

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA EDUARDA RIBEIRO

ZEÓLITAS ÁCIDAS APLICADAS NA ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA

SÃO CARLOS-SP
2019

MARIA EDUARDA RIBEIRO

ZEÓLITAS ÁCIDAS APLICADAS NA ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MARIA EDUARDA RIBEIRO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE MARÇO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:


Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar


Patrícia Moreira Lima
UFSCar


Cristiane Alves Sierra Pereira
UFLA

À minha querida família e ao Douglas com todo carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me acompanhar em cada passo durante a minha vida. À minha querida família por todo incentivo e apoio.

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso pela excelente orientação, disponibilidade e ensinamentos transmitidos no decorrer deste trabalho. Agradeço também pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal dentro do LabCat.

Ao Douglas pelo amor, companheirismo, paciência e por sempre acreditar no meu potencial.

Aos companheiros de Pós-graduação e do LabCat, pela amizade e apoio. Agradecimento especial à Karen, por toda ajuda, disponibilidade e amizade.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado e o departamento de Engenharia Química (DEQ/ UFSCar).

À técnica Alexandra pela contribuição na elaboração da curva analítica e ajuda no Laboratório de Reações Especiais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) .

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Dispersão de Energia e Fluorescência de Raios X

À banca de qualificação e defesa de mestrado, por aceitarem avaliar o trabalho.

RESUMO

Em meio a expansão do setor sucroalcooleiro no Brasil, quantidades significativas de subprodutos têm sido gerados, dentre esses o óleo fúsel com potencial de reaproveitamento, devido ao elevado volume produzido e sua composição rica em álcool isopentanol. Uma alternativa de reuso é a transformação desse álcool em éster, no caso acetato de isopentila amplamente empregado nas indústrias como aromatizantes, solventes e outros. Nesse contexto, o trabalho teve como objetivo aplicar as zeólitas comerciais USY com razão Si/Al=15 e MFI com razões (11,5, 15 e 25) na forma protonada como catalisadores para esterificação catalítica em fase líquida do ácido acético com os álcoois isopentanol e 1-pentanol, de modo a investigar a influência da acidez, estrutura, e tamanho de partícula dos catalisadores na atividade catalítica. Para isso, os catalisadores foram caracterizados por: análise termogravimétrica (TG), difratometria de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), dessorção de amônia a temperatura programa (DTP-NH₃), espectroscopias por dispersão de energia (EDS) e fluorescência de raios X (FRX). Ao empregar as técnicas de caracterização, verificou-se que os materiais adquiridos comercialmente correspondem ao informado pelo fabricante, além disso, as caracterizações das amostras com estrutura MFI, mostrou que a razão Si/Al tem influência na forma, tamanho de partícula, e acidez. Já nos testes catalíticos, verificou-se que ao comparar as estruturas MFI e USY com Si/Al=15, não é possível identificar qual parâmetro teve influência na atividade catalítica, devido a quantidade de variáveis. Mas observou-se uma melhora no desempenho dos catalisadores com estrutura MFI com o aumento da razão Si/Al, esse fato, foi atribuído ao aumento da superfícies externa.

Palavras-Chave: Zeólitas. Esterificação. Álcoois pentanóis.

ABSTRACT

With respect the sugarcane sector expansion in Brazil, significant quantities of by-products have been generated, among them the fusel oil with potential for reuse due to the high volume produced and its rich isopentanol alcohol composition. An alternative of reuse is the transformation of this alcohol into ester, in this case, isopentyl acetate widely used in industries as flavors, solvents and others. In this context, the objective of the work was to apply commercial Si zeolites Si / Al = 15 and MFI with ratios (11.5, 15 and 25) in the protonated form as catalysts for the catalytic esterification of acetic acid the alcohols isopentanol and 1-pentanol, in order to investigate the influence of the acidity, structure, and particle size of the catalysts in the catalytic activity. For this, the catalysts were characterized by: thermogravimetric analysis (ATG), X-ray diffractometry (DRX), nitrogen adsorption, scanning electron microscopy (MEV), desorption of ammonia at program temperature (DTP-NH₃), spectroscopy energy dispersion (EDS) and X-ray fluorescence (FRX). By using the characterization techniques, it was found that commercially purchased materials corresponded to the one reported by the manufacturer. In addition, the characterization of samples with MFI structure showed that the Si / Al ratio has influence on shape, particle size, and acidity. In the catalytic tests, it was found that when comparing the MFI and USY structures with Si / Al = 15, it is not possible to identify which parameter had an influence on the catalytic activity, due to the number of variables. However, an improvement in the performance of the catalysts with the MFI structure with the increase of the Si / Al ratio was observed, this fact was attributed to the increase of the external surface.

Keywords: Zeolites. Esterification. Pentanols alcohols.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Rede tridimensional de uma unidade primária construção. Os átomos de T representam átomo de Si e Al e os oxigênios situam-se nas arestas | 18 |
| Figura 2 - Unidades secundária de construção presente nas zeólitas | 19 |
| Figura 3 - Unidades terciárias de construção, na qual α - cavidade de um cubo-octaedro truncado, β - cavidade sodalita, γ - cavidade gmelinita e ϵ - cavidade cancrinita..... | 19 |
| Figura 4 - Estrutura das zeólitas faujasita, ZSM-12, MFI e ZSM-22 com seus respectivos canais | 20 |
| Figura 5 – Seletividade de forma quanto ao reagente, ao produto e ao estado de transição | 22 |
| Figura 6 - Esquema de compensação de cargas gerado pelo alumínio | 23 |
| Figura 7 - Etapas de formação da estrutura MFI: (a) unidade pentasil; (b) várias unidades pentasil; (c) estrutura tridimensional vista do plano [100]..... | 24 |
| Figura 8 - Sistema Canais tridimensional da MFI..... | 25 |
| Figura 9 - Estrutura faujasita tridimensional | 26 |
| Figura 10 - Corte entre supercavidade α , cavidade sodalita e prisma hexagonal ligados por anéis de oxigênios..... | 26 |
| Figura 11 - Efeito do tipo de catalisadores na reação de esterificação com diferentes álcoois | 28 |
| Figura 12 - Reações de esterificação do álcool n-butanol com as zeólitas USY, Beta, MOR e MFI..... | 29 |
| Figura 13- Atividade catalítica da USY com diferentes razões Si/Al e a quantidade de sítios ácidos, respectivamente | 29 |
| Figura 14 - Mecanismo de reação de esterificação para catálise ácida heterogênea, no qual R é a cadeia carbônico do álcool..... | 31 |
| Figura 15 - Reações modelo de esterificação (ácido acético + álcool): (a) 1- pentanol; (b) isopentanol..... | 37 |
| Figura 16 - Sistema reacional para esterificação: (a) Banho termostático; (b) Condensador; (c) Reator de vidro encamisado; (d) Cromatógrafo gasoso | 38 |
| Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra MFI com razão Si/Al= 11,5 na forma amoniacal..... | 40 |
| Figura 18 - Termograma e sua primeira derivada da amostra MFI com razão Si/Al= 15 na forma amoniacal..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 - Termograma e sua primeira derivada da amostra MFI com razão Si/Al= 25 na forma amoniacal..... | 41 |
| Figura 20 - Termograma em atmosfera oxidante da amostra USY comercial sem calcinar | 43 |
| Figura 21 - Difratoograma de raios X dos catalisadores HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25 | 44 |
| Figura 22 - Difratoograma de raios X dos catalisadores HY-15 | 45 |
| Figura 23 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores comerciais ... | 46 |
| Figura 24 - Micrografias da amostra HZ-11,5 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes..... | 48 |
| Figura 25 - Micrografias da amostra HZ-15 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes..... | 48 |
| Figura 26 - Micrografias da amostra HZ-25 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes..... | 49 |
| Figura 27 - Micrografias da amostra HY-15 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes..... | 50 |
| Figura 28 - Distribuição do diâmetro dos aglomerados de partícula das amostras calcinadas: (a) HZ-11,5 e (b) HZ-25 | 50 |
| Figura 29 - Distribuição do diâmetro de partícula da amostra HY-15 | 51 |
| Figura 30 - Perfis de DTP-NH ₃ das amostras HZ-11,5, HY-15 e HZ-25 | 53 |
| Figura 31 - Modelo adaptado de adsorção de NH ₃ em H ⁺ MFI: (a) Espécies de NH ₃ adsorvendo em sítios ácidos e (b) adsorção de moléculas de NH ₃ em NH ₄ ⁺ | 54 |
| Figura 32 - Conversões do ácido acético na reação de esterificação com o álcool 1-pentanol nas temperaturas de (a) 70°C e de (b) 80°C, empregando os catalisadores HZ-15 e HY-15 | 56 |
| Figura 33 – Cinética de reação do ácido acético, utilizando isopentanol nas temperaturas de (a) 70°C e de (b) 80°C empregando os catalisadores HZ-15 e HY-15 | 57 |
| Figura 34 – Desempenho catalíticos de HZ-11,5; HZ-15 e HZ-25 na esterificação do ácido acético com 1- pentanol nas temperaturas de (a) 70°C e (b) 80°C..... | 58 |
| Figura 35 - Conversões do ácido acético na reação de esterificação com álcool isopentanol nas temperaturas de (a) 70°C e de (b) 80°C, aplicando catalisadores com estrutura MFI. | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Picos empregados na determinação do diâmetro médio de cristalito..... | 34 |
| Tabela 2- Diâmetros médios d_{hkl} | 45 |
| Tabela 3 - Propriedades texturais das zeólitas comerciais | 47 |
| Tabela 4 - Razão Si/Al das amostras empregadas no trabalho..... | 52 |
| Tabela 5 - Quantificação da acidez dos catalisadores por DTP-NH ₃ | 54 |

LISTA DE QUADRO

| | |
|---|----|
| Quadro 1- Resumo de trabalhos que empregaram catalisadores heterogêneos sólidos na esterificação..... | 27 |
|---|----|

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM: American Society for Testing and Materials
- TG: Análise Termogravimétrica
- CPqMAE: Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia
- d_{hkl} : Diâmetro médio de cristalito
- DEMa - Departamento de Engenharia de Materiais
- DRX: Difractometria de raios X
- DTP-NH₃: Dessorção a Temperatura Programada de Amônia
- EDS: Técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia
- FAU: Estrutura Faujasita
- FRX: Espectroscopia de Fluorescência de raios X
- ICDD: International Centre for Diffraction Data
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- P/P₀: Pressão relativa nas análises de fisissorção de nitrogênio
- S_{ext}: Área de superfície externa
- Si/Al: Razão molar de silício e alumínio
- t: Espessura estatística da camada de nitrogênio adsorvido
- UFSCar: Universidade Federal de São Carlos USC: Unidades secundárias de construção
- USY: Zeólita Ultra-Stable Y
- V_{micro}: Volume de microporos
- V_{total}: Volume total poroso.
- X: Conversão do ácido acético
- λ : Comprimento de onda da fonte de raios X
- MFI: Zeólita MFI, código IZA: MFI

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 17 |
| 2.1. | ZEÓLITAS..... | 17 |
| 2.1.1. | Histórico..... | 17 |
| 2.1.2. | Definição, estrutura e propriedades..... | 18 |
| 2.1.3. | Zeólita MFI..... | 24 |
| 2.1.4. | Zeólita Y (FAU)..... | 25 |
| 2.2. | REAÇÃO MODELO..... | 27 |
| 2.2.1. | Reação de esterificação..... | 27 |
| 2.2.2. | Mecanismo para reação de esterificação..... | 30 |
| 3 | OBJETIVOS | 32 |
| 3.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 32 |
| 4 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 33 |
| 4.1 | PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES | 33 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÕES | 33 |
| 4.2.1 | Termogravimetria (TG)..... | 33 |
| 4.2.2 | Difratometria de Raios X (DRX)..... | 34 |
| 4.2.3 | Fisissorção de nitrogênio..... | 35 |
| 4.2.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 35 |
| 4.2.5 | Análise química elementar | 36 |
| 4.2.6 | Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH ₃)..... | 36 |
| 4.2.8 | Avaliação Catalítica | 37 |
| 4.2.8 | Cálculo da conversão..... | 38 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 40 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | 40 |
| 5.1.1 | Análise Termogravimétrica (ATG)..... | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX) | 43 |
| 5.1.3 Fisissorção de Nitrogênio | 46 |
| 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 47 |
| 5.1.5. Determinação da Razão Si/Al | 51 |
| 5.1.6 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH₃) | 52 |
| 5.1.7 Avaliação Catalítica | 55 |
| 6 CONCLUSÕES | 60 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO | 61 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 62 |
| ANEXOS | 67 |
| ANEXO A | 67 |
| ANEXO B | 68 |
| ANEXO C | 69 |
| APÊNDICES | 70 |
| APÊNDICE A | 70 |
| APÊNDICE B | 73 |
| APÊNDICE C | 75 |
| APÊNDICE D | 77 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial-de-cana de açúcar e o segundo maior na produção de etanol, atendendo os mercados interno e externo (ANP; 2017). De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o país já produziu cerca de 620 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e quase 30 bilhões de litros de etanol entre as safras de 2017 e 2018 e há perspectivas de que esses números continuem crescendo (EPE, 2018).

