria uma instabilidade de carga eletrônica, que é estabilizada com uma carga positiva para cada  $[\text{AlO}_4]$ , e esta estabilização das cargas elétricas é realizada pelos cátions que podem ser inseridos no interior da zeólita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  etc.) (SMART e MOORE, 2005).

Os átomos tetraédricos podem ser unidos compartilhando um, dois, três ou quatro vértices, formando assim uma grande variedade de estruturas diferentes, e estas estruturas são conhecidas como anéis de seis átomos, com um átomo tetraédrico em cada interseção de duas linhas retas, conforme ilustrado na Figura 8.

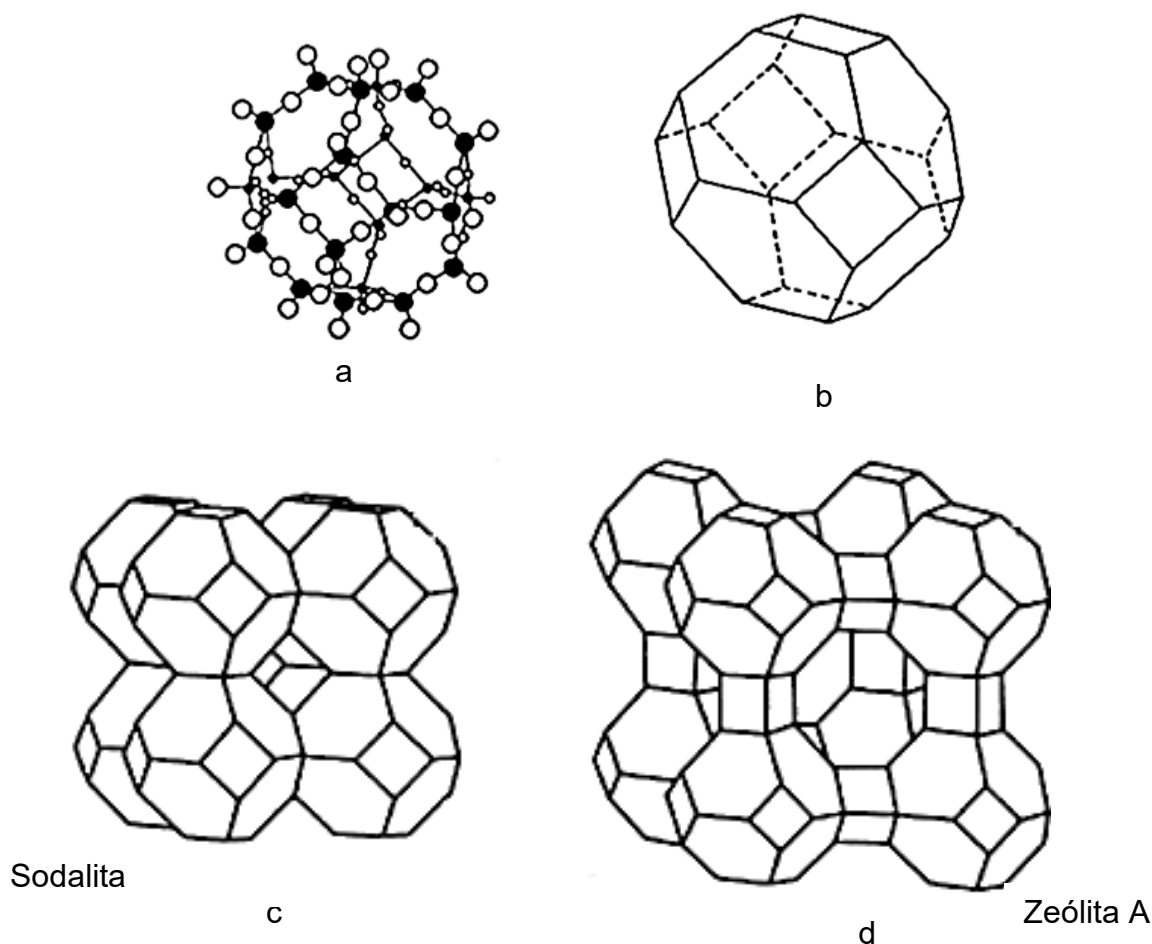
A Figura 8 representa seis tetraedros unidos, desenhados em uma linha reta para ilustrar as ligações de oxigênio que conectam átomos de Al e Si.



**FIGURA 8:** a) Anel de seis átomos tetraédricos sendo dois de Al e quatro de Si. b) Representação simplificada apresentada como um hexágono. Fonte: SMART e MOORE, 2005.

Na Figura 9 se ilustra uma unidade do sólido sodalita, sendo conhecida como um material cristalino altamente simétrico. Muitas zeólitas (9.c; 9.d) se baseiam em unidades sodalita, nas quais este mineral é composto por anéis de quatro membros compartilhados por duas unidades de sodalita em uma rede primitiva, sendo que a

cavidade criada pelas unidades de uma sodalita forma uma única unidade preenchendo todo o espaço da célula unitária.



**FIGURA 9:** a) Unidade de sodalita. b) Representação simplificada. c) e d) Armação estrutural de zeólitas construídas a partir de unidades de sodalita. Fonte: SMART e MOORE, 2005, adaptado

Estes materiais apresentam átomos tetraédricos localizados entre interseções de quatro linhas, já que as pontes de oxigênio se formam por compartilhamento de quatro vértices de tetraedros.

A Figura 9.c e 9.d representa duas estruturas de zeólitas, sendo elas sodalita e zeólita A, demonstrando a armação de estrutural, bem como seus respectivos canais. Observa-se que a zeólita A é formada inicialmente por unidades de sodalitas como estrutura base para sua formação estrutural e ambas as estruturas se diferenciam pelas ligações de oxigênio que interligam cada unidade de sodalita.



## 2. 7. Cavidades e canais

Uma das características estruturais de maior relevância para as diversas zeólitas existentes são as cavidades/poros que formam o interior da estrutura sólida, sendo estas cavidades de diversas dimensões moleculares, podendo adsorver espécies que apresentam menor dimensão de tamanho em relação ao diâmetro dos canais. A cavidade é um fator que controla as moléculas que podem ou não ser adsorvidas no interior das zeólitas, sendo esta característica definida pelo número de tetraedros que formam a circunferência do canal, determinando assim o tamanho do anel (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A Tabela 2 exemplifica alguns tamanhos de poros das zeólitas mais citadas na literatura, na qual os microporos são classificados por tamanho, sendo poros pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ).

**Tabela 2:** Tamanhos dos poros de algumas zeólitas.

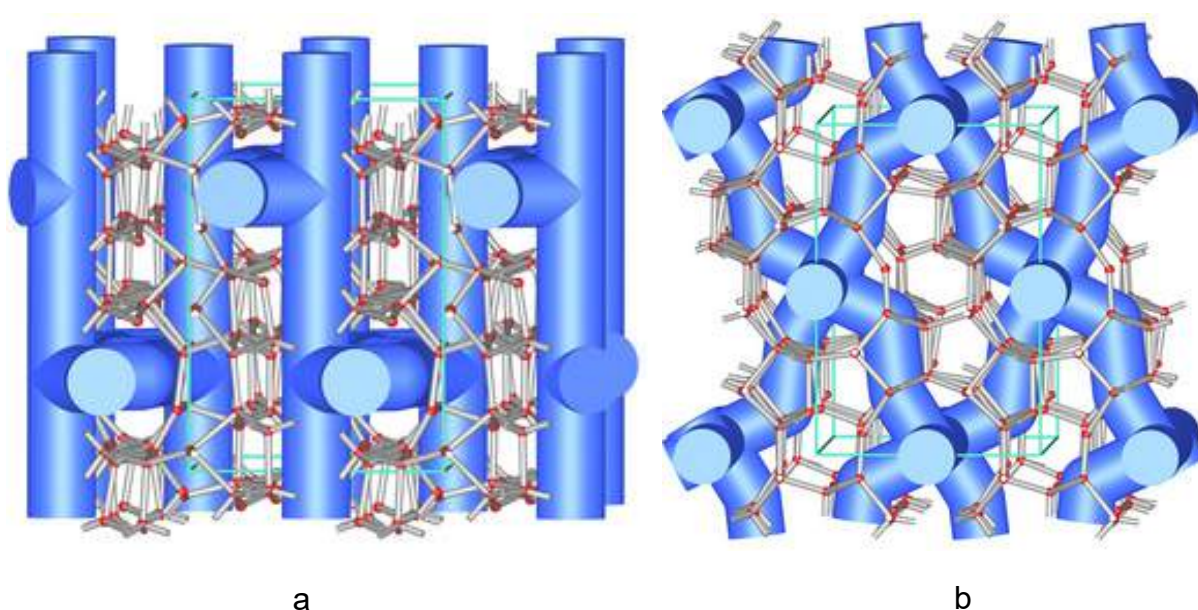
| Microporo    | Diâmetro do Poro ( $\text{\AA}$ ) | Nome Comum   | Símbolo estrutural |
|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------------|
| Pequeno      | 4,1                               | Zeólita A    | LTA                |
| Médio        | 5,3 x 5,6                         | TS-1, ZSM-5  | MFI                |
|              | 3,9 x 6,3                         | AIPO-11      | AEL                |
|              | 5,5 x 6,2                         | ZSM-12       | MTW                |
|              | 7,3                               | AIPO-5       | AFI                |
| Grande       | 7,4                               | Zeólita X, Y | FAU                |
|              | $\sim 6 \times \sim 7$            | Zeólita BETA | BEA                |
|              | 7,9 x 8,7                         | AIPO-8       | AET                |
| Super Grande | 12,1                              | VPI-5        | VFI                |
|              | 13,2 x 4,0                        | Cloverita    | CLO                |
| Mesoporoso   | 15-100                            | MCM-41       | -                  |

LUNA e SCHUCHARDT, 2001, adaptada pelo autor.

Segundo a IZA (International Zeolite Association), as cavidades podem ser classificadas em termos de número de átomos tetraédricos que formam os anéis de controle de difusão através dos canais. O tamanho em termos de dimensões dos

diâmetros dos canais contribui para explicar os resultados da atividade catalítica em função da topologia dos microporos (CORMA *et al.*, 2009).

As zeólitas apresentam canais tridimensionais como pode ser apreciado na Figura 10, na qual se observa duas estruturas de zeólitas, uma com canais retos e a outra com canais em *zig-zag*. Estas estruturas de canais complexas apresentam diferentes tipos de forma que podem ser usadas para direcionar uma determinada reação catalítica para a maior formação de produtos desejáveis evitando reações secundárias indesejáveis (CORMA, 1997).



**FIGURA 10:** a) Ilustração de canais retos. b) Ilustração de canais em *zig-zag*. Fonte: VORLESUNG.

Os canais ilustrados na Figura 10 são de grande importância em uma reação química, pois a conversão dos reagentes depende da probabilidade de estes terem livre acesso aos sítios ácidos e do tempo em que eles levam para transcorrer o interior do sólido.

## 2. 8. Zeólitas como catalisadores

As zeólitas se destacam por possuírem um grande interesse industrial, pois apresentam uma vasta área de aplicações, como trocadores de cátions, adsorventes, peneiras moleculares para separar moléculas de diferentes tamanhos e catalisadores de diversas reações, e sua versatilidade se deve a características como alta área superficial, capacidade de adsorção, seletividade de forma, tamanho de poros e centros ativos (CAOVILLA *et al.*, 2009).

A grande capacidade de troca iônica e a possibilidade de gerar sítios de Brønsted oferecem propriedades únicas, sendo que muitos estudos já foram realizados sobre estes materiais sólidos cristalinos para utilização destes como catalisadores, uma vez que os mesmos materiais apresentam uma boa seletividade (NASCIMENTO *et al.*, 2012; COLIN e CUNDY, 2003).

O tamanho, disposição dos canais e cavidades condicionam os reagentes intermediários de reações e produtos que se podem encontrar no interior destes materiais, podendo estes se difundirem no exterior. Este conceito se conhece como seletividade de forma e foi usado pela primeira vez por Weisz e Frillette nos anos 1960 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A síntese de zeólitas com poros de diâmetros maiores tem sido um dos desafios enfrentados por pesquisadores nas últimas décadas, pois a criação de novas zeólitas tem como objetivo favorecer o emprego de moléculas de maior volume, que sejam de interesse industrial na química fina.

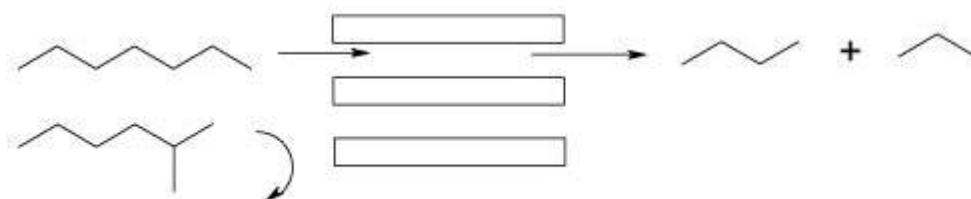
A Figura 11 demonstra a seletividade causada pelo tamanho das cavidades do material cristalino, uma vez que a primeira etapa de uma reação catalisada por zeólitas é a difusão do reagente pela cavidade permitindo que o mesmo atinja o sítio ativo.

Geralmente a seletividade pode ser de três formas: seletividade de reagente (quando apenas moléculas inferiores ao tamanho dos poros podem adentrar nas cavidades), seletividade de produto (quando os produtos maiores que a dimensão dos poros não pode abandonar os sítios ativos e se difundir no exterior através dos canais) e seletividade do estado de transição (quando os espaços internos das cavidades delimitam estados de transições que não conferem com a dimensão da cavidade) sendo estas etapas fundamentais ao processo de catálise.

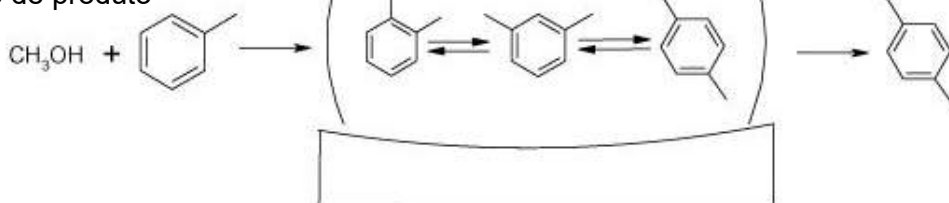
Devido à similaridade de moléculas hóspedes que são inseridas nas cavidades das zeólitas é de grande importância identificar o tamanho dos poros, pois esta característica define a utilização para uma determinada aplicação, pois o

tamanho da cavidade é um dos fatores principais para a limitação de difusão na taxa de reação, uma vez que o canal restringe o transporte de moléculas na direção dos sítios ativados (ZHENG *et al.*, 2011; BRAGA e MORGON, 2007).

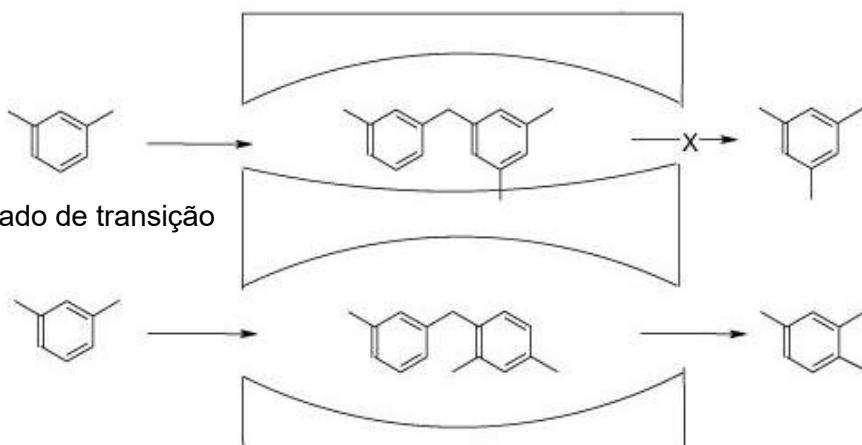
#### Seletividade de reagente



#### Seletividade de produto



#### Seletividade do estado de transição



**FIGURA 11:** Princípios básicos de catálise seletiva por forma. Fonte: SMART e MOORE, 2005.

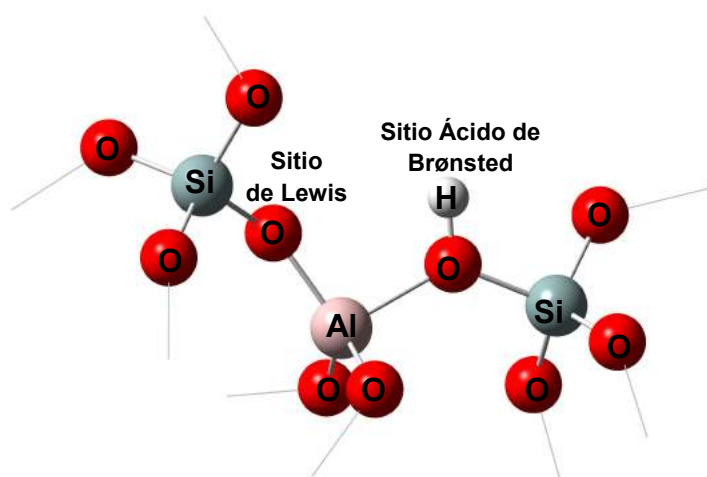
Devido à similaridade de moléculas hóspedes que são inseridas nas cavidades das zeólitas é de grande importância identificar o tamanho dos poros, pois esta característica define a utilização para uma determinada aplicação, pois o tamanho da cavidade é um dos fatores principais para a limitação de difusão na taxa de reação, uma vez que o canal restringe o transporte de moléculas na direção dos sítios ativados (ZHENG *et al.*, 2011; BRAGA e MORGON, 2007).

Tendo em vista a importância de materiais sólidos como catalisadores em diversos interesses científicos e industriais devido a sua complexidade química um grande número de pesquisas está direcionado para a síntese de estruturas cristalinas, procurando elevar a capacidade catalítica, com respeito ao tamanho dos poros como nas modificações dos sítios catalíticos, permitindo introduzir e reagir outras moléculas de interesse, a fim de potencializar suas aplicações na síntese de produtos químicos (MOLINER e CORMA, 2013).

## 2. 9. Zeólitas ácidas

As zeólitas ácidas são amplamente utilizadas em processos de conversão de hidrocarbonetos, devido à sua alta atividade e seletividade catalítica, com os centros ativos formados por grupos hidroxila (JACOBS *et al.*, 1994).

A Figura 12 representa um modelo de zeólita ácida na qual se pode observa o sítio ácido de Brønsted (SAB), responsável pela acidez das zeólitas protônicas (H-zeólitas).

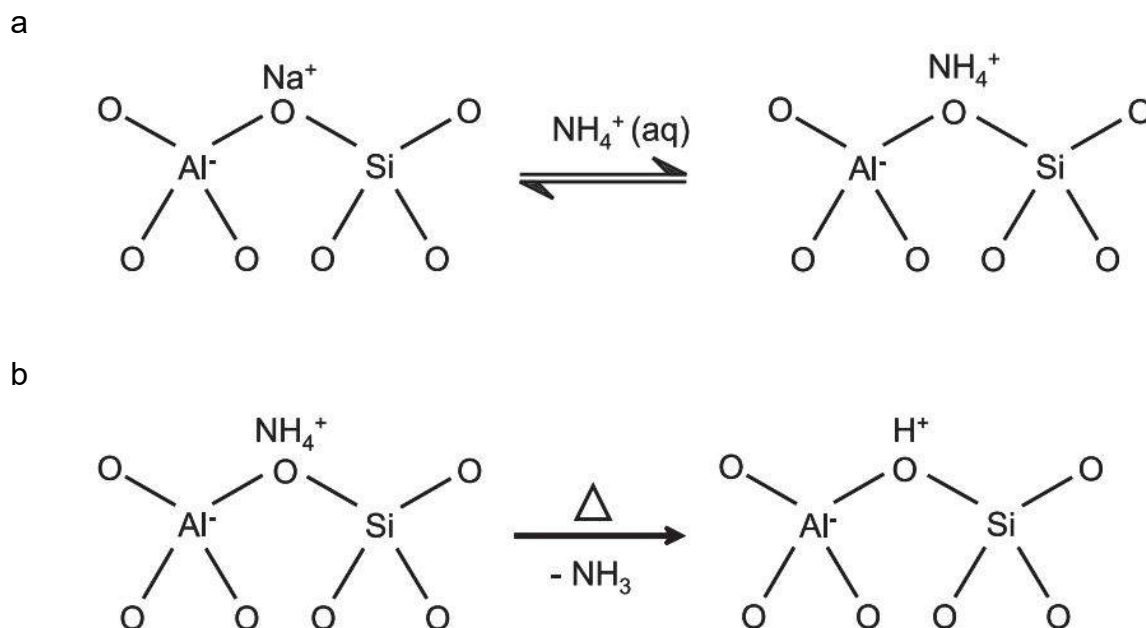


**FIGURA 12:** Representação do sítio ácido de Brønsted.

Geralmente, o próton ( $H^+$ ) está localizado entre as estruturas tetraédricas dos átomos de Si e Al, sendo que a troca do Al pertencente a rede cristalina do catalisador pode afetar a eficiência catalítica (CORMA, 1995).

Tecnologias promissoras que buscam aperfeiçoar os centros ativos no interior das zeólitas tendem a melhorar a atividade catalítica destes sólidos (BRAGA e MORGON, 2007). A propriedade ácida é gerada pela substituição dos cátions alcalinos por prótons que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio produzindo grupos de hidroxila ligados, sendo estes sítios ácidos de Brønsted, nos quais a força ácida depende de parâmetros como ângulo de ligação Al-(OH)-Si, a proximidade entre os prótons, velocidade de troca iônica e a interação com o sítio ácido (GRECCO *et al.*, 2013).

A Figura 13 ilustra como ocorre a síntese de sítios ácidos em zeólitas, levando em consideração que os sítios ativos foram obtidos a partir de íons de  $Na^+$ .



**FIGURA 13:** Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted, Fonte: Moreno e Rajagopal, 2009, adaptado pelo autor.

Os íons  $\text{Na}^+$  estabilizam as cargas eletrônicas da estrutura Si-Al, que podem reagir com uma substância ácida formando sítios ácidos de Brønsted. Caso a estrutura do catalisador se apresente instável em meio ácido tem-se a formação de um sal de amônio adsorvido quimicamente na superfície da zeólita que, calcinado próximo dos 500-550 °C é eliminado da superfície da estrutura na forma de amônia ( $\text{NH}_3$ ) resultando apenas o próton  $\text{H}^+$  adsorvido sobre o oxigênio da zeólita ácida, conforme mostra a Figura 13. Um novo tratamento térmico sobre a H-zeólita elimina as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas próximas aos sítios ativos resultantes da troca iônica e, desta maneira tem-se um surgimento de um sítio ácido de Lewis, uma vez que o átomo de Al fica tri coordenado, com um par de elétrons livres para interagir com a substância que será catalisada (SMART e MOORE, 2005).

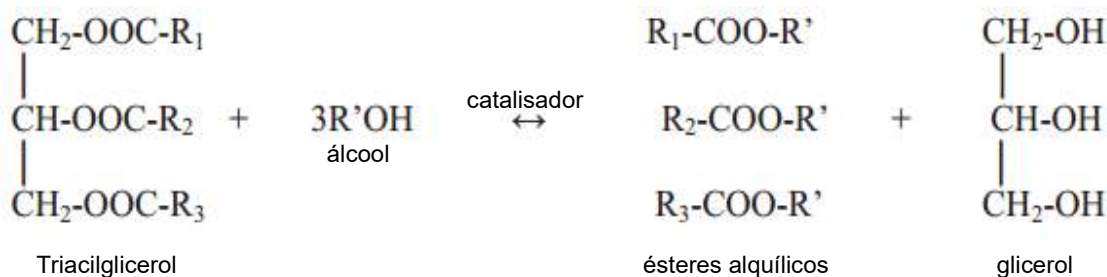
A quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada com a razão silício e alumínio que fazem parte da estrutura do sólido, sendo que, quanto menor for esta relação, maior será a presença de átomos de Al e maior será a quantidade de sítios ácidos. No entanto, como a formação de sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas geradas pela substituição de ânions de cargas diferentes, resulta em um maior número de Al que são sujeitos a desbalancear a rede cristalina (Si-O), prejudicando a força dos sítios ativos (ALVES *et al.*, 2012).

## 2. 10. Reação de transesterificação

A principal rota de produção do biodiesel no mundo é a transesterificação (SUAREZ *et al.*, 2004). Esta reação química foi descrita pela primeira vez pelo pesquisador belga Charles George Chavanne em 1931, sendo muito estudada nos anos 1940 e 1950 para a produção de glicerina (CHAVANNE, 1943). A reação de transesterificação por catalise básica apresenta baixo custo na produção de ésteres alquílicos e as variáveis da reação (temperatura, concentração de catalisador, tempo de reação, velocidade de agitação e razão molar óleo: álcool) já são conhecidas na literatura (RAMADHAS *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2010; MARCHETTI, 2012; ARYEE *et al.*, 2013).

Basicamente a reação de transesterificação consiste inicialmente na mistura reacional de um álcool com um catalisador alcalino (NaOH, KOH, entre outros),

formando um alcóxido altamente reativo que na presença de óleo/gorduras reage na formação de ésteres alquílicos e glicerol, conforme ilustra a Figura 14.



**Figura 14:** Reação de transesterificação. Fonte: Canakci e Van Gerpen, 2007, adaptada pelo autor.

A desvantagem da reação de transesterificação por catálise básica está relacionada com a dependência da qualidade da matéria prima (óleo/gordura), pois níveis de acidez acima de 3% causam a formação de emulsões, que são irreversíveis e dificultam a purificação dos ésteres ao final do processo (SHARMA e SINGH, 2009). Desta forma, a entrada de óleos residuais na cadeia produtiva de biodiesel acaba sendo limitada, uma vez que estes materiais são de grande importância na mitigação de custos.

Segundo Math *et al.*, (2010), o uso de óleos de cozinha usados pode reduzir em aproximadamente 60-70% dos custos da produção de biodiesel, sendo estes materiais essenciais para a viabilização comercial do biodiesel para o futuro. Neste sentido Zhang *et al.*, 2003 e Uzun *et al.*, 2012, investigando a reação de transesterificação envolvendo óleos residuais concluíram que a catalise alcalina é sensível a presença de água no meio reacional e favorece a hidrólise de AGL's, resultando na saponificação dos produtos desejados.

De acordo com Encinar e colaboradores (2011), que investigaram a produção de biodiesel partindo de gorduras animais observaram que, para a produção de biodiesel, na qual a matéria prima possui alta AGL (gorduras animais), a transesterificação por catálise ácida torna-se menos eficiente, quando comparada com processos onde envolvem um pré-tratamento pela esterificação, que reduz a quantidade de AGL no meio reacional. De acordo com Cardoso *et al.*, 2008 a catálise ácida é mais tolerante a presença de AGL e água, sendo esta reação a melhor opção de tratamento para MP's com elevada acidez.



### 2.11. Reação de esterificação por catálise heterogênea

A esterificação é uma reação química de substituição nucleofílica (LIU *et al.*, 2006). Em escala industrial, a esterificação ocorre na presença de um ácido mineral como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ácido Sulfúrico) ou  $\text{HCl}$  (Ácido Clorídrico) para a produção de ésteres usados como solventes, fármacos, perfumes, aromatizantes e biocombustíveis (DUTIA, 2004; KULKARNI *et al.*, 2007). Dentro da produção de biodiesel, segundo Borges e Díaz (2012), as matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres (AGL) podem ser processadas pela reação de esterificação catalisada em fase homogênea, entretanto, os catalisadores ácidos líquidos são altamente perigosos e corrosivos. Conforme Mbaraka *et al.*, (2003), o uso de catalisadores ácidos homogêneos em processos químicos implica em custo de tratamento de resíduo e neutralização do reagente ao final do processo.

Existem diversos estudos avaliando a eficiência de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel pela reação de esterificação usando diferentes tipos de zeólitas (KOSTER *et al.*, 2001; JERMY *et al.*, 2005; LOTERO *et al.*, 2005; KIRUMAKKI *et al.*, 2006; CHUNG *et al.*, 2008; CHUNG e PARK, 2009; SATYATHI *et al.*, 2011; BEDARD *et al.*, 2012; MAHERIA *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014; PUROVA *et al.*, 2015; RANUCCI *et al.*, 2015), óxidos metálicos (PETERS *et al.*, 2006), heteropoliácidos (YADAV *et al.*, 1994), resinas iônicas (SUWANNAKARN *et al.*, 2007).

A reação de esterificação catalisada por zeólitas ácidas (HZ) é abordada por alguns pesquisadores como uma solução viável para o uso de diferentes óleos e gorduras que não possuem alto grau de pureza.

Chung *et al.*, (2008) estudaram a reação de esterificação de óleos de fritura com metanol catalisada por diferentes zeólitas ácidas (HMFI, HBEA, HFAU e HMOR), e os autores relatam conversões de 80-70% para HMFI e HMOR, sob condições de 60°C e 3h de reação. Segundo os autores, a obtenção destas conversões possivelmente esta atrelada com a estrutura dos canais, e a conformação estrutural em zig-zag para a HMFI induz facilmente a quebra de extensas moléculas orgânica tais como AGL's, quando as mesmas adentram aos poros estreitos e no interior das cavidades do catalisador.

A razão Si/Al também exerce um papel fundamental na conversão de reagentes em produtos, pois o aumento desta razão Si/Al diminui as conversões pela diminuição dos sítios ativos para HMFI. Este mesmo efeito é relatado em trabalhos de Chung e Park, 2009 e Purova *et al.*, 2015, que avaliaram o desempenho da HMCM-36 na esterificação do ácido palmítico com metanol. Entretanto, com respeito às publicações de Chung *et al.*, (2008) e Chung e Park *et al.*, (2009) não se encontram rendimentos de AGL na esterificação com as mesmas condições reacionais sugeridas pelo autor e colaboradores.

Vieira e colaboradores (2013) usaram a zeólita H-ZSM-5 impregnada com  $\text{La}^{3+}$  como catalisador na esterificação de AGL com metanol, sob condições de 100°C e 10% de catalisador, obtendo assim conversões de 80-100% de mono éster para H-ZSM-5 e SLO/H-ZSM-5. Os melhores resultados foram obtidos mediante a razão molar 1:20 (óleo/álcool), pois o excesso de metanol tende a diminuir a viscosidade do meio reacional permitindo um melhor contato entre os reagentes e a superfície do catalisador. Também os autores observaram que a adsorção do produto (mono éster) sobre o sítio ativo é extremamente forte dificultando o reuso do catalisador.