Com a expansão do setor sucroalcooleiro quantidades expressivas de subprodutos têm sido produzidas (OLIVEIRA & BARROS, 2017). Portanto, o aproveitamento e desenvolvimento de processos que agreguem valor a esses resíduos de modo amenizar os impactos ambientais, tem-se tornado cada vez mais atrativos.

Em meio aos diferentes subprodutos produzidos pela Indústria Alcooleira, o óleo fúsel apresenta potencial de reaproveitamento devido sua composição e elevado volume gerado (CALAM et al., 2015). O óleo fúsel é a fração menos volátil formado durante o processo de destilação do etanol, constituído de álcoois superiores que são distribuídos percentualmente em: isopentanol (61,52%), isobutanol (15,87%), etanol (8,98%) e água (12,23%) (CALAM et al., 2015). Estima-se que para cada 1000 litros de etanol produzidos cerca de 2,5 litros de óleo fúsel são formados, ou seja, aproximadamente 67,5 milhões de litros de álcoois com cadeia carbônica entre C2 e C5 gerados por ano no Brasil (FERREIRA; MEIRELLES; BATISTA, 2013). Considerando a quantidade de óleo fúsel fabricado nas indústrias sucroalcooleira, possíveis alternativas para a valorização do isopentanol, principal constituinte, vem sendo reportadas na literatura (FERREIRA et al., 2013), dentre elas: a produção do isopentanol por meio de processos de purificação para síntese de ésteres por via química ou biotecnológica (FERREIRA et al., 2013; BÔAS et al.; 2017).

Ésteres são compostos orgânicos utilizados como aromatizantes nas indústrias de alimentos, cosmética, farmacêutica e química (ZAID; JOHN; CARTA, 1995). O acetato de isopentila (éster), obtido da transformação do isopentanol, possui ampla utilização devido ao aroma de banana quando diluído e de pêra em altas concentração. Além ser aplicado nas indústrias de química fina, é usado como solvente nas indústrias de tintas e vernizes, fabricação, seda artificial, filmes fotográficos, acabamento têxtil e aditivo em cigarros (TEO; SAHA, 2004).

A rota química para obtenção dos ésteres consiste na reação de esterificação, na qual um álcool reage com um ácido carboxílico na presença de um catalisador ácido. Tais reações,

geralmente, são realizadas com catalisadores homogêneos, como solução de ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico (PETERS et al., 2006) que, apesar de proporcionar altas conversões, são corrosivos, tóxicos, de difícil separação e, do ponto de vista ambiental, as indústrias de química fina está entre as mais poluidoras (AKBAY; ALTIOKKA, 2011).

Desse modo, os catalisadores sólidos surgem como alternativa para minimizar os inconvenientes da catálise homogênea, pois não há necessidade de instalações especiais devido à ação corrosiva, possível redução dos custos com separação dos produtos e menores danos causados ao meio ambiente (ALMEIDA; MARTINS, 2010). Nesse contexto, as zeólitas proporcionam uma alternativa interessante para reações de esterificação. Devido a suas características estruturais que permitem propriedades únicas e úteis para catálise, destacando-se a acidez intrínseca. (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Estudos na literatura, apontaram que zeólitas na forma protônica foram ativas para esterificação, com destaque para Beta, MFI e USY. No qual, a eficiência desses catalisadores se baseia na forte acidez, estabilidade térmica e possibilidade de reuso, (KIRUMAKKI; NAGARAJU; NARAYANAN, 2004; KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006; PETERS et al., 2006).

A zeólita com estrutura MFI possui sistema de poros intermediários (0,53nm – 0,56 nm) que permite seletividade molecular e uma extensa faixa de razão Si/Al ≥ 10 , possibilitando seu uso em numerosos processos catalíticos, como: processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), alquilação de aromáticos, isomerização do xileno, e outros. Enquanto que a USY, contém diâmetro de poros grandes (0,74nm – 0,74 nm), facilitando a difusão de moléculas grandes aos sítios ácidos ativos, desse modo, proporciona vasta aplicação em processos de craqueamento catalítico, entre outros (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Neste contexto, o presente trabalho teve como proposta empregar as zeólitas MFI e USY na transformação de álcoois pentanóis em produtos relevantes para a indústria química. Visto as inúmeras aplicações desses materiais e que estudos relacionados a aplicação de zeólitas como catalisadores sólidos na esterificação com álcoois pentanóis são escassos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ZEÓLITAS

2.1.1. Histórico

Em 1756, o mineralogista Axel Cronstedt descobriu o mineral estilbita que, quando aquecido, aparentava liberar vapor d'água. Assim, surgiu a nova classe de materiais denominada de zeólitas, cujo significado vem das palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra) (FLANIGEN, 1991; DAVIS; LOBO, 1992; LUNA; SCHUCHARDT, 2001; MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). As zeólitas são formadas por alterações hidrotérmicas de lava depositada sob a ação da água em altas temperaturas, ocorrendo ao longo de milhares de anos (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

Um século após a descoberta das zeólitas, St. Claire Deville, em 1862, realizou a primeira síntese hidrotérmica da levenita, em elevadas temperaturas e pressões por longos períodos (DAVIS; LOBO, 1992).

Weigel e Steinhoff, em 1925, verificaram que a chabazita adsorvia rapidamente água e alguns tipos de álcoois, porém excluía acetona e éter, descrevendo o efeito de peneira molecular. Mas, foi em 1932 que Mc Bain propôs o termo de peneira molecular, o qual se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais e cavidades das zeólitas. Após o relato dessa importante propriedade, outras como a troca iônica e a adsorção também foram descritas (FLANIGEN, 1991; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Entre 1930 e 1940, Barrer deu início a seu trabalho pioneiro em adsorção e síntese de zeólitas, mas foi em 1945 que apresentou a primeira classificação de acordo com tamanho molecular. Em 1948, obteve a primeira zeólita sintética com características semelhantes à natural mordenita. Logo após, Milton da Linde Division of Union Carbide Corporation, inspirado em Barrer, começou estudos relacionados aos novos tipos de zeólitas sintéticas para comercialização (FLANIGEN, 1991).

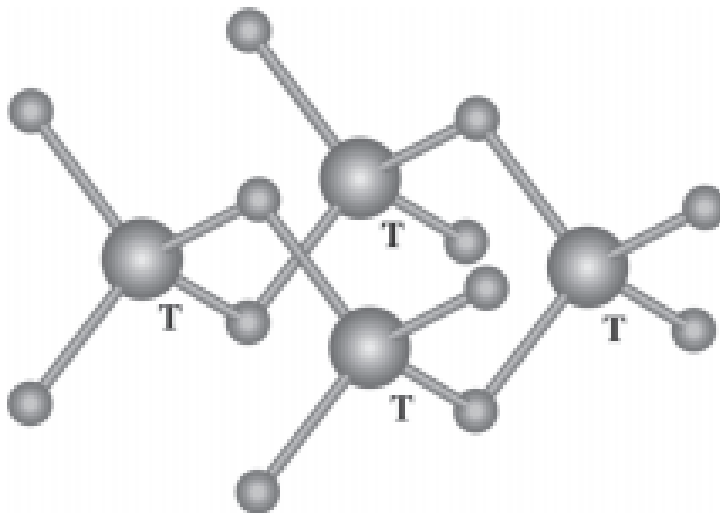
Nos anos de 1949 e 1954, Milton e Breck sintetizaram as zeólitas A, X e Y e começaram a comercializá-las para serem empregadas em processos de separação e purificação de ar. Em 1962, a Mobil utilizou a zeólita sintética X no craqueamento de petróleo e mais tarde nos processos de refino e petroquímica (FLANIGEN, 1991; LUNA; SCHUCHARDT, 2001), sendo, ainda, empregada até os dias atuais em processos, como de química fina e ambientais e

representando um dos mais importantes catalisadores heterogêneos empregados em escala industrial (CEJKA et al, 2012).

2.1.2. Definição, estrutura e propriedades

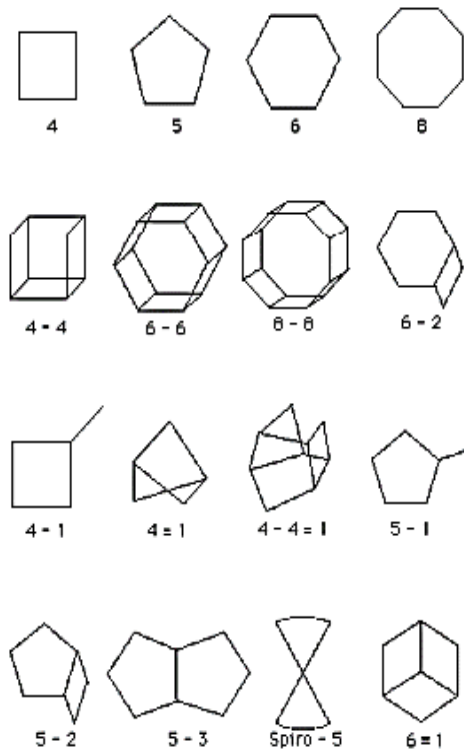
De acordo com a definição clássica, o termo zeólitas abrange exclusivamente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituído tridimensionalmente por tetraedros de TO_4 , sendo T, em geral, átomos de silício ou alumínio ligados entre si pelo compartilhamento de átomos de oxigênio (FLANIGEN, 1991; LUNA; SCHUCHARDT, 2001; PAYRA; DUTTA, 2003; MARTINS; CARDOSO, 2006; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). A configuração TO_4 é denominada de unidade primária de construção e a maneira de encadear esses tetraedros leva a formação de diferentes unidades secundárias de construção USC (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001; MAESEN, 2008). As unidades primárias e secundárias de construção podem ser vistas na Figura 1 e na Figura 2, respectivamente.

Figura 1 - Rede tridimensional de uma unidade primária construção. Os átomos de T representam átomo de Si e Al e os oxigênios situam-se nas arestas



Fonte: Retirado de Braga e Morgan (2007).

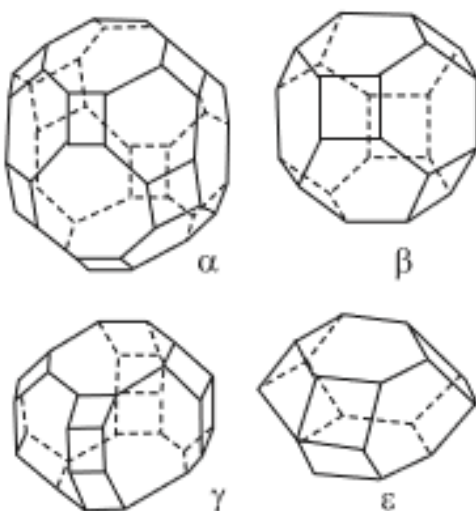
Figura 2 - Unidades secundária de construção presente nas zeólitas



Fonte: Retirado de Braga e Morgan (2007).

As diferentes maneiras pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se agrupar dão origem às unidades terciárias que também são chamadas de cavidades, algumas dessas estão representadas na Figura 3.

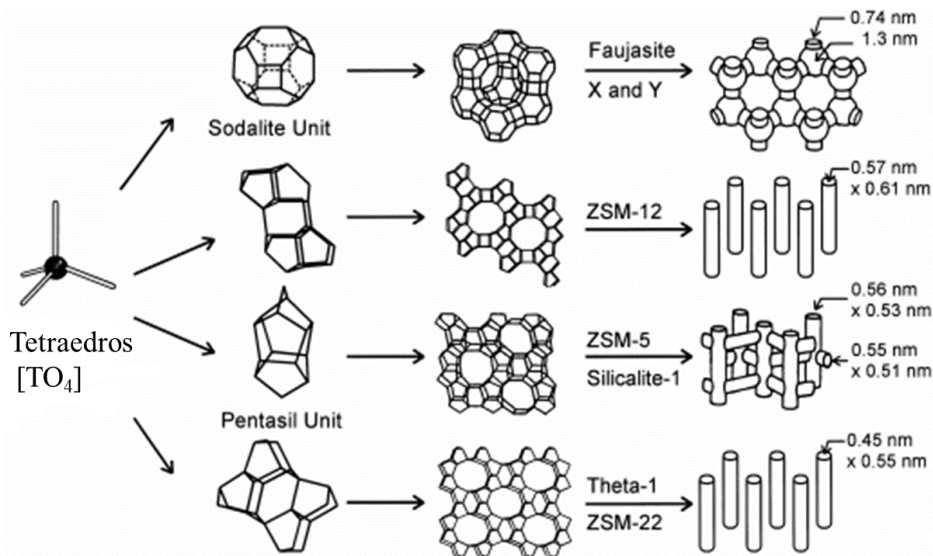
Figura 3 - Unidades terciárias de construção, na qual α - cavidade de um cubo-octaedro truncado, β - cavidade sodalita, γ - cavidade gmelinita e ε - cavidade cancrinita



Fonte: Retirado de Mascarenhas, Oliveira e Pastore (2001).

A diversidade com que as unidades terciárias se conectam induzem a formação de uma estrutura tridimensional, complexa e com dimensões moleculares (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Um esquema em que são apresentadas desde unidades de construção até a formação das estruturas zeolítica com seus respectivos sistemas de canais e dimensões é reportado na Figura 4.