Outros autores apontam que emprego de zeólitas na reação de esterificação é limitado, pela restrição imposta pelo tamanho dos poros presentes nestes materiais (MAHERIA *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 20007; BEKKUM e KOUWENHOVEN, 2007). Por outro lado Aranda *et al.*, 2009, compararam o processo de catálise de H-zeólitas (H-Beta, H-Modernita, H-ZSM-5 e HY) com Óxido de Nióbio e encontraram que as zeólitas ácidas apresentaram elevada acidez e grande área superficial, mesmo assim resultaram em baixas conversões, pois a difusão interna dos AGL's estudados era maior que o poro das zeólitas investigadas, fazendo que a reação catalítica ocorresse majoritariamente na superfície externa do material, na qual também se notou que a presença de água bloqueia os sítios ativos, sendo estes materiais sensíveis a tal reagente.

Analisando os diferentes trabalhos, observa-se uma ampla discussão do emprego de zeólitas ácidas na reação de esterificação, sendo que algumas destas investigações informam rendimentos contraditórios. Para alguns autores os microporos de inúmeras zeólitas são inadequados para produção de biodiesel em função da dimensão dos diferentes AGL que compõem os mais diversos óleos e gorduras, limitando assim o processo de difusão de moléculas ou estado de

transição só pode ser possível em zeólitas que possuem espaço adequado para acomodar os reagentes (Fernandes *et al.*, 2012 e Purova *et al.*, 2015). Entretanto outros autores como Chung e Park 2009 e Vieira *et al.*, 2015, mostram que é possivelmente o diâmetro dos canais e poros não é um dos principais fatores limitantes sendo que a se encontram na literatura bons rendimentos reacionais para H-ZSM-5 e H-MOR na síntese de ésteres. Desta forma inúmeros fatores como força ácida, hidrofobicidade, adsorção de reagentes e produtos entre outros podem ser afetar o rendimento (Bedard *et al.*, 2012). Uma vez que a compreensão da catalise por sólidos ácidos tende a melhorar a eficiência no processo catalítico torna-se de grande interesse a compressão de passo que norteiam os mais diferentes mecanismos envolvidos no processo da reação de esterificação (TEO e SAHA, 2004; KOSTER *et al.*, 2001).

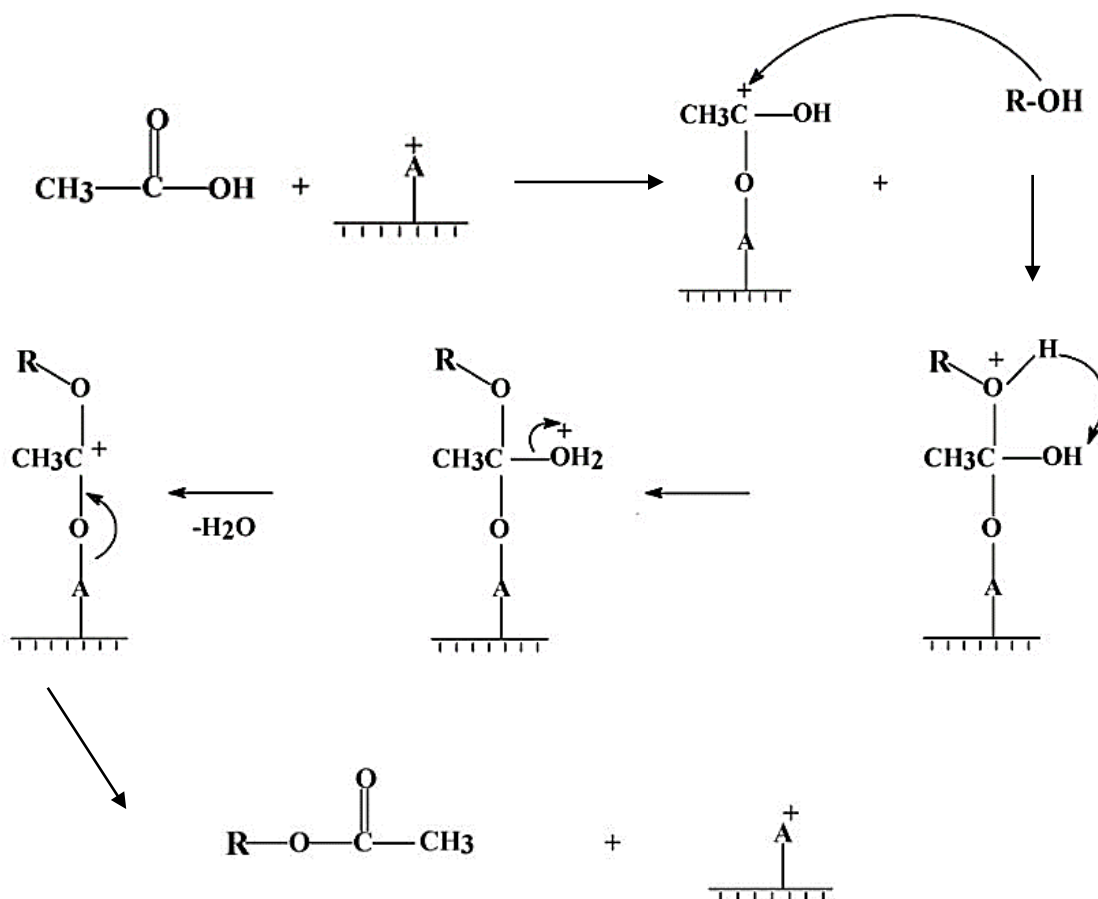
## 2. 12. Mecanismos para a reação de esterificação catalisada por zeólitas ácidas

A promissora eficiência de zeólitas ácidas aplicadas na produção de ésteres alquílicos pelo processo de esterificação, envolve como passo primordial a compreensão dos mecanismos presentes no caminho da reação. Neste sentido, a conversão de ácidos graxos sobre a superfície de H-zeólitas é investigada por diferentes grupos, partindo inicialmente de moléculas simples tal como o ácido acético. Segundo Danuthai *et al.* (2009), moléculas de pequena cadeia alifática e que possuem grupos funcionas importantes são mais fáceis de estudar frente a moléculas de longas cadeias carbônicas, facilitando desta forma o entendimento da interação entre o ácido carboxílico e sitio ativo do catalisador.

Na literatura se encontram dois mecanismos distintos para a reação de esterificação sobre superfície de catalisadores heterogêneos, onde um deles segue a cinética de Langmuir-Hinshelwood (LH) enquanto o outro segue Eley-Rideal (ER). O modelo de LH é usado para descrever um mecanismo em que duas espécies adsorvidas reagem em conjunto, por isso é referido como mecanismo de duplo sítio, enquanto que o modelo ER descreve um mecanismo no qual um dos reagentes está na forma gasosa e reage com uma espécie que esta adsorvida, sendo referido assim como mecanismo de sítio único.

Kirumakki *et al.*, 2006 e Bedard *et al.*, 2012, estudaram zeólitas ácidas como catalisadores na reação de esterificação de ácidos carboxílicos e, por meio de dados cinéticos, propuseram alguns mecanismos para a reação entre o ácido acético (AA) e álcool (etanol ou metanol) catalisados por H-Zeólitas, conforme ilustram as Figuras 15 e 16, respectivamente.

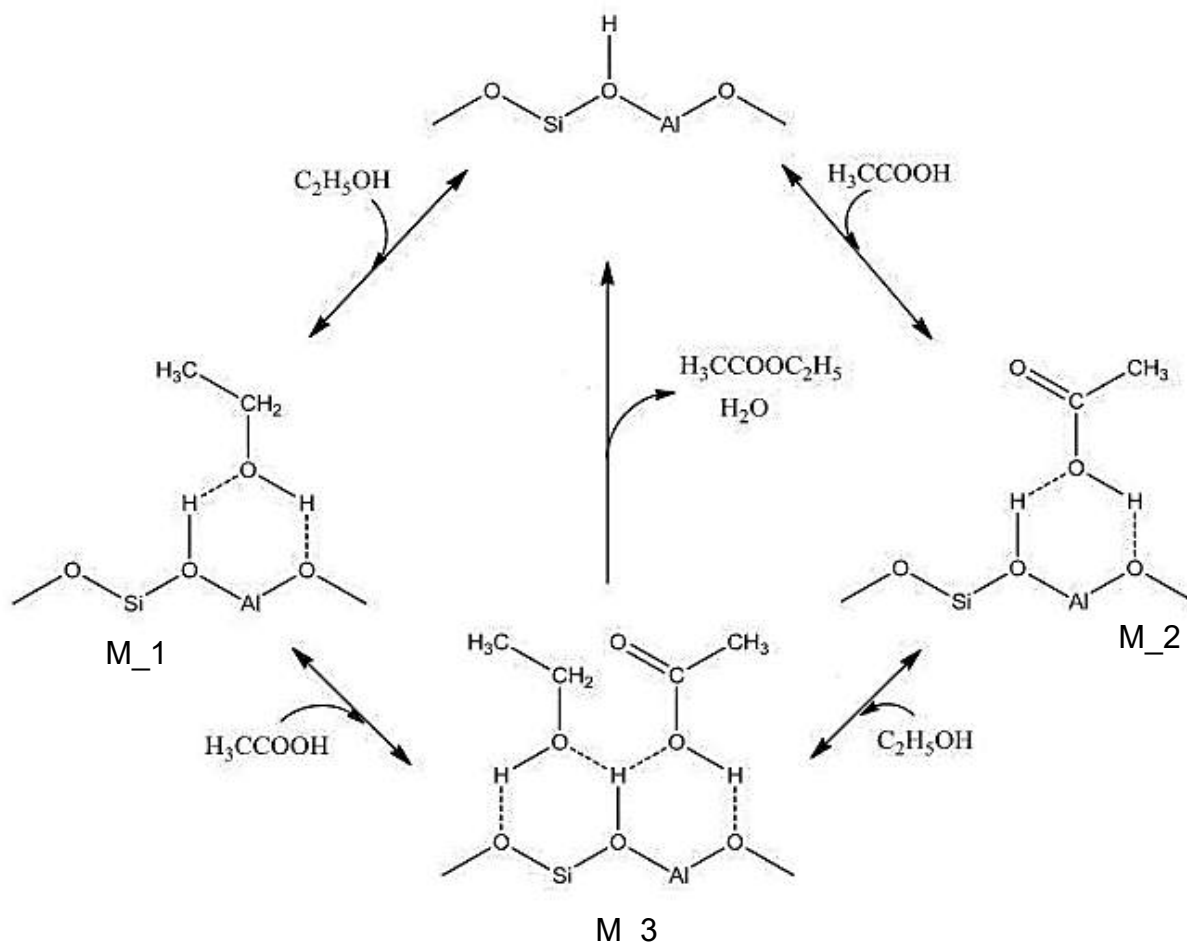
Kirumakki *et al.* (2006) propõem a reação de esterificação de AA com um álcool catalisado por HZ é dependente inicialmente da acidez presente no SAB. O primeiro passo da reação sobre a superfície sobre H-Z é a adsorção química de AA pelo grupo carbonilo (C=O) sobre o sítio ativo, resultando em um intermediário protonado que segue via ataque nucleofílico do álcool em fase gás em direção a carbonila do ácido acético.



M\_4

**Figura 15:** Mecanismos proposto para a reação de esterificação sobre sólidos ácidos segundo os estudos realizados por Kirumakki *et al.*, 2006. M<sub>4</sub>: Envolve a adsorção química de AA sobre o SAB pelo grupo funcional carbonílico e a reação prossegue pela reação entre AA protonado com álcool.

Mas recentemente Bedard *et al.*, (2012), variando as taxas de pressões de reagentes (ácido e álcool) sobre a superfície de H-Zeólita, observou-se que três mecanismos distintos são dependentes de pressões observadas (M\_1, M\_2 e M\_3), conforme ilustra a Figura 16.



**Figura 16:** Mecanismos proposto para a reação de esterificação de ácido acético (AA) e etanol (E-OH) sobre sólidos ácidos segundo Bedard *et al.*, 2012. M\_1: Envolve a adsorção de etanol (E-OH) sobre o sítio ácido de Brønsted (SAB) seguindo pela ativação e reação com o AA; b) M\_2: Envolve a adsorção de AA sobre o SAB seguindo pela ativação e reação com E-OH; c) M\_3: Envolve a co-adsorção de AA e E-OH sobre o SAB.

Os mecanismos descritos na Figura 16 estão relacionados a adsorção física de ambos os reagentes sobre o próton da zeólita. Observasse que tanto o álcool quando o ácido acético pelo grupo hidroxila pode ser adsorvido na superfície do catalisador. Mas que ambos os passos (M\_1 e M\_2) resultam no complexo de adsorção (M\_3) onde os reagentes orgânicos compartilham o H<sub>z</sub> sendo esta estrutura de grande importância como passo determinante da reação de

esterificação catalisada por H-Z, uma vez que a formação do complexo era relacionado com o rendimento, sendo assim que o M\_3 indicava ser o mecanismo energeticamente mais favorável sobre o sítio ativo. Desta forma, os pesquisadores observaram que a velocidade da reação de esterificação aumentava com o aumento da pressão de AA, sugerindo que AA é o passo determinante das taxas de reação, pois, ao aumentar a pressão de adsorção de E-OH as taxas de reação diminuíam observando assim que espécies derivadas do E-OH inibiam a eficiência catalítica para a obtenção do monoéster de acetato de etila. Tendo em vista tamanha complexidade para compressão da reação esterificação por estudos cinéticos, Bedard *et al.*, (2012) concluíram que, para discriminar reações químicas sobre zeólitas protonadas, se faz necessário o estudo mais a fundo de passos limitantes e restrições espaciais na estabilidade de intermediários adsorvidos.

## 2. 13. Química computacional

Devido às inovações tecnológicas, novas ferramentas de análises na parte experimental e teórica foram desenvolvidas, a fim de ampliar interpretações de fenômenos que ocorrem na área da física, na biomedicina, na química e nas demais ciências e engenharias, podendo prever cada vez mais determinadas propriedades a nível atômico.

Parâmetros relacionados a estruturas e moléculas como, energia de um sistema em uma determinada geometria e frequências vibracionais podem auxiliar na identificação de estruturas e propriedades químicas de intermediários de uma reação, bem como correlacionar as entalpias de reação, temperatura, efeitos isotópicos e energias de dissociação, criando desta maneira propostas para um possível mecanismo reacional (MYNSBRUGGE *et al.*, 2013; JOHN *et al.*, 2015; LEYDIER, *et al.*, 2011).

Neste sentido, a química computacional é uma disciplina baseada nas leis fundamentais da mecânica quântica (LEWARS, 2011), permitindo simular matematicamente estruturas e reações químicas, que possibilitam investigar os efeitos de fenômenos físicos e químicos, resolvendo problemas de difícil solução do ponto de vista experimental (HASE, 2003). Alguns métodos podem ser usados para modelar não apenas moléculas estáveis, mas também intermediários estáveis de

vida muito curta que intervém em reações de olefinas catalisadas por zeólitas (ZALAZAR, 2010), sendo que as metodologias teóricas podem resolver problemas da química ambiental e industrial.

Os sistemas moleculares são definidos por uma função de onda, em que a energia e outras propriedades relacionadas de uma molécula podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger (Equação 1).

Eq. 1

$$H\Psi = E\Psi$$

A resolução analítica exata desta equação é desconhecida, incluindo átomos e moléculas muito sensíveis sendo necessário recorrer a métodos de aproximação para encontrar uma resolução da Equação 1. Quando se encontra a resultado para esta equação sem usar nenhum dado empírico, os métodos se denominam *ab initio* (do latim; desde o princípio) (MÓ e YÁÑEZ, 2011).

Os métodos *ab initios* são em princípio aplicados para qualquer geometria molecular do estado fundamental e dos estados excitados, descrevendo com grande precisão magnitudes termodinâmicas de diversas estruturas químicas, assim como o método DFT.

A limitação para o emprego dos métodos *ab initios* é relacionado com a equação de onda independente do tempo e a não utilização de dados experimentais, com exceção apenas da constante física, resultando desta maneira em um elevado custo computacional (MISHRA e MEUWLY, 2010; THIEL, 2005) especialmente para a sua aplicação em grandes sistemas.

O desenvolvimento da Teoria da Densidade Funcional (Density Functional Theory, DFT) (PARR Y YANG, 1989) é uma alternativa aos métodos *ab initios*, a um menor custo computacional. No DFT a energia dos átomos é obtida por uma função de densidade eletrônica, tendo esta técnica uma vantagem frente às outras, uma vez que a função de onda é uma função matemática, podendo descrever o número de elétrons em três dimensões de determinadas coordenadas no espaço físico facilitando o entendimento de estruturas químicas com vários átomos (MO e YÁÑEZ, 2011; SMUSZKIEWICZ *et al.*, 2013). Os métodos baseados em DFT introduzem os

efeitos de correlação eletrônica em resolução a equação de Schrödinger obtendo desta forma resultados satisfatórios (COHEN *et al.*, 2012).

O uso da química computacional pode ser apreciada em uma grande quantidade de pesquisas em diferentes áreas, visando a busca de soluções, como pode ser observado nos trabalhos de Wang *et al.*, 2013, Smuszkiewicz *et al.*, 2013; Ortiz *et al.*, 2013; Francisco *et al.*, 2013; Gholivand *et al.*, 2013, sendo que todos os autores obtiveram bons resultados com métodos teóricos, demonstrando a confiabilidade, precisão e a importância da aplicação de tal método em suas áreas de pesquisa profissional.

A química computacional também vem sendo incorporada a estudos referentes a energias renováveis e nas indústrias petroquímicas, que na atualidade ganham um forte apelo pela preocupação com o meio ambiente e questões econômicas, sendo alguns trabalhos referidos a Asakuma *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013. Mesmo assim pode-se realizar predições de propriedades moleculares, por exemplo, frequências vibracionais, intensidade de infravermelho, momento dipolar que podem ajudar na detecção de novos compostos como dicarburos e tricarburos de urânio de interesse em combustíveis empregados na geração de novos reatores nucleares (ZALAZAR *et al.*, 2013, ZALAZAR *et al.*, 2012).

O conhecimento de práticas e ferramentas facilita o entendimento das distintas reações para obtenção de combustíveis, oxidação, craqueamento petroquímico que são realizadas teoricamente e experimentalmente.

Desta forma, devido a uma crescente necessidade de se compreender os mecanismos catalíticos na ciência de superfície e no conhecimento da reatividade de transições em superfícies metálicas, muitos avanços se destinam a catálise ácida por H-zeólitas, criando uma oportunidade de modelagens de taxas globais de reações, podendo determinar etapas de um mecanismo de reação. Os estudos teóricos também são capazes de construir esquemas de energias de reação facilitando diversas interpretações reacionais (RAMACHANDRAN *et al.*, 2008).

Assim, com embasamento nestes trabalhos, observa-se a grande variedade de aplicações da química computacional, sendo esta capaz de fornecer uma grande gama de informações sobre as mais diversas reações químicas e processos industriais de difícil realização pela parte experimental, trazendo resultados rápidos e práticos de grande confiabilidade.



## 2. 14. Química computacional aplicada à catálise com zeólitas

Existem diferentes métodos da química quântica baseados em cálculos de sistemas de estruturas eletrônicas que se podem ser empregados para solucionar os mais distintos problemas relacionados à catálise, especificamente relacionados com a quebra e formação de ligações químicas sobre a superfície de sólidos, sendo que tais métodos partem da extração de dados sobre as propriedades catalíticas (WESTMORELAND *et al.*, 2002).

Desta maneira, a química teórica é uma área de investigação em expansão na busca por novos materiais catalíticos, com a disponibilidade de um elevado poder computacional destinado a compreensão de propriedades atômicas com suficiente precisão, aplicado para modelagem de catálise heterogênea, combinado com a criação de ferramentas gráficas que permitem a visualização e manipulação de complexas estruturas sólidas (VAN SPEYBROECK *et al.*, 2015).

Devido à necessidade de se compreender os mecanismos catalíticos na ciência de superfície e no conhecimento da reatividade de transições em superfícies de sólidos catalíticos, muitos avanços computacionais e teóricos dedicam seus esforços em métodos qualitativos e quantitativos que podem prever eventos moleculares sobre reações catalíticas promovidas por H-zeólitas. A descrição molecular e atômica é fundamental para a físico-química envolvida no ciclo catalítico, assim uma visão detalhada de passos isolados de reações catalíticas propicia a total compreensão dos sistemas de reação criando uma oportunidade de modelagens de taxas globais de reações e esquemas de energia, facilitando as diversas interpretações reacionais (VAN SANTEN e NEUROCK, 2006).

O sucesso na modelagem de sistemas catalíticos não depende apenas da exatidão dos métodos empregados, mas também da realidade da seleção ou modelo de catalisador que é usado para descrever o sistema de interesse em superfícies ativas onde o tamanho do modelo envolvido no mecanismo de reação pode auxiliar na obtenção de resultados confiáveis. Inicialmente, os métodos aplicados para catálise heterogênea estão baseados na química quântica (QQ), da qual diferentes métodos de aproximação tal como método da teoria extendida Hückel, métodos semi-empíricos e métodos *ab initio*, estão centrados na solução da equação de Schrödinger.

Atualmente usam-se de três modelos distintos aplicados para investigações referentes à catálise com zeólitas, tais modelos são denominados como Modelo de agregados atômicos (Cluster Approach), Modelos Híbridos (Embedding) e Métodos Periódicos (Methods Periodic), ambos os modelos atômicos possuem vantagens e desvantagens, sendo necessário escolher cuidadosamente o ajuste entre método de cálculo com modelo que melhor represente o sistema catalítico (PIDKO e VAN SANTEN, 2010).

A modelagem de sistemas catalíticos heterogêneos é complexa quando comparada com a catálise em sistemas homogêneos, pois pouco se conhece sobre a superfície de sólidos catalíticos. Estes materiais podem sofrer modificações em suas estruturas causadas pelo ambiente de processamento no meio reacional, entretanto as zeólitas e alguns materiais óxidos são exceções, pois apresentam uma rede cristalina bem definida, assim, a maior parte de pesquisas por simulação teórica procuram prever estruturas e propriedades, elucidando mecanismos de reações, energias, com a finalidade de estabelecer relações na adsorção de inúmeras partículas sobre os cátions de zeólitas (WESTMORELAND *et al.*, 2002).

A importância em estudar as zeólitas por meio da química computacional permite desvendar a complexidade dos ciclos de reações catalíticas que são compostas por diferentes etapas reacionais, nas quais a transferência de próton e a estrutura do substrato não são necessariamente fatores que determinam a forma com que reação química ocorre (WESTMORELAND *et al.*, 2002; MYNSBRUGGE *et al.*, 2012).

## 2. 15. Modelos de agregados atômicos (Cluster)

O método de agregados se baseia em analisar um determinado número de átomos que represente o sítio ativo ou região de interação entre o catalisador e o reagente, buscando compreender fenômenos locais que ocorrem sobre a superfície de sólidos (PIDKO e VAN SANTEN, 2010).

Diversos cálculos da mecânica quântica são necessários para descrever o estado físico de um determinado material em função da função de onda, e os resultados das equações trazem informações sobre posições de átomos em um determinado espaço, bem como criam correlação eletrônica do conjunto do reagente

adsorvido na superfície do sólido, prevendo assim energias de adsorção e reatividades que ocorrem na superfície.

Os agregados podem adotar diferentes tamanhos e formas, dependendo do sistema específico a ser examinada, desta maneira a precisão dos resultados permite criar uma interpretação de ligações e reatividades, formulando relações entre estrutura e propriedades, uma vez que a adsorção química é um fenômeno local (VAN SANTEN e NEUROCK, 2006). Assim, é necessário que o modelo de catalisador a ser analisado envolva um sítio ativo, sendo este construído de várias unidades  $\text{TO}_4$  para imitar a estrutura do catalisador sólido que se deseja estudar, proporcionando análises de diferentes propriedades locais para zeólitas tais como passos elementar de reações e adsorção sobre a superfície do sítio ativo de Brønsted.

## 2. 16. Método híbrido: ONIOM (Own N-layer integrated molecular Orbital molecular Mechanics)

Dentro da química teórica, muitos avanços na otimização de modelos teóricos são avaliados a fim de possibilitar cálculos com grande precisão em sistemas moleculares complexos, usando puramente métodos QM (Mecânica Quântica). Entretanto, a busca de modelos que envolvem diversos átomos torna-se custoso por QM, devido ao consumo de memória dos computadores bem como a extrema demora no processamento dos dados na otimização (CHUNG *et al.*, 2015). Para suprimir a demanda por cálculos de extensas estruturas catalíticas, usam-se modelos híbridos, na busca de mitigar gastos computacionais. Tais métodos permitem investigar com alto nível de precisão sistemas químicos extensos, dividindo em múltiplos fragmentos o modelo estrutural atômico, que é otimizado por níveis de cálculos teóricos por meio de combinação usualmente de métodos QM (Mecânica Quântica) com MM (Mecânica Molecular) (VREVEN *et al.*, 2006).

Geralmente métodos híbridos baseiam-se na divisão de sistemas moleculares em diferentes níveis de cálculos para otimização, sendo que parte do sistema tratado a maior precisão é denominado "MODELO", o qual representa a parte de interesse onde ocorre a quebra e formação de ligações químicas, enquanto que o

restante do sistema é tratado com menor nível de precisão denominado “REAL”, uma vez que estas regiões não participam de maneira direta nos fenômenos de superfície. Desta forma, a energia total do sistema híbrido pode ser obtida conforme a Equação 2.

Eq. 2

$$E_{ONIOM} = E_{Modelo,alto} + E_{REAL,baixo} - E_{MODELO,baixo}$$

O total de energia de todo o sistema reacional ONIOM é a soma de energias do sistema MODELO com o sistema REAL e as interações dos sistemas MODELO-REAL (WARSHEL e LEVIT, 1976; MASERAS e MOROKUMA, 1995).

Modelos híbridos são excelentes ferramentas teóricas aplicadas para estudos que envolvam sólidos catalíticos como as zeólitas, pois estes materiais apresentam uma extensa unidade de átomos que dificulta o emprego de métodos *ab initio* (BOBUATONG e LIMTRAKUL, 2003). Portanto, estudos teóricos iniciais levavam em consideração uma pequena parte da célula unitária de tais materiais, entretanto sabe-se que o efeito de confinamento e a energia do sistema são alterados em função da extensão do agregado (ZARAGOZA *et al.*, 2000; YAN *et al.*, 2010). Assim, o método ONIOM possibilita descrever todo sistema levando em consideração a pequena parte na qual ocorre determinada reação de superfície e a célula unitária que é o restante do sistema, o emprego de métodos híbridos aplicados a sistemas de catalise por zeólitas respectivamente pode ser encontrado com sucesso nos trabalhos de Rosenbach e Mota, 2008; Yan *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2014.

### **CAPITULO III – RESULTADOS - ESTUDO TEÓRICO DA MODELAGEM DE ÁCIDOS GRAXOS**

#### **3. 1. Introdução**

Dentro da cadeia produtiva do biodiesel, o óleo de soja, palma e pinhão-manso são as principais matérias primas, que atendem o mercado mundial do biodiesel (LEE *et al.*, 2014). Desta forma, torna-se interessante analisar o emprego de óleos residuais por se tratar de resíduos de baixo valor agregado e que podem mitigar custos de produção, conforme relatado por outros pesquisadores (ATADASHI *et al.*, 2012; MATH *et al.*, 2010; CANAKCI *et al.*, 2007).

Entretanto, sabe-se que óleos residuais apresentam elevada quantidade AGL's, sendo estes empregados de forma benéfica no processo de esterificação para produção de inúmeros produtos químicos, entre eles o biodiesel (LEE *et al.*, 2014; CIRUJANO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015).

Estudar a composição de AGL's de diferentes óleos e gorduras possibilita compreender as principais características físico-químicas existentes nestas substancias, facilitando a compressão do comportamento dos mesmos em diferentes reações químicas sob efeito de temperatura (MARTIN *et al.*, 2007). Neste sentido encontra-se o trabalhos de Castilho *et al.*, (2012), que por técnicas de infravermelho com o auxílio de simulação quântica a nível SVWN/6-31G pode confrontar dados experimentais com respeito a composição de biodiesel e algumas impurezas estudando os AGL's majoritários presente no óleo de soja. Bem como Miska e colaboradores (2012), que por DFT a nível B3LYP/6-311++G\*\* e analise por cromatografia a gás estudaram a isomerização cis/trans do ácido Linoleico presente no óleo de soja em processos de tratamento térmico.

Ambos os trabalhos estão centrados em aplicar métodos teóricos para avaliação de parâmetros de qualidade tanto do óleo como do biodiesel, entretanto até o eventual momento não foi encontrado investigações teóricas que buscam fazer a correlação entre as propriedades dos AGL's com o diâmetro de catalisadores como zeólitas em princípio, assim para compreender a adsorção de ácidos graxos iniciou-se a investigação pela compreensão de parâmetros geométricos de AGL's com respeito ao diâmetro dos poros do catalisador. Do ponto de vista experimental

tamanho de AGL's/ diâmetro de poro esta intrinsicamente associado a conversão de de AGL's em ésteres (KOSTER *et al.*, 2001), um vez que a seletividade de forma é determinante para obtenção de bons rendimentos. Mesmo assim, se encontra uma ampla discussão sobre o tema, pois diferentes autores encontram rendimentos satisfatórios tendo zeólitas como catalisadores.

Assim através destas contradições neste capítulo buscou-se descrever a nível molecular a estrutura dos ácidos graxos que constituem diferentes óleos e gorduras (ácido palmítico, oleico e linoleico). Sendo necessário a aplicação de métodos da química teórica para analisar os isômeros mais estáveis em função das energias, e parâmetros geométricos, com a finalidade de verificar a relação entre o diâmetro do poro dos catalisadores com a respectiva estrutura dos ácidos referidos nesta investigação.

### 3. 2. Materiais e métodos

As otimizações geométricas para os modelos dos AGL's de cadeia curta (ácido palmítico) e cadeia longa (ácido oleico e linoleico) foram efetuados no marco da Density Functional Theory por meio do funcional híbrido Meta-GGA M06-2X usando a função base 6-31G(D) (ZHAO e TRUHLAR, 2008).