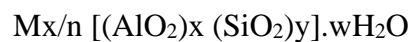
Figura 4 - Estrutura das zeólitas faujasita, ZSM-12, MFI e ZSM-22 com seus respectivos canais



Fonte: Adaptado de WEITKAMP (2000).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) denomina as zeólitas utilizando um código de três letras, independente da composição química, no qual os microporos presentes na estrutura podem ser classificados de acordo com o diâmetro de poros, sendo esses considerados pequenos (<0,4nm), médios (0,4-0,6nm), grandes (0,6-0,8nm) ou supergrandes (>0,8nm) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

A fórmula estrutural da zeólita é representada pela fórmula abaixo:



Na qual, n é a valência do cátion M, x e y corresponde ao número de tetraedros de Al e Si por cela unitária e w indica a água presente nas cavidades da zeólita (FLANIGEN, 1991).

O grande emprego das zeólitas em processos catalíticos se deve ao fato de possuírem as seguintes características:

- (i) Elevada área superficial;
- (ii) Alta capacidade de adsorção que pode variar desde materiais hidrofóbicos a hidrofílicos;
- (iii) Os sítios ativos das zeólitas (geralmente, sítios ácidos) podem ser gerados com certa facilidade em suas redes. Adicionalmente, a força desses sítios e a concentração dos mesmos podem ser controladas para uma aplicação em particular;
- (iv) O tamanho dos canais e as cavidades das zeólitas estão na faixa de muitas moléculas de interesse industrial;
- (v) A diversidade das estruturas zeolíticas permite que essas apresentem diferentes tipos de seletividade de forma;
- (vi) Apresentam boa estabilidade térmica e hidrotérmica, além de serem resistentes aos ataques químicos (CORMA, 1997)

O fenômeno de seletividade de forma pode ser com relação ao reagente, ao produto ou ao estado de transição, sendo utilizado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando a ocorrência de reações paralelas indesejadas. A Figura 5 apresenta o esquema com os diferentes tipos de seletividade de forma (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

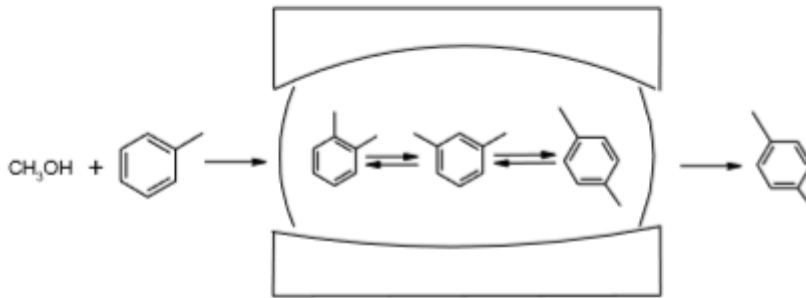
A seletividade de forma ao reagente ocorre quando moléculas volumosas são impedidas de acessar os poros das zeólitas e reagir, ou seja, há uma exclusão das moléculas reagentes devido a sua dimensão. Já a seletividade de forma quanto ao produto, deve-se ao tamanho que os diferentes produtos foram formados no interior dos canais, assim as moléculas menores conseguem deixar os locais ativos mais rapidamente e difundir, enquanto que as maiores ficam retidas e, por fim, a seletividade ao estado de transição ocorre quando a reação não acontece, uma vez que o estado de transição requer mais espaço do que está disponível nas cavidades (WEITKAMP, 2000).

Figura 5 – Seletividade de forma quanto ao reagente, ao produto e ao estado de transição

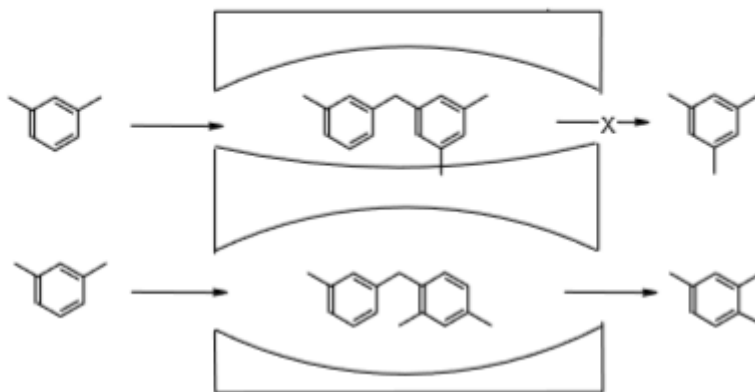
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



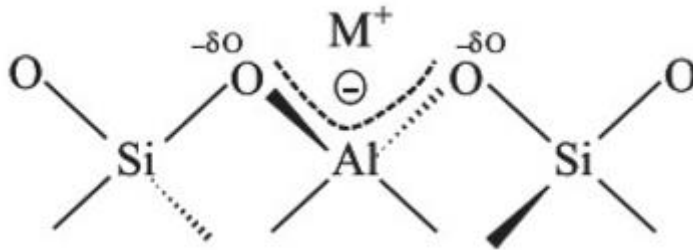
Seletividade do estado de transição:



Fonte: Retirado de Luna e Schuchardt (2001).

A capacidade de troca iônica desses materiais está relacionada ao fato do alumínio ser trivalente, no qual os tetraedros de alumínio (AlO_4^-) geram cargas negativas na rede que devem ser neutralizadas por cátions, chamados de cátions de compensação (MARTINS; CARDOSO 2006; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013) que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema. A distribuição dos cátions de compensação na estrutura depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013) que podem ser visualizadas pelo esquema da Figura 6. Os cátions trocáveis podem ser substituídos por outros (orgânicos ou inorgânicos), conferindo as zeólitas propriedade de troca iônica (PAYRA; DUTTA, 2003).

Figura 6 - Esquema de compensação de cargas gerado pelo alumínio



Fonte: Retirado de Martins e Cardoso (2006).

Os cátions, moléculas de água, outros adsorbatos e sais, localizados nos canais e cavidades da estrutura, são frequentemente envolvidos em trocas iônicas, sendo removidos reversivelmente, sem alterações significativas na estrutura básica (BRAGA; MORGAN, 2007).

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si: Al que pode variar de 1:1 até ∞ : 1, de acordo com a regra de Löwenstein (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), ou seja a razão Si/Al não pode ser inferior a 1, uma vez que a existência de tetraedros $(AlO_4)^-$ adjacentes não é favorável devido à repulsão entre as cargas negativas (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A propriedade ácida das zeólitas é especialmente importante do ponto de vista catalítico, pois a maioria das reações catalíticas necessitam de sítios ácidos, os sítios ácidos presentes nessas estruturas zeolíticas, estão relacionados a dois tipos: sítios ácidos Brønsted e sítios ácidos Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted está associado aos átomos de alumínio tetracoordenados que pertencem à estrutura cristalina, cuja carga negativa é gerada pelos AlO_4^- que deve ser compensada pelo próton para neutralização, resultando na acidez de Brønsted. Os sítios ácidos de Lewis, referem-se aos átomos de alumínio que estão em coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez com força variável. Já os sítios básicos são oriundos dos ânions oxigênio pertencentes a rede, ou seja, são estruturais (MARTINS; CARDOSO, 2006).

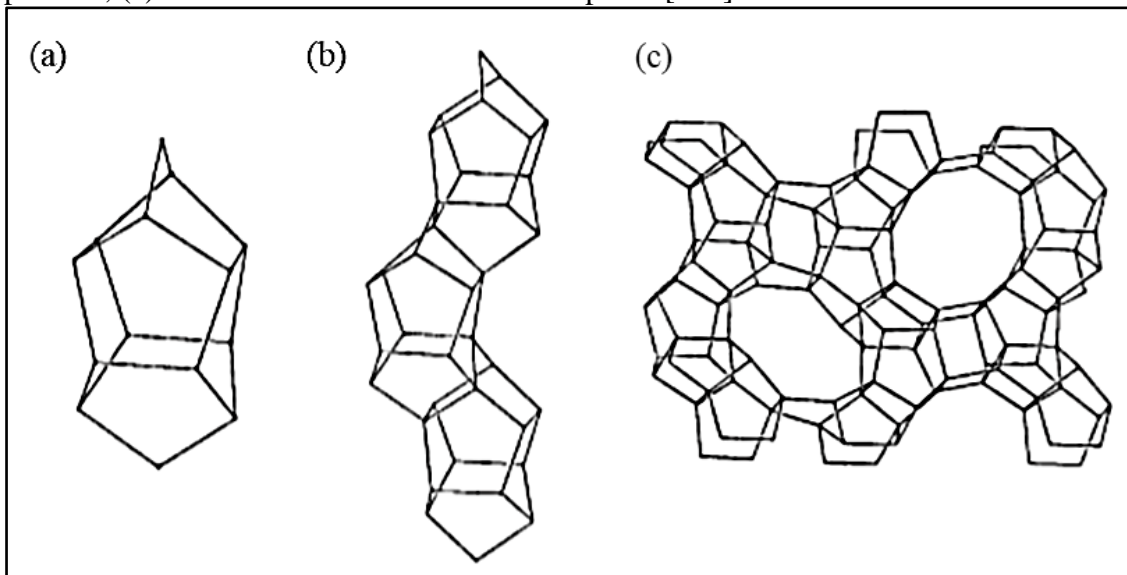
A quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada à razão Si Al ou SiO_2/Al_2O_3 (ou SAR-silica/ alumina ratio), ou seja, quanto menor essa relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions para neutralização das cargas. Como a geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions, quanto maior o número de átomos de alumínio, mais desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se o SAR da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

2.1.3. Zeólita MFI

A ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*) pertence à família pentasil, também conhecida como MFI, apresenta alta razão de $Si/Al > 10$ que é característica dessa zeólita (GIANNETTO, 1990).

Como mostrado na Figura 7, a estrutura cristalina da MFI é formada por várias unidades pentasil que é composta por oito anéis de cinco membros (construída por meio das unidades secundárias de construção C5-T1, ligadas por meio de átomos oxigênio), resultando em uma estrutura tridimensional.

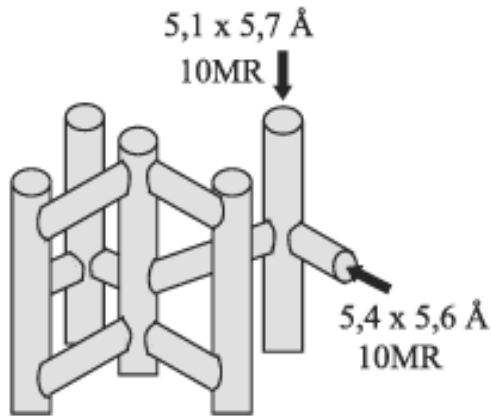
Figura 7 - Etapas de formação da estrutura MFI: (a) unidade pentasil; (b) várias unidades pentasil; (c) estrutura tridimensional vista do plano [100]



Fonte: Adaptado de Kokotailo, Lawton e Olson (1978).

A estrutura MFI apresenta dois sistemas de canais formados por anéis de dez membros (10MR) que estão interconectados, sendo que um desses canais é reto e ligeiramente elíptico com dimensões de $(0,51\text{nm} \times 0,57\text{nm})$, enquanto que o outro sistema de canais possui canais em zigue-zague, praticamente cilíndricos, com abertura com dimensões de $(0,54\text{nm} \times 0,56\text{nm})$ (KOKOTAILO; LAWTON; OLSON, 1978; SOMMER et al., 2003). O sistema de canais pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 - Sistema Canais tridimensional da MFI



Fonte: Adaptado de Pergher et al. (2005).

A MFI apresenta-se em um sistema ortorrômbico, pertencendo ao grupo $Pnma$, com $a=20,1 \text{ \AA}$, $b=19,7 \text{ \AA}$ e $c=13,1 \text{ \AA}$. A sua composição química da cela unitária apresenta a seguinte fórmula empírica (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007):

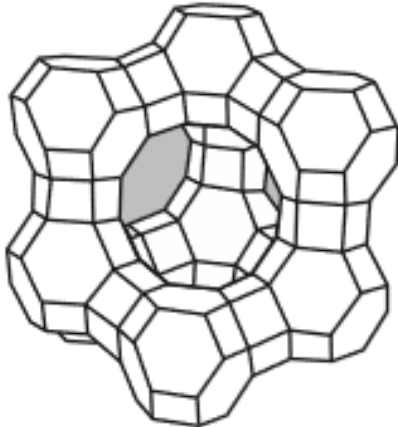
em que $n < 27$ é usualmente igual a 3.

As zeólitas com estrutura MFI apresentam propriedades, como alta estabilidade térmica, acidez e seletividade de forma, além de serem amplamente utilizadas industrialmente em processos petroquímico, produção de química fina e separação de gás (SANG et al., 2004).

2.1.4. Zeólita Y (FAU)

A zeólita faujasita Y apresenta uma razão Si/Al acima de 1,5. Sua estrutura cristalina é formada a partir da cavidade sodalita ou β cavidade (que é um octaedro truncado), sendo que é por meio da conexão das faces hexagonais e prismas hexagonais dessa cavidade que se obtém uma supercavidade, também chamada de α -cavidade, que possui diâmetro interno de 1,2nm e abertura composta de anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro de 0,74nm (GIANNETTO, 1990). Na Figura 9 é apresentada a estrutura da zeólita faujasita.