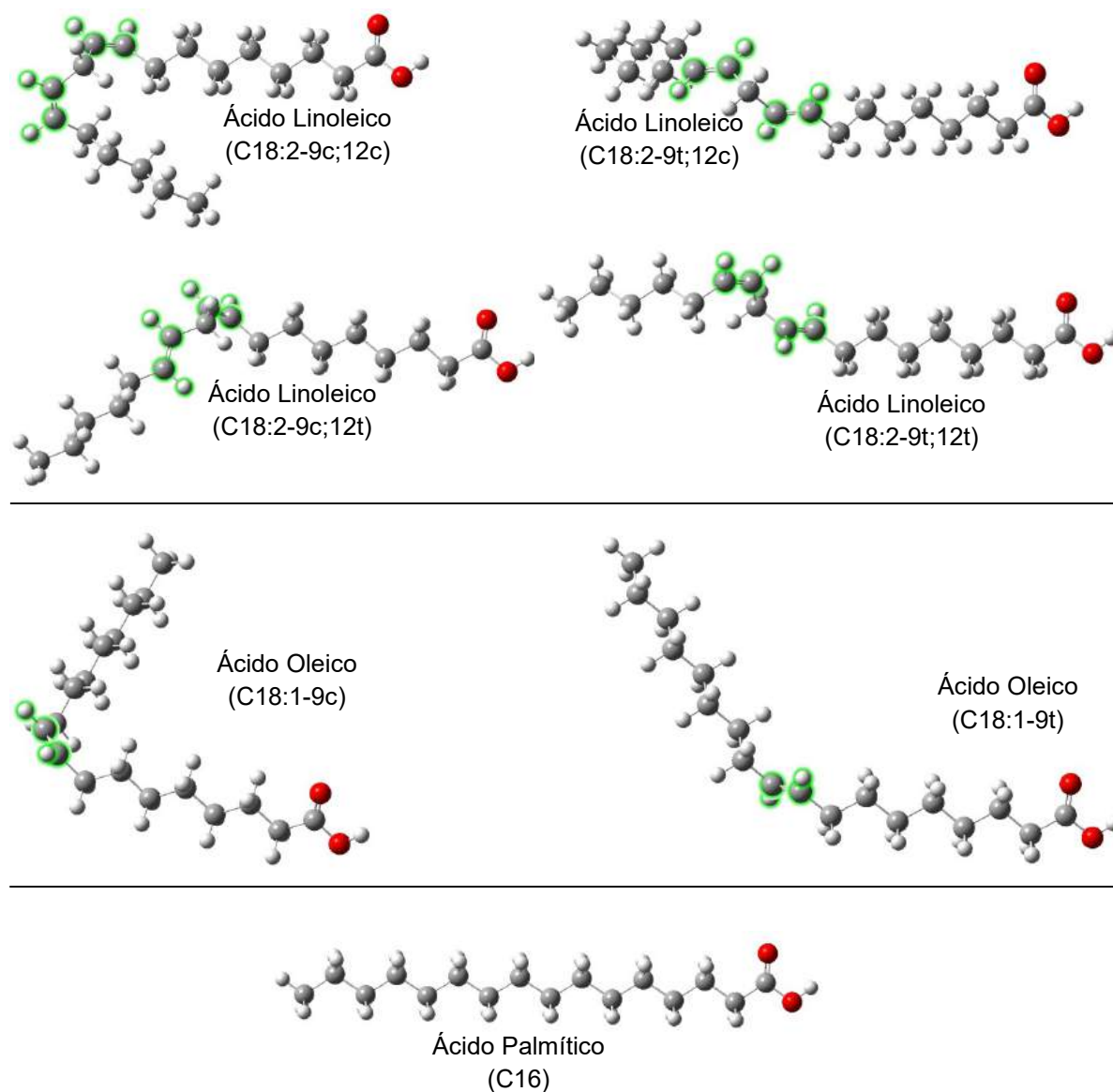
Para todos os pontos estacionários encontrados foram calculados os espectros vibracionais, para a identificação dos mínimos energéticos, sendo estes caracterizados pela ausência de frequências vibracionais imaginárias, os cálculos se realizaram com o pacote de programas Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2009).

Para a visualização dos modelos analisados utilizou-se o programa GaussView 5.0 (DENNINGTON, *et al.*, 2009).

### 3. 3. Resultados e discussões

Os isômeros mais estáveis dos respectivos AGL's são ilustrados na Figura 17. Tais ácidos graxos estão presentes em grande percentual em óleos e gorduras residuais. As diversas estruturas otimizadas demonstram que as isomerizações *cis/trans* alteram drasticamente a estrutura da cadeia carbônica dos diferentes modelos de AGL's. Tais estruturas analisadas inicialmente apresentam uma extensa

cadeia de hidrocarbonetos (16 e 18 carbonos) e um grupo carboxila no extremo da cadeia, o qual é a parte altamente reativa da estrutura em reações químicas de interesse nesta dissertação, mesmo assim ressalta-se que o restante da cadeia de H-C também interage no interior da cavidade das zeólitas.



**Figura 17:** Estruturas mais estáveis de ácidos graxos em estudo (ácido linoleico, ácido oleico, ácido palmítico) calculados a nível M06-2X/6-31G(D). Os átomos na cor verde indicam insaturações na molécula.

As estruturas mais estáveis energeticamente para os modelos de ácidos graxos (palmítico, oleico e linoleico) obtidos a nível M06-2X/6-31G(D), e a energia

relativa ( $E_r$ ) de cada AGL foi analisado, bem como os parâmetros geométricos referentes à largura e comprimento, descritos na Tabela 3.

Analisando os resultados em  $E_r$  observa-se que energeticamente as estruturas mais estáveis são as que apresentam conformações *trans*. As isomerizações *cis*→*trans* ocorrem teoricamente de forma espontânea sem a necessidade de uma grande quantidade de energia para as rotações das ligações (energia < 2 kcal mol<sup>-1</sup>) (TSUZUKI, 2010), a reação inversa (*trans* para *cis*) não ocorre facilmente devido à exigência de uma elevada energia de ativação, geralmente processos que envolvem temperaturas elevadas podem proporcionar energia suficiente para que as instaurações nos isômeros *cis* sofram rotação para *trans*, sendo os isômeros *trans* mais favoráveis ao processo de oxidação frente a isômeros *cis* (Li *et al.*, 2013). Desta perspectiva resulta o interesse do eventual trabalho de pesquisa, uma vez que os óleos reutilizados por sofrerem diferentes processos de aquecimento por longos períodos vão ser encontrados majoritariamente com conformação *trans*.

**Tabela 3:** Energia relativa (kJ mol<sup>-1</sup>) e parâmetros geométricos (nm) correspondentes as estruturas dos ácidos oleico, linoleico e palmítico otimizados a nível M06-2X/6-31G(D).

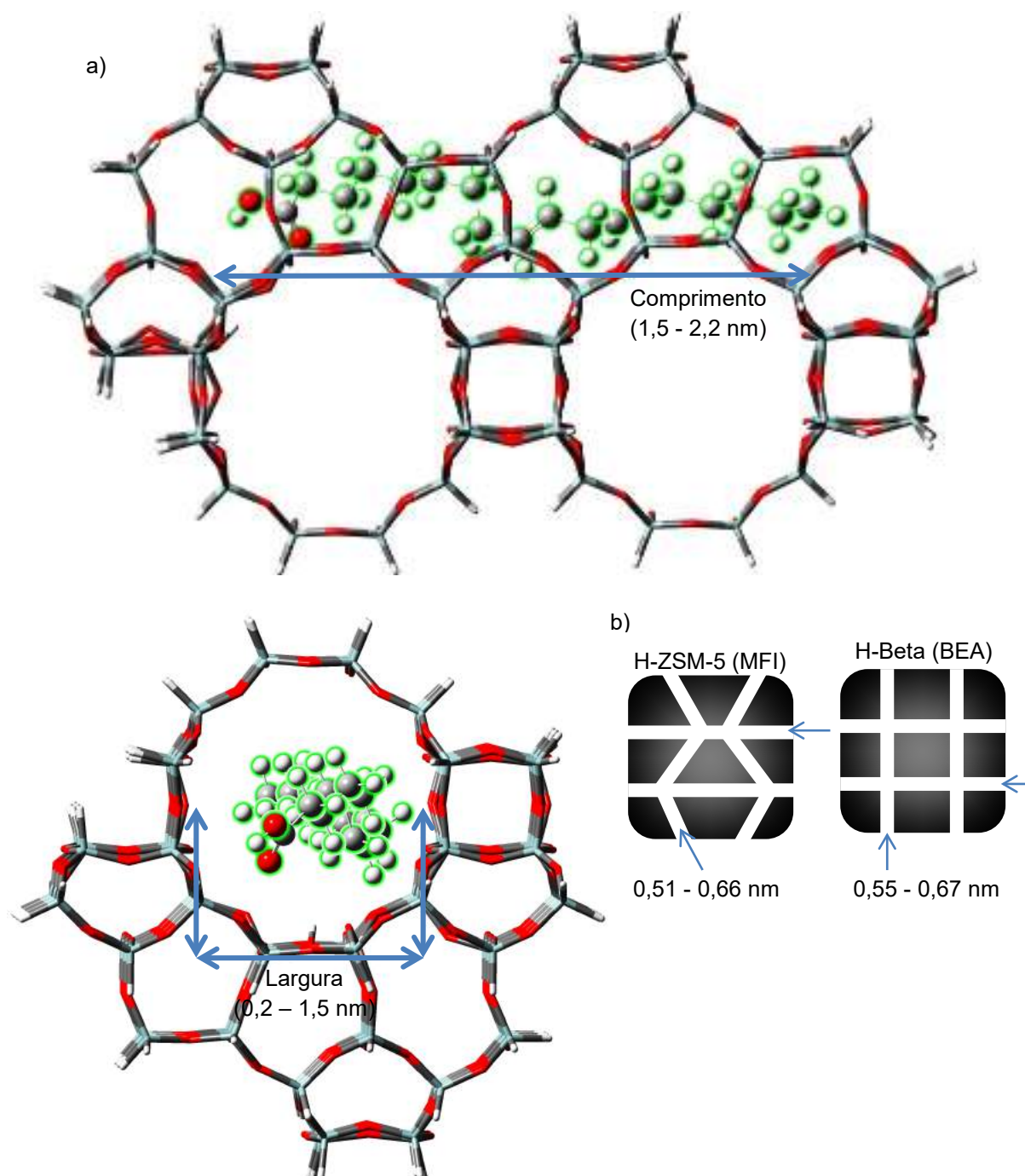
| AGL             | Estruturas   | $E_r$ | Parâmetros Geométricos (nm) |             |
|-----------------|--------------|-------|-----------------------------|-------------|
|                 |              |       | Largura                     | Comprimento |
| ácido palmítico | C16          | 0,00  | 0,2 - 0,3                   | 2,2         |
| ácido oleico    | C18:1-9t     | 0,00  | 0,3 - 0,7                   | 2,1         |
|                 | C18:1-9c     | 4,76  | 1,5 - 1,5                   | 1,6         |
|                 | C18:2-9t;12c | 5,48  | 0,3 - 0,6                   | 2,2         |
| ácido linoleico | C18:2-9t;12t | 0,00  | 0,4 - 0,8                   | 1,8         |
|                 | C18:2-9c;12t | 8,49  | 0,4 - 0,7                   | 2           |
|                 | C18:2-9c;12c | 8,55  | 0,4 - 0,5                   | 1,5         |

\*Distância com respeito ao grupo carbonila (C<sub>1</sub>-O = 0,12 nm) e grupo hidroxila (O-H = 0,09 nm), também se informam as distâncias das duplas ligações  $d = 0,13$  nm).

Com respeito aos parâmetros geométricos (Tabela 3), as distâncias entre a largura e comprimento dos ácidos se diferem em função da isomeria. As distâncias entre as duplas ligações são semelhantes para o ácido oleico e linoleico ( $d = 0,13$  nm), tais como descritos por Li *et al.*, (2013). O mesmo ocorreu para os grupos carbóxico dos AGL's (distância, C<sub>1</sub>-O = 0,12 nm; O-H = 0,09 nm).



Para os modelos otimizados mais estáveis de AGL's buscou-se correlacionar o comprimento e largura da cadeia carbônica com o diâmetro de uma das cavidades das zeólitas estudadas, conforme ilustra a Figura 18 e dados da Tabela 3, sendo possível avaliar a aplicação da modelagem no estudo de adsorção de AGL's e metanol sobre H-zeólitas.



**Figura 18:** a) Modelo de zeólita H-Beta 80T para ilustrar a correlação entre o tamanho da cavidade de uma H-zeólita com um modelo de AGL's no interior do canal. b) Forma de canais para a zeólita H-ZSM-5 e zeólita H-Beta.

Para o ácido linoleico, oleico e palmítico, o comprimento da cadeia carbônica se encontra entre 1,6 - 2,2 nm com largura de 0,3 - 0,8 nm. A zeólita H-Beta possui duas cavidades com diâmetros de 0,55 - 0,67 nm, e ambos os canais são retos; já a zeólita H-ZSM-5 com canais em forma de zig-zag apresenta diâmetros de 0,51nm - 0,66 nm, (Figura 18.b).

Correlacionando os parametros geométricos observa-se que a cavidade de ambas as zeólitas não suportaria moléculas de ácido graxos volumosos como é o caso do ácido oleico (*cis*). Mesmo assim, os demais AGL's (ácido palmítico e oleico(*trans*)) podem adentrarem de forma linear pelos poros do catalisador (zeólita) e consequentemente terem acesso aos sítios ativos e posteriormente reagirem sobre superfície ativa. Além disso o uso de moléculas grandes e volumosas no interior do canal, tais como os AGL's, são inadequados para modelar inicialmente a reação de esterificação, desta forma a aplicação de moléculas como o ácido acético (AA) são de grande interesse, por se tratar de uma estrutura de menor tamanho molecular e que apresenta o principal grupo funcional (COOH) dos AGL's, possibilita o estudo de especies envolvidas em cada etapa da reação de esterificação, podendo expressar os efeitos de interações no interior da cavidade dos catalisadores a serem estudados.

O modelo mínimo para suportar uma molécula completa de ácido graxo resulta em um modelo 80T (Figura 18) resulta em um estudo teórico que se apresenta com grande complexidade de execução, devido ao elevado número de átomos do sistema (aproximadamente 546 átomos), o que resulta em um maior custo computacional, referente ao tempo de otimização. Assim, opta-se por usar modelos de catalisadores (H-zeólitas) de menor tamanho atômico aplicados na simulação da adsorção de ácido carboxílico e álcool sobre H-zeólita como passo elementar na reação de esterificação.

### 3. 4. Conclusão

As observações a nível moleculares referidas ao estudo teórico dos ácidos graxos livres como ácido palmítico, oleico e linoleico, que constituem os componentes majoritários do aceite de soja, informam parâmetros energéticos e geométricos sobre suas estruturas moleculares calculadas a nível M06-2X/6-31G(D).

Na literatura se encontram diversas publicações que comentam a limitação para o uso de H-zeólitas em diferentes reações químicas relacionadas com a utilização de AGL's presentes em óleos/gorduras para a produção de biocombustíveis e seus derivados devido ao tamanho volumoso da matéria prima (ácido graxo) com o diâmetro do poro do catalisador.

O modelo teórico que foi desenvolvido neste capítulo permite fazer uma correlação indireta entre o diâmetro do poro dos catalisadores com a estrutura do ácido palmítico, oleico e linoleico, que nos informam a possibilidade de estudar passos elementares da reação de esterificação no interior do canal, uma vez que os AGL's apesar de serem volumosos podem ter acesso ao interior da cavidade da zeólita entrando de maneira efetiva (forma linear em relação ao poro da zeólita).

## **CAPITULO IV - RESULTADOS - ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO E METANOL SOBRE A SUPERFÍCIE DAS ZEÓLITAS H-BETA E H-ZSM-5**

### **4. 1. Introdução**

A crescente dependência de derivados de petróleo na matriz energética mundial tende a provocar inúmeros problemas ambientais. Assim, é de grande importância a busca e compreensão do uso da biomassa em processos sustentáveis e na produção de biocombustíveis. A reação de esterificação de ácidos carboxílicos catalisados por sólidos ácidos é interessante dentro da indústria química, uma vez que a aplicação de ésteres alquílicos atinge um vasto mercado de produtos tais como cosméticos, solventes, agroquímicos, alimentos, plastificantes, lubrificantes, fármacos e biocombustíveis como o biodiesel (MCCRAKEN e DICKSON, 1967; ZAIDI *et al.*, 1995; DUTIA, 2004; KULKARNI *et al.*, 2007).

O emprego de catalisadores heterogêneos nos mais distintos processos químicos possui várias vantagens quando comparada com a catálise homogênea, de modo especial a reciclagem, reutilização e a fácil remoção do meio reacional são as características que viabilizam economicamente o uso e investimento científico em tais catalisadores sólidos (LILJA *et al.*, 2002; SUWANNAKARN *et al.*, 2007; ENDALEW *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2014). Diversos estudos são descritos na literatura com respeito à utilização de diferentes catalisadores sólidos ácidos inorgânicos em inúmeras reações catalíticas voltadas para a produção de ésteres alquílicos (CHOUHAN e SARMA, 2011; SEMWAL *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2014). Em especial, as zeólitas ácidas são um dos principais catalisadores heterogêneos a serem estudados em uma larga variedade de reações como craqueamento de hidrocarbonetos, alquilação de aromáticos, transesterificação, isomerização de alquenos, esterificação, conversão de metanol em hidrocarbonetos (PRIMO e GARCIA, 2014; BORDIGA *et al.*, 2015; CORMA, 2007).

Estudar a aplicação de zeólitas ácidas na reação de esterificação é um tema que se apresenta com grande complexidade, em função da difusão molecular através dos poros e os inúmeros passos reacionais limitantes que ocorrem sobre a superfície do catalisador (BEDARD *et al.*, 2012). De acordo com Hemelsoet e colaboradores (2013), obter informações experimentais é algo complexo, uma vez

que muitas reações ocorrem simultaneamente, sendo necessário assim o uso da química computacional, a fim de permitir o estudo de modelos teóricos que possibilitam a representação de passos elementares do mecanismo de reação, resultando em informações que podem dar suporte a dados experimentais na tomada de decisões, favorecendo a melhor produção e controle de qualidade dos produtos almejados. De acordo com PHUNG *et al.*, (2013), moléculas de cadeias extensas são indesejáveis para estudar modelos de reação, assim ácidos de menor massa molecular podem ser empregados facilmente para estudos de modelos reacionais na esterificação.

Desta forma no presente trabalho investigou-se experimentalmente e teoricamente a adsorção de ácido acético (AA) e metanol (MOH) sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólitas H-Beta e H-ZSM-5, como modelo do primeiro passo elementar do mecanismo reação de esterificação de ácidos carboxílicos catalisados por H-zeólitas. A abordagem experimental está centrada na compreensão do sistema catalítico por termogravimetria (TGA) e FTIR-ATR. Por outro lado, por meio do estudo teórico buscam-se informações a nível molecular e atômico da adsorção sobre o sítio ativo, tendo como objetivo a realização da correlação de dados experimentais por espectroscopia com a estrutura eletrônica modelada pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

## 4. 2. Materiais e Métodos

### 4. 2. 1. Síntese dos catalisadores

A zeólita ZSM-5 foi obtida por doação da empresa Fabrica de Catalisadores Carioca, Rio de Janeiro, Brasil. Inicialmente realizou-se um tratamento de desidratação com um auxílio de uma estufa microprocessada digital ( Modelo-SP – 400) a 110° C, por 4 horas. Em seguida, 1 g do material foi transferido para um reator de 100 mL e submetido à troca iônica por 1 hora com cloreto de amônio (1,0 mol L<sup>-1</sup>) a 80° C sob agitação magnética (Fisatom - Modelo 753 A), sendo o material sólido ao final do processo filtrado e calcinado em um TGA (Perkin Elmer modelo STA6000) a 480-500 °C com fluxo de N<sub>2</sub> (20 mL/min<sup>-1</sup>).

A zeólita Beta na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>-Beta) com razão silício/alumínio de 38 foi obtida da Zeolyst International, Conshohocken, Estados Unidos. Subsequentemente, a zeólita foi submetida a tratamento térmico de decomposição de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para H<sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> com o auxílio de uma balança termogravimétrica Perkin Elmer modelo STA6000 com aumento da temperatura ambiente para 480-500 °C fixada por 4 hs, sob fluxo constante de N<sub>2</sub> (20 mL/min<sup>-1</sup>). A zeólita protonada foi abreviada como H-Beta.

#### 4. 2. 2. Caracterização dos catalisadores

Para a determinação da área superficial BET (Brunauer, Emmett and Teller), o volume e o tamanho dos poros, utilizou-se o método de adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub> líquido a temperatura de -195,8 °C = 77 K), em equipamento ASAP 2020 da Micromeritics Corporation. O volume de poros calculado por BHJ (Barret, Joyner and Halenda). A análise Termogravimétrica acoplada ao Infravermelho (TGA-IV) foi utilizada na caracterização da superfície da zeólita H-Beta e H-ZSM-5, com balança termogravimétrica Perkin Elmer modelo STA6000 acoplado ao espectrofotômetro da Perkin Elmer, com variação de temperatura de 50 a 700 °C com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sendo os espectros dos gases dessorvidos da superfície analisados na região de 1300-700 cm<sup>-1</sup>, em ambiente inerte sob fluxo de N<sub>2</sub>, resultando em 1403 espectros ao final da análise térmica. A caracterização estrutural foi realizada por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no qual a amostra do catalisador foi diluído em KBr (seco a 105 °C por 3 horas) formando pastilhas que possibilitaram a obtenção de espectros com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> na região de 4000-500 cm<sup>-1</sup>.

#### 4. 2. 3. Caracterização do processo de adsorção por TGA-IV e FTIR-ATR

Os experimentos de adsorção de ácido acético (Vetec, P.A. 99,7 %) e Metanol (P.A. 99,9%) sobre H-Beta e H-ZSM-5 foram realizados em uma balança termogravimétrica, Perkin Elmer modelo STA6000 acoplada com IV. Onde a amostra de ambos os catalisadores sólidos (H-Zeólita) foi submetido calcinação a 500 °C e

posteriormente resfriada em ambiente inerte sob fluxo de  $N_2$ , sendo adicionados 84 g de AA a 25 °C sobre o catalisador e em seguida a temperatura foi fixada a 105 °C até atingir a massa constante observada pela perda de massa no TGA. Em seguida a amostra (catalisador e AA adsorvido) foi submetido a rampa de aquecimento de 10 °C  $min^{-1}$  até atingir 600 °C, e ao final do procedimento obteve-se a curva de TGA, sua respectiva derivada e 1296 espectros referentes aos gases dessorvidos da superfície do catalisador em função da variação de temperatura. O fenômeno da adsorção de MOH e respectivamente de AA foi analisado a 115 °C, por FTIR com modulo de Refletância Total Atenuada (ATR) Perkin Elmer, com resolução de 2  $cm^{-1}$  na região de 4000 - 600  $cm^{-1}$ , com varredura para a identificação das espécies adsorvidas sobre a superfície do catalisador.

#### 4. 2. 4. Estudo computacional

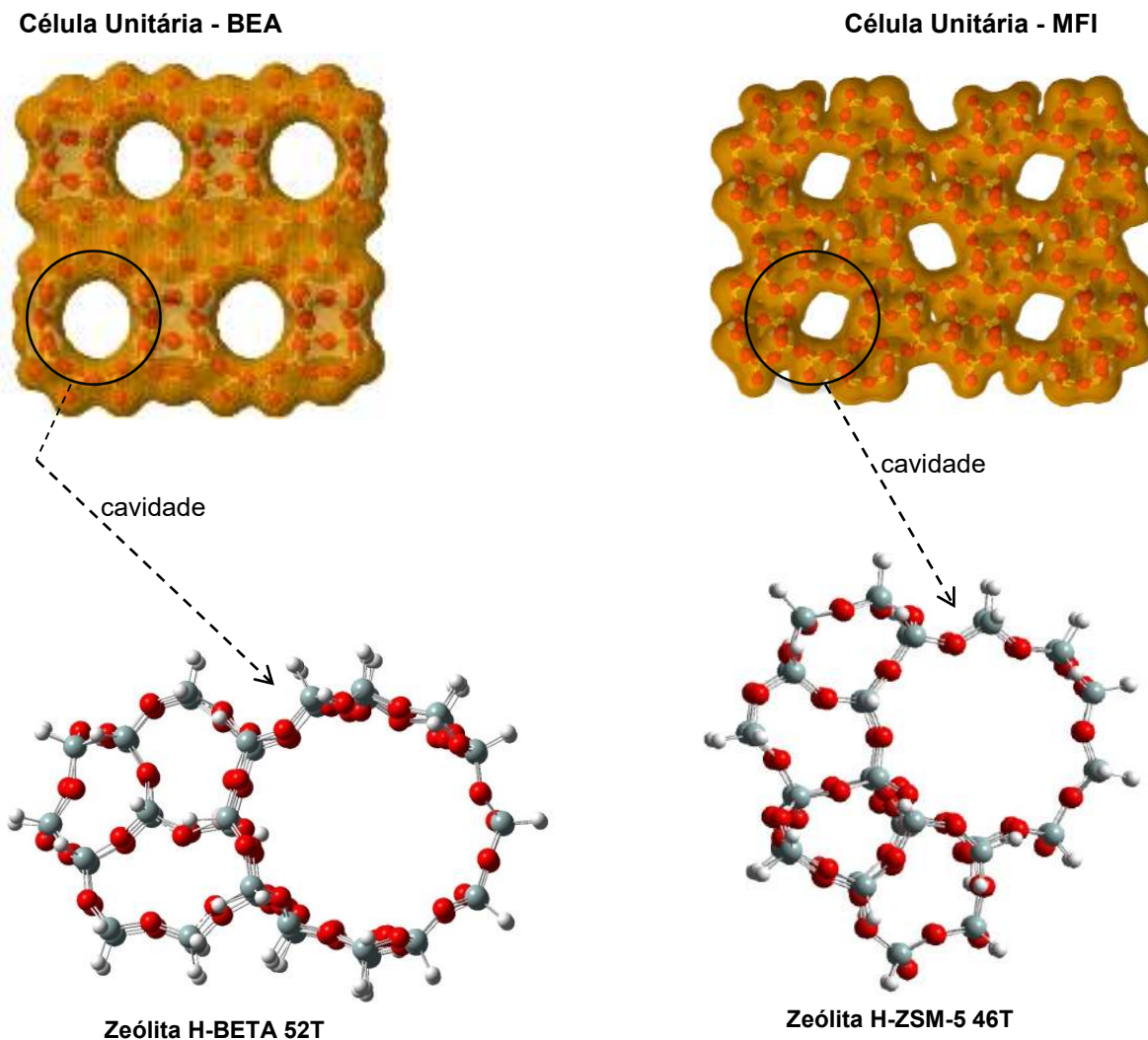
A Figura 19 ilustra a célula unitária encontrada no banco de dados de zeólitas (Database of Zeolite Structures) e o modelo de agregado atômico utilizado neste estudo para a zeólita H-Beta que é similar ao referido a zeólita H-ZSM-5.

A modelagem das zeólitas e as espécies envolvidas (ácido acético e metanol) foi desenvolvida dentro do contexto da química teórica e computacional. A estrutura da zeólita BEA e MFI foi importada da base de dados de zeólitas na International Zeolite Association (IZA).

Ambos os modelos (BEA e MFI) foram recortados de suas respectivas células unitárias que incluíam uma parte suficientemente grande do quadro em torno do sítio ativo do sólido, possibilitando contabilizar os efeitos de confinamento relevantes dos reagentes adsorvidos sobre o catalisador (Figura 19). As bordas do agregado foram saturadas com átomos de hidrogênio (Si-H), para evitar a deformação da rede cristalina do catalisador, sendo os átomos de H fixados na posição cristalográfica.

O sítio ácido de Brønsted do catalisador foi formado por meio da troca de um átomo de silício por um átomo de alumínio na posição T sobre a interseção dos canais da zeólita, conferindo assim uma carga negativa na estrutura que é compensada pela adição de um átomo de hidrogênio ( $H_z$ ) sobre um oxigênio ( $O_1$ ) adjacente ao Al, na posição mais estável energeticamente formando assim a

diferença de cargas eletrônicas no interior da cavidade conforme descrito por (NGUYEN *et al.*, 2010).



**FIGURA 19:** Representação do agregado de átomos para a zeólita H-Beta e H-ZSM-5.

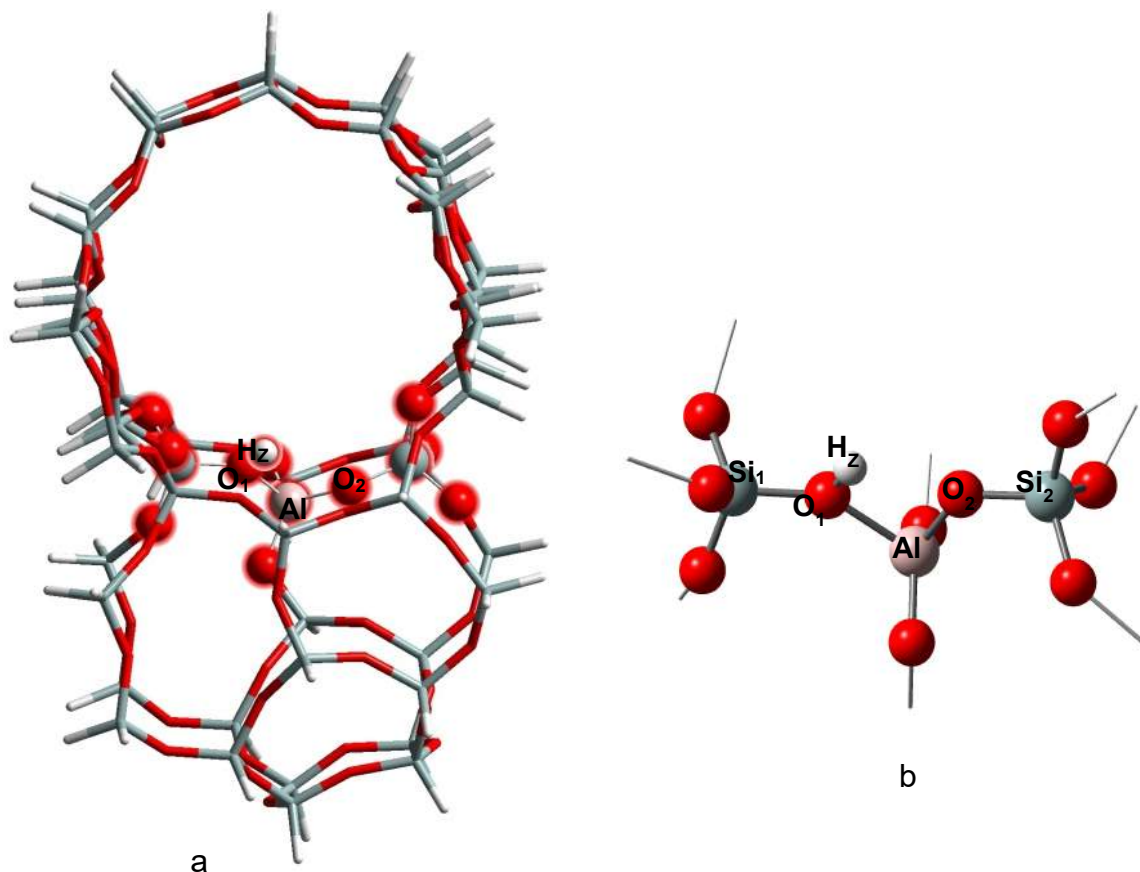
Desta forma a zeólita protonada H-Beta, apresentou canais retos com diâmetros de 0,55 - 0,67 nm, sendo formada por um agregado 52T (sendo que T representa átomos tetraédricos de Si ou Al) com uma composição de  $H_{63}O_{73}Si_{51}Al$ , respectivamente a zeólita H-ZSM-5, possui canais em zig-zag com diâmetros de 0,51 - 0,67 nm, sendo representada por um agregado 46T com composição total  $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$  (Figura 19).