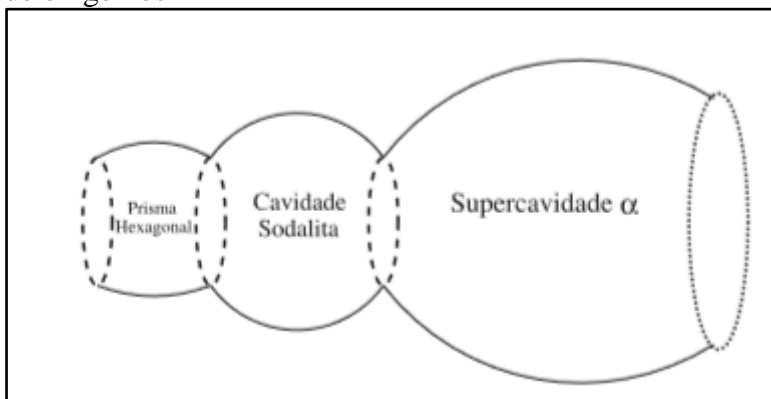
Figura 9 - Estrutura faujasita tridimensional



Fonte: Adaptado de Mascarenhas, Oliveira e Pastore (2001).

O parâmetro de cela unitária da zeólita faujasita pode variar entre 2,418 e 2,5, dependendo da razão Si/Al da estrutura, e cada cela unitária apresenta 192 tetraedros ordenados em um sistema cúbico. O arranjo cúbico dá origem a um sistema de canais tridimensional que é formado pelas supercavidades ligadas entre si por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro de 0,74nm e por conexões alternadas da cavidade sodalita. As supercavidades são separadas por anéis de 6 membros e diâmetro de abertura com cerca de 0,22nm, podendo ser vista no esquema apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Corte entre supercavidade α , cavidade sodalita e prisma hexagonal ligados por anéis de oxigênios



Fonte: Retirado de Braga e Morgan (2007).

A USY é a zeólita mais empregada na catálise, geralmente, em refinarias de petróleo para fabricação de gasolina a partir do refino petróleo no processo de craqueamento catalítico (MAESEN; MARCUS, 2001).

2.2. REAÇÃO MODELO

2.2.1. Reação de esterificação

A reação de esterificação é uma reação reversível em que um ácido carboxílico reage com um álcool formando éster e água. Tal reação deve ser realizada na presença de um catalisador ácido (PETERS et al., 2006).

A esterificação é comumente praticada industrialmente utilizando catalisadores ácidos homogêneos, tais como o ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido p-toluenossulfônico e ácido clorídrico (LIU; LOTERO; GOODWIN, 2006; PETERS et al., 2006; AKBAY; ALTIOKKA, 2011). No entanto, esforços têm sido realizados para substituí-los por catalisadores heterogêneos devido às questões ambientais e aos fatores econômicos (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006). No quadro 1, são apresentados catalisadores sólidos empregados na esterificação de álcoois com cadeia curta, de acordo com a literatura.

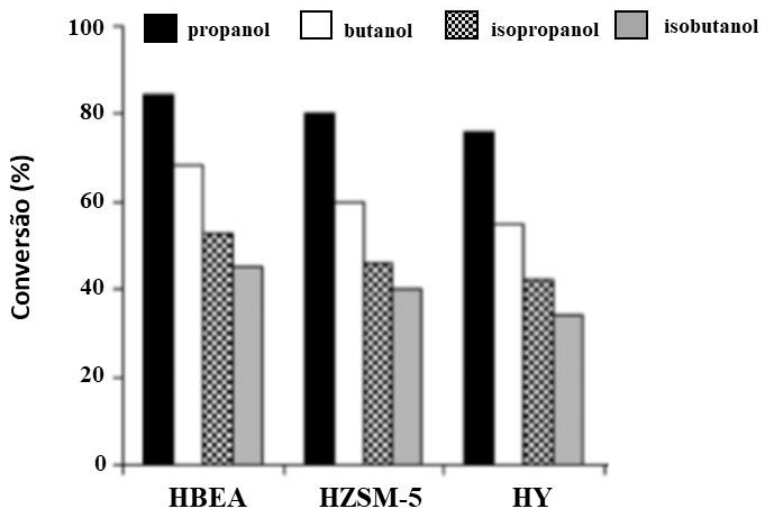
Quando 1- Trabalhos que empregaram catalisadores sólidos na esterificação utilizando álcoois de cadeia curta

| Tipo de catalisador | Autores | Ano |
|--|--------------------------------|------------|
| Zeólitas | KOSTER et al | 2001 |
| | KIRUMAKKI; NAGARAJU; NARAYANAN | 2004 |
| | JERMY; PANDURANGAN | 2005 |
| | KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY | 2006 |
| | PETERS et al | 2006 |
| | ARANDA et al | 2009 |
| | BEDARD; CHIANG; BHAN | 2012 |
| | GRIGOREVA et al | 2014 |
| MILINA; MITCHELL; RAMÍREZ | 2014 | |
| Resinas iônicas | TEO; SAHA | 2004 |
| | ERDEM; CEBE | 2006 |
| | PETERS et al | 2006 |
| | IZCI; BODUR | 2007 |
| | AKBAY; ALTIOKKA | 2011 |
| Zircônia sulfonada e óxidos de nióbio | PETERS et al | 2006 |

Fonte: Elaborada pela autora.

Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006) estudaram o efeito de diferentes tipos de zeólitas e álcoois de cadeia curta na reação de esterificação em fase líquida com o ácido acético. Para isso, empregaram os álcoois (1-propanol, isopropanol, 1-butanol e isobutanol) e as zeólitas comerciais protonadas Y, MFI e Beta com razões Si/Al= (30, 25 e 8), respectivamente. No trabalho, avaliaram a influência de diversos parâmetros, tais como: tipo de catalisador, temperatura, razão molar entre os reagentes, quantidade de catalisador e tempo de reação. A partir disso, concluíram que a esterificação depende do tipo de álcool e da acidez dos catalisadores. Na Figura 11 é mostrado o gráfico das conversões para cada tipo de álcool em função do catalisador na temperatura de 110°C.

Figura 11 - Efeito do tipo de catalisadores na reação de esterificação com diferentes álcoois

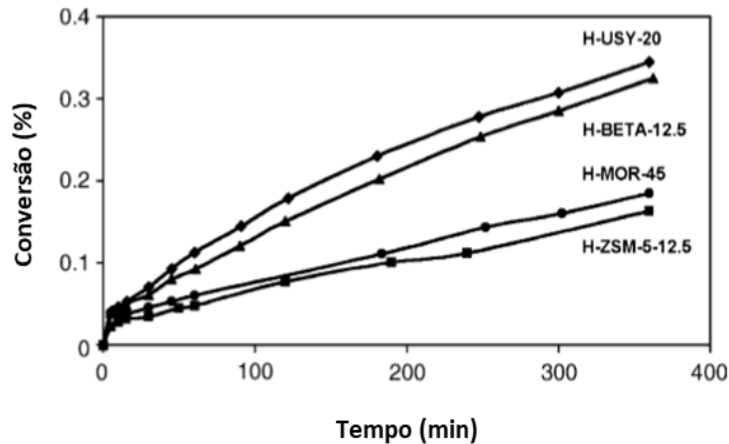


Fonte: Adaptado de Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006).

Verificou-se no trabalho, que os álcoois lineares apresentaram melhores conversões do que os ramificados na ordem do 1-propanol > 1-butanol > isopropanol > isobutanol, segundo os autores as zeólitas que se mostraram mais ativas foram Beta > HMFI > HY. De acordo com os autores, a zeólita Beta obteve melhores conversões porque tem maior quantidade de sítios ácidos (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

Em 2006, Peters e colaboradores realizaram vários testes comparando catalisadores homogêneos com heterogêneos na reação de esterificação do álcool n-butanol com ácido acético em fase líquida e, dentre os catalisadores, utilizaram as zeólitas comerciais USY, Beta, MFI, MOR todas na forma ácida. De acordo com os testes catalíticos, a zeólita USY foi a que apresentou melhores conversões, seguida da Beta, MOR e MFI, o que pode ser visto na Figura 12.

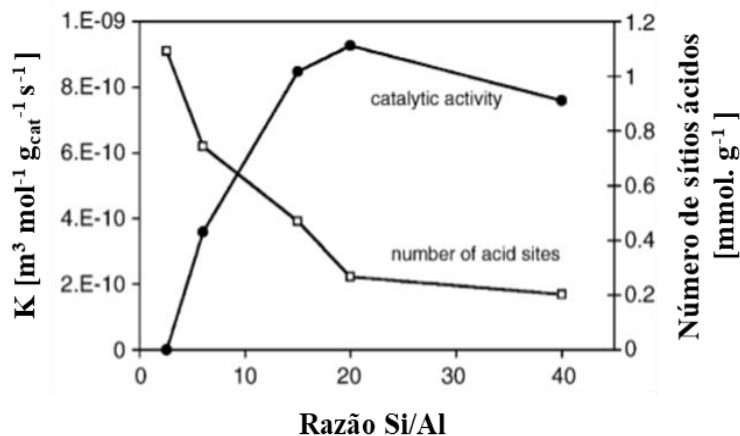
Figura 12 - Reações de esterificação do álcool n-butanol com as zeólitas USY, Beta, MOR e MFI



Fonte: Adaptado de Peters et al. (2006).

A explicação dada pelos autores para as baixas conversões da zeólitas MFI e MOR foi a limitação difusional nos poros médios da MFI e o sistema unidimensional da zeólita MOR. No trabalho, os autores também investigaram o efeito de diferentes razões Si/Al da USY, o qual constataram que existe um SAR ótimo para conversão do n-butanol. Na Figura 13 é mostrada a influência da razão Si/Al na atividade catalítica e a quantidade de sítios ácidos em cada catalisador tipo USY (PETERS et al., 2006).

Figura 13- Atividade catalítica da USY com diferentes razões Si/Al e a quantidade de sítios ácidos, respectivamente



Fonte: Adaptado de Peters et al. (2006).

De acordo com a Figura 13, a USY apresentou atividade catalítica máxima para razão Si/Al=20. No entanto, para razão Si/Al=2,6, com maior quantidade de sítios ácidos, não obteve atividade catalítica, desse modo, os autores atribuíram que tal fato poderia estar relacionado à

hidrofilicidade desse catalisador que ocasiona a adsorção de H₂O e envenenamento dos sítios ácidos da USY (PETERS et al., 2006)..

Jermy e Pandurangan (2005), comparou a eficiência das zeólitas MOR, USY, Beta e MFI na reação de esterificação do ácido acético com o álcool n-butanol em fase líquida e concluíram que o caráter hidrofóbico dos catalisadores tem um papel importante sob atividade catalítica, observando que quanto maior o teor de alumínio nas zeólitas menor as conversões obtidas.

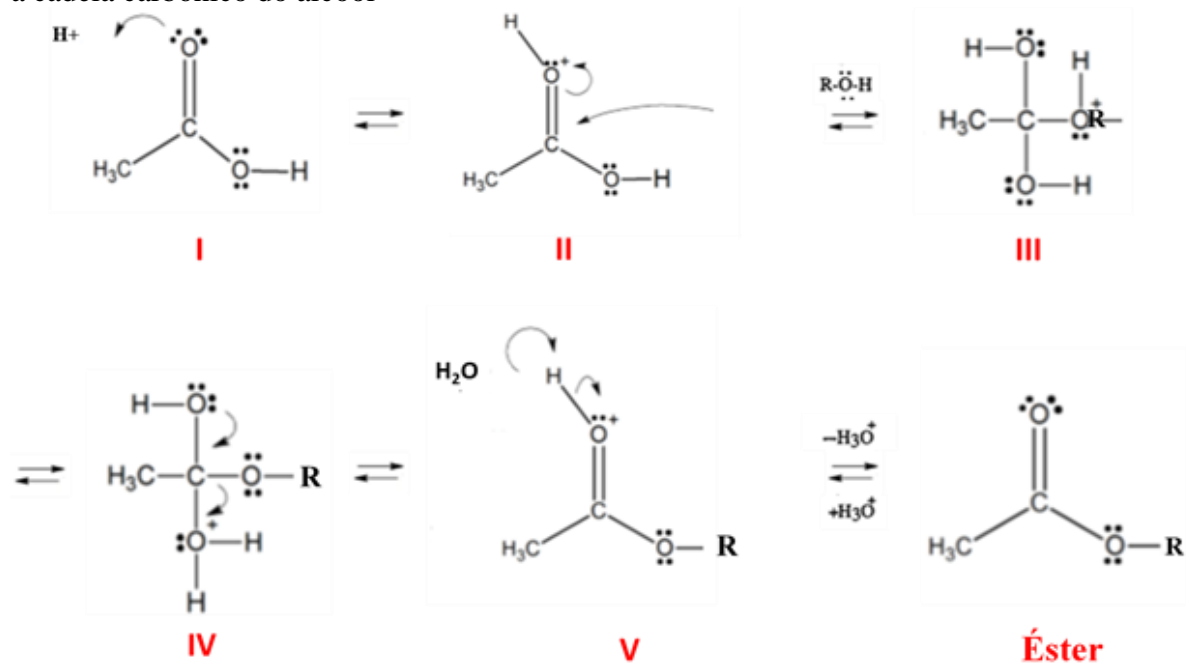
O estudo de Bedard e colaboradores (2012) teve como objetivo avaliar o efeito do tamanho do poro de diferentes zeólitas ácidas (Beta, FER, MOR, MFI) com razões Si/Al próximo à 12, na cinética de reação do álcool etanol com ácido acético. Todos os catalisadores apresentaram uma seletividade acima de 90% para o acetato de etila e, de acordo com um estudo termodinâmico, a constante da taxa de reação aumentou na ordem de HFER < HMOR < HMFI < HBEA, concordando com o efeito encontrado por Kirumakki, Nagaraju e Narayanan (2004) e Kirumakki, Nagaraju e Chary, 2006.