Inicialmente, as otimizações geométricas foram realizadas com a metodologia ONIOM (MASERAS e MOROKUMA, 1995; VEREN e MOROKUMA, 2000) sobre as



estrutura do catalisador (Figura 20) dividindo a estrutura das H-zeólitas em duas capas, uma com alto nível de cálculo e outra com baixo nível.

Dentro do modelo ONIOM selecionou-se um agregado 3T, (composto pelo sítio ácidos de Brønsted e sítio básico de Lewis), e este agregado foi definido como a capa interna da estrutura para a ambas as zeólitas (H-Beta e H-ZSM-5) (tratado a alto nível) e os demais átomos restantes foram descritos como capa externa (tratados a menor nível cálculo). A região do sítio ativo ( $\text{Si}_2\text{O}_9\text{AlOH}$ ) e os reagentes deixou-se relaxar para acomodar melhor as moléculas orgânicas, e os demais átomos presentes nos agregados continuaram fixos na estrutura cristalográfica.



**Figura 20:** Modelos de agregado utilizados para a zeólita H-Beta no esquema ONIOM M06-2X/6-31g(d):PM6 (a) modelo atômico 3T/52T ONIOM; (b) sítio ativo do agregado atômico 3T.

A capa interna 3T na qual ocorre a adsorção sobre o sítio ácido de Brønsted (Figura 20 b), bem como as moléculas orgânicas confinadas no interior das zeólitas foram calculados com um funcional híbrido Meta GGA M06-2X (ZHAO y TRUHLAR, 2008) usando a função base 6-31G (D). Este funcional é projetado para capturar

principalmente a dependência da energia de correlação de troca na densidade de spin local, resultando em previsões de geometrias e frequências vibracionais de grande precisão, por este fator, este funcional tem grande funcionalidade para grupos químicos e metais de transição em simulações de sistemas de tamanho moderado, sendo também usado com sucesso por outros autores em reações envolvendo zeólitas (MEEPRASERTA *et al.*, 2013; DE WISPELAERE *et al.*, 2013; e ZHAO e TRUHLAR, 2006). A capa externa foi calculada com o método semi-empírico - PM6. O método foi descrito como ONIOM (M06-2X/6-31G(D):PM6). Os cálculos de otimização e caracterização dos pontos estacionários da estrutura se realizaram empregando o programa Gaussian 09 (FRISCH, *et al.*, 2009).

Para a estrutura mais estável energeticamente obtida com o método ONIOM realizou-se a otimização a nível M06-2X/6-31G(D), deixando fixo os átomos pertencentes à rede cristalográfica do catalisador e relaxando os átomos pertencentes ao sítio ativo (3T), a molécula de MOH e a molécula do AA. Assim as energias foram aperfeiçoadas por meio de cálculos de ponto único (ZPE – Energia do Ponto Zero) na estrutura otimizada permitindo calcular os valores com respeito a energia de adsorção a uma temperatura de 298,15 K.

A energia envolvida na formação de intermediários (adsorção física) se calcula de acordo com a equação 3. Sendo a energia obtida calculada a 298K.

(Eq. 3)

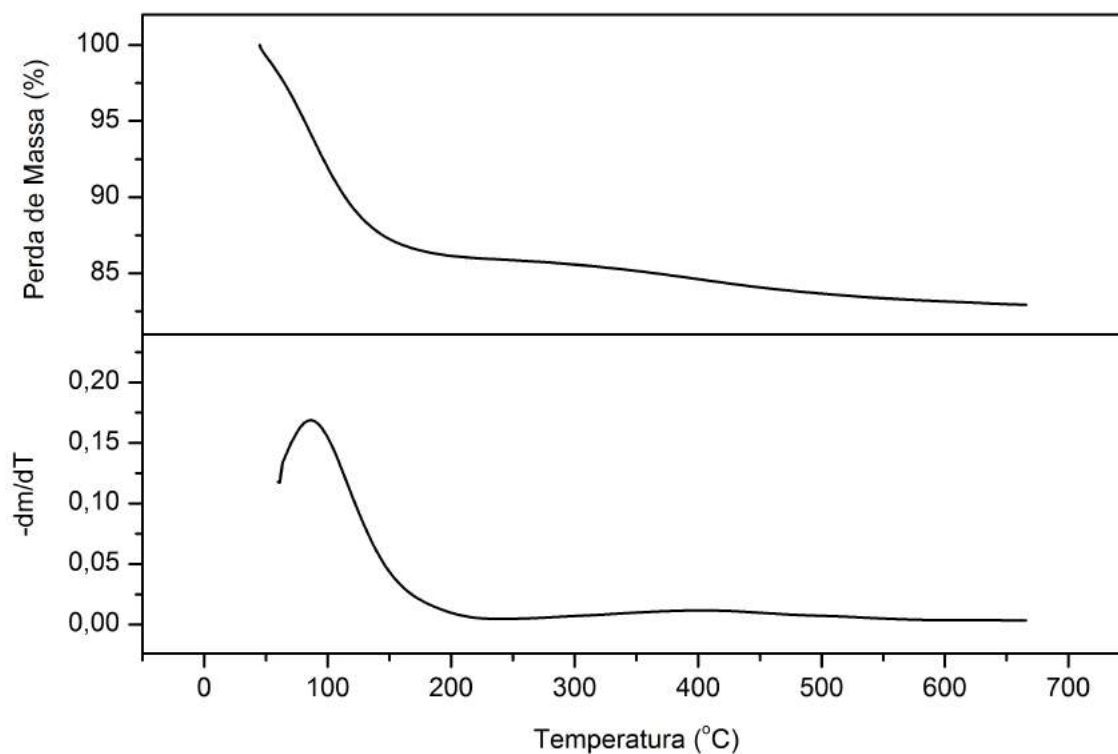
$$E_{ads} = E_{Complexo\ adsorvido} - E_{Zeólita} - E_{reagente}$$

#### 4. 3. Resultados e Discussões

##### 4. 3. 1. Caracterização da zeólita H-Beta e H-ZSM-5

O processo de ativação da zeólita NH<sub>4</sub>-Beta e da zeólita NH<sub>4</sub>-ZSM-5 foi realizado por termodecomposição de íons de amônio da superfície do catalisador

com o auxílio da análise termogravimétrica acoplada ao infravermelho (TGA-IV), conforme ilustra a Figura 21.



**Figura 21:** Termograma da dessorção de água,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}^+$  da superfície da zeólita  $\text{NH}_4$ -Beta e  $\text{NH}_4$ -ZSM-5. Condições: Fluxo de  $\text{N}_2$  20  $\text{mL min}^{-1}$ , variação de temperatura entre 45 - 665  $^{\circ}\text{C}$ , com rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C/ min}$ .

Os catalisadores sólidos foram calcinados a elevadas temperaturas para atingir a forma protonada (H-Beta e H-ZSM-5), e neste sentido inúmeros trabalhos na literatura relatam uma faixa eficiente de calcinação a 500 - 550  $^{\circ}\text{C}$  para a dessorção de  $\text{NH}_3$  da superfície do material sólido (JERMY e PANDURANGAN, 2005; PETERS *et al.*, 2006; CHUNG, *et al.*, 2008; BAROI, *et al.*, 2014; NANDIWALE e BOKADE, 2015; MURPHY *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2016). O processo de calcinação da zeólita  $\text{NH}_4$ -Beta e  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 foi analisado pelo perfil termogravimétrico (Figura 21), para ambas zeólitas e os resultados foram semelhantes.

A curva de TG demonstra dois processos relacionados a perda de massa com respeito à variação de temperatura. Sendo assim, a DTG (Derivada Termogravimétrica) ilustra ambos os processos com maior precisão. O primeiro processo envolvendo a perda de massa está referido à dessorção de moléculas de

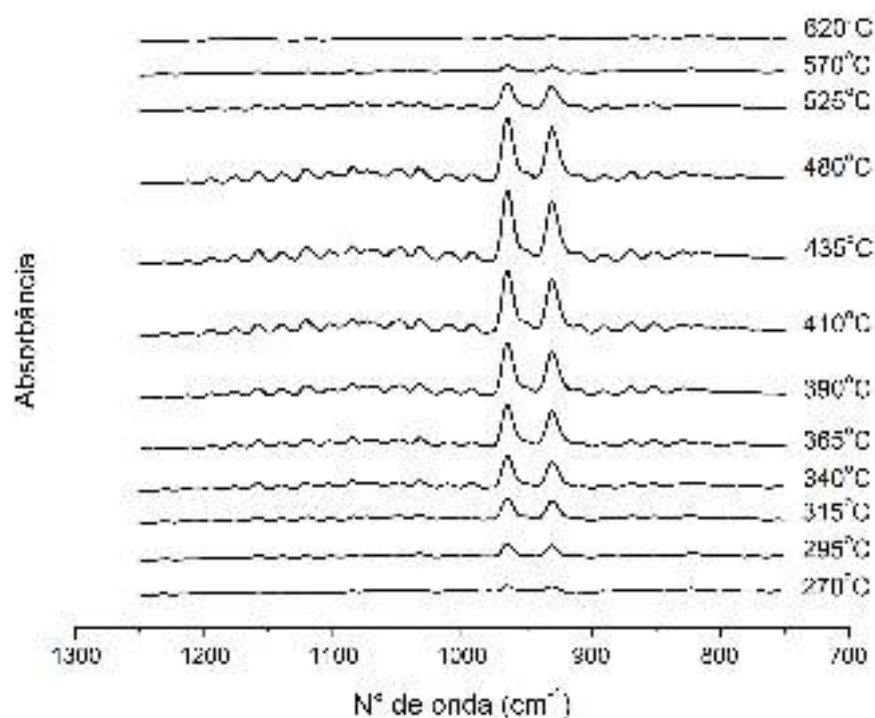
água adsorvidas sobre a superfície do sólido catalítico e, este mesmo efeito é relatado por Kosanovic *et al.*, 1996 e Wei *et al.*, 2006. A perda de água ocorre abaixo de 220 °C, sendo verificada a remoção de 16 % de massa na análise, o que corresponde a 0,33 mol de água dessorvida.

O segundo processo ilustrado pelo termograma da Figura 21, ocorre sobre uma larga faixa de temperatura (270 - 570 °C), sendo relacionada ao processo de dessorção de compostos nitrogenados (NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). A remoção térmica dos íons de amônia exige uma elevada temperatura de dessorção, pois a adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é extremamente forte, devido a presença do átomo de alumínio que favorece a formação de ligações de hidrogênio entre o oxigênio da ligação Si-O-Al que atua como um ácido de Lewis e um H da íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, respectivamente os demais átomos de H pertencentes a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> são estabilizados pelo efeito de confinamento causado pelos átomos de O da rede cristalina do catalisador. Consequentemente o efeito de temperaturas elevadas resultou na remoção de 4 % de massa, ou seja, aproximadamente 0,07 mol de NH<sub>3</sub>. Desta forma o caráter ácido ao material, se deve a formação de grupos hidroxilos superficiais denominados sítios ácidos de Brønsted.

A formação de sítios ácidos de Brønsted porque as moléculas de NH<sub>3</sub> não apresentam grande afinidade de adsorção sobre os sítios ácidos de Lewis que são incapazes de formar ligações fortes de H, resultando assim na formação de sítios ativos nas unidades pentasil da zeólita, que informa a localização preferencial dos contra-íons (BUSCO *et al.*, 2004).

Para confirmação da dessorção de NH<sub>3</sub>, a fim de obter a zeólita protonada observou-se a variação dos espectros de gases dessorvidos da superfície da zeólita na região de 1300 - 700 cm<sup>-1</sup>, em função da variação de temperatura (45 - 665 °C), conforme a ilustra a Figura 22.

Duas bandas podem ser apreciadas na Figura 22, sendo estas na região de 964 cm<sup>-1</sup> e 930 cm<sup>-1</sup>, e estas vibrações são referentes à presença de NH<sub>3</sub>, conforme estudos o prévio de Hippler *et al.*, (2010). As regiões observadas identificam a presença de monômeros de NH<sub>3</sub> a uma ampla faixa de temperatura que inicia a 270°C e termina acima de 570°C. Em função da temperatura de dessorção da amônia da superfície da zeólita NH<sub>4</sub>-Beta e NH<sub>4</sub>-ZSM-5, a protonação do material sólido ocorreu de maneira satisfatória acima de 500 °C, sendo a perda de massa acompanhada por TGA.



**Figura 22:** Infravermelho da dessorção de gás de  $\text{NH}_3$  da superfície da zeólita H-Beta, na região de  $1300 - 700 \text{ cm}^{-1}$ .

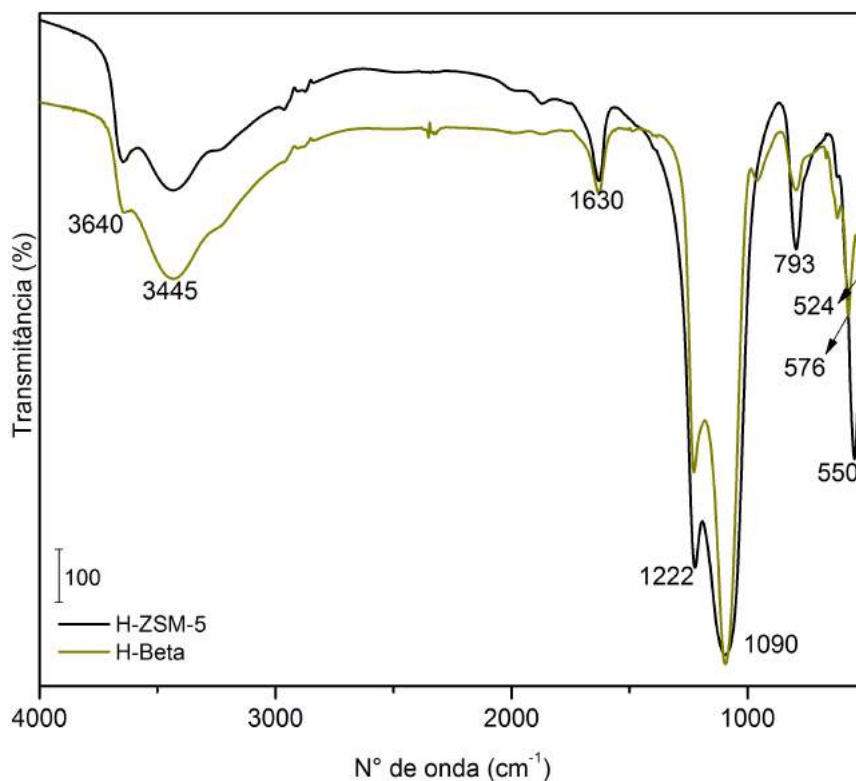
A zeólita H-Beta e H-ZSM-5 foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), nas regiões de  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ , conforme ilustra a Figura 23.

Bandas vibracionais em  $550 \text{ cm}^{-1}$ , correspondem à estrutura de formação dos catalisadores, indicando a vibração externa de anéis duplos de 5 membros. Segundo Jacobs *et al.*, (1981), comprimentos de onda de  $615 \text{ cm}^{-1}$ ,  $575 \text{ cm}^{-1}$  e  $550 \text{ cm}^{-1}$  são características presentes em diferentes estruturas tendo uma alta intensidade, exceto para zeólitas MFI, pois tais regiões estão atreladas a vibrações de ligações externas.

Para H-Beta as estruturas de pentacil estão presentes em menores proporções, entretanto encontram-se duas bandas no comprimento de onda de  $576 \text{ cm}^{-1}$  e  $524 \text{ cm}^{-1}$  sendo estas bandas características para zeólita Beta, conforme Pérez-Pariente *et al.*, (1987).

A banda de  $793 \text{ cm}^{-1}$ , para ambas as zeólitas, foi correlacionada com deformações provocada pelo processo de calcinação a  $480\text{-}500^\circ\text{C}$ , indicando uma

deformação simétrica de ligações externas entre T-O<sub>4</sub> (T= silício ou alumínio), de acordo com Courtney *et al.*, 2015 e Orha *et al.*, 2011.



**Figura 23:** Espectro de FTIR para as zeólitas H-ZSM5 e H-Beta, a 25°C, na região de 4000-500 cm<sup>-1</sup>.

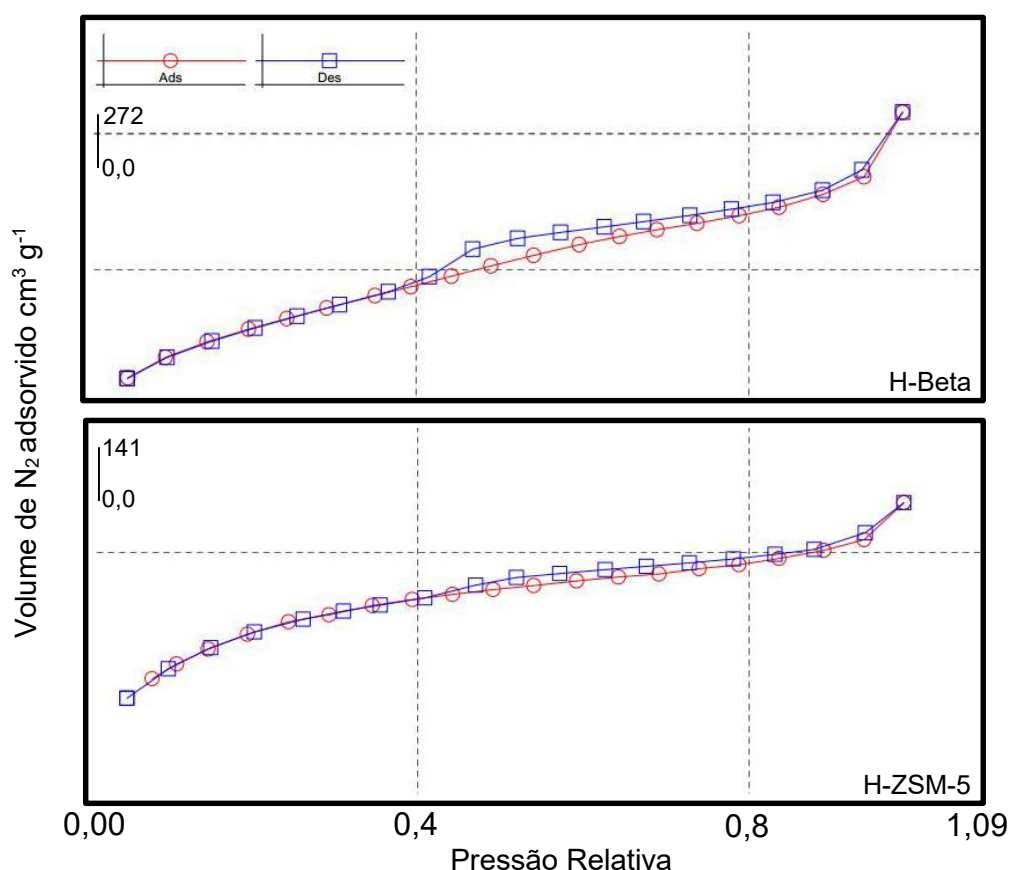
As bandas de 1090 cm<sup>-1</sup> e 1222 cm<sup>-1</sup> são características de zeólitas, pois estas bandas tem uma correlação com estiramentos assimétricos O-T-O, e as vibrações encontradas nestas regiões são de forma linear com o quadro de alumina. Segundo Malek e Malek, 2012 e Bania *et al.*, 2012, o comprimentos de onda de 1120 - 450 cm<sup>-1</sup> podem ser associadas com ligações alongadas simétricas ou assimétricas de Si-O-Si, Si-O e Al. Conforme o trabalho de Zhao *et al.*, 2016 a intensidade de bandas próximo de 1050 cm<sup>-1</sup> corresponde a interações T-O que se encontram no interior de ambas as zeólita e, respectivamente, as vibrações externas são encontradas próximo a 1222 cm<sup>-1</sup>, estas mesmas observações são encontradas nas investigações de Sandoval-Díaz *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2013; Gougazeh e Buhl, 2014; Dutta *et al.*, 2007; Anunziata *et al.*, 2004; Dutta e Barco, 1988; Van Bekkum *et al.*, 2001.

Para ambas as zeólitas observam-se bandas de em 1630 cm<sup>-1</sup> e 3445 cm<sup>-1</sup>, sendo que regiões são características de adsorção de água sobre as H-Z.

Segundo Ward 1968, Wang *et al.*, 2001 e Zhao *et al.*, 2016, bandas vibracionais em  $1640 - 1630 \text{ cm}^{-1}$  indicam a presença da deformação axial de  $\delta\text{OH}$  pertencentes a moléculas de água adsorvida sobre a zeólita, que juntamente com as bandas de  $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  identificam estiramentos  $\nu\text{OH}$  na superfície.

A presença do grupo  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ , pode ser apreciada na região de  $3640 \text{ cm}^{-1}$ , e geralmente para zeólitas estas vibração estão associadas a presença de sítios ácidos de Brønsted. De acordo com Bording *et al.*, (2015), inúmeras zeólitas entre  $3750 - 3450 \text{ cm}^{-1}$  possuem frequências vibracionais  $\nu(\text{OH})$  referente ao sítio ácido de Brønsted que pode ser relacionadas com as diferentes propriedades de cada material.

A Fisissorção de nitrogênio – Brunauer - Emmett - Teller (BET) para as zeólitas H-Beta e H-ZSM5 é ilustrada na Figura 24.



**Figura 24:** Isotherma de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a  $(-195,8^\circ\text{C})$  para a zeólita H-Beta e H-ZSM-5.

Conforme a isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$ , os pontos iniciais de adsorção quando a pressão é nula são ausentes, indicando a presença de microporos, sendo

esta afirmação descrita por Greg e Sing, (1982). Segundo a IUPAC, (1985) quanto maior a quantidade de gás adsorvido maior é a presença de microporos. O volume de poros aumenta com uma baixa variação de pressão de  $N_2$ , e tal efeito na curva aponta que a distribuição de poros na superfície é heterogênea. Observa-se também que o processo de adsorção/dessorção é irreversível, devido a uma elevação nos pontos da curva de dessorção próxima de  $0,5 P/P_0$ , no qual o volume de  $N_2$  desorvido é maior que a quantidade de  $N_2$  adsorvido, resultando em um efeito de histerese, ou seja, toda a superfície do material foi adsorvida pelo gás com  $P/P_0 > 1$  (WEBB e ORR, 1997).

Os valores para a área superficial, volume e diametro de poros, para o eventual catalisador, é apresentado na Tabela 4. Os valores da área superficial foram calculados pelo método BET e o volume de poros juntamente com o diametro foram calculados pelo do método BHJ.

**Tabela 4:** Caracterização textural para os diferentes caalisadores.

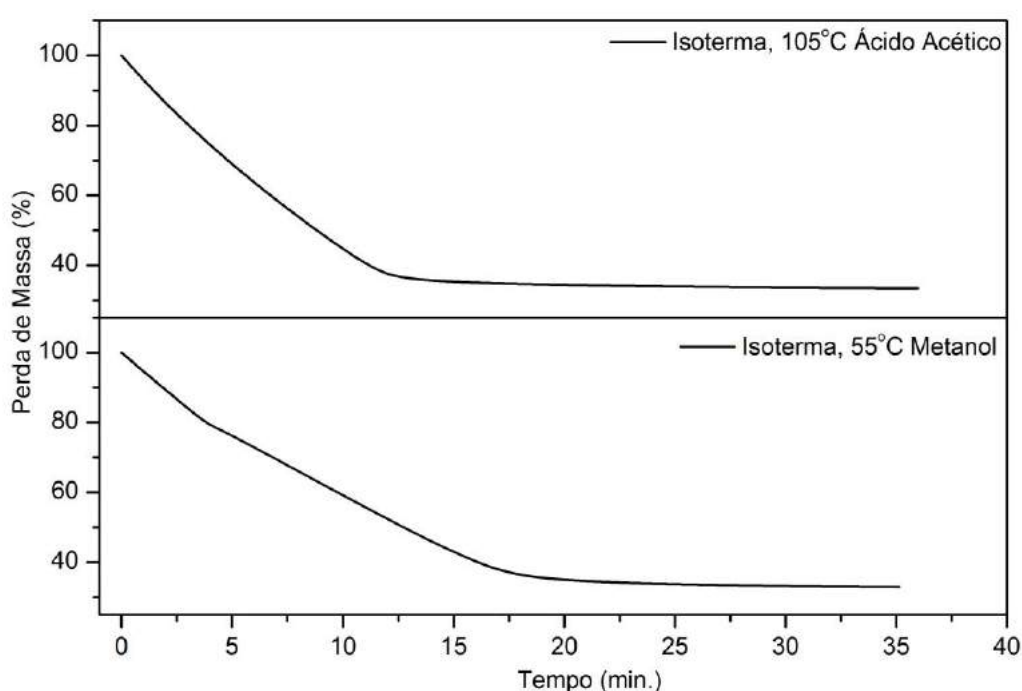
| Amostra               | Area Superficial BET<br>( $m^2/g$ ) | Volume de poros<br>( $cm^3/g$ ) | Diâmetro<br>(nm)    |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| NH <sub>4</sub> -ZSM5 | 284                                 | $2,942 \times 10^{-2}$          | $1,752 \times 10^1$ |
| H-ZSM5                | 329                                 | $3,470 \times 10^{-2}$          | $1,766 \times 10^1$ |
| NH <sub>4</sub> -Beta | 539                                 | $1,035 \times 10^{-2}$          | $1,771 \times 10^1$ |
| H-Beta                | 571                                 | $1,163 \times 10^{-1}$          | $1,775 \times 10^1$ |

As zeólitas protonadas (H-ZSM-5 e H-Beta) apresenta maiores áreas superficiais ( $329,1 m^2/g$  para H-ZSM5 e  $571,8 m^2/g$  para H-Beta) quando comparadas com os materiais que apresentam NH<sub>4</sub>, e estes valores podem estar correlacionados com o processo de calcinação, uma vez que a dessorção de NH<sub>3</sub> da superfície de ambos os materiais proporciona maiores espaços superficiais para adsorção de nitrogênio, estando estes resultados similares com a literatura (CHUNG *et al.*, 2008; SATYARTI *et al.*, 2011; PATIL *et al.*, 2014; MAHERIA, 2013; NANDIWALE e BOKAD, 2014).



#### 4. 3. 2. Termogravimetria aplicada na adsorção de ácido acético e metanol sobre a superfície da zeólita H-Beta e H-ZSM-5

Para avaliar a adsorção de ácido acético (AA) e Metanol (MOH) foi adicionado sobre a superfície dos catalisadores (H-Beta e H-ZSM-5) 100  $\mu\text{L}$  de cada um dos reagentes e, em seguida o excesso de ambos os reagentes foram dessorvidos por meio da isoterma em temperatura constante próxima do ponto de ebulição das substancias adsorvidas conforme ilustra a Figura 25.

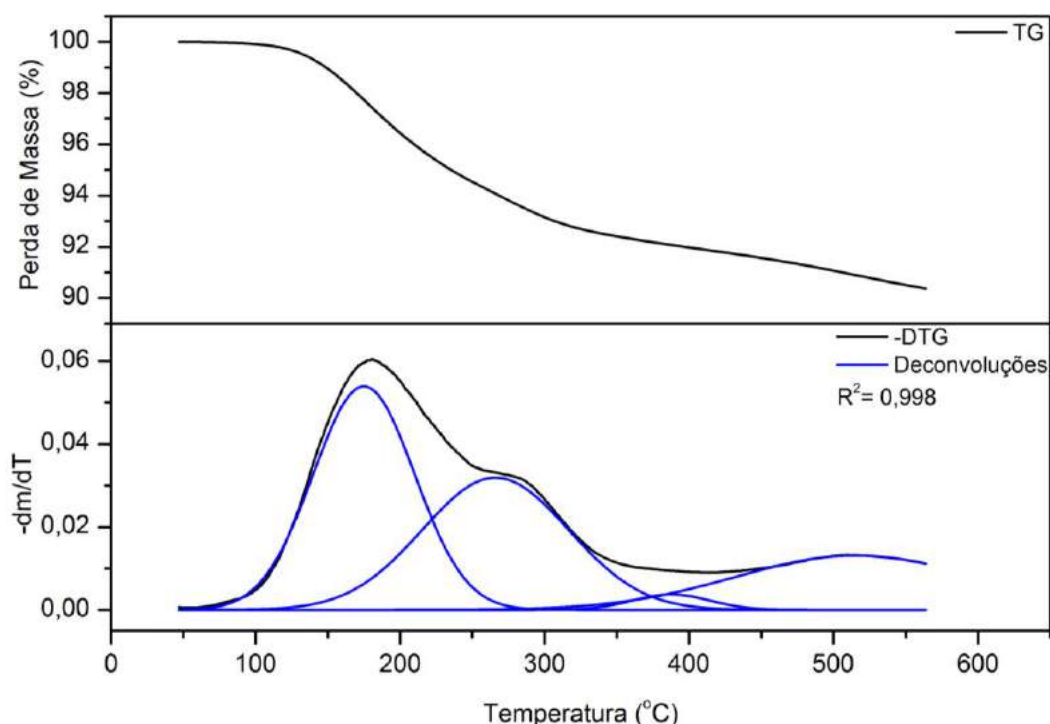


**Figura 25:** Isoterma de dessorção de AA e MOH para H-Beta. Condições: Fluxo de  $\text{N}_2$  20  $\text{mL min}^{-1}$ , Temperatura constante de 105 °C para o ácido acético e 55°C para o metanol.

Inicialmente observa-se uma grande perda de massa (67%) para ambos os reagentes adsorvidos sobre H-Beta em aproximadamente 15 minutos para o AA e 25 minutos para MOH, podendo este efeito ser relacionado a moléculas dos dois reagentes que não estão interagindo sobre a superfície do catalisador, podendo estar assim adsorvidos sobre diferentes camadas. Logo na dessorção do excesso de AA e MOH apenas 33 % dos reagentes se encontram adsorvidos. Estas mesmas observações foram encontradas para H-ZSM-5.

A adsorção de ácido acético (AA) sobre a zeólita H-Beta, como passo elementar da reação de esterificação foi investigada por meio da análise

termogravimétrica acoplada ao infravermelho (TGA-IV), onde foi analisada a adsorção de AA sobre a superfície de H-Beta (ads\_AA), bem como a adsorção de metanol sobre o catalisador sólido (ads\_MOH), conforme ilustra a Figura 26.



**Figura 26:** Termograma com TG, DTG e deconvolução para a remoção de ácido acético da superfície da zeólita H-Beta. Condições: Fluxo de N<sub>2</sub> 20 mL min<sup>-1</sup>, variação de temperatura de 50 até 565°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

A ads\_AA investigada sobre H-Beta, foi caracterizada por três diferentes níveis de perda de massa (Figura 26) com DTG em uma ampla faixa de temperatura (50-565 °C). A partir desta observação se propôs que a adsorção de AA poderia seguir hipóteses distintas. A primeira hipótese refere-se a adsorção sobre camadas de AA que podem interagir entre si cobrindo toda superfície do catalisador de forma que as inúmeras moléculas estejam fisiossorvidas. A segunda hipótese esta direcionada na região na qual ocorre a adsorção de AA podendo esta ocorrer na superfície externa sobre grupos silanois (SiOH) e interna sobre o sítio catalítico (sítio de Brønsted) e esta mesma hipótese pode também ser referida a adsorção física e química de AA na superfície.

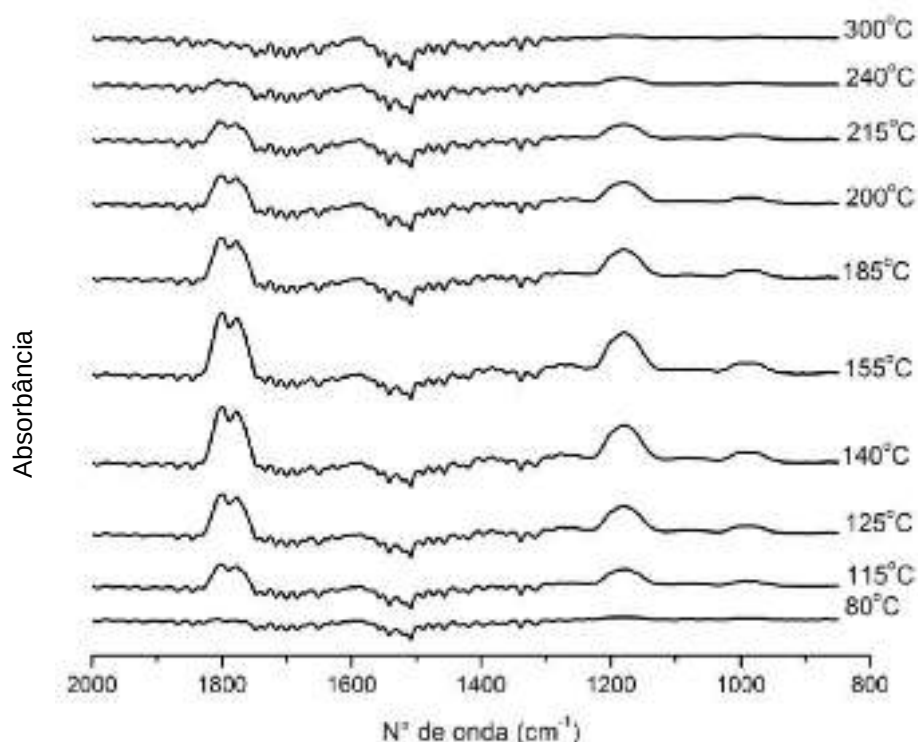
Ao analisar as deconvoluções encontraram-se áreas específicas para cada processo expressado na DTG. Assim, estudando os dois primeiros processos

observou-se que ambos possuíam áreas semelhantes de 4,74 - 4,04 cm<sup>2</sup> resultando uma razão de 1:1 para as moléculas adsorvidas, indicando que podem existir adsorções de dupla camada. A primeira camada se encontra em 180 °C proveniente de interação física intermoleculares AA...AA de menos intensidade entre as moléculas de AA, a segunda camada AA- com a superfície do catalisador formando uma camada externa com maior interação, a partir de forças adsorbato-catalisador mais intensas.

Avaliando a hipótese de dupla camada, com respeito aos picos de DTG nos três principais processos nota-se que o primeiro nível de dessorção de AA informado na Figura 26 refere-se a presença de uma adsorção física, entre 50-250 °C. De acordo com Kresnawahjuesa e colaboradores (2004), as moléculas que se encontram nesta faixa de temperatura estão fisiossorvidas sobre sítios de Brønsted, mas não reagem com a superfície. Assim, para verificar tal efeito, buscou-se identificar os gases removidos da superfície do sólido em diferentes temperaturas, conforme informa a Figura 27.

As bandas de 1891 e 1778 cm<sup>-1</sup> (Figura 27) são relacionadas a ligações C=O e a bandas de 1158 cm<sup>-1</sup> pertencentes a ligações C-O do AA. Ao aumentar a temperatura gradativamente observa-se a remoção de AA, sendo este efeito ausente a temperaturas acima de 250°C. Neste processo encontra-se uma perda de 9,5% de AA que corresponde a 5,7 g/mol de AA, e, assim, a análise por TGA-IV indica que acima de 250 °C não se encontram moléculas de AA adsorvidas fisicamente na superfície da zeólita, uma vez que o processo de perda de massa segue em temperaturas maiores não sendo detectados AA em forma de gás.

O segundo processo encontra-se sob a faixa de temperatura de 260-400°C, apontando a reatividade de superfície por meio da adsorção química extremamente forte, possivelmente sobre os sítios ácidos de Brønsted, ilustrado na Figura 26, resultando na perda de 2,7 g/mol de massa da superfície do catalisador. O terceiro nível presente no termograma inicia-se a 420°C, indicando a formação de coque sobre os sítios catalíticos, que resulta no bloqueio e desativação dos mesmos, e esta observação está em concordância com os resultados de apresentados por Echevsky *et al.*, 2001.

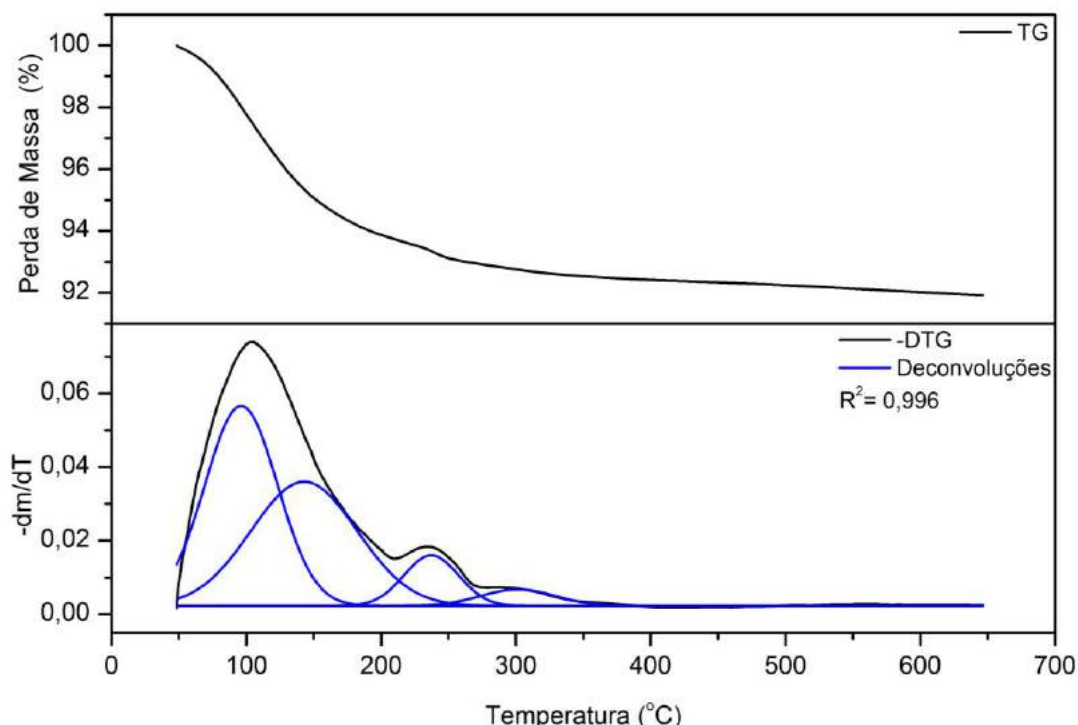


**Figura 27:** Espectro por infravermelho de gases removidos do processo de adsorção de ácido acético em fase de gás sobre H-Beta. Condições: Fluxo de  $N_2$  20 mL min<sup>-1</sup>, variação de temperatura de 50-600°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Para a adsorção de metanol sobre H-Beta, identificaram-se diferentes processos de perda de massa pela deconvolução, ilustrados na Figura 28. O termograma da remoção de metanol da superfície da zeólita H-Beta, com respeito à DTG pode caracterizar dois processos bem definidos entre 100 °C e 240°C, entre tanto, ao analisar a deconvolução se notam claramente 4 processos distintos relacionados a perda de massa. Assim, observou-se que a remoção de metanol está centrada nos dois primeiros picos da deconvolução, nos quais se encontrou a relação de área de 3,66 e 3,31 sendo esta razão de 1:1 semelhante ao processo descrito para o ácido acético.

O primeiro nível de dessorção aponta para as moléculas fisiossorvidas sobre sítios ativos, tais como sítios de Brønsted e grupos silanois que participam da fisiossorção, a esta etapa com ponto máximo de perda de massa a 100 °C, resultando na remoção de 0,8 g/mol de metanol fisiossorvido. Ao aumentar a temperatura gradativamente notou-se a presença de moléculas adsorvidas quimicamente a 240 °C, com o aumento de temperatura nota-se que o metanol pode

reagir facilmente com os sítios ácidos de Brønsted provocando possivelmente uma lixiviação dos sítios ativos.



**Figura 28:** Termograma com TG, DTG e deconvolução para a remoção de metanol da superfície da zeólita H-Beta. Condições: Fluxo de  $N_2$  20 mL  $min^{-1}$ , variação de temperatura de 50 até 650°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Para ambas as zeólitas (H-Beta e H-ZSM-5) foi identificado o mesmo efeito e, assim, conhecendo as temperaturas de dessorção de AA e MOH sobre a superfície dos catalisadores, buscou-se encontrar as espécies adsorvidas por espectroscopia.

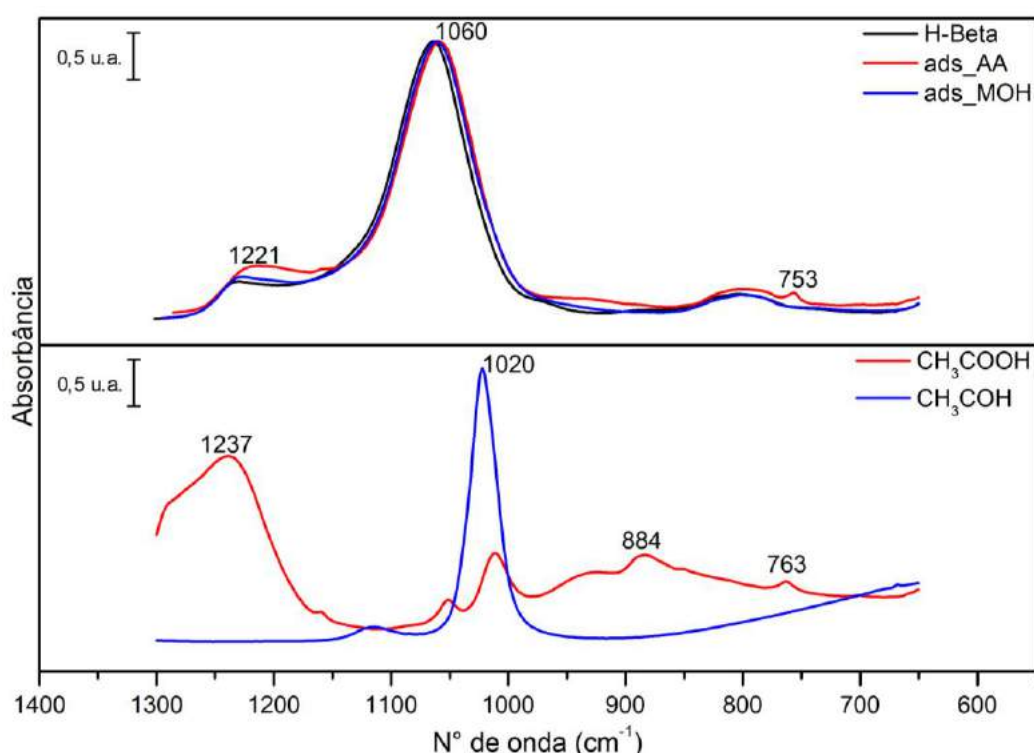
#### 4. 3. 3. FTIR-ATR aplicada na adsorção de ácido acético e metanol sobre a superfície da H-zeólitas

A espectroscopia por FTIR-ATR foi usada no estudo de adsorção de AA e MOH sobre H-beta e H-ZSM-5, a fim de auxiliar a identificação sobre os modos de adsorção de ambos os reativos sobre a superfície do catalisador. Inicialmente realizou-se uma varredura sobre os comprimentos de onda de 4000-650  $cm^{-1}$ , sendo este espectro dividido em três regiões de comprimento de onda 1300-650  $cm^{-1}$  (Figura 29), 1900-1300  $cm^{-1}$  (Figura 30) e 4000-2400  $cm^{-1}$  (Figura 31).

As bandas na região de 1080-1200  $cm^{-1}$  são referentes a estiramentos assimétricos e simétricos de T-O (Bania *et al.*, 2012 e Zhao *et al.*, 2016). Bandas ao

redor de 1730 e 1707  $\text{cm}^{-1}$  caracterizam estiramento de grupos carbonila (Murphy *et al.*, 2015). Bandas na região de 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  indicam frequências vibracionais de grupos metilos C-H<sub>3</sub> (Maçôas *et al.*, 2003). Bandas na região de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a modos de vibração de estiramento de grupos OH pertencentes a moléculas de água, ácidos e álcoois (Murphy *et al.*, 2015).

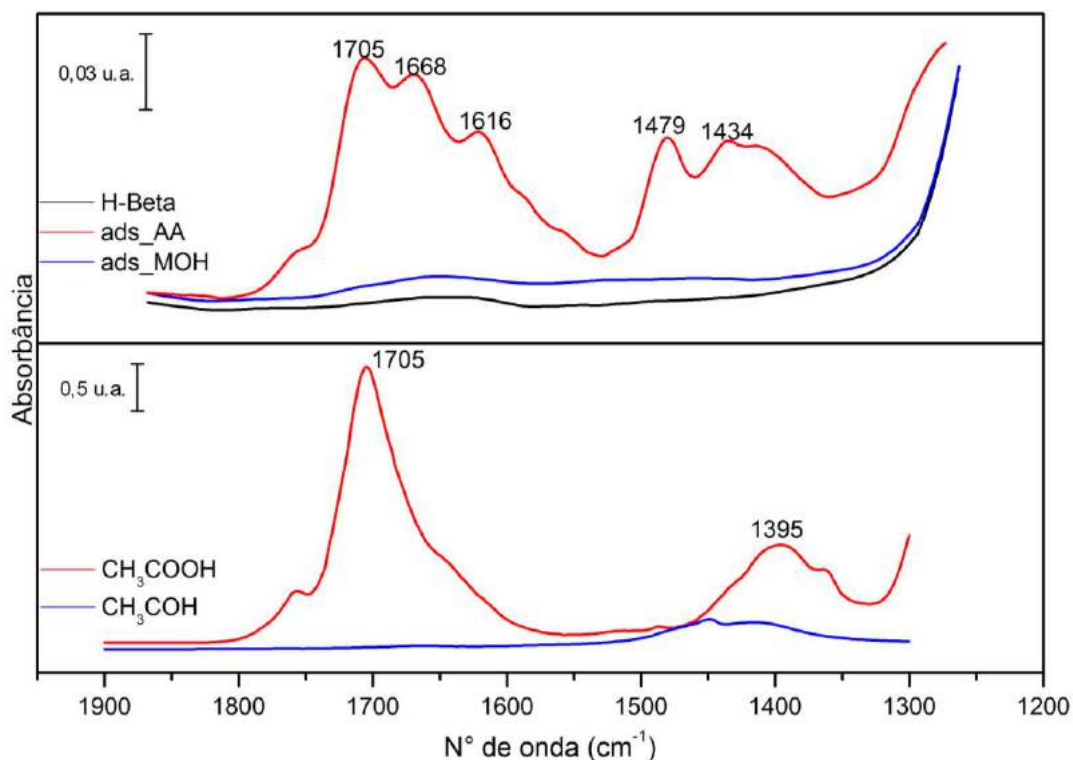
Os espectros do infravermelho para a adsorção de ácido acético (ads\_AA), adsorção de metanol (ads\_MOH), zeólita H-Beta, metanol (MOH) e ácido acético (AA) livres na região de 1300-650  $\text{cm}^{-1}$ , são ilustrados na Figura 29.



**Figura 29:** Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-Beta, adsorção de ácido acético sobre H-Beta (ads\_AA); adsorção de metanol sobre H-Beta (ads\_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético). Condições: 25 °C, na região de 1300-650  $\text{cm}^{-1}$ .

As principais bandas observadas encontram-se em 1221  $\text{cm}^{-1}$ , 1060  $\text{cm}^{-1}$  e 753  $\text{cm}^{-1}$ , nestas regiões as principais diferenças encontradas se referem a presença de ambos os reagentes que possivelmente podem estar adsorvidos na superfície de H-Beta. Sendo que para o MOH a banda de maior intensidade em 1020  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ C-O) é inibida pela banda de 1060  $\text{cm}^{-1}$  que esta correlacionada com ligações T-O que caracterizam a estrutura da zeólita de acordo com Zhao *et al.*, 2016.

As regiões de  $1900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  são ilustradas na Figura 30, na qual se encontram inúmeras diferenças no espectro, de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  com respeito a ads\_AA e a zeólita H-Beta.



**Figura 30:** Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-Beta, adsorção de ácido acético sobre H-Beta (ads\_AA); adsorção de metanol sobre H-Beta (ads\_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético). Condições: 25 °C, na região de  $1900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ .

Segundo Mações e colaboradores (2003) por espectroscopia FTIR e cálculos teóricos a nível MP2/6-311G++(2d,2p), encontraram que as bandas referidas a vibrações de flexão de  $\text{CH}_3$  de AA livre com conformação trans se identificam ao redor de  $1379\text{ cm}^{-1}$  experimentalmente e  $1434\text{ cm}^{-1}$  para o modelo teórico. No espectro obtido por FTIR-ATR (Figura 30) estas bandas referidas ao AA livre se encontram em  $1395\text{ cm}^{-1}$ , mas ao observar o processo de adsorção nota-se que ocorre um deslocamento a maiores números de onda  $1434\text{ cm}^{-1}$ , surgindo também uma nova banda na região de  $1479\text{ cm}^{-1}$ , sendo estas bandas atribuídas as interações do H do grupo metilo  $\text{CH}_3$  de moléculas de AA com oxigênios pertencentes rede cristalina do catalisador ( $\text{O}_Z$ ). Por outro lado Murphy e colaboradores (2015) identificam acetato de sódio adsorvido molecularmente sobre

Na-Y devido a aparição das bandas de  $\delta\text{HCH}_2$  antissimétricas ( $1430\text{ cm}^{-1}$ ) e assimétricas ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) de o ácido acético.

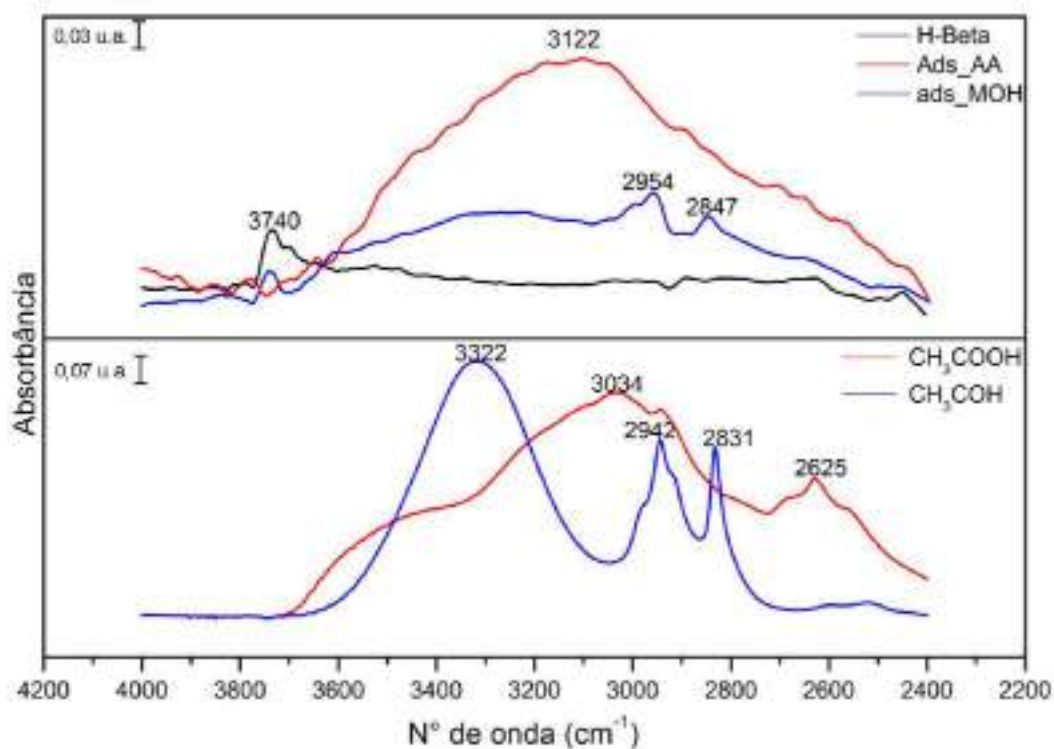
A banda de  $1705\text{ cm}^{-1}$  é referente ao grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). Assim na Figura 30 se observa que esta banda segue sendo presente na ads\_AA, entre tanto com menor intensidade ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) indicando que a dupla ligação se encontra debilitada quando comparado ao espectro de AA livre devido a presença de outras interações. Assim, novas bandas surgem nas regiões de  $1668\text{ cm}^{-1}$  e  $1616\text{ cm}^{-1}$ , indicando possíveis interações do reagente orgânico (ácido acético) com a superfície do catalisador, respectivamente por meio do grupo  $\text{C}=\text{O}$ . Observa-se que o AA não se encontra protonado sobre H-Beta, devido a presença da banda de  $1705\text{ cm}^{-1}$  na ads\_AA. Resultados similares são encontrados no trabalho de Kresnawahjuesa e colaboradores (2004) para a caracterização de intermediários de acilação sobre H-ZSM-5, sendo que a adsorção de ácido acético sobre H-ZSM-5 não apresenta transferência de próton. Mesmo assim, os autores informam que AA se encontra fracamente adsorvido sobre o catalisador devido a presença de  $\nu\text{C}=\text{O}$  em  $1805$  e  $1790\text{ cm}^{-1}$ .

Ao investigar as bandas na região de  $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , conforme ilustra a Figura 31, para a zeólita protonada, encontra-se uma banda em  $3740\text{ cm}^{-1}$ , para H-Beta referente a grupos  $\text{SiOH}$  externos terminais. Conforme Bordiga *et al.*, 2015, inúmeras zeólitas apresentam esta banda centrada na região de  $3747\text{-}3744$  independentes da topologia e razão  $\text{Si}/\text{Al}$ . Para o AA livre observa-se a presença de um grupo  $\text{OH}$ , sendo identificado pela presença de uma larga banda próxima as regiões de  $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  com um máximo em  $3034\text{ cm}^{-1}$ , também se encontra bandas em  $2625\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente referidas a  $\text{C-H}$ .

Ao relacionar as bandas de AA livre ( $3034\text{ cm}^{-1}$ ) com ads\_AA ( $3122\text{ cm}^{-1}$ ) no processo de adsorção um deslocamento da banda aponta que é possível a interação do grupo hidroxila pertencente ao AA com a superfície da zeólita. Também se observa que a banda de  $3740\text{ cm}^{-1}$  praticamente desaparece na ads\_AA, ou seja, possivelmente este efeito mostra que existem duas adsorções referentes a estrutura do sólido catalítico, na qual uma adsorção é externa sobre grupos  $\text{SiOH}$  de fraca interação e uma segunda adsorção com respeito ao sítios ativos que possuem uma maior interação com a molécula adsorvida, resultando em interações físicas que são identificadas uma larga faixa de temperatura de dessorção (Figura 27). De modo específico as interações mais fortes de hidrogênio são referidas sobre o sítio ácido



de Brønsted e o sítio de Lewis, desta maneira os resultados experimentais indicam possivelmente uma interação entre o grupo OH pertencente ao ácido (AA) com respeito ao sítio de Lewis.



**Figura 31:** Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-Beta, adsorção de ácido acético sobre H-Beta (ads\_AA); adsorção de metanol sobre H-Beta (ads\_MOH) e as espécies livres (metanol e ácido acético). Condições: 25 °C, na região de 4000-2400  $\text{cm}^{-1}$ .

Para a MOH, as regiões de 4000-2400  $\text{cm}^{-1}$  caracterizaram duas frequências vibracionais em 2942  $\text{cm}^{-1}$  e 2831  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de grupos  $\text{CH}_3$  pertencente ao MOH e bandas de 3222  $\text{cm}^{-1}$  que, de acordo Wu *et al.*, (2007) é um indicativo de que as moléculas de MOH se encontram formando ligações de hidrogênios, entretanto a banda de 3222  $\text{cm}^{-1}$  para o MOH livre diminui intensamente a frequência vibracional, tal efeito informa que a adsorção de metanol é extremamente forte sobre a superfície da zeólita, apontando a uma interação química. De acordo com as investigações de reatividade de superfície para metanol sobre zeólitas descrito por Kubelková e colaboradores (1990), as bandas de 2952  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$  e a modificação na intensidade de bandas características de OH podem estar atreladas a adsorção de metanol sobre o catalisador.

A fim de buscar identificar as bandas relacionadas às interações do catalisador com AA e MOH determinou-se as frequências vibracionais a partir de

modelos teóricos de adsorção de AA [ads\_AA(C=O) e ads\_AA(OH)] e metanol (ads\_MOH) os quais se descrevem em detalhes mais a frente (ver descrição, item 4. 3. 4). Na Tabela 5 se informam as frequências vibracionais obtidas por meio dos modelos teóricos otimizados a nível M06-2X/6-31(G), literatura.

**Tabela 5:** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) para a ligação OH<sub>2</sub> do sítio ácido de Brønsted em H-Beta,  $\nu(\text{OH}_2)$ , e principais frequências calculadas para os ácido acético isolado (AA), metanol isolado (MOH), e os complexos adsorvidos<sup>a</sup> obtidos a nível M06-2X/6-31G(d)<sup>b</sup>. Se informam os valores experimentais e teóricos obtidos na literatura para AA livre<sup>c</sup>.

|                              | AA <sup>c</sup> |      | H-Beta    | AA   | ads_AA<br>(C=O) | ads_AA<br>(OH) | MOH  | ads_MOH |
|------------------------------|-----------------|------|-----------|------|-----------------|----------------|------|---------|
|                              | Exp.            | Teo. | Calculado |      |                 |                |      |         |
| $\nu(\text{OH}_2)$           | -               | -    | 3682      | -    | 1312            | 2871           | -    | 1527    |
| $\nu(\text{OH})$             | 3563            | 3793 | -         | 3696 | 3174            | 3562           | 3840 | 3589    |
| $\nu(\text{C=O})$            | 1779            | 1805 | -         | 1878 | 1817            | 1907           | -    | -       |
| $\nu(\text{C-O})$            | 1259            | 1352 | -         | 1225 | 1310            | 1195           | 1137 | 984     |
| $\nu\text{CH}_3$             | 2944            | 3115 | -         | 3045 | 3033            | 3038           | 3043 | 3042    |
| $\delta\text{HCH}_2\text{d}$ | 1439            | 1506 | -         | 1473 | 1461            | 1457           | 1513 | -       |
| $\delta\text{HCH}_2\text{e}$ | 1434            | 1506 | -         | 1472 | 1465            | 1472           | 1500 | 1496    |
| $\delta\text{CH}_3$          | 1379            | 1434 | -         | 1349 | 1381            | 1403           | 1515 | 1527    |

<sup>a</sup> ads\_AA(C=O): adsorção de ácido acético sobre o SAB pelo grupo carbonila; ads\_AA(OH): adsorção de ácido acético sobre o SAB pelo grupo hidroxilo; ads\_MOH: adsorção de metanol.

<sup>b</sup> Fator de escala M06-2X: 0,979.

<sup>c</sup> Maçôas *et al.*, 2003.

<sup>d</sup> Vibrações simétricas.

<sup>e</sup> Vibrações assimétricas.

Na Tabela 5 observa-se que os dados de frequências vibracionais a nível M06-2X/6-31G(D) para o modelo de AA livres estão em concordância com os resultados de Maçôas e colaboradores (2003), que usaram um maior nível de cálculo MP2/6311++G(2d,2p) junto com técnicas experimentais, apontando que o método adotado para estudar o processo de adsorção é aceitável.

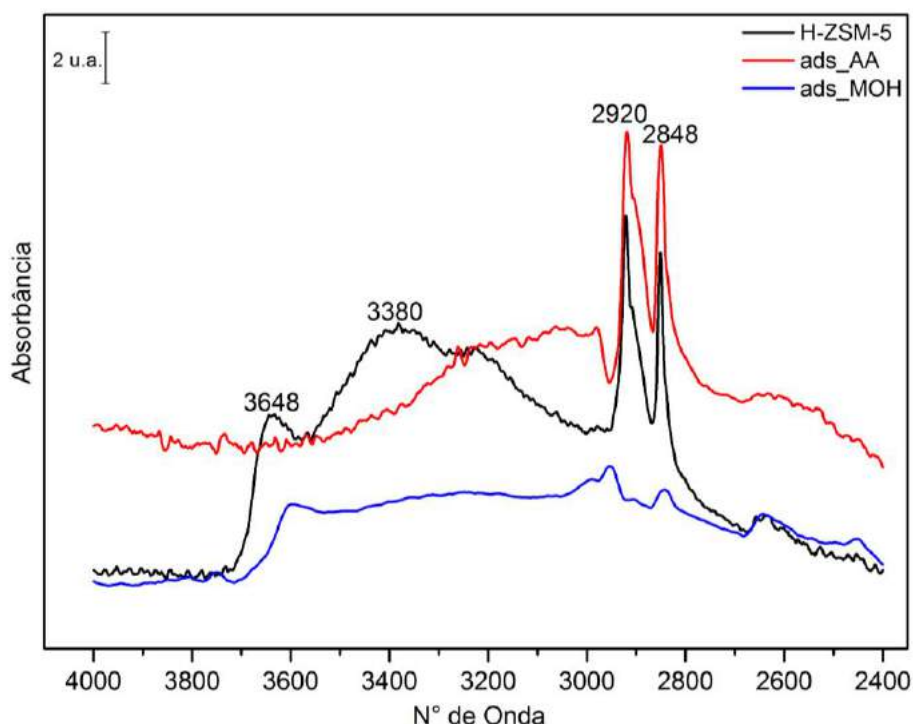
Comparando os espectros teóricos para a adsorção de AA, nos quais a molécula de AA possui duas possibilidades de interagir com a superfície (sítio ativo) de H-Beta uma delas resulta na adsorção de AA sobre o sítio ácido pelo grupo carbonila [ads\_AA(OH)] e a outra absorve pelo grupo hidroxila [ads\_AA(OH)]. Ao analisar as frequências vibracionais teóricas para cada um dos modelos adsorvidos encontram-se diferenças significativas no deslocamento de algumas frequências no processo de adsorção.