Analisando os trabalhos que empregaram zeólitas ácidas na reação de esterificação, observou-se que alguns fatores poderiam afetar o seu desempenho, como força dos sítios ácidos, tamanho de poros, sistema de canais (uni, bi e tridimensionais), hidrofobicidade, adsorção de reagentes e produtos entre outros (BEDARD; CHIANG; BHAN, 2012).

2.1.2. Mecanismo para reação de esterificação

Teo e Saha (2004), propuseram que o mecanismo para reação de esterificação em fase líquida entre álcool isoamílico e ácido acético, utilizando catalisador heterogêneo, seguisse as mesmas etapas da reação em fase homogênea, o que pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 - Mecanismo de reação de esterificação para catálise ácida heterogênea, no qual R é a cadeia carbônica do álcool



Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (2002).

No mecanismo apresentado na Figura 12 ocorrem as seguintes etapas:

- I) Inicialmente, o ácido acético recebe um próton do catalisador ácido;
- II) Em seguida, a molécula de álcool ataca a carbonila protonada e gera um intermediário tetraédrico;
- III) Nessa etapa, o próton é perdido de um átomo de oxigênio e recebido por outro átomo de oxigênio, formando um segundo intermediário;
- IV) O segundo intermediário perde uma molécula de água resultando em um éster protonado;
- V) Por fim, o próton é transferido para uma molécula de água (age como uma base) levando a formação do éster (acetato).

3 OBJETIVOS

Objetivo geral do trabalho foi empregar as zeólitas protonadas USY com razão Si/Al=15 e MFI com Si/Al= (11,5; 15 e 25) na reação de esterificação em fase líquida, entre o ácido acético e os álcoois pentanóis (1-pentanol e isopentanol). De modo a identificar, os parâmetros que podem influenciar no desempenho catalítico, como: quantidade de sítios ácidos, força dos sítios, tamanho de poros e partículas

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da temperatura de reação;
- Avaliar a influência da razão Si/ Al de zeólitas com estrutura MFI na atividade catalítica;
- Comparar o desempenho catalítico das estruturas USY e MFI com mesma razão de silício e alumínio;
- Comparar os resultados obtidos com a literatura.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

As zeólitas empregadas como catalisadores nos experimentos foram obtidas da *Zeolyst International*, sendo essas USY de código (CBV 720) com razão global Si/Al=15 na forma protônica e MFI (CBV 2314, CBV 3024E e CBV 2524G) com razão Si/Al= (11,5; 15 e 25), na forma amoniacal.

A fim de obter o caráter ácido das zeólitas MFI, realizou-se tratamento térmico a 500°C para MFI (CBV 3024E e CBV 2524G) num forno tipo mufla em atmosfera estática, rampa de aquecimento de 10 °C/min, por um período de 4h. Em relação à MFI (CBV 2314), o tratamento térmico foi realizado a 500°C sob fluxo de ar sintético com 100 mL/min_{gcat}, rampa de aquecimento de 10 °C/min, por um período de 4h. O catalisador USY (razão Si/Al=15) foi denominado de HY-15, enquanto que para os catalisadores MFI com razão Si/Al= 11,5; 15 e 25 foram denominados de HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25, respectivamente.

4.2 CARACTERIZAÇÕES

Nesta etapa, os catalisadores foram devidamente caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

4.2.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) dos catalisadores foi utilizada para identificar a perda de massa em função da temperatura, visando estabelecer a temperatura ideal para a obtenção dos catalisadores na forma protônica. Para isso, pesou-se aproximadamente 100 mg da amostra. A etapa seguinte consistiu em aquecer até 850°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, operando em uma atmosfera oxidante (ar sintético) com vazão de 30 mL/min. O procedimento ocorreu em uma termobalança modelo SDT Q600V209, disponível no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi empregada com o objetivo de confirmar as estruturas das zeólitas comerciais MFI, USY e determinar o diâmetro médio de cristalito (d_{hkl}).

As amostras foram caracterizadas utilizando um difratômetro automático (Rigaku, MINI Flex 600) com tubo de cobre, filtro de níquel e operado com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40kV, 15mA, $\lambda = 0,1542$ nm), no intervalo 2θ : 5° - 50° . O equipamento estava presente nas instalações do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Os diâmetros médios de cristalito das amostras foram calculados através da equação de Scherrer (Equação 1). Para os cálculos foram utilizados os planos de difração característicos das estruturas Faujasita e MFI (Tabela 1), indicados pelas normas da ASTM (D3942-03 e D5758-01), nesta ordem.

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Tabela 1- Picos empregados na determinação do diâmetro médio de cristalito

| Estrutura | Reflexão | Índices de Miller (hkl) |
|-----------|----------|-------------------------|
| FAU | 23,5 | 5 3 3 |
| | 26,9 | 6 4 2 |
| | 31,2 | 5 5 5 |
| MFI | 23,1 | 0 5 1 |
| | 23,9 | 0 3 3 |
| | 24,5 | 3 1 3 |

Fonte: Elaborada pela autora.

Em que d_{hkl} é o diâmetro médio de cristalito; K, constante que depende do formato das partículas (supondo esférica, o qual assume-se o valor de 0,94); λ é o comprimento de onda da radiação do $\text{CuK}\alpha$ (nm); θ é a metade do ângulo de difração (rad); $\beta = [(\text{FWHM}_{\text{OBS}})^2 - (\text{FWHM}_{\text{Si}})^2]^{0,5}$, que é um parâmetro empírico usado para a correção de erros experimentais; FWHM_{OBS} é a largura à meia altura do pico de difração da amostra e FWHM_{Si} é a largura à meia altura do pico de difração mais intenso do Si metálico.

Assim, o parâmetro dhkl consistiu na média dos valores obtidos para cada um dos planos.

4.2.3 Fisissorção de nitrogênio

As medidas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores comerciais foram realizadas para a determinação de propriedades texturais, a saber: volume de microporos, área superficial externa e volume total de poros. As análises foram conduzidas num sistema ASAP 2020, instalado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Inicialmente, a amostra foi condicionada durante 1h na temperatura de 200°C com intuito de remover contaminantes e água fisissorvida na superfície do catalisador. A etapa seguinte consistiu em resfriar a temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) e, em seguida, a amostra foi exposta a uma mistura de He/N₂.

Os volumes de microporos (V_{micro}) e áreas superficiais externas foram determinados pelo método t-plot que consiste em correlacionar o volume de gás adsorvido em condições padrões de temperatura e pressão versus a espessura média da camada de nitrogênio adsorvido (t). Os valores de t são calculados em função da pressão relativa P/P_0 , mediante a equação de Harkins e Jura (Equação 2), cuja faixa de aplicação varia de espessuras de 0,35 a 0,50nm. O volume total de poros (V_t) foi calculado pelo volume máximo adsorvido na pressão relativa de $P/P_0 = 0,85$.

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com objetivo de fornecer informações sobre o hábito e a distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura.

O preparo das amostras consistiu em adicionar acetona em aproximadamente 20mg do catalisador calcinado, realizando a dispersão por meio de um ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, o sobrenadante da dispersão foi gotejado sobre um porta-amostra de alumínio até observar a deposição do sólido e evaporação completa do solvente. O porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro, gerando condutividade elétrica a amostra. As

micrografias foram realizadas no equipamento XL 30 FEG, pertencente ao LCE (DEMa-UFSCar), à voltagem de 20kV.

Através das micrografias, realizou-se a distribuição do tamanho de partículas das zeólitas comerciais calcinadas, sendo contabilizados 100 diâmetros de cada amostra, por meio do software ImageJ. Com os dados do software construíram-se os histogramas de frequência e determinaram-se as médias e os desvios padrão de cada amostra a partir da distribuição normal.

4.2.5 Análise química elementar

Com objetivo de fornecer a composição química de silício e de alumínio dos catalisadores comerciais foi realizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Para análise de EDS as amostras foram dispersas em fitas duplas de carbono e realizadas em um microscópio eletrônico XL 30 FEG com de tensão de 20 kV. Já as análises de FRX foram efetuadas no equipamento Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo EDX-720 da shimadzu. Ambos equipamentos estão localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa).

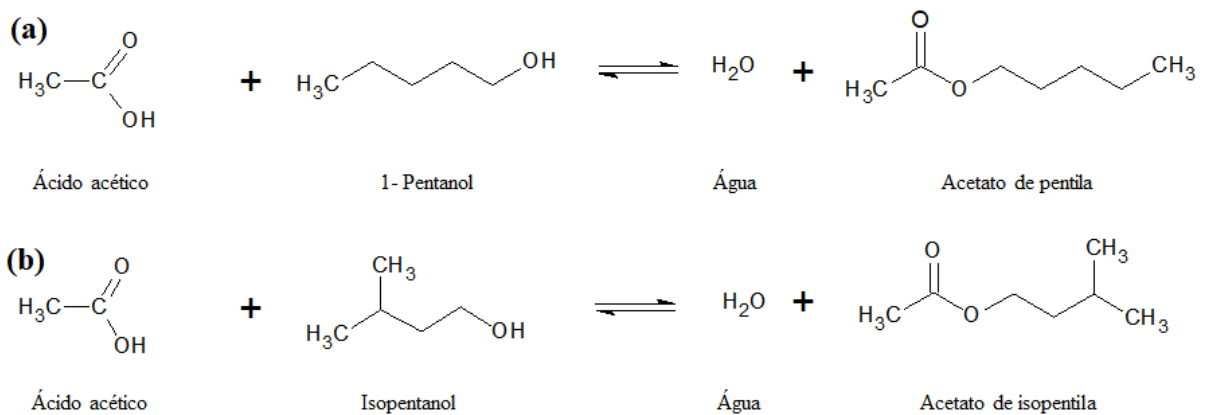
4.2.6 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH₃)

A dessorção à temperatura programada com NH₃ (DTP- NH₃) foi usada para avaliar a acidez presente nas zeólitas. Para as análises de DTP, pesou-se, aproximadamente, 100mg de amostra, a qual foi submetida a um tratamento térmico na temperatura de 550°C sob fluxo de He (30 mL/min), com uma taxa de aquecimento de (10°C/ min) por um período de 30 minutos. Na sequência, as amostras foram resfriadas até 120°C numa taxa de 30°C/ min, na mesma temperatura realizou-se a adsorção com 10% NH₃ em He (10 mL/ min) durante 30 minutos. Após o período de saturação, a NH₃ foi substituída por He para remoção da NH₃ fracamente adsorvida durante 1h. Em seguida, elevou-se a temperatura de 120 °C para 550°C, numa taxa de aquecimento de 15°C/min para que ocorresse a dessorção. Ao final, obteve-se um perfil de DTP, no qual se verificou a dessorção de NH₃ em função da temperatura. As análises foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer, detector de condutividade térmica (TCD), instalado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.2.8 Avaliação Catalítica

Os catalisadores foram empregados na reação de esterificação para avaliar a atividade catalítica. Os ensaios catalíticos foram realizados com ácido acético e um álcool, no caso, 1-pentanol e isopentanol. As reações realizadas na presença dos álcoois 1-pentanol e isopentanol foram esquematizadas na Figura 15.