Nas regiões onde se identifica  $\delta\text{CH}_3$  e  $\delta\text{HCH}_2$  pelo espectro teórico, não se encontram diferenças significativas para os espectros vibracionais referentes ao grupo metilo presente em AA na forma livre. Logo no processo de adsorção observa-se perturbações resultante das interações causadas pelo efeito de confinamento, mesmo assim os valores referentes ao processo de adsorção são similares para ads\_AA(C=O) e ads\_AA(OH). Na região do espectro experimental (Figura 30) o deslocamento da banda em  $1395\text{ cm}^{-1}$  é a maior comprimento de onda observando-se a separação e formação de uma nova banda em  $1479\text{ cm}^{-1}$ , onde possivelmente esta banda esta relacionada à interação de  $\text{CH}_3$  com a rede do catalisador.

Com relação à frequência vibracional para  $\nu(\text{C=O})$  o modelo ads\_AA(C=O), na adsorção se desloca para  $61\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda, enquanto que para o modelo ads\_AA(OH) a frequência vibracional se desloca a  $29\text{ cm}^{-1}$  a maiores números de onda, quando é comparado com AA livre, apontando que o grupo carbonila é perturbado por diferentes interações fracas, mas a frequência vibracional que caracteriza C=O segue respectivamente na mesma região na adsorção para ambos os modelos (Tabela5). Experimentalmente (Figura 30) observa-se que a banda correspondente ao grupo carbonila se mantém na mesma região logo após a adsorção ( $1705\text{ cm}^{-1}$ ), isso confirma que o processo observado implica em uma adsorção física de AA, porém não permite distinguir qual dos modelos prevalece.

Com relação às frequências vibracionais  $\nu(\text{OH})$ , para ads\_AA(C=O) a frequência se encontra em  $3174\text{ cm}^{-1}$  (deslocamento de  $522\text{ cm}^{-1}$  com respeito ao AA livre) enquanto que para o modelo ads\_AA(OH) a mesma frequência se encontra em  $3562\text{ cm}^{-1}$  (deslocamento de  $134\text{ cm}^{-1}$  referido a AA livre), se observa por tanto que em relação aos modelos teóricos a frequência vibracional  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{OH}_2)$  são afetados significativamente no processo de adsorção. Ao comparar os espectros de FTIR-ATR da Figura 31, encontrou-se uma banda larga com uma grande intensidade na região de  $3122\text{ cm}^{-1}$ , com um deslocamento de  $88\text{ cm}^{-1}$  a maior número de onda em relação ao AA livre, assim esta banda pode estar informando a interação entre o OH com o sítio de Lewis, de acordo com o modelo ads\_AA(C=O), indicando que a adsorção principal do ácido acético é referente a adsorção do grupo carbonila sobre o sítio ácido de Brønsted.

Para a zeólita H-ZSM-5 a mesma avaliação por espectroscopia FTIR-ATR foi realizada a fim de se comparar o espectro experimental com os modelos teóricos, conforme ilustra a Figura 32.



**Figura 32:** Espectro de FTIR-ATR, para a zeólita H-ZSM-5, adsorção de ácido acético sobre H-ZSM-5 (ads\_AA); adsorção de metanol sobre H-ZSM-5 (ads\_MOH). Condições: 25 °C, na região de 4000-2400  $\text{cm}^{-1}$ .

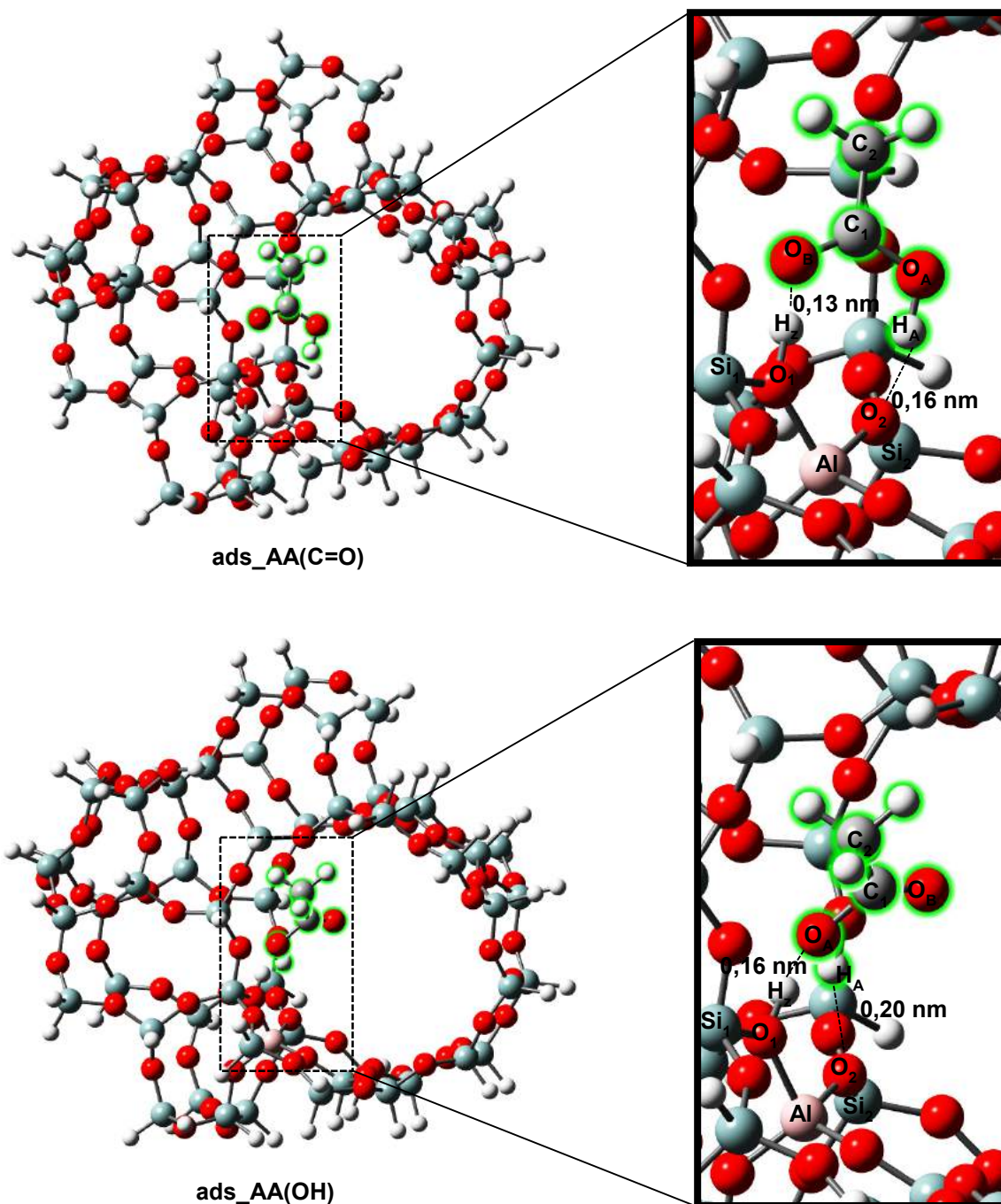
Os espectros referentes à zeólita H-ZSM-5 não foram possíveis de serem analisados com respeito a adsorção de ácido acético e metanol sobre a superfície do sólido, em especial na região de 4000-2400  $\text{cm}^{-1}$  na qual o processo de adsorção é facilmente caracterizado em função de grupos ativos presentes no catalisador (grupos silanois e sítios ácidos de Brønsted).

Os resultados encontrados informam bandas características de C-H (2920  $\text{cm}^{-1}$  e 2848  $\text{cm}^{-1}$ ) impregnadas na estrutura do catalisador bem como a presença de bandas na região de 3380  $\text{cm}^{-1}$  pertencentes a grupos OH. Assim, a presença destas bandas afetou diretamente a identificação de bandas na adsorção de metanol e ácido acético, não sendo possível comparar os espectros ads\_AA e ads\_MOH com os espectros teóricos.

#### 4. 3. 4. Estudo Teórico

##### 4. 3. 4. 1. Adsorção de ácido acético sobre H-zeólitas

Buscou-se inicialmente analisar os parâmetros geométricos e as energias de adsorção envolvidas para ads\_AA(OH) e ads\_AA(C=O), conforme ilustra a Figura 33.



**Figura 33:** Modelos teóricos mais estáveis da adsorção de ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-Beta. Ads\_AA(C=O): adsorção de ácido acético pelo grupo carbonila; ads\_AA(OH): adsorção de ácido acético pelo grupo hidroxila.

Na Tabela 6 se encontram alguns dos principais parâmetros geométricos dos modelos de adsorção de ácido acético sobre a zeólita H-Beta e H-ZSM-5, sendo identificados os parâmetros geométricos referentes a distâncias e ângulos entre os catalisadores e o complexo adsorvido. Analisando a Figura 32 e a Tabela 6, se observa dois modelos distintos de adsorção da molécula de ácido acético sobre o próton do sítio ácido de Brønsted ( $H_z$ ). Para  $ads\_AA(C=O)$  a principal interação com o  $H_z$  ocorre por meio do grupo carbonila do ácido, dando lugar a interação  $H_z \cdots O_B$  ( $d = 0,13$  nm para H-Beta vs  $0,15$  nm para H-ZSM-5), por outro lado para  $ads\_AA(OH)$  o oxigênio da hidroxila ( $O_A$ ) interage com  $H_z$  ( $d_{H_z \cdots O_A} = 0,16$  nm para H-Beta vs  $0,16$  nm para H-ZSM-5).

**Tabela 6:** Principais parâmetros geométricos otimizados para adsorção de ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted de H-Beta e H-ZSM-5 e as zeólitas isoladas calculadas a nível M06-2X/6-31G(D).

|                                                        | H-Beta    |                |                 | H-ZSM-5 |                |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------|----------------|-----------------|---------|----------------|-----------------|
|                                                        | H $\beta$ | ads_AA<br>(OH) | ads_AA<br>(C=O) | H-ZSM-5 | ads_AA<br>(OH) | ads_AA<br>(C=O) |
| <b>d(nm)</b>                                           |           |                |                 |         |                |                 |
| O <sub>1</sub> -H <sub>z</sub>                         | 0,09      | 0,11           | 0,11            | 0,10    | 0,10           | 0,10            |
| Al-O <sub>1</sub>                                      | 0,18      | 0,18           | 0,18            | 0,19    | 0,18           | 0,18            |
| Al-O <sub>2</sub>                                      | 0,17      | 0,17           | 0,17            | 0,17    | 0,17           | 0,17            |
| H <sub>z</sub> $\cdots$ O <sub>A</sub>                 | -         | 0,16           | 0,27            | -       | 0,16           | 0,28            |
| H <sub>z</sub> $\cdots$ O <sub>B</sub>                 | -         | 0,36           | 0,13            | -       | 0,33           | 0,15            |
| H <sub>A</sub> $\cdots$ O <sub>2</sub>                 | -         | 0,20           | 0,17            | -       | 0,18           | 0,18            |
| <b>ângulo (°)</b>                                      |           |                |                 |         |                |                 |
| O <sub>1</sub> -Al-O <sub>2</sub>                      | 94,2      | 95,3           | 96,2            | 88,2    | 90             | 91              |
| Al-O <sub>1</sub> -H <sub>z</sub>                      | 112       | 113,2          | 116,6           | 103,3   | 108,9          | 112             |
| O <sub>1</sub> -H <sub>z</sub> $\cdots$ O <sub>A</sub> | -         | 164,1          | 128,8           | -       | 167,3          | 149,5           |
| O <sub>1</sub> -H <sub>z</sub> $\cdots$ O <sub>B</sub> | -         | 150,3          | 174,6           | -       | 139,5          | 159,3           |
| O <sub>A</sub> -H <sub>A</sub> $\cdots$ O <sub>2</sub> | -         | 128,5          | 162,7           | -       | 132,2          | 172             |

\*Ver Figura 33 para identificar os átomos referentes à zeólita e o ácido acético.

As distâncias para os parâmetros geométricos relacionados com a zeólita entre os dois modelos (H-Beta e H-ZSM-5) são similares, mas a forma com que o AA se acomoda sobre a superfície ativa é distinta. Em  $ads\_AA(C=O)$  a hidroxila do ácido tende a ficar orientada na direção de O<sub>2</sub> (Sítio de Lewis), dando lugar a interação secundária que pode-se caracterizar como ligação de hidrogênio ( $d_{H_A \cdots O_2} = 0,17$  nm para H-Beta vs  $0,18$  nm para H-ZSM-5 e ângulo  $O_A-H_A \cdots O_2 > 130^\circ$ ) de força moderada (STEINER, 2002). O grupo

metilo ( $\text{CH}_3$ ) por sua vez se encontra próximo à interseção dos canais de ambos os catalisadores, e esta acomodação possibilita que os hidrogênios do  $\text{CH}_3$  criem possíveis interações com oxigênios da rede cristalina dos sólidos ( $\text{O}_z$ ).

Para a  $\text{ads\_AA(OH)}$  a interação principal é  $\text{H}_z \cdots \text{O}_A$  na qual em ambas as zeólitas a distância é de 0,16 nm, porém na interação secundária ( $\text{H}_A \cdots \text{O}_2$ ) a distância é mais larga ( $d=0,20$  nm vs 0,18 nm), em H-Beta quando comparada com H-ZSM-5, respectivamente, nota-se que o  $\text{H}_z$  na  $\text{ads\_AA(C=O)}$  possui menor distância frente a  $\text{ads\_AA(OH)}$ , resultando em uma interação mais próxima entre  $\text{O}_B \cdots \text{H}_z$ .

Ambos os modelos de adsorção [( $\text{ads\_AA(C=O)}$  e  $\text{ads\_AA(OH)}$ )] para os dois catalisadores (H-Beta e H-ZSM-5) foram avaliados com respeito à estabilidade energética obtida mediante a energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ). A  $\text{ads\_AA(C=O)}$  apresentou  $-128,20 \text{ kJ mol}^{-1}$  para H-Beta e  $-147,27 \text{ kJ mol}^{-1}$  para H-ZSM-5 e, por outro lado a  $\text{ads\_AA(OH)}$ , resultou em uma energia de adsorção de  $-82,83 \text{ kJ mol}^{-1}$  para H-Beta e  $-83,05 \text{ kJ mol}^{-1}$  para H-ZSM-5.

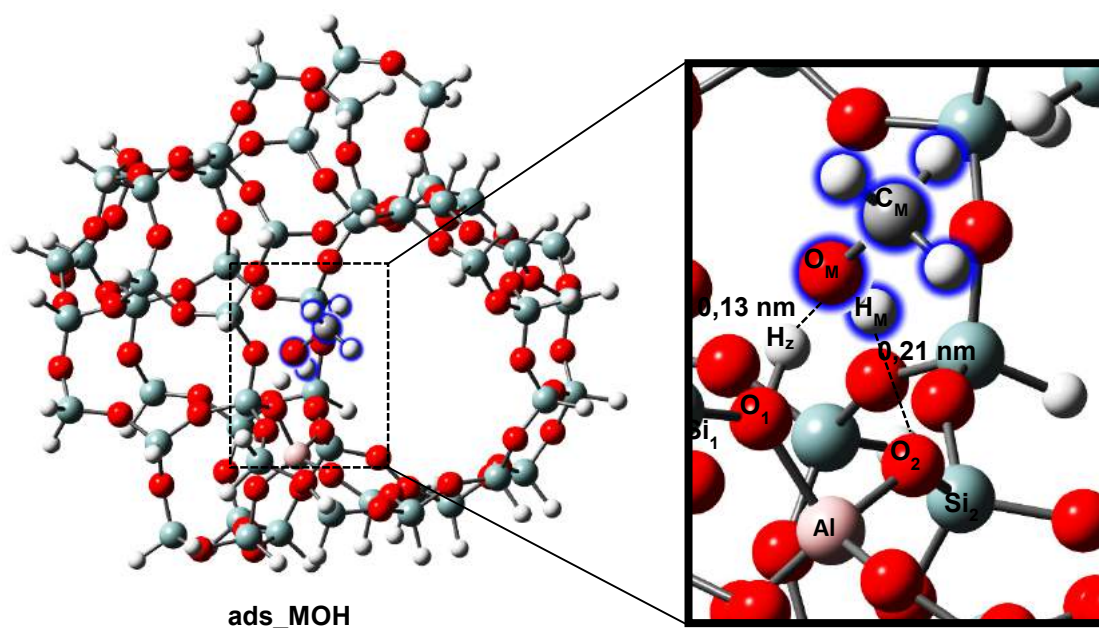
Os resultados a nível M06-2X/6-31 apontam que a adsorção do ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted pelo grupo  $\text{C=O}$  resultam em um modelo energeticamente mais favorável frente a adsorção pelo grupo OH [mais favoráveis por  $-45,15 \text{ kJ mol}^{-1}$  (H-Beta) e  $-64,44 \text{ kJ mol}^{-1}$  (H-ZSM-5)]. Portanto para o modelo  $\text{ads\_AA(C=O)}$  considera-se que é de particular importância a interação com o sítio ativo da zeólita, por meio da ligação secundária que se forma entre a OH do AA e o sítio básico do catalisador ( $\text{O}_2$ ), dado que aporta uma estabilidade adicional frente ao modelo  $\text{ads\_AA(OH)}$ , na qual apenas o grupo OH interage com o sítio ácido e básico da zeólita.

#### 4. 3. 4. 2. Adsorção de metanol sobre H-zeólitas

A adsorção de metanol sobre o sítio ácido de Brønsted é uma etapa que envolve inúmeras reações químicas de interesse Industrial (VAN SPEYBROECK *et al.*, 2014; HUBER e CORMA, 2007). Por este motivo neste capítulo informam-se alguns resultados principais referentes a adsorção de metanol, que é um tema amplamente discutido tanto do ponto vista teórico



quanto experimental (NGUYEN *et al.*, 2010; VAN DER MYNSBRUNGGE *et al.*, 2012; STÜCKENSCHNEIDER *et al.*, 2013; SASTRE, 2016). Assim analisaram-se os parâmetros geométricos da adsorção de metanol sobre o agregado de átomos da zeólita H-Beta e H-ZSM-5, conforme ilustra a Figura 34 e a Tabela 7, nas quais se mostram os parâmetros geométricos (distâncias e ângulos) encontrados em ambas as zeólitas na etapa ads\_MOH, analisando desta forma o complexo adsorvido e a zeólita isolada, como informa a Tabela 7.



**Figura 34:** Modelo teórico mais estável da adsorção de metanol sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-Beta a nível M06-2X/6-31G(D).

A molécula de metanol pode formar duas ligações de hidrogênio sobre o sítio ativo de ambos os catalisadores, uma vez que o grupo hidroxila (OH) do álcool pode simultaneamente ser receptor e doador de  $H^+$ . A principal interação observada para ambas as zeólitas protonadas esta relacionada com o oxigênio do metanol ( $O_M$ ) e o próton do sítio ácido de Brønsted pertencente à zeólita ( $H_Z$ ), com distância de 0,12 nm para H-Beta vs 0,13 nm para H-ZSM-5. Uma interação secundaria também pode ser observada, respectivamente entre o hidrogênio do metanol ( $H_M$ ) e o oxigênio adjacente ao sítio ácido da zeólita ( $O_2$ ) ( $d, H_M \cdots O_2 = 0,21$  nm para H-Beta e para H-ZSM-5). Com base nas distâncias de  $H_Z \cdots O_M$  ( $d$ , H-Beta= 0,12 nm vs H-ZSM-5= 0,13 nm),  $H_M \cdots O_2$  ( $d$ , H-Beta= 0,21 nm vs H-ZSM-5= 0,21 nm), e os ângulos  $O_1-H_Z \cdots O_M$  ( $171,3^\circ$  para H-Beta e



170,9° para H-ZSM-5) e  $\text{Al-O}_2\cdots\text{H}_\text{M}$  (121,5° para H-Beta e 136,3° para H-ZSM-5) as ligações de hidrogênio podem ser consideradas fortes para  $\text{H}_\text{Z}\cdots\text{O}_\text{M}$  e moderadas para  $\text{H}_\text{M}\cdots\text{O}_2$  em ambos os sólidos de acordo com a classificação da ligação de hidrogênio descrito por Steiner, 2002.

Os valores informados na Tabela 7 não mostram diferenças significativas em relação a como se acomoda o metanol próximo ao sítio ativo entre as zeólitas H-Beta e H-ZSM-5, salvo no  $\text{O}_1\text{-H}_\text{Z}\cdots\text{O}_\text{M}$ , no qual se observa uma pequena diferença, sendo que na adsorção de metanol o referido ângulo é similar para ambos os catalisadores. Entretanto as  $E_\text{ads}$  são diferentes, para H-Beta ( $E_\text{ads} = -119,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e para H-ZSM-5 ( $E_\text{ads} = -127 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Para a H-ZSM-5 encontra-se na literatura o trabalho experimental de Lee *et al.*, (1997), que descreve uma energia de adsorção de metanol sobre H-ZSM-5 de  $-115 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicando que o valor teórico calculado de  $-127 \text{ kJ mol}^{-1}$  é próximo ao experimental.

Para os dois modelos otimizados o grupo metil ( $\text{CH}_3$ ) se encontra orientado em direção aos átomos de oxigênios pertencentes à rede do catalisador e, assim a diferença em  $E_\text{ads}$ , esta relacionada principalmente com o diâmetro das cavidades de ambos os catalisadores, uma vez que a H-ZSM-5 possui cavidades com diâmetros menores que H-Beta, proporcionando uma maior estabilização devido ao efeito de confinamento.

**Tabela 7:** Principais parâmetros geométricos otimizados para adsorção de metanol sobre o sítio ácido de Brønsted de H-Beta e H-ZSM-5 e as zeólitas isoladas a nível M06-2X/6-31G(D).

|                                                       | H-Beta |         | H-ZSM-5 |         |
|-------------------------------------------------------|--------|---------|---------|---------|
|                                                       | H-Beta | ads_MOH | H-ZSM-5 | ads_MOH |
| <b>d(nm)</b>                                          |        |         |         |         |
| $\text{O}_2\text{-H}_\text{Z}$                        | 0,09   | 0,11    | 0,09    | 0,11    |
| $\text{Al-O}_1$                                       | 0,18   | 0,18    | 0,18    | 0,18    |
| $\text{Al-O}_2$                                       | 0,17   | 0,17    | 0,17    | 0,17    |
| $\text{H}_\text{Z}\cdots\text{O}_\text{M}$            | -      | 0,12    | -       | 0,13    |
| $\text{H}_\text{M}\cdots\text{O}_2$                   | -      | 0,21    | -       | 0,21    |
| <b>ângulo (°)</b>                                     |        |         |         |         |
| $\text{O}_1\text{-Al-O}_2$                            | 94,2   | 95,7    | 88,2    | 91,7    |
| $\text{Al-O}_1\text{-H}_\text{Z}$                     | 112    | 111,9   | 103,3   | 111,9   |
| $\text{O}_1\text{-H}_\text{Z}\cdots\text{O}_\text{M}$ | -      | 171,3   | -       | 170,9   |
| $\text{Al-O}_2\cdots\text{H}_\text{M}$                | -      | 121,5   | -       | 136,3   |

\*Ver Figura 33 para identificar os átomos da zeólita e metanol.

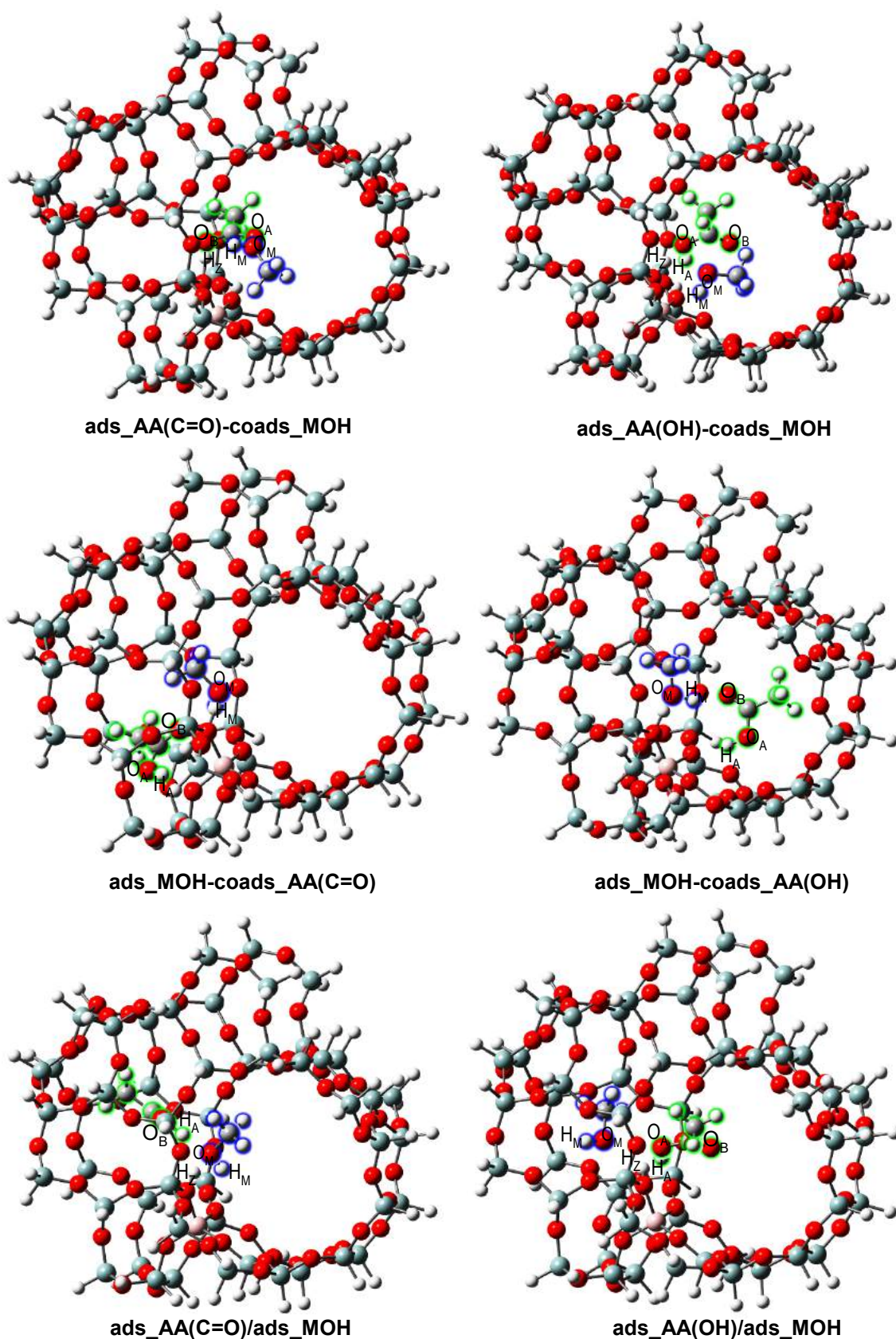
#### 4. 3. 4. 3. Co-adsorção de metanol e ácido acético sobre H-zeólitas

Com o fim de obter os complexos adsorvidos de ácido acético/metanol proposto por Bedard como espécie chave do mecanismo de esterificação (Bedard *et al.*, 2012), como seguinte passo do estudo considerou-se passos elementares de adsorção/co-adsorção. As estruturas mais estáveis encontram-se na Figura 35 e suas correspondentes energias na Figura 36.

Para a adsorção de AA e co-adsorção de MOH, se analisaram dois diferentes possibilidades, primeiro a adsorção de AA que ocorre sobre o  $H_z$  pelo grupo carbonila ou bem pelo grupo hidroxila seguindo da co-adsorção de metanol, as estruturas mais estáveis para este modelo de adsorção são  $ads\_AA(C=O)-coads\_MOH$  e  $ads\_AA(OH)-coads\_MOH$ , respectivamente este mecanismo é relacionando com o caminho  $M\_2$  do mecanismo de Bedard (Figura 16). A outra proposta é primeiro a adsorção de metanol e posterior co-adsorção de AA por diferentes grupos funcionais ( $C=O$  e  $OH$ ), na qual se encontram as estruturas de  $ads\_MOH-coads\_AA(C=O)$  e  $ads\_MOH-coads\_AA(OH)$  (caminho para o mecanismo  $M\_1$ , ilustrado na Figura 16). A terceira opção é que as moléculas orgânicas (ácido e metanol) se absorvam simultaneamente sobre o sítio ácido de Brønsted, compartilhando  $H_z$ , resultando em duas estruturas mais estáveis denominadas  $ads\_AA(OH)/ads\_MOH$  e  $ads\_AA(C=O)/ads\_MOH$ .

Para a proposta que envolve primeiramente a adsorção de AA, se observa que o modelo  $ads\_AA(C=O)-coads\_MOH$  é mais estável energeticamente que o modelo  $ads\_AA(OH)-coads\_MOH$  ( $-195,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  vs  $-164,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), e a diferença de energia é de  $31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Os principais parâmetros geométricos que caracterizam o modelo mais estável indicam interações entre  $H_z \cdots O_B$  ( $d = 0,10 \text{ nm}$ ), enquanto que o metanol se encontra próximo ao  $OH$  do ácido co-adsorvido por meio de uma ligação de hidrogênio sobre o mesmo ( $d_{H_A \cdots O_M} = 0,14 \text{ nm}$ ). Entretanto no modelo  $ads\_AA(OH)-coads\_MOH$  nota-se que molécula do AA se adsorve sobre o  $H_z$  ( $d_{H_z \cdots O_A} = 0,15 \text{ nm}$ ) e  $O_2$  ( $d_{H_A \cdots O_2} = 0,19 \text{ nm}$ ), sendo que o metanol se encontra mais afastado do próton ( $d_{H_A \cdots O_2} = 0,26 \text{ nm}$ ).



**Figura 35:** Modelos teóricos mais estáveis referentes a co-adsorção de metanol e ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-Beta, otimizados a nível M06-2X/6-31G(D). Os parâmetros geométricos são informados na Tabela 8 que se encontra no ANEXO1.

Para a proposta que envolve primeiramente a adsorção de MOH e posteriormente a co-adsorção de AA se encontra o modelo ads\_MOH-coads\_AA(C=O) (-215,7 kJ mol<sup>-1</sup>) menos estável com respeito ao modelo ads\_MOH-coads\_AA(OH) (-218,1 kJ mol<sup>-1</sup>) o qual supera em 2,39 kJ mol<sup>-1</sup>. Para ads\_MOH-coads\_AA(C=O), encontra-se a adsorção de MOH sobre H<sub>z</sub> com interações entre H<sub>z</sub>...O<sub>M</sub> (*d*= 0,11nm) na qual o AA se localiza sobre o MOH sem interagir com o sítio ativo diretamente, formando uma interação de hidrogênio com MOH (*d*O<sub>B</sub>...H<sub>M</sub> = 0,19 nm), para ads\_MOH-coads\_AA(OH) encontra-se as principais interações centradas em H<sub>z</sub>...O<sub>M</sub> (*d*= 0,14 nm) e H<sub>A</sub>...O<sub>M</sub> (*d*= 0,19 nm), sendo que o grupo hidroxila pertencente ao AA torna-se suscetível a interagir com outros oxigênios presentes no interior da zeólita auxiliando desta forma a estabilidade do complexo co-adsorvido.