Figura 15 - Reações modelo de esterificação (ácido acético + álcool): (a) 1-pentanol; (b) isopentanol



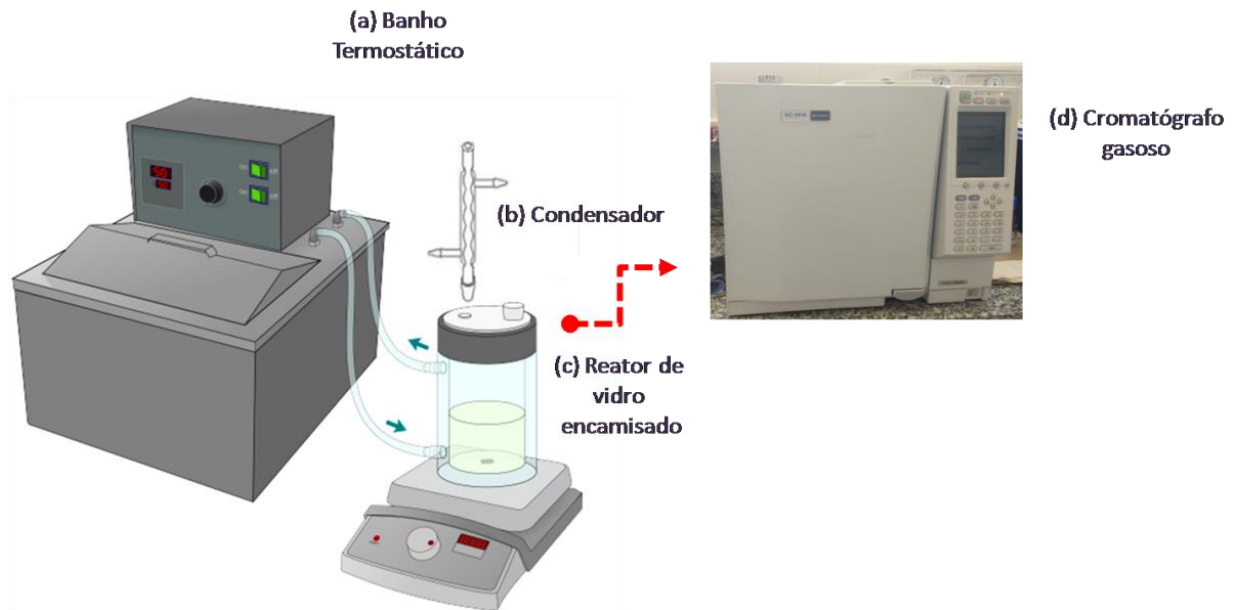
Fonte: Elaborada pela autora.

Para a cinética de reação, utilizou-se um reator em batelada encamisado (30mL) para circulação de água na temperatura da reação e um condensador de vidro foi acoplado na parte superior visando a recuperação dos vapores. As alíquotas foram retiradas cada 5 minutos até um período de 40 minutos, após esse tempo foram retiradas com 50, 60, 80, 100 e 120 minutos. O sistema utilizado para cinética de reação foi ilustrado na Figura 16.

As condições reacionais foram:

- Razão molar de álcool/ ácido acético: 1/1;
- Porcentagem mássica de catalisador: 4,0%;
- Temperatura: 70°C e 80°C;
- Tempo de reação: 2h;
- Volume reacional: 20mL.

Figura 16 - Sistema reacional para esterificação: (a) Banho termostático; (b) Condensador; (c) Reator de vidro encamisado; (d) Cromatógrafo gasoso



Fonte: Adaptado de Barbosa (2014).

Os produtos das reações foram analisados no cromatógrafo Shimadzu GC 2010 (Figura 16 (d)) com detector de ionização de chama (FID), coluna cromatográfica capilar RTX-1(30mx0,32mmx0,32 μ m) e fase estacionária de polietilenoglicol da Restek. Analisaram-se os picos cromatográficos por meio do programa GC Solution.

Após a retirada da alíquota do sistema reacional, realizou-se a filtração, injetou-se a mistura manualmente com uma seringa contendo 1 μ L de amostra, a qual foi vaporizada (injetor split) na coluna cromatográfica. Os picos cromatográficos foram analisados por meio do programa GC Solution. A configuração do método para a reação de esterificação foi apresentada no Anexo A.

4.2.8 Cálculo da conversão

A conversão dos testes catalíticos foi calculada através da equação (3), sendo o acetato é o único produto formado.

$$X (\%) = 100 \times \left(\frac{\text{Mols de Acetato (formado)}}{\text{Mols de ácido acético (inicial)}} \right) \quad (3)$$

O desenvolvimento detalhado para o cálculo da conversão do ácido acético em acetato foi reportado no Apêndice A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

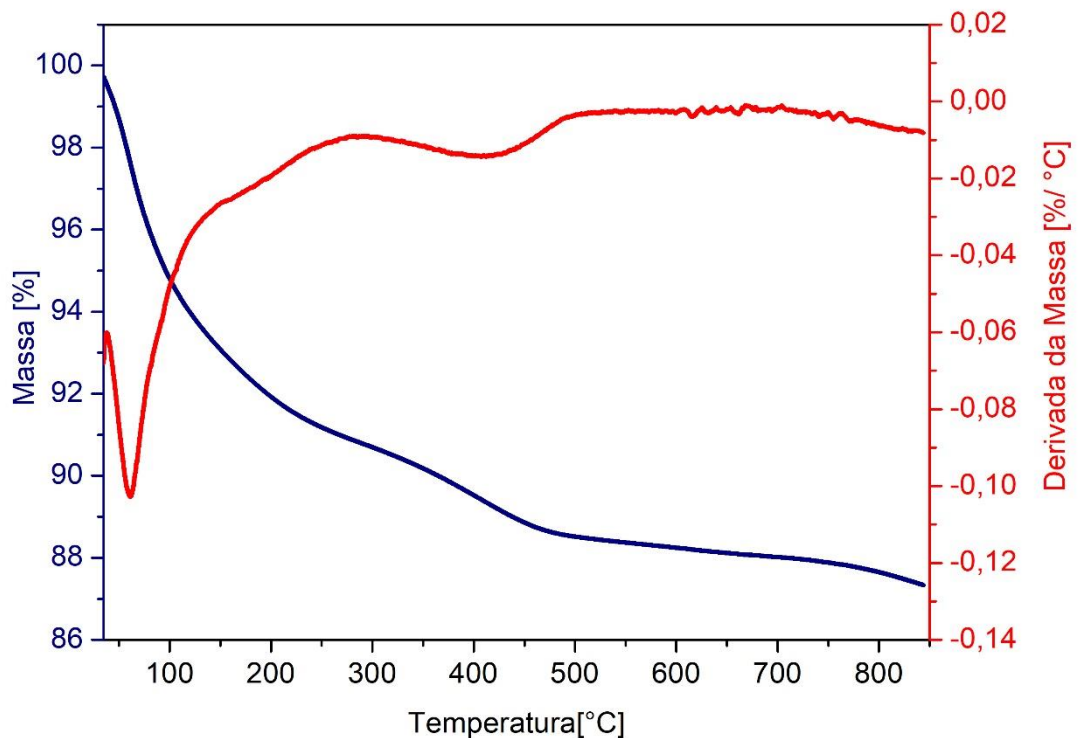
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Todos materiais foram devidamente caracterizados e discutidos pelas técnicas reportadas acima. Além disso, os resultados referentes a avaliação catalítica serão apresentados no tópico 5.2.

5.1.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

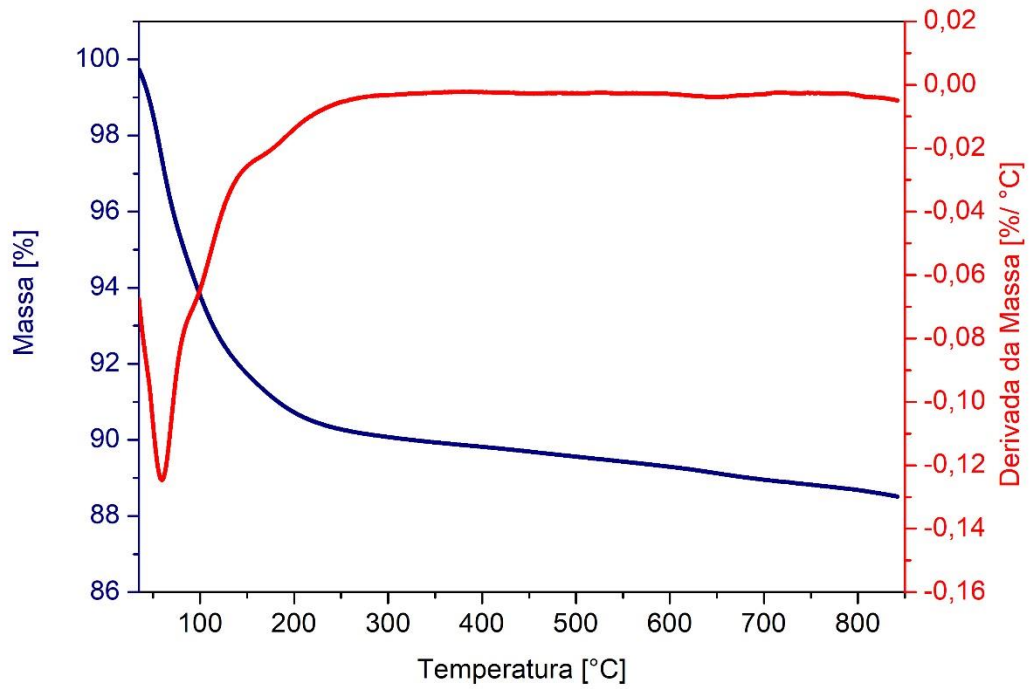
As Figuras 17, 18 e 19 ilustram as perdas de massa dos catalisadores comerciais com estrutura MFI na forma amoniacal e suas respectivas primeiras derivadas em atmosfera oxidante.

Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra MFI com razão Si/Al= 11,5 na forma amoniacal



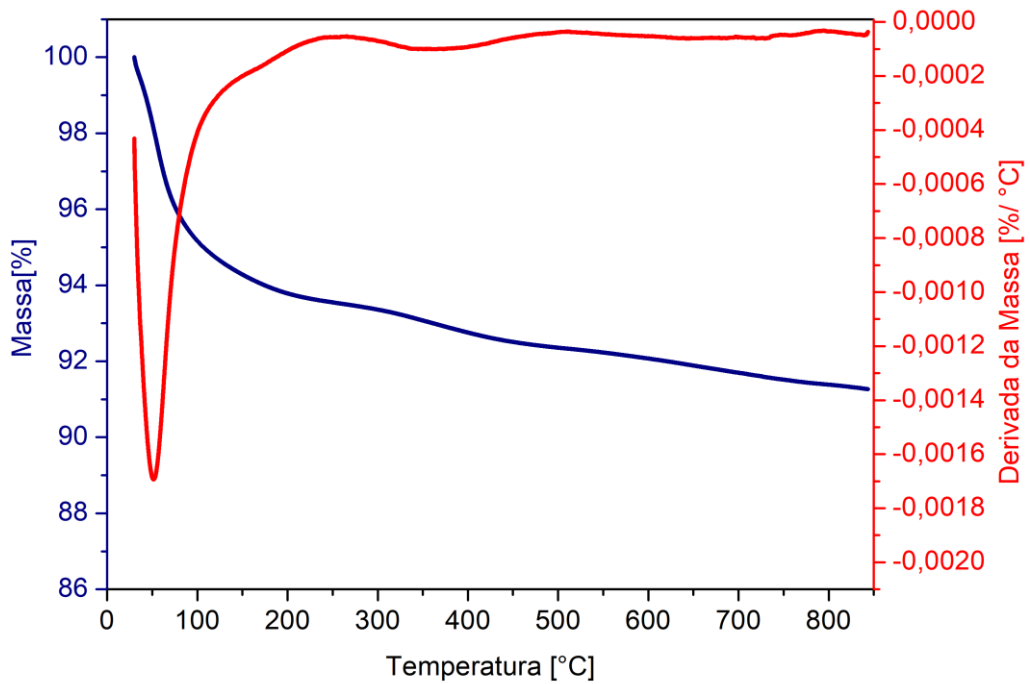
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 18 - Termograma e sua primeira derivada da amostra MFI com razão Si/Al= 15 na forma amoniacal



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 19 - Termograma e sua primeira derivada da amostra MFI com razão Si/Al= 25 na forma amoniacal



Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando os termogramas pode-se observar três regiões principais de perdas de massa que puderam ser atribuídas de acordo com a faixa de temperatura:

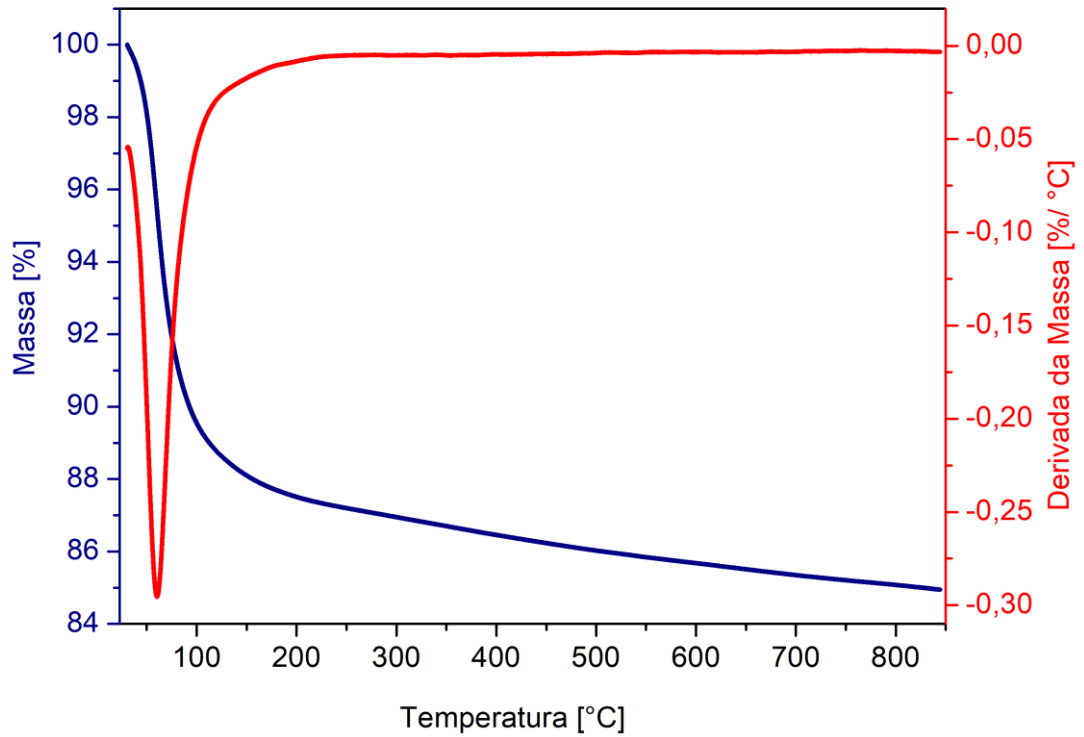
- Região 1: ocorreu desde a temperatura ambiente até 150°C, aproximadamente. Essa primeira perda de massa foi atribuída as moléculas de água adsorvidas fisicamente na zeólitas;
- Região 2: esteve localizada entre as temperaturas de 150-500°C, sendo que nessa faixa aconteceu a decomposição de cátions amônio (NH₄⁺);
- Região 3: a perda de massa aconteceu em temperaturas acima de 500°C, caracterizada pela desidroxilação das zeólitas provenientes da hidroxila formada pelo próton resultante da decomposição dos cátions amônio (KRESNAWAHJUESA et al., 2002; ALMEIDA; MARTINS; CARDOSO, 2010).

De acordo com os termogramas, verificou-se que o percentual de perda de massa para as amostras com razão Si/Al=11,5 e 15 foram superiores quando comparados com a amostra de razão Si/Al=25, o que pode ser explicado pelo fato dos catalisador HZ-11,5 e HZ-15 apresentarem alto teor de alumínio, fazendo com que esse se torne cada vez menos hidrofóbico e, assim, favorecendo a adsorção de moléculas de água na superfície do catalisador (CRUCIANI, 2006). Os mesmos efeitos de perda de massa foram relatados por Shirazi Jamshildil e Ghasemi (2008).

Portanto, pode-se concluir que a temperatura escolhida de 500°C para calcinação das amostras com estrutura MFI foi suficiente, permitindo a obtenção dos catalisadores na forma protonada (ácida), uma vez que a decomposição dos cátions amônio e água ocorreram até 500°C.

Também foi realizada à análise termogravimétrica da HY-15, no qual verificou-se apenas perda de massa referente a água adsorvida fisicamente na rede da zeólita, podendo ser visto na Figura 20. Silva (2018), visualizou as mesmas perdas de massa que as deste trabalho.

Figura 20 - Termograma em atmosfera oxidante da amostra USY comercial sem calcinar



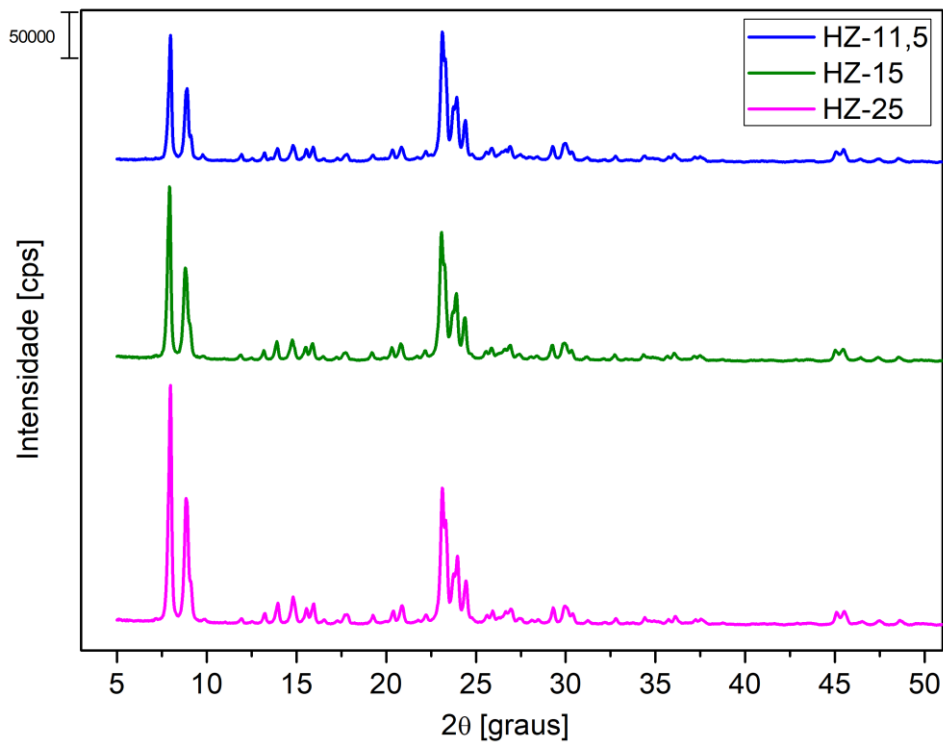
Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Como as zeólitas são materiais cristalinos, elas apresentam padrões característicos de difração, permitindo a determinação qualitativa das fases presentes. A identificação das fases pode ser feita em comparação aos dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD) (TREACY; HIGGINS, 2001).

Na Figura 21 são apresentados os difratogramas de raios X a ângulos grande dos catalisadores calcinados HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25.

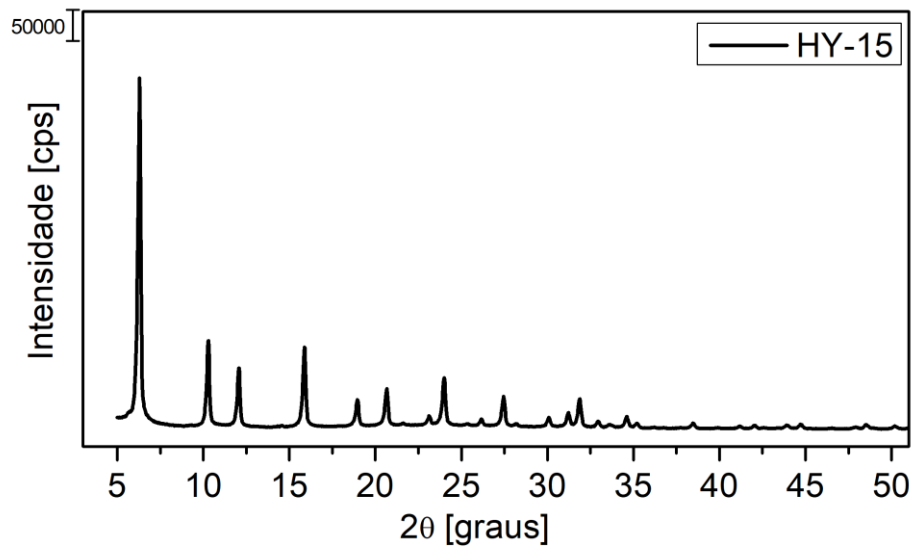
Figura 21 - Difratoograma de raios X dos catalisadores HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25



Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 21, verificou-se que os catalisadores HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25 apresentaram o mesmo perfil, característico da estrutura MFI, com picos mais intensos em ângulos 2θ , localizados em 7,9; 8,9; 9,1; 23,1 23,4; 23,9° e 24,4. Constatou-se que os picos com reflexões 2θ em (7,9° e 8,9°) sofreram decréscimo na intensidade com a diminuição da razão Si/ Al, enquanto que para os picos localizados entre 22,5° e 25° os efeitos foram menos aparentes. Estes mesmos efeitos nas intensidades de catalisadores comerciais com estrutura MFI e diferentes razões Si/Al, também foram observados nos trabalhos de Gomes (2011) e Al-Dughaiter e Lasa, (2014), podendo ser relacionados aos parâmetros de cela unitária de cada amostra, pois o volume da cela unitária expande quando átomos de silício (2.22 Å) são substituídos por átomos de alumínio (2.86 Å). que são maiores. Não havendo relação significativa com a cristalinidade dos materiais (AL-DUGHAITHER; LASA, 2013).

Figura 22 - Difratoograma de raios X dos catalisadores HY-15



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 22, foi possível visualizar os picos de difração da amostra HY-15 localizados em ângulos 2θ , aproximadamente, em 6,33; 10,34; 12,14; 15,97; 19,07; 24,13 e 27,60° que são referentes à estrutura faujasita da zeólita Ultra-Stable-Y.

Os padrões de difração de raios X da FAU- Ultra-Stable-Y e MFI Calcinação estão no Anexo C.

Na Tabela 2, estão os valores médios dos diâmetros de cristalito dos catalisadores comerciais. A amostra HY-15 obteve d_{hkl} próximo ao reportado na literatura (SILVA, 2018). Enquanto que as amostras HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25 tiveram uma redução do tamanho de cristalito, conforme a razão Si/Al aumentou, concordando com Al-Dughaiter e Lasa, (2014).

Tabela 2- Diâmetros médios d_{hkl}

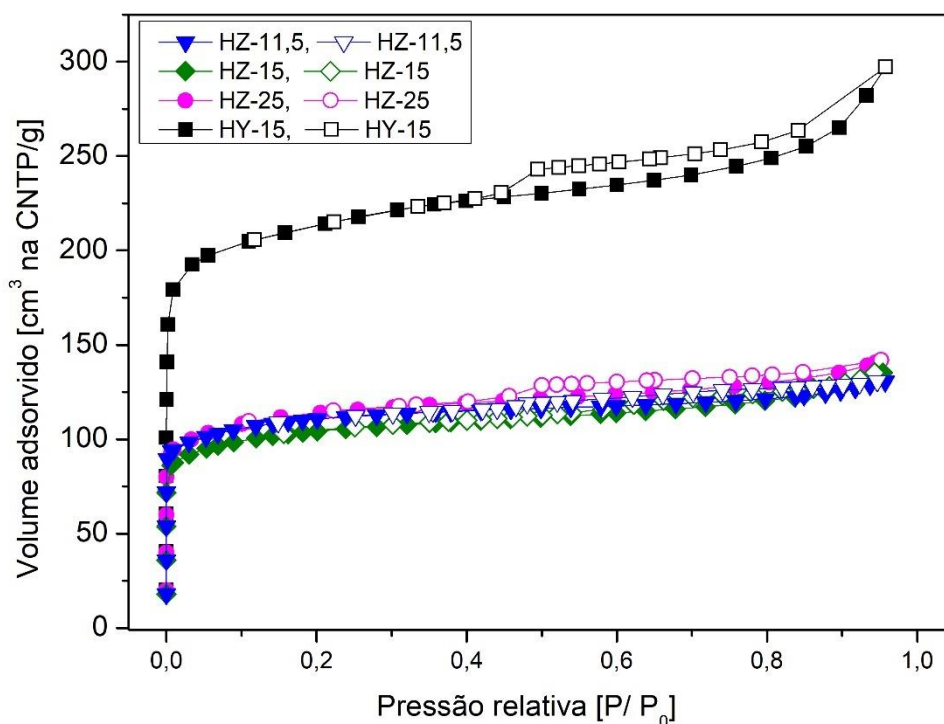
| Amostra | d_{hkl} (nm) |
|---------|----------------|
| HZ-11,5 | 57,3 |
| HZ-15 | 51,4 |
| HZ-25 | 36,8 |
| HY-15 | 57,6 |

Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.3 Fisissorção de Nitrogênio

Na Figura 23 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras comerciais calcinadas HZ-11,5, HZ-15, HZ-25 e HY-15. O método t-plot empregado para determinação do volume de microporos e área de superfície externa de todas as amostras foram apresentados no Apêndice B.

Figura 23 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores comerciais



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a IUPAC, as isotermas apresentadas na Figura 23 podem ser classificadas como sendo do tipo I por apresentar características de materiais microporosos que possuem capacidade de adsorção em pressões relativas muito baixas. No entanto, a amostra HY-15 apresentou uma pequena histerese, possivelmente de mesoporos formados durante o tratamento hidrotérmico para ultraestabilização (LI; VALLA; MARTINEZ, 2014).

Na Tabela 3 são apresentados os valores referentes às propriedades texturais, o volume total de poros (V_{total}), o volume de microporos (V_{micro}), e à área superficial externa das amostras (S_{ext}).

Ao analisar a Tabela 3, verificou-se que os valores de V_{total} , V_{micro} , S_{ext} , obtidos para HY-15 condizem com o relatado na literatura (SILVA, 2018).

Para as amostras com estrutura MFI, observa-se que ao aumentar a razão Si/Al das amostras calcinadas HZ-11,5 HZ-15 e HZ-25 houve um ganho sucinto da área externa (S_{ext}). Gomes (2011), também obteve o mesmo comportamento ao utilizar a zeólita MFI comercial com razões Si/Al (11,5, 15, 25, 40 e 120). Já Shirazi, Jamshidil e Ghasemi (2008), ao sintetizarem o material com estrutura MFI em várias razões de silício e alumínio (10, 20, 25, 30, 40 e 50), verificaram que o aumento da razão Si/Al acarretou no acréscimo da área externa. No qual, a elevação da S_{ext} poderia estar relacionada ao tamanho de partículas dos catalisadores, onde materiais com menores diâmetros apresentariam maior área externa (Shirazi, Jamshidil; Ghasemi, 2008).