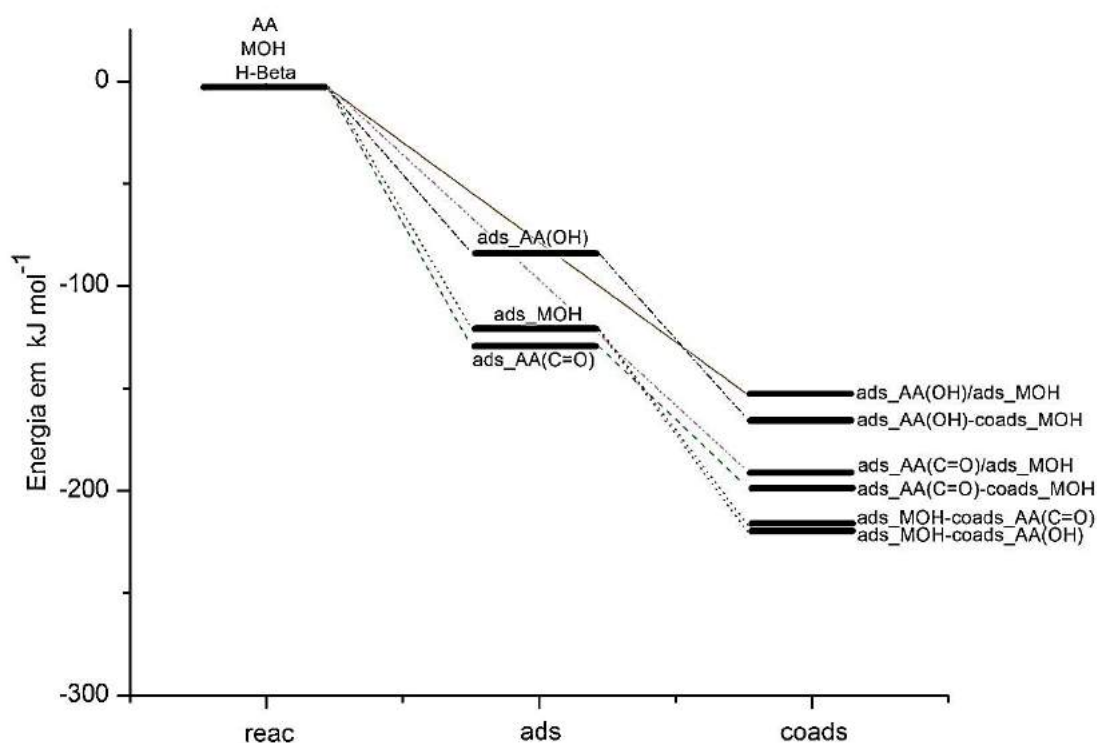
Para a adsorção das duas moléculas orgânicas simultaneamente em uma única etapa propõe-se a possibilidade de que, tanto o álcool quanto o ácido estão compartilhando o mesmo próton sobre sítio ácido (H<sub>z</sub>), e com relação à proposta de Bedard *et al.*, (2012), que sugere um mecanismo envolvendo ambas as espécies adsorvidas, com esse fim obteve-se dois modelos teóricos [ads\_AA(C=O)/ads\_MOH e ads\_AA(OH)/ads\_MOH] sendo que os mesmos se diferenciam pela forma de adsorção do grupo funcional de AA.

O complexo mais estável resulta na ads\_AA(C=O)/ads\_MOH (-190,0 kJ mol<sup>-1</sup>). Assim a energia co-adsorção esta referida a forma de acomodação de ambos os reagentes orgânicos sobre o sítio ácido de Brønsted, mais estáveis em 38,61 kJ mol<sup>-1</sup> ao complexo ads\_AA(OH)/ads\_MOH.

Os parâmetros geométricos para ads\_AA(C=O)/ads\_MOH (-190,0 kJ mol<sup>-1</sup>) com respeito as interações entre H<sub>z</sub>...O<sub>B</sub> (*d*= 0,28 nm), H<sub>z</sub>...O<sub>M</sub> (*d*= 0,14 nm) e H<sub>A</sub>...O<sub>M</sub> (*d*= 0,18 nm), indicaram que tanto o MOH e AA estão fisiossorvidos sobre H<sub>z</sub> sendo encontrada uma ligação de hidrogênio entre ambos os reativos H<sub>A</sub>...O<sub>M</sub> o que proporciona uma maior estabilidade energética ao complexo ads\_AA(C=O)/ads\_MOH quando comparado respectivamente com ads\_AA(OH)/ads\_MOH (-151,4 kJ mol<sup>-1</sup>) uma vez que as interações entre H<sub>z</sub>...O<sub>A</sub> (*d*= 0,18 nm), H<sub>z</sub>...O<sub>M</sub> (*d*= 0,21 nm), e H<sub>A</sub>...O<sub>2</sub> (*d*= 0,24 nm) informam o compartilhamento de H<sub>z</sub> entre os reagentes, porém a molécula

de AA interage adicionalmente sobre o sítio de Lewis e de Brønsted (não interagindo com a molécula de MOH como no modelo anterior).

Com a finalidade de compreender as etapas envolvidas no processo de adsorção e co-adsorção para os modelos mais estáveis apresentados anteriormente, analisou-se as  $E_{ads}$  e  $E_{coads}$  traçando o perfil energético para cada modelo otimizado, conforme ilustra a Figura 36.



**Figura 36:** Perfil energético ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a etapa de adsorção (ads) e co-adsorção (coads) referidas a metanol (MOH) e ácido acético (AA) sobre H-Beta, calculados a nível M06-2X/6-31G(D).

A análise dos diferentes modos de adsorção/co-adsorção permitiu analisar do ponto de vista energético quais os modelos teóricos seriam mais favoráveis em relação as diferentes propostas estudadas.

Foram analisados os modelos envolvidos em duas etapas (ads/coads), para a primeira etapa a adsorção de AA pelos diferentes grupos funcionais se difere em 45,15  $\text{kJ mol}^{-1}$ , sendo mais estável a adsorção pelo grupo carbonila (C=O) sobre o sítio ácido de Brønsted sendo descartado desta forma a adsorção pelo grupo hidroxila, entretanto se observa que a  $E_{ads}$  para o modelo

ads\_MOH (- 119,70 kJ mol<sup>-1</sup>) e ads\_AA(C=O) (-128,20 kJ mol<sup>-1</sup>) se diferem em 8,5 kJ mol<sup>-1</sup>, uma vez que a energia entre os modelos não apresenta grande diferença energética e a adsorção sobre o sítio de Brønsted pode ser competitiva entre a adsorção do AA pelo C=O vs a adsorção de metanol.

Para a segunda etapa, analisou-se as energias para os complexos ads\_MOH-coads\_AA(C=O) e ads\_MOH-coads(OH), nota-se que são os modelos mais estáveis na co-adsorção, e as estruturas se diferenciam em 2,39 kJ mol<sup>-1</sup> com a  $\Delta E_{\text{coads}}$  competitiva entre si. Porém, ao se referir ao passo anterior (adsorção) ambos os modelos são menos favoráveis, uma vez que ads\_AA(C=O) é energeticamente mais estável. Para a adsorção de AA seguida pela co-adsorção de MOH a estrutura mais favorável é a proposta de ads\_AA(C=O)-coads\_MOH uma vez que o passo anterior (adsorção) é o que possui maior estabilidade energética.

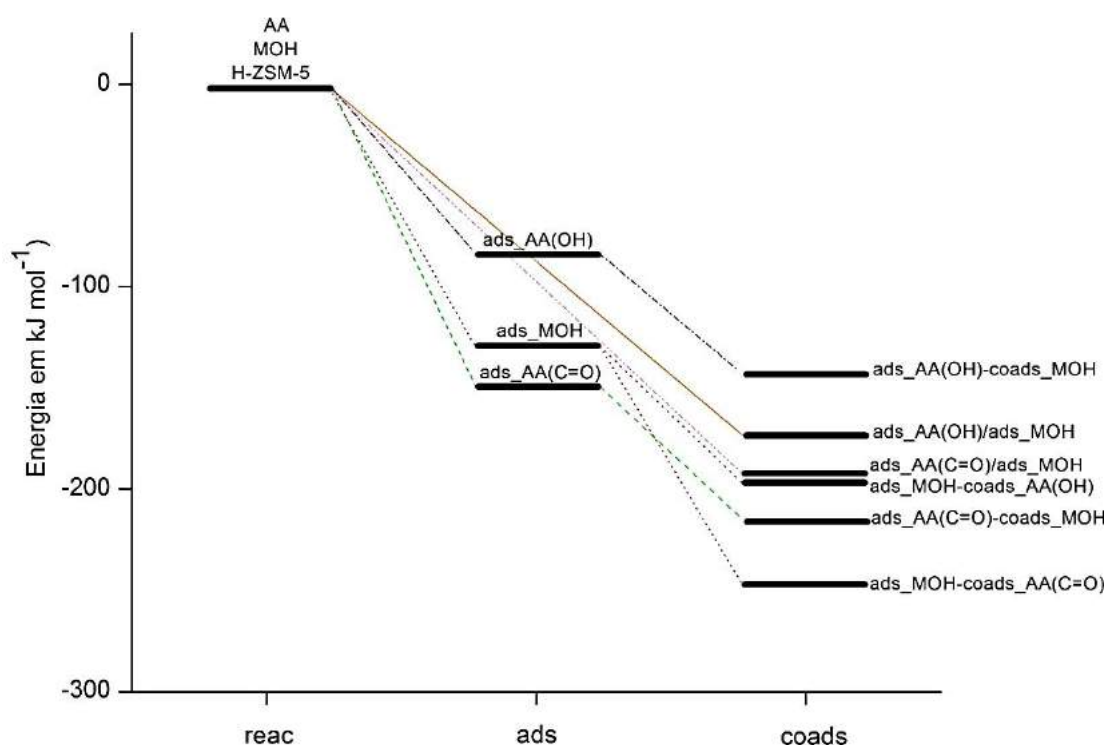
Para a proposta de adsorção de AA e MOH em uma só etapa, encontrou-se como modelo mais estável a ads\_AA(C=O)/ads\_MOH que se refere a adsorção de AA(C=O) e MOH compartilhando o mesmo próton (Hz). Do ponto de vista energético este modelo se diferencia em 6,9 kJ mol<sup>-1</sup> com respeito ao modelo mais favorável ads\_AA(C=O)-coads\_MOH, que implica na adsorção em duas etapas.

Resumindo, o perfil energético ilustra dois possíveis mecanismos mais favoráveis pela qual a reação de esterificação catalisada por zeólita prossegue, isso é, a adsorção de AA sobre o Hz pela AA(C=O) é seguida de co-adsorção de metanol, ou bem a adsorção de ambos os reagentes em uma única etapa (ads\_AA(C=O)/ads\_MOH). Em relação à investigação de Bedard, o autor comenta que a etapa limitante da reação deve se dar pela presença da adsorção simultânea de AA e MOH, porém o mecanismo que o investigador propõe informa que o AA deveria se adsorver pelo grupo hidroxila, desta maneira os resultados da dissertação mostram que tanto para ads\_AA(C=O) como para ads\_AA(C=O)-coads\_MOH e ads\_AA(C=O)/ads\_MOH o ácido acético se encontra adsorvido pela carbonila (C=O), sendo a esta a chave para o mecanismo dado que deveria envolver a protonação grupo carbonila de AA.

#### 4. 3. 4. 4. Avaliação das estruturas mais estáveis para H-ZSM-5

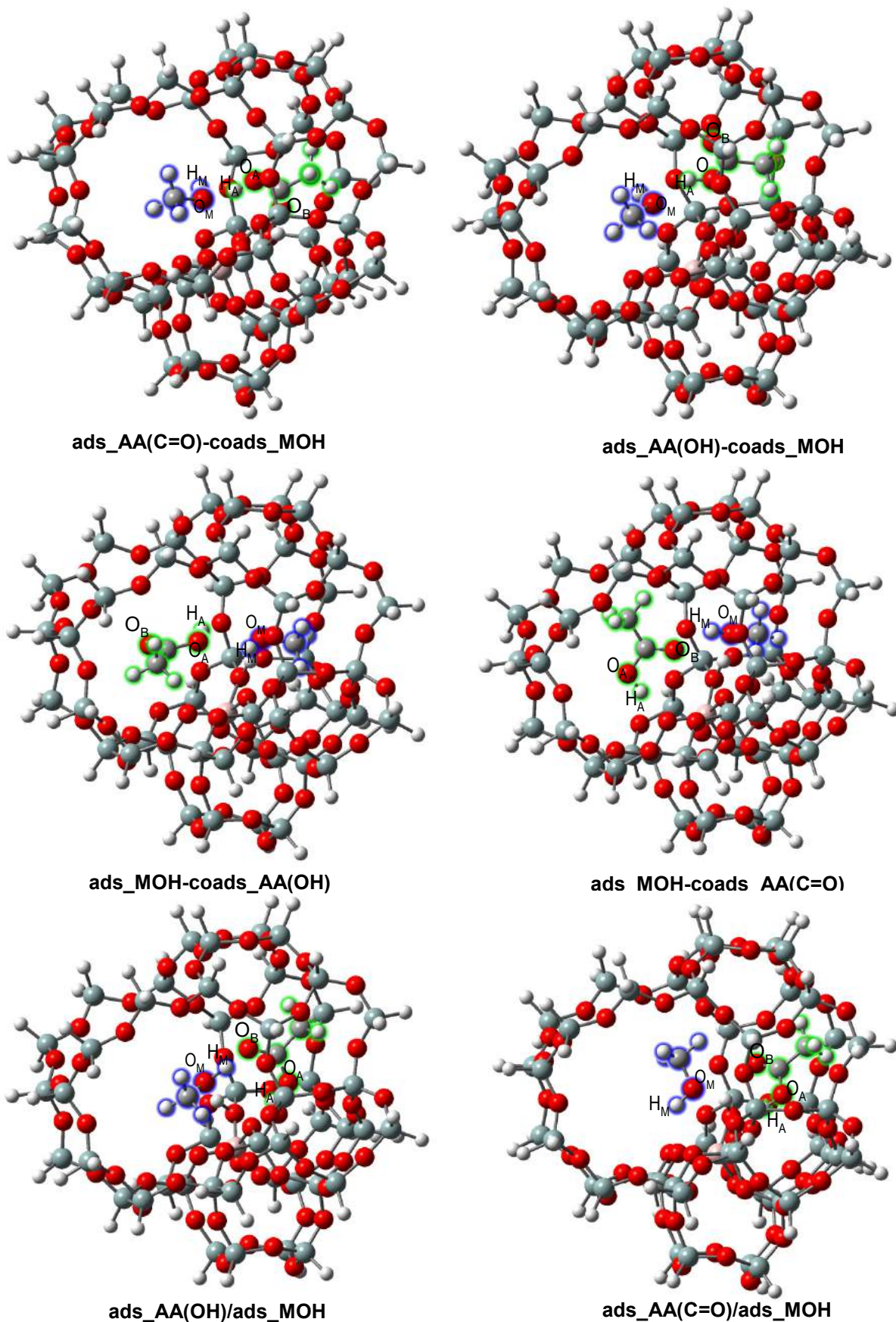
Os modelos de adsorção ads\_AA e ads\_MOH bem como os parâmetros geométricos otimizados (Tabela 6 e 7) foram discutidos anteriormente, uma vez que os mesmos modos de adsorção relatados para H-Beta são semelhantes para H-ZSM-5.

Com respeito adsorção e a co-adsorção em etapas, encontrou-se seis propostas de estruturas energeticamente mais estáveis. Os modelos encontrados na adsorção e co-adsorção são similares para aos informados para H-Beta, mesmo observa-se diferenças quanto à estabilidade energética em relação aos resultados de H-Beta ( $E_{ads}$  e  $E_{coads}$ ). O perfil energético é ilustrado na Figura 37 e as respectivas estruturas para os modelos mais estáveis obtidos para as diferentes propostas de adsorção/co-adsorção, em H-ZSM-5 são ilustradas na Figura 37.



**Figura 37:** Perfil energético ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a etapa de adsorção (ads) e co-adsorção (coads) referidas a metanol (MOH) e ácido acético (AA) sobre H-ZSM-5, calculados a nível M06-2X/6-31G(D).





**Figura 38:** Modelos teóricos mais estáveis referentes a co-adsorção de metanol e ácido acético sobre o sítio ácido de Brønsted da zeólita H-ZSM-5, otimizados a nível M06-2X/6-31G(D).



A adsorção para AA sobre o sítio ativo o modelo mais estável é ads\_AA(C=O) com  $E_{ads}$  147,27 kJ mol<sup>-1</sup> vs -82,83 para ads\_AA(OH) ( $\Delta E_{ads}$ =64,44 kJ mol<sup>-1</sup>). Ao comparar a adsorção de AA (C=O) e MOH, observou-se uma ligeira diferença entre a  $E_{ads}$  (-20,25 kJ mol<sup>-1</sup>), ou seja, diferente da zeólita H-Beta a adsorção de ambos os reagentes (metanol e ácido acético) não é competitiva, sendo preferencialmente aceita a adsorção de AA pela carbonila (H<sub>2</sub>···O<sub>B</sub>).

Quando se analisa a co-adsorção de AA e MOH nota-se que o modelo mais estável implica inicialmente na adsorção de MOH [ads\_MOH-coads\_AA(C=O),  $E_{ads}$ =-247,16 kJ mol<sup>-1</sup>], mas assim como H-Beta o passo anterior (adsorção) não é favorável em energia para MOH, uma vez que ads\_AA(C=O) é mais estável.

Consequentemente, a adsorção de AA e posterior co-adsorção de MOH [ads\_AA(C=O)-coads\_MOH], refere-se a estrutura mais estável quando analisado a etapa anterior (adsorção) e a energia total do complexo se encontra em 214,18 kJ mol<sup>-1</sup>. Ao comparar os modelos mais favoráveis na co-adsorção para H-Beta e HZSM5 observa uma grande diferença de energia (-196,95 kJ mol<sup>-1</sup> vs -214,18 kJ mol<sup>-1</sup> para H-Beta e H-ZSM-5 respectivamente), sendo que este fator se refere a o espaço confinado no interior de ambos os modelos pois a zeólita H-ZSM-5 possui cavidades com menor diâmetro o que resulta em formas limitas de acomodação de AA e MOH sobre o sítio catalítico, resultando em uma interação mais forte entre com O que constituem parte do catalisador.

Os resultados encontrados para H-ZSM-5 com respeito às energias ( $E_{ads}$  e  $E_{coads}$ ) apontam que também é possível encontrar a adsorção de ambos os reagentes sobre o sítio ácido do catalisador sendo mais estável o complexo ads\_AA(C=O)/ads\_MOH ( $E_{ads}$ = -191,92 kJ mol<sup>-1</sup>) respeito ao modelo ads\_AA(OH)/ads\_MOH ( $E_{ads}$ = -172,50 kJ mol<sup>-1</sup>).

#### 4. 4. Conclusão

A análise termogravimétrica da curva de DTG para a dessorção de ácido acético foi similar para ambas as zeólitas, sendo que para adsorção de AA foram caracterizadas as curvas de perda de massa com respeito a adsorção física, química e formação de coque. Para o metanol ocorre o mesmo

efeito entre tanto com menos processos de perda de massa para ambos os catalisadores.

O FTIR-ATR para adsorção do AA sobre H-Beta informou que, as bandas de  $1479\text{ cm}^{-1}$  e  $1434\text{ cm}^{-1}$  referentes a  $\text{CH}_3$ , juntamente com as bandas de  $1668\text{ cm}^{-1}$  e  $1616\text{ cm}^{-1}$  próximas de  $1705\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) são referentes a perturbações envolvendo o grupo carbonila, indicando uma adsorção molecular de AA. Na região de  $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , se encontra uma ampla banda referente ao OH de AA, ao comparar o espectro de AA livre ( $3034\text{ cm}^{-1}$ ) contra o adsorvido ( $3122\text{ cm}^{-1}$ ) se nota um deslocamento de  $88\text{ cm}^{-1}$  que indica possivelmente a adsorção de AA pelo grupo carbonila sobre o sítio ácido de Brønsted e do OH sobre o sítio básico adjacente, sendo comprovado pelo modelo teórico que apresenta uma frequência vibracional em  $3174\text{ cm}^{-1}$ , referente a interação entre a hidroxila de AA com o oxigênio do sítio básico,  $\text{O}_2$  (sítio de Lewis).

Para a zeólita H-ZSM-5 os espectros demonstraram inúmeras alterações na estrutura do catalisador, não sendo possível comparar os espectros de adsorção com os modelos teóricos previstos, possivelmente a síntese do catalisador pode ter afetado de maneira significativa a composição do material.

Os resultados derivados de cálculos teóricos a nível M06-2X/6-31G(D) com respeito às energias de adsorção, indicam que o ácido acético apresenta duas formas distintas de adsorção em função dos grupos funcionais, conclui-se assim que, as estruturas mais estáveis na etapa de adsorção se referem ao modelo que envolve a adsorção pelo grupo carbonila  $\text{ads\_AA(C=O)}$  ( $-128,20\text{ kJ mol}^{-1}$  para H-Beta vs  $-147,27\text{ kJ mol}^{-1}$  para H-ZSM-5). Ao comparar a energia de adsorção de AA ( $E_{\text{adsAA}}$ ) com respeito a adsorção de metanol  $\text{ads\_MOH}$  ( $E_{\text{adsMOH}} = -119,7\text{ kJ mol}^{-1}$  para H-Beta e  $-127\text{ kJ mol}^{-1}$  para H-ZSM-5) observa-se a existência de uma adsorção competitiva para H-Beta, já para H-ZSM-5 este efeito não é observado devido ao elevada  $\Delta E_{\text{ads}}$   $20,27\text{ kJ mol}^{-1}$  obtido entre  $\text{ads\_AA(C=O)}$  e  $\text{ads\_MOH}$ .

Quando se analisou a nível teórico a co-adsorção de ácido acético/metanol se encontram várias possibilidades quanto à forma de acomodação das moléculas orgânicas no interior das cavidades. Para o processo de adsorção/co-adsorção em etapas o modelo proposto de menor energia implica que o ácido se adsorve pelo grupo carbonila e posterior co-

adsorção do MOH [ads\_AA(C=O)-coads-MOH] com energia total do complexo em  $-195,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Para a proposta de adsorção simultânea de AA e MOH sobre o sítio ácido de Brønsted, encontrou-se o modelo ads\_AA(C=O)/ads\_MOH como mais estável em ambos os catalisadores, resultando em uma energia total do complexo de  $-191,92 \text{ kJ mol}^{-1}$  para H-ZSM-5 e  $-190,02 \text{ kJ mol}^{-1}$  para H-Beta. Assim o perfil energético informa dois mecanismos favoráveis pela qual a reação de esterificação catalisada por zeólita prossegue, sendo eles os modelos ads\_AA(C=O)-coads\_MOH e ads\_AA(C=O)/ads\_MOH, tais resultados suportam a proposta de Bedard e colaboradores (2012), que implica no passo determinante da velocidade de formação do complexo AA/MOH adsorvido sobre o sítio ativo, porém os modelos mais estáveis [adsAA(C=O), ads\_AA(C=O)-coads\_MOH e ads\_AA(C=O)/ads\_MOH] encontrados neste estudo resultam na adsorção de AA preferencialmente pela carbonila (C=O) e não pelo OH.

## ANEXO 1

**Tabela 8:** Principais parâmetros geométricos otimizados a nível M06-2X/6-31G(d) para o ácido acético, metanol e a zeólita H-Beta isolados e a co-adsorção de ácido acético e metanol sobre o sítio ácido de Brønsted.

|                                                  | reagentes isolados |     |        | adsorção física |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------|--------------------|-----|--------|-----------------|------|------|------|------|------|
|                                                  | AA                 | MOH | H-Beta | I               | II   | III  | IV   | V    | VI   |
| <i>d</i> (Å)                                     |                    |     |        |                 |      |      |      |      |      |
| Al-O <sub>1</sub>                                | -                  | -   | 0,18   | 0,18            | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| Al-O <sub>2</sub>                                | -                  | -   | 0,17   | 0,17            | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 |
| H <sub>Z</sub> ...O <sub>A</sub>                 | -                  | -   | -      | -               | 0,15 | 0,18 | -    | -    | -    |
| H <sub>Z</sub> ...O <sub>B</sub>                 | -                  | -   | -      | 0,10            | -    | -    | 0,28 | -    | -    |
| H <sub>A</sub> ...O <sub>2</sub>                 | -                  | -   | -      | -               | 0,19 | 0,24 | -    | -    | -    |
| H <sub>Z</sub> ...O <sub>M</sub>                 | -                  | -   | -      | -               | -    | 0,21 | 0,14 | 0,11 | 0,14 |
| H <sub>A</sub> ...O <sub>M</sub>                 | -                  | -   | -      | 0,14            | -    | -    | 0,18 | -    | 0,19 |
| O <sub>B</sub> ...H <sub>M</sub>                 | -                  | -   | -      | -               | -    | -    | -    | 0,19 | -    |
| ângulo (°)                                       |                    |     |        |                 |      |      |      |      |      |
| H <sub>M</sub> -O <sub>M</sub> -C <sub>M</sub>   | -                  | 108 | -      | 111             | 107  | 108  | 112  | 110  | 113  |
| O <sub>B</sub> -C-O <sub>A</sub>                 | 122                | -   | -      | 124             | 120  | 122  | 122  | 122  | 123  |
| C <sub>A</sub> -O <sub>A</sub> -H <sub>A</sub>   | 106                | -   | -      | 119             | 108  | 106  | 107  | 108  | 108  |
| O <sub>1</sub> -Al-O <sub>2</sub>                | -                  | -   | 94     | 98              | 96   | 96   | 96   | 98   | 96   |
| Al-O <sub>1</sub> -H <sub>Z</sub>                | -                  | -   | 112    | 112             | 111  | 115  | 112  | 108  | 108  |
| O <sub>1</sub> -H <sub>Z</sub> ...O <sub>A</sub> | -                  | -   | -      | -               | 161  | 148  | 91   | -    | -    |
| O <sub>1</sub> -H <sub>Z</sub> ...O <sub>B</sub> | -                  | -   | -      | 173             | -    | -    | -    | -    | -    |
| O <sub>1</sub> -H <sub>Z</sub> ...O <sub>M</sub> | -                  | -   | -      | -               | -    | 121  | 164  | 169  | 167  |
| O <sub>A</sub> -H <sub>A</sub> ...O <sub>M</sub> | -                  | -   | -      | 163             | -    | -    | 162  | -    | 149  |
| C <sub>A</sub> -O <sub>B</sub> ...O <sub>M</sub> | -                  | -   | -      | -               | -    | -    | -    | 171  | -    |

\*Ver 37 para identificar os átomos pertencente ao ácido acético, metanol e da zeólita H-Beta. AA: representa a molécula de ácido acético isolada; MOH: representa a molécula de metanol isolada. I representa o modelo ads\_AA(C=O)-coads\_MOH; II representa o modelo ads\_AA(OH)-coads\_MOH; III representa o modelo ads\_AA(OH)/ads\_MOH; IV representa o modelo ads\_MOH-coads\_AA(C=O); V representa o modelo ads\_AA(C=O)/ads\_MOH; VI representa o modelo ads\_MOH-coads\_AA(C=O) e VI representa o modelo ads\_MOH-coads\_AA(OH).

## **CAPITULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABREUA, F. R.; ALVES, M. B.; MAÇEDO, C. C. S.; ZARAB, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, p. 263-267, 2005.
- ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. **Fuel**, v. 90, p. 2630-2638, 2011.
- ALVES, C.; NASCIMENTO, T. L. P. M.; VELOSO, C. O.; ZOTIN, F. M. Z.; HENRIQUES, C. A. Geração de mesoporos em zeólitas zsm-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, p. 1554-1559, 2012.
- ANUNZIATA, O. A.; BELTRAMONE, A. R.; JURIC, Z.; PIERELLA, L. B.; REQUEJO, F. G. Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NO<sub>x</sub>: Part I. Synthesis, characterization by XRD, BET and FTIR and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, p. 9-101, 2004.
- ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO JR, C. A. R.; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, p. 3-9, 2011.
- ARYEE, A. N. A.; DUTILLEUL, P.; PASZTI, M.; SIMPSON, B. K. Optimized transformation of animal fats to alkylesters. **Fuel Processing Technology**, v.109, p. 103-110, 2013.
- ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p. 786-791, 2009.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.;SULAIMAN, N. M. N. Production of biodiesel using high free fatty acid feed stocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3275-3285, 2012.
- ATINKS, P. Fisico-Química- Fundamentos, 3ªed, LTC, 2009.
- BANIA, K. K.; DEKA, R. C. Experimental and Theoretical Evidence for Encapsulation and Tethering of 1,10-Phenanthroline Complexes of Fe, Cu, and Zn in Zeolite–Y. **Journal of Chemical Physics C**, v. 116, p. 14295-14310, 2012.
- BAROI, C.; MAHTO, S.; NIU, C.; DALAI, A. K. Biofuel production from green seed canola oil using zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 18-32, 2014.
- BEDARD, J.; CHIANG, H.; BHAN, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 290, p. 210-219, 2012.

BEKKUM, H. V.; KOUWENHOVEN, H. W. Progress in the use of zeolites in organic Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**. In: CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHATH, F. editors. Introduction to zeolite Science and Practice. third ed., v. 168. Amsterdam: Elsevier BV; 2007.

BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; RANJITH KUMAR, R.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; PRAVEEN KUMAR, R.; PALANI, S. Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p.368-382, 2014.

BOBUATONG, K.; LIMTRAKUL, J. Effects of the zeolite framework on the adsorption of ethylene and benzene on alkali-exchanged zeolites: an ONIOM study. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 49-64, 2003.

BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; BONINO, F.; TRAVERT, A.; Thibault-Starzyk, F. Probing zeolites by vibrational spectroscopies. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7262-7341, 2015.

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

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições de estruturas cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multi molecular layers. **Journal of the Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BULÁNEK, R.; KOUDELKOVÁ, E. Carbon monoxide adsorption on alkali-metal exchanged BEA zeolite: IR and thermodynamics study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 149-156, 2012.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feed stocks. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 183-190, 2007.

CANAKCI, M; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

CARDOSO, A. L.; NEVESM, S. C. G.; SILVA, M. J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl<sub>2</sub>: a kinetic investigation. **Energies**, v. 1, p. 79-92, 2008.

CHAVANNE, C. G. Sur un moded'utilisation possible de l'huile de palme à la fabrication d'uncarburant lourd. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 10, p. 52-58, 1943.

CHICHE, B. H.; DUTARTRE, R.; DI RENZO, F.; FAJULA, F.; KATOVIC, A.; REGINA, A.; GIORDANO, G. Study of the sorption and acidic properties of MTW-type zeólita. **Catalysis letters**, v. 31, p. 359-366, 1995.

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

CHUNG, K. H.; KIM, J.; LEE, K. Y. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. **Biomass Bioenergy**, v.33, p.155-158, 2009.

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

CHUNG, L. W.; SAMEERA, W. M. C.; RAMOZZI, R.; PAGE, A. J.; HATANAKA, M.; PETROVA, G. P.; HARRIS, T. V.; LI, X.; KE, Z.; LIU, F.; LI, HAI-BEI; DING, L.; MOROKUMA, K. The ONIOM method and its applications. **Chemical Society Reviews**, v. 115, p. 5678-5796, 2015.

CIRUJANO, F. G.; CORMA, A.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. **Catalysis Today**, v. 257, P. 213-220, 2015.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. **Chemical reviews**, v. 112, p. 289-320, 2012.

COLELLA, C.; WISE, W. S. The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 4-10, 2014.

COLIN, S.; CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663-701, 2003.

CORDEIRO, C. S.; SILA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.

CORMA, A.; LLOPIS, F. J.; MARTÍNEZ, C.; SASTRE, G.; VALENCIA, S. The benefit of multipore zeolites: Catalytic behaviour of zeolites with intersecting channels of different sizes for alkylation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 9-17, 2009.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemistry Reviews**, v. 107, p. 2411-2502, 2007.

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

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373-2419, 1997.

CORMA, A.; MENGUAL, J.; MIGUEL P. J. IM-5 zeolite for steam catalytic cracking of naphtha to produce propene and ethene. An alternative to ZSM-5 zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 460-461, p. 106-115, 2013.

COTERILLO, C. C.; SOTO, J.; JIMARÉ, M. T.; VALENCIA, S.; CORMA, A.; JOAQUÍN, C. T. Preparation and characterization of ITQ-29/polysulfone mixed-matrix membranes for gas separation: Effect of zeolite composition and crystal size. **Chemical Engineering Science**, v. 73, p. 116-122, 2012.

COURTNEY, T. D.; CHANG, C. C.; GORTE, R. J.; LOBO, R. F.; FAN, W.; NIKOLAKIS, V. Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: Origin of 960 cm<sup>-1</sup> FTIR peak. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 210, p. 69-76, 2015.

COUDURIER, G.; NACCACHE C.; VEDRINE, J. C. Uses of I.R. spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure. **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1413-1415, 1982. DOI: 10.1039/C39820001413.

CRAICE, C. População e Consumo: considerações para o debate ambiental. **Revista Espinhaço**, v. 1, p. 15-24, 2012.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DANUTHAI, T.; JONGPATIWUT, S.; RIRKSOMBOON, T.; OSUWAN, S.; RESASCO, D. E. Conversion of methylesters to hydrocarbons over an H-ZSM5 zeolite catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, p. 99-105, 2009.

DENNINGTON, R.; KEITH, T. Y MILLAN, JOHN, View 5.0, Semichen Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

DELGADO, M. R.; AREAN, C. O. Carbon monoxide, dinitrogen and carbon dioxide adsorption on zeolite H-Beta: IR spectroscopic and thermodynamic studies. **Energy**, v. 36, p. 5286-5291, 2011.

DE WISPELAERE, K.; HEMELSOET, K.; WAROQUIER, M., VAN SPEYBROECK, V. Complete low-barrier side-chain route for olefin formation during methanol conversion in H-SAPO-34. **Journal of Catalysis**, v. 305, p.76-80, 2013.

DOLABELLA, R. H. C. Biocombustíveis na Argentina: Políticas públicas e evolução recente. **Consultoria Legislativa**, p.24, 2011

DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, v. 23, p. 825-831, 2000.

DUTIA, P. Ethyl Acetate: A Techno-Commercial Profile. **Chemical Weekly Bombay**, v. 49, p. 179-186, 2004.



DUTTA, B.; JANA, S.; BERA, R.; SAHA, P. K.; KONER, S. Immobilization of copper Schiff base complexes in zeolite matrix: Preparation, characterization and catalytic study. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 89-94, 2007.

DUTTA, P. K.; BARCO B. Raman Spectroscopy of Zeolite A: Influence of SVAI Ratio. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, p. 354-357, 1988.

ECHEVSKY, G. V.; AYUPOV, A. B.; PAUKSHTIS, E. A.; O'REAR, D. J.; KIBBY, C. L. Coke Deactivation Of Acid Sites On ZSM-5 Zeolite. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 139, p. 77-84, 2001.

ENCINAR, J. M.; SÁNCHEZ, N.; MARTÍNEZ, G.; GARCÍA, L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10907-10914, 2011.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3787-3809, 2011.

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

FRANCISCO, C. S.; RODRIGUES, L. R.; CERQUEIRA, N. M. F. S. A.; CAMPOS, A. M. F. O.; RODRIGUES, L. M.; ESTEVES, A. P. Synthesis of novel psoralen analogues and their in vitro antitumor activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 21, p. 5047-5053, 2013.

FRISCH, M. J. *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GANGULY, R.; PIERCE, G. N. Trans fat involvement in cardiovascular disease. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.56, p. 1090-1096, 2012.

GARCEZ, C. A. G; VIANNA, J. N. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34, p. 645-654, 2009.

GHOLIVAND, M. B.; JALALVAND, A. R.; GOICOECHEA, H. C.; OMIDI, M. Investigation of interaction of nuclear fast red with human serum albumin by experimental and computational approaches. **Spectro chemical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.115, p. 516-527, 2013.

GILLI, P.; BERTOLASI, V.; FERRETTI, V.; GILLI, G. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding. 4. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H--O system by crystal structure correlation methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 909-915, 1994.

GINTING, M. S. A.; AZIZAN, M. T.; YUSUP, S. Alkaline in situ ethanolysis of *Jatropha curcas*. **Fuel**, v. 93, p.82 - 85, 2012.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J. C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the**

**Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 2013, DOI: 10.1016/j.jaubas.2013.03.007.

GREGG, S. J.; SING, K.S.W. Adsorption, surface area, and porosity. London, Academic Press, p. 303, 1982.

HASE, W. L. Computational Chemistry. Computing in Science & Engineering, p. 12–13, 2003.

HEMELSOET, K.; VAN DER MYNSBRUGGE, J.; DE WISPELAERE, K.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V. Unraveling the Reaction Mechanisms Governing Methanol-to-Olefins Catalysis by Theory and Experiment. **Chemistry Physics Chemical**, v. 14, 1526-1545, 2013.

HIPPLER, M.; HESSEB, S.; SUHM, M. A. Quantum-chemical study and FTIR jet spectroscopy of  $\text{CHCl}_3\text{--NH}_3$  association in the gas phase. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 13555-13565, 2010.

HOFSETZA, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugar cane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564-573, 2012.

HUBER, G. W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 46, p. 7184-7201, 2007.

PENG, L.; HUO, H.; LIU, Y.; GREY, C. P. Cu-doped zeolites for catalytic oxidative carbonylation: The role of Brønsted acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 236-242, 2012.

IEA-International Energy Agency. Energy and climate change. Paris, 2015, p193.

IEA, OECD. Energy Technology Perspectives: Scenarios and Strategies to 2050, International Energy Agency and Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, France, 2008.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Database of Zeolite Structures. Disponível em <<http://www.iza-structure.org/databases/>> acessado em 23 Set. 2013.

IRENA - International Renewable Energy Agency. Renewable energy and jobs – annual review. 2015. Disponível em <[http://www.irena.org/Publications/IRENA\\_RE\\_Jobs\\_Annual\\_Review\\_2015.pdf](http://www.irena.org/Publications/IRENA_RE_Jobs_Annual_Review_2015.pdf)> acessado em 20 de Junho de 2015.

IUPAC. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JACOBS, P. A.; BEYER, H. K.; VALYO, J. Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents. **Zeolites**, v. 1, p. 163-168, 1981.

JACOBS, W. P. J. H.; VAN WOLPUT, J. H. M. C.; VAN SANTEN, R. A.; JOBIC, H. A. Vibrational study of the oh and od bending modes of the Brönsted acid sites in zeolites. **Zeolites**, v. 14, p. 117-125, 1994.

JANAUNA, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1312-1320, 2010.

JERMY, B. R.; PANDURANGAN, A. Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 25-33, 2005.

JOHN, M.; ALEXOPOULOS, K.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. Reaction path analysis for 1-butanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite: Ab initio and microkinetic modeling. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 28-45, 2015.

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

KIRUMAKKI, S.R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K.V.R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites Hb, HY and HZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v.299, p.185-192, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KOSANOVIĆ, C.; SUBOTIĆ, B.; ČIŽMEK, A. Thermal analysis of cation-exchanged zeolites before and after their amorphization by ball milling. **Thermochimica Acta**, v. 276, p. 91-103, 1996.

KOSTER, R.; VAN DER LINDEN, B.; POELS, E.; BLIEK, A. The Mechanism of the Gas-Phase Esterification of Acetic Acid and Ethanol over MCM-41. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 333-338, 2001.

KRESNAWAHJUESA, O.; GORTE, R.J.; DAVID WHITE. Characterization of acylating intermediates formed on H-ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 208, p. 175-185, 2004.

KULKARNI, A. A.; ZEYER, K. P.; JACOBS, T.; KIENLE, A. Miniaturized Systems for Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Liquid-Phase Esterification Reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5271-5277, 2007.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7887-7916, 2014.

LEE, C. C.; GORTE, J.; FARNETH, W. E. Calorimetric Study of Alcohol and Nitrile Adsorption Complexes in H-ZSM-5. **Journal Physical Chemistry B**, v. 101, p.3811-3817, 1997.

LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p.7191-7200, 2010.

LEE, S. B.; HAN, K. H.; LEE, J. D.; HONG, I. K. Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 1006-1010, 2010.

LEWARS, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2nd ed. ed. New York: Springer, 2011.

LEYDIER, F.; CHIZALLET, C.; CHAUMONNOT, A.; DIGNE, M.; SOYER, E.; ANNE-AGATHE QUOINEAUD; COSTA, D.; RAYBAUD, P. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 215-229, 2011.

LI, A.; YUANC, B.; LI, W.; WANGA, F.; HA, Y. Thermally induced isomerization of linoleic acid in soybean oil. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 166, p. 55-60, 2013.

LILJA, J.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T.; AUMO, J.; MÄKI-ARVELA, P.; SUNDELL, M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, p. 555-563, 2002.

LIU, M.; LI-AN HOU; YU, S.; XI, B.; ZHAO, Y.; XIA, X. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 678-687, 2013.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR, J.G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 278-286, 2006.

LIU, R.; ZHANG, J.; SUN, X.; HUANG, C.; CHEN, B. An ONIOM study on the distribution, local structure and strength of Brønsted acid sites in FER zeolite. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1027, p. 5-10, 2014.

LI, W.; SHEN, H.; MA, M.; LIU, L.; CUI, C.; CHEN, B.; FAN, D.; TAN, T. Synthesis of ethyl oleate by esterification in a solvent-free system using lipase immobilized on PDMS-modified nonwoven viscose fabrics. **Process Biochemistry**, v. 50, p. 1859-1869, 2015.

LI, Y.; GUO, W.; FAN, W.; QIN, Z.; WANG, J. An ONIOM Study of Thiophene Cracking in a Brønsted Acidic Zeolite. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 31, p. 1419-1429, 2010.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Jr. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. , v. 44, p. 5353-5363, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

MAÇÕAS, E. M. S.; KHRIACHTCHEV, L.; PETTERSSON, M.; FAUSTO, R.; RÄSÄNEN, M. Rotational Isomerism in Acetic Acid: The First Experimental Observation of the High-Energy Conformer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 16188-16189, 2003.

MADEJOVA', J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 410-432, 2001.

MADRAS, G; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, p. 2029-2033, 2004.

MALEKA, N. A. N. N.; MALEK, N. S. Modification of Synthetic Zeolites by Quaternary Ammonium Compounds and Its Antibacterial Activity against *Bacillus Subtilis*. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 134-139, 2012.

MARCHETTI, J. M. A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 157-163, 2012.

MAHERIA, K. C.; KOZINSKI, J.; DALAI, J. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over various acidic zeolites. **Catalysis Letters**, v. 143, p.1220-1225, 2013.

MARTIN, C. A.; MILINSK, M. C.; VISENTAINER, J. V.; MATSUSHITA, M.; NILSON, D. E. Trans fatty acid-forming processes in foods: a review. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, p. 343-350, 2007.

MASERAS, F.; MOROKUMA, K. IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states. **Journal of Computational Chemistry**, v. 16, p. 1170-1179, 1995.

MASUDA, T.; FUJIKATA, Y.; NISHIDA, T.; HASHIMOTO, K. The influence of acid sites on intracrystalline diffusivities within MFI-type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, p. 157-167, 1998.

MATHA, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil - A review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, p.339-345, 2010.

MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; VICTOR, S. Y.; LIN, V. S. Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 329-336, 2003

MCCRAKEN, D. J.; DICKSON, P. F. Reaction kinetics of cyclohexanol-acetic acid esterification. **I&Ec Process Design and Development**, v. 6, p. 286-293, 1967.

MEEPRASERT, J.; JUNGSTUTTIWONG S.; NAMUANGRUKA, S. Location and acidity of Brønsted acid sites in isomorphously substituted LTL zeolite: A periodic density functional study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 175, p. 99-106, 2013.

MIHÁLYI, R. M.; KOLLÁR, M.; KIRÁLY, P.; KAROLY, Z.; MAVRODINOVA, V. Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 76-86, 2012.

MISHRA, S.; CHATURVEDI, D.; KUMAR, N.; TANDON, P.; SIESLER, H. W. An ab initio and DFT study of structure and vibrational spectra of  $\gamma$  form of Oleic acid: Comparison to experimental data. *Chemistry and Physics of Lipids*, v.163, p. 207-217, 2010.

MISHRA, S.; MEUWLY, S. *Reactive Processes with Molecular Simulations Kinetics and Dynamics: from Nano- to Bio-Scale, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Ed. P. Paneth and A. Dybala-Defratyka, Springer (2010).

MOLINER, M.; CORMA, A. Advances in the synthesis of titanosilicates: From the medium pore TS-1 zeolite to highly-accessible ordered materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.003>.

MONTEIRO, A. G. Estratégia de redução de emissões de poluentes no setor de transportes por meio de substituição modal na região metropolitana de São Paulo. 1998. 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Estratégico). – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 1998.

MÓ, O.; YÁÑEZ, M. La química computacional en la nueva frontera. **ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura CLXXXVII EXTRA**, p. 143-155, 2011.

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

MORÓN-VILLARREYES, J. A.; SOLDI, C.; AMORIM, A. M.; PIZZOLATTI, M. G.; MENDONÇA JR., A. P.; D'OCA, M.G.M. Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines. **Fuel**, v. 86, p. 1977-1982, 2007.

MURPHY, B.; DAVIS, M. E.; XU, B The effect of adsorbed molecule gas-phase deprotonation enthalpy on ion exchange in sodium exchanged zeolites: an in situ FTIR investigation. **Topics in Catalysis**, v. 58, p. 393-404, 2015.

MYNSBRUGGE, J. V. D.; VISUR, M.; OLSBYE, U.; BEATO, P.; BJØRGEN, M.; SPEYBROECK, V. V.; SVELLE, S. Methylation of benzene by methanol: single-site kinetics over H-ZSM-5 and H-BETA zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 201-212, 2012.

NAMUANGRUK, S.; TANTANAK, D.; LIMTRAKUL, J. Application of ONIOM calculations in the study of the effect of the zeolite framework on the adsorption of alkenes to ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, p. 113-131, 2006.

NANDIWALE, K. Y.; BOKAD, V. V. Environmentally Benign Catalytic Process for Esterification of Renewable Levulinic Acid to Various Alkyl Levulinates Biodiesel. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. 2014, DOI 10.1002/ep.12042.

NARKHEDE, N.; PATE A. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid and Transesterification of Soybean Oil Using a New Solid Acid Catalyst Comprising 12-Tungstosilicic Acid and Zeolite H $\beta$ . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p.13637-13644, 2009.

NASCIMENTO, M. A. C. Theoretical aspects of heterogeneous catalysis, Ed. Kluwer Academic Publishers, v. 8, p.256, 2002.

NASCIMENTO, M.; NEUMANN, R.; CUNHA, E. R. Estudo termodinâmico da formação de zeólitas a partir de cinzas de carvão. **Tecnologia em Metalurgia de Materiais e Mineração**, v. 9, p. 11-15, 2012.

NGUYEN, C. M.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. Theoretical study of the adsorption of C1–C4 primary alcohols in H-ZSM-5. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 9481-9493, 2010.

O'BRIEN, R., FARR, W., WAN, P. (Eds). Introduction to Fats and Oils Technology. second edition. Editorial AOCS, 2000.

ORHA, C.; POP, A.; LAZAU, C.; GROZESCU, I.; V. Tiponut, V.; Manea, F. Structural characterization and the sorption properties of the natural and synthetic zeolite. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, vol. 13, no. 5, pp. 544-549, 2011.

ORTIZ, R. A.; LUCIO, O. M.; FRANCO, J. L. M.; CASTILLO, R.; MULIA, L. Y.; LUIS, F. H.; CAMPOS, A. H. Towards the identification of the binding site of benzimidazoles to B -tubulin of *Trichinella spiralis*: Insights from computational and experimental data. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 41, p. 12-19, 2013.

ÖZENER, O.; YÜKSEK, L.; ERGENÇ, A. T.; ÖZKAN, M. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 115, p. 875-883, 2014.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza: Unigráfica, p. 1-66, 2003.

PARK, J. W.; KIM, J. H.; SEO, G. The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. **Polymer Degradation and Stability**. v. 76, p. 495-501, 2002.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional theory of atoms and molecules. **Oxford University Press**, NewYork, USA, 1989.

PATIL, C. R.; NIPHADKAR, P. S.; BOKADE, V. V.; JOSHI, P. N. Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro–mesoporous H/BEA zeolite derivatives. **Catalysis Communications**, v. 43,188-191, 2014.

PEREZ-PARIENTE, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions. **Zeolites**, v. 8, p. 46-53, 1988.

PETERS, T.; BENES, N.; HOLMEN, A.; KEURENTJES, J. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, p. 182-188, 2006.

PIDKO, E. A.; VAN SANTEN, R. A. Theoretical chemistry of zeolite reactivity. Chapter 11In: **Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications**. ČEJKA, J.; CORMA, A.; Zones, S. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.

PRIMO, A.; GARCIA, H. Zeolites as catalysts in oil refining. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7548-7561, 2014.

PUROVA, R.; NARASIMHARAO, K.; AHMED, N. S. I.; AL-THABAITI, S.; AL-SHEHRI, A.; MOKHTARA, M.; SCHWIEGER, W. Pillared HMCM-36 zeolite catalyst for biodiesel production by esterification of palmitic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 406, p. 159-167, 2015.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 56-63, 2011.

RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. Computational chemistry and molecular modeling principles and applications. Amrita Vishwa Vidyapeetham University, 2008, p. 405.

RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, p. 335-340, 2005.

RAMEZANI, K, ROWSHANZAMIR, S., EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**, v. 35, 4142-4148, 2010.

RANUCCI, C. R.; COLPINI, L. M. S.; MONTEIRO M. R.; KOTHE, V.; GASPARRINI, L. J. ; ALVES, H. J. Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p.703-707, 2015.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L.A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513-529, 2015.



ROBALINO-LÓPEZ, A.; MENA-NIETO, A.; GARCÍA-RAMOS, J.; GOLPE, A. Studying the relationship between economic growth, CO<sub>2</sub> emissions, and the environmental Kuznets curve in Venezuela (1980-2025). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 602-614, 2015.

ROSENBACH, N. JR., MOTA, C. J. A. A DFT–ONIOM study on the effect of extra-framework aluminum on USY zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 336, p. 54-60, 2008.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZALEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 1-15, 2015. DOI10.1016/j.micromeso.2015.04.038

SASTRE, G. Confinement effects in methanol to olefins catalysed by zeolites: A computational review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 10, p. 76-89, 2016

SATYARTHI, K. J.; RADHAKRISHNAN, S.; SRINIVAS, D. Factors Influencing the Kinetics of Esterification of Fatty Acids over Solid Acid Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 4106-4112, 2011.

SCHOLZ, V.; SILVA, J. N. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 95-100, 2008.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?. **Química Nova**, v. 24, p. 247-251, 2001.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2151-2161, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1646-1651, 2009.

SHU, Q.; YANG, B.; YUANH.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup>. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2159-2165, 2007.

SILVA, A. C. H.; SILVA, S.C.; DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JR, P. T.; KUHNEN, C. A. The alkaline-catalyzed transesterification of monoglycerides of butyric and pentylic acids: Gas-phase and solvent effects. **Fuel**, v. 104, p. 379-385, 2013.

SINGH CHOUHAN, A. P. E SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry; Ed. 3°, Taylor & Francis Group is the Academic Division of T&F Informapl, New York, Singapore, 2005.

SMUSZKIEWICZ, A.; MAYORAL, E. P.; SORIANO, E.; SOBCZAK, I.; ZIOLEK, M.; ARANDA, R. M. M.; A.J. LÓPEZ-PEINADO, A. J. Bifunctional mesoporous MCF materials as catalysts in the Friedländer condensation. **Catalysis Today**, v 218-219, p. 70-75, 2013.

SOLAYMANI, S; KARI, F Environmental and economic effects of high petroleum prices on transport sector. **Energy**, v. 60, p. 435-441, 2013.

SOUSA, J. S.; D'AVILACAVALCANTI-OLIVEIRAA, E.; ARANDA, D. A. G.; DENISE, D. M. G. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, p.133-137, 2010.

SOTO, G.; HEGEL, P.; PEREDA, S. Supercritical production and fractionation of fatty acid esters and acylglycerols. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p.74-81, 2014.

STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 48-76, 2002.

STÜCKENSCHNEIDER, K.; MERZ, J.; SCHEMBECKER, G. Molecular interactions of alcohols with zeolite BEA and MOR frameworks. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, p. 5611-5624, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETI, S. M. P.; MENEGHETI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUN, Y.; HAN, S. Mechanistic investigation of methanol to propene conversion catalyzed by H-beta zeolite: a two-layer ONIOM study. **Journal of Molecular Modeling**, Impresso, 2013. DOI 10.1007/s00894-013-2030-6.

SUNG, C. Y.; HASHIMI, S. A.; MCCORMICK, A.; COCCIONI, M.; TSAPATSIS, M. A DFT study on multivalent cation-exchanged Y zeolites as potential selective adsorbent for H<sub>2</sub>S. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 172, p. 7-12, 2013.

SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. A comparative study of gas phase esterification on solid acid catalysts. **Catalysis Letters**, v. 114, p. 122-128, 2007.

TEO, H. T. R.; SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. **Journal of Catalysis**, v. 228, p. 174-182, 2004.

THIEL, W. Semiempirical quantum-chemical methods in computational chemistry. In: C. D. et Al. (Ed.); Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years. Elsevier B ed., p.559-580, 2005.

THOM VREVEN, T. BYUN, S. K.; KOMÁROMI, I DAPPRICH, S.; MONTGOMERY, JR. J. A MOROKUMA, K.; FRISCH, M. J. Combining Quantum Mechanics Methods with Molecular Mechanics Methods in ONIOM. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 2, p. 815-82, 2006.

TRANSPORTATION ECONOMICS & MANAGEMENT SYSTEMS (TEMS), INC. Impact of high oil prices on freight transportation: modal shift potential in five corridors. Technical report. Maritime Administration, U.S. Department of Transportation; 2008.

TSUZUKI, W. 2010. Cis–trans isomerization of carbon double bonds in monounsaturated triacylglycerols via generation of free radicals. **Chemistry and Physics of Lipids**. v. 163, p. 741-745, 2010.

UZUN, B. B.; KILIÇ, M.; ÖZBAY, N; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, p. 347-351, 2012.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. Introduction to Zeolite Science and Practice, **Studies in Surface Science and Catalysis**. v, 137, p-1062, 2001.

VAN DAM, J.; FAAIJ, A. P. C.; HILBERT, J.; PETRUZZI, H.; TURKENBURG W. C. Large-scale bioenergy production from soybeans and switch grass in Argentina: Part B. Environmental and socio-economic impacts on a regional level. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p. 1679-1709, 2009.

VAN DER MYNSBRUGGE, J.; DE RIDDER, J.; HEMELSOET, K.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V. Enthalpy and Entropy Barriers Explain the Effects of Topology on the Kinetics of Zeolite-Catalyzed Reactions. **Chemistry A European Journal**, v. 19, p. 11568-11576, 2013.

VAN DER MYNSBRUGGE, J.; HEMELSOET, K.; VANDICHEL, M.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V., Efficient Approach for the Computational Study of Alcohol and Nitrile Adsorption in H-ZSM-5. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 5499-5508, 2012.

VAN SANTEN, R. A.; NEUROCK. M. Molecular Heterogeneous Catalysis A Conceptual and Computational Approach. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.489, 2006.

VAN SPEYBROECK, V.; DE WISPELAERE, K.; VAN DER MYNSBRUGGE, J.; VANDICHEL, M.; HEMELSOET, K.; WAROQUIER, M. First principle chemical kinetics in zeolites: The Methanol-to-Olefin process as a case study, **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7326-7357, 2014,

VAN SPEYBROECK, V.; HEMELSOET, K.; JOOS, L.; WAROQUIER, L.; BELLB, R. G.; CATLOW, C. R. A. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. **Chemical Society Reviews**. v. 44, p. 7044-7111, 2015.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N.A. V.; SACZK, A. A.; HORI, C. E.; ARROYO, P. A. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum ( $\text{La}^{3+}$ ) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133 p, 248-255, 2013.

VORLESUNG: Silicatchemie 8. Gerüst(Tecto)-Silicate, 8.9. Zeolithe. Disponível em <[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_8\\_9.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html)>. Acessado em 20 de Junho de 2013.

VREVEN, T.; MOROKUMA, K. On the application of the IMOMO (integral molecular orbital + molecular orbital) method. **Journal Computational Chemistry**, v. 21, p. 1419-1432, 2000.

WAE CZIEL, A.; LEVITT, M. Theoretical Studies of Enzymic Reactions : Dielectric, Electrostatic and Steric Stabilization of the Carbonium Ion in the Reaction of Lysozyme. **Journal of Molecular Biology**, v. 103, p. 227-249, 1976.

WANG, C. M.; WANG, Y. D.; XIE, Z. K.; LIU, Z. P. Methanol to olefin conversion on HSAPO-34 zeolite from periodic density functional theory calculations: A complete cycle of side chain hydrocarbon pool mechanism. **Journal Physical Chemistry C**, v.113, p. 4584-4591, 2009.

WANG, J.-Q.; HUANG, Y.-X.; PAN, Y.; MI, J.-X. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 199, p. 50-56, 2014.

WANG, Y. Y.; WANG, H. H.; CHUANG, T. L.; CHEN, B. H.; LEE, D. L. Biodiesel produced from catalyzed transesterification of triglycerides using ion-exchanged zeolite Beta and MCM-22. **Energy Procedia**, v. 61, p. 933-936, 2014.

WANG, Z. D.; YOSHIDA, M.; GEORGE, B. Theoretical study on the thermal decomposition of thiourea. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1017, p. 91-98, 2013.

WARD, J. W. The nature of active sites on zeolites : IV, the influence of water on the acidity of X and Y type zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 11, p. 238-250, 1968.

WAZILEWSKI, W. T.; BARICCATTI, R. A.; MARTINS, G. L.; SECCO, D.; SOUZA, S. N. M.; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I. Study of the methyl crambe (Crambe abyssinica Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 207-212, 2013.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics instruments corporation, Norcross, p. 24, 1997.

WEHRMANN, M. E. S. F.; VIANNA, J. N. S.; DUARTE, L. M. G. Biodiesel from soy bean: energy policy, contribution of oil crops and sustainability (Biodiesel de Soja: Política Energética, Contribuição das Oleaginosas e Sustentabilidade). In: Anais do III encontro de ANPPAS, Brazil. Brasília: ANPPAS; 2006 [in Portuguese].

WEI, Y.; HE, Y.; ZHANG, D.; XU, L.; MENG, S.; LIU, Z.; SU, B. L. Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 188-197, 2006.

WESTMORELAND, P. R.; KOLLMAN, P. A.; CHAKA, A. M.; CUMMINGS, P. T.; MOROKUMA, K.; NEUROCK, M.; STECHEL, E. B.; VASHISHTA, P. WTEC panel report on applications of molecular and materials modeling. International Technology Research Institute, 2002, p. 430.

WHITTEN, J. L.; YANG H. Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces. **Surface Science Reports**, v.24,p. 55-124, 1996.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, E. R.; FLANIGEN, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal American Chemical Society**, v.104, 1146-1147, 1982.

YADAV, G. D.; MEHTA, P. H. Heterogeneous catalysis in esterification reactions: preparation of phenethyl acetate and cyclohexyl acetate by using a variety of solid acidic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, 2198-2208, 1994.

YAN, L.; WENPING, G.; WEIBIN, F.; ZHANGFENG, Q.; JIANGUO, W. An ONIOM study of thiophene cracking in a Brønsted acidic zeolite. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, p.1419-1429, 2010.

YAN, Z. F.; HAO, Z. P.; LU, G. Q. Perspective on catalysis for sustainable energy and environmental technologies. **Catalysis Today**, v. 158, p. 197, 2010.

YILMAZ, B.; MULLER, U. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 888-895, 2009.

ZAIDI, A.; GAINER, J. L.; CARTA, G. Fatty Acid Esterification Using Nylon-Immobilized Lipase . **Biotechnology and Bioengineering**, v. 48, p. 601-605, 1995.

ZALAZAR, M. F. Estudio de intermediarios carbocatiónicos, en reacciones catalizadas de hidrocarburos, mediante el análisis topológico de la densidad de carga. 2010. P. 175. Tese (Doctorado en Química), Universidad Nacional Del Nordeste-UNNE, Argentina, 2010.

ZALAZAR, M. F.; PERUCHENA, N. M. Topological analysis of the electronic charge density in the ethene protonation reaction catalyzed by acidic zeolite. **Journal Physical Chemistry A**, v.111, p. 7848-7859, 2007.

ZALAZAR, M. F.; RAYON, V. M.; LARGO, A. Molecular Structure of Uranium Carbides: Isomers of UC<sub>3</sub>. **Journal of Chemical Physics**, v. 138, p.114307, 2013.

ZALAZAR, M. F.; RAYON, V. M.; LARGO, A. On the Molecular Structure of Uranium Dicarbide: T-Shape vs. Linear Isomers. **Journal of Physical Chemistry A**. v. 116, p. 2972-2977, 2012.

ZARAGOZA, I. P.; MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M.; SANTAMARIA, R.; DIXON, D.; CASTRO, M. DFT study of the interaction of the HZSM-5 zeolite with the benzene molecule. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 80, p.125-132, 2000.

ZHAO, J.; YIN, Y.; LI, Y.; CHEN, W.; LIU, B. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 405-411, 2016.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, p.229-240, 2003.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **Journal Chemical Physics**, v. 125, p. 194101-18, 2006.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, p. 215-241, 2008.

ZHENG, J.; ZENG, Q.; YI, Y.; WANG, Y.; MA, J.; QIN, B.; ZHANG, X.; SUN, W.; LI, R. The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis. **Catalysis Today**, v.168, p. 124-132, 2011.