Tabela 3 - Propriedades texturais das zeólitas comerciais

| Amostra | V_{total} (cm^3/g) | V_{micro} (cm^3/g) | S_{ext} (m^2/g) |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| HZ-11,5 | 0,191 | 0,129 | 94,3 |
| HZ-15 | 0,191 | 0,118 | 97,4 |
| HZ-25 | 0,205 | 0,126 | 111,8 |
| HY-15 | 0,395 | 0,238 | 208,1 |

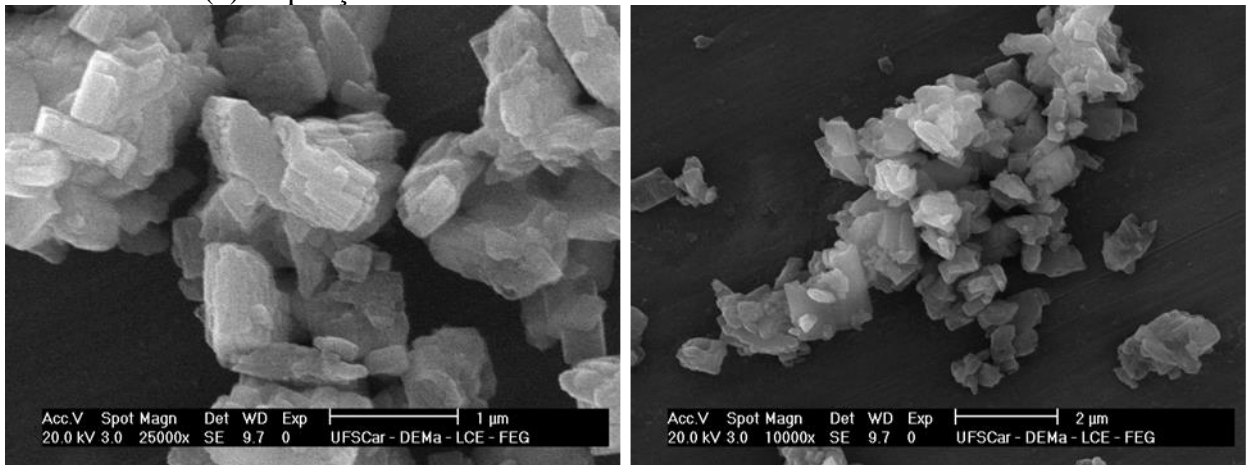
¹p/p₀=0,85; ²t-plot

Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

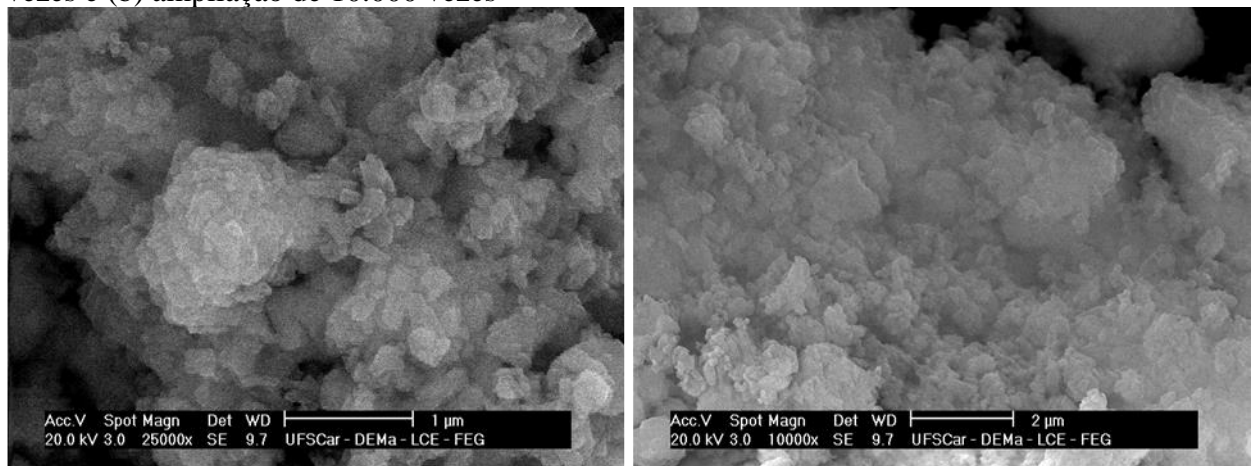
As micrografias das amostras protônicas foram obtidas com o objetivo de se visualizar a forma e a distribuição de frequência dos diâmetros das partículas. As Figuras 24, 25, 26 e 27 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HZ-11,5, HZ-15, HZ-25 e HY-15, respectivamente, em diferentes ampliações.

Figura 24 - Micrografias da amostra HZ-11,5 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes



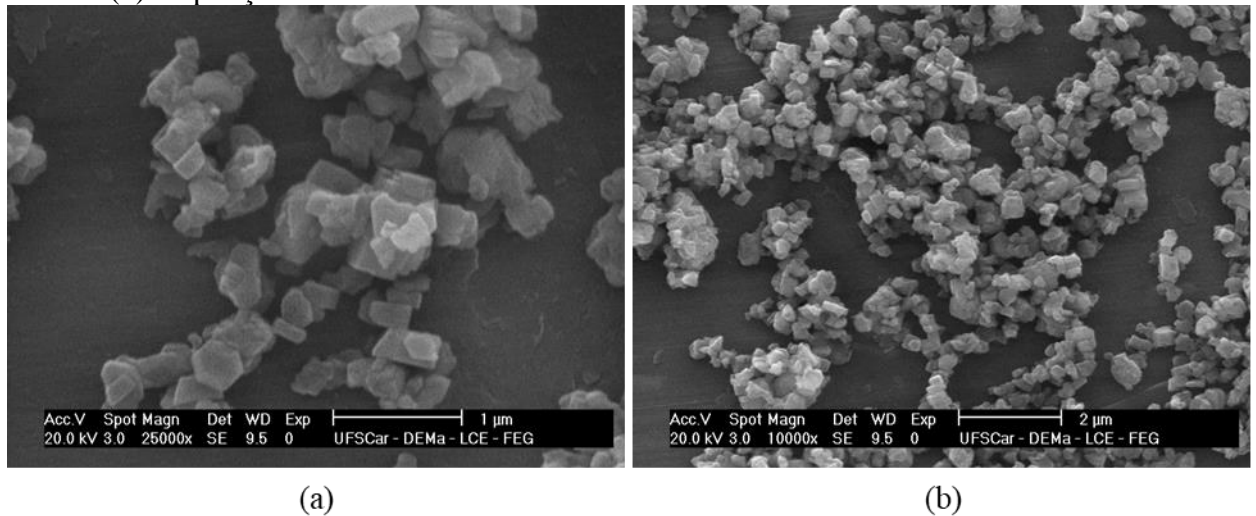
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 25 - Micrografias da amostra HZ-15 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 26 - Micrografias da amostra HZ-25 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes



Fonte: Elaborado pela autora.

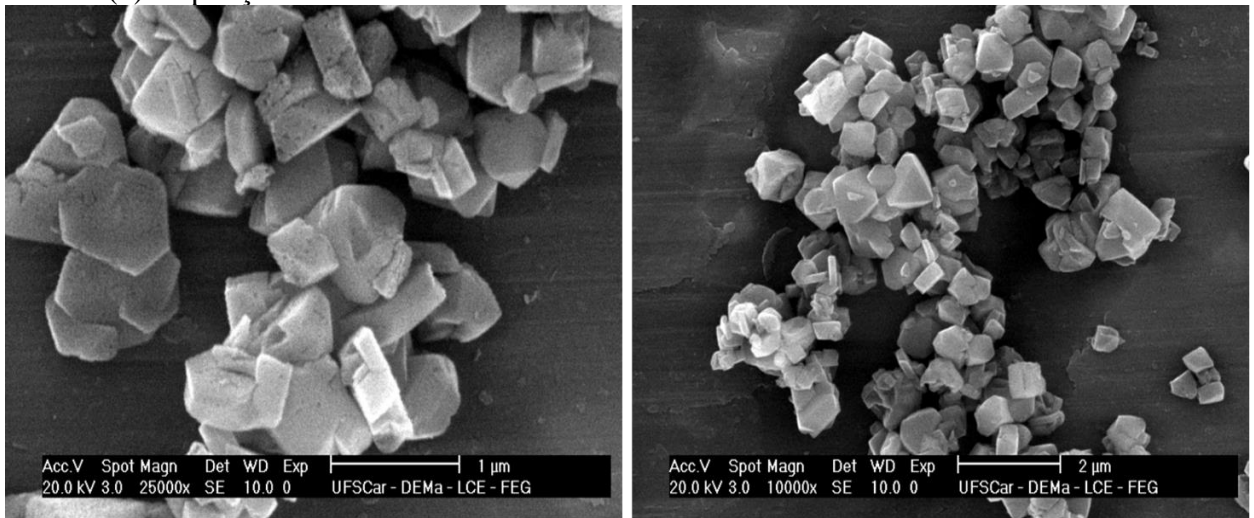
Através da Figura 24(a), foi possível verificar que a amostra comercial HZ-11,5 não apresentou partículas uniformes, sendo visto apenas grandes aglomerados de partículas com certa rugosidade. Nas Figura 25(a) e (b), observa-se que as partículas da amostra HZ-15 ainda possuem hábito indefinido e que são constituídas por aglomerados de cristais rugosos.

A Figura 26 (a), ilustra partículas mais definidas e lisas, verificando uma redução significativa do tamanho de partícula da amostra HZ-25 em relação HZ-11,5, conforme obtido pela S_{ext} , no qual a amostra HZ-25 apresentou área de superfície externa superior. Assim, pode-se concluir que o tamanho e o hábito das partículas com estrutura MFI sofrem influência da razão Si/Al.

As mesmas características dos catalisadores comerciais foram observadas por Gomes (2011). Diferente do encontrado por alguns autores, nenhuma das zeólitas comerciais empregadas no trabalho apresentaram hábito de prismas hexagonais, típicos da estrutura MFI (SCHERER, 2009).

Notou-se na Figura 27 (a) e (b) que a zeólita comercial HY-15 apresentou partículas mais definidas.

Figura 27 - Micrografias da amostra HY-15 em diferentes ampliações: (a) ampliação de 25.000 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes



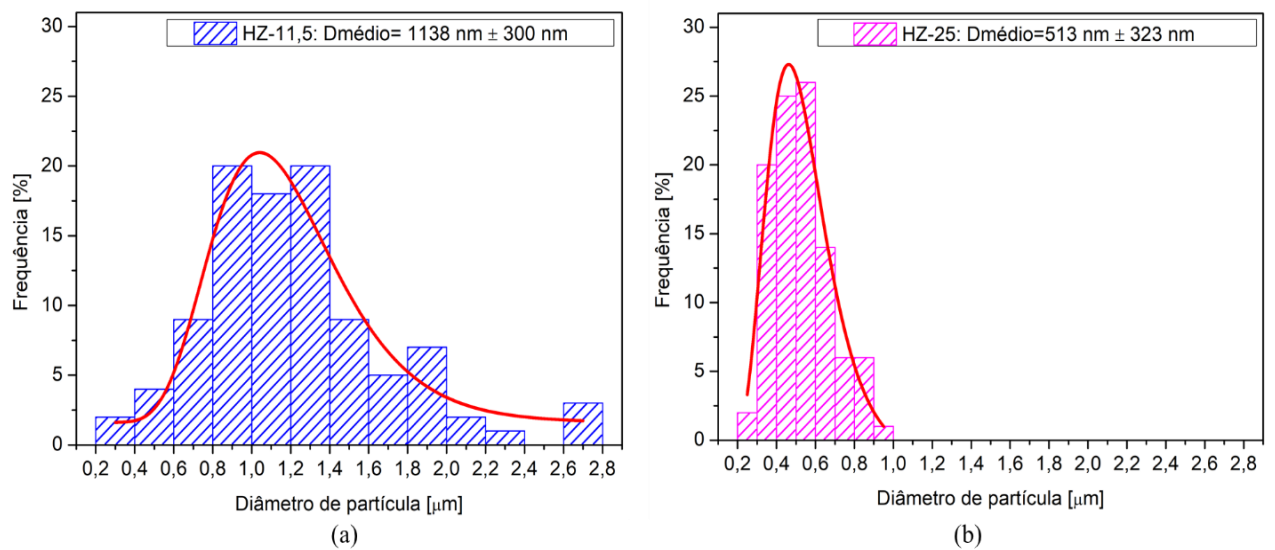
(a)

(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

Os histogramas com a distribuição de frequência dos diâmetros das partículas das amostras HZ-11,5 e HZ-25 estão apresentados nas Figuras 28(a) e (b). Já o da amostra HY-15 está representado na Figura 29. Não foi possível realizar a distribuição de diâmetros de partículas da amostra HZ-15, devido à grande aglomeração de cristais. Portanto, uma nova análise de microscopia deverá realizada para verificar as características da amostra

Figura 28 - Distribuição do diâmetro dos aglomerados de partícula das amostras calcinadas: (a) HZ-11,5 e (b) HZ-25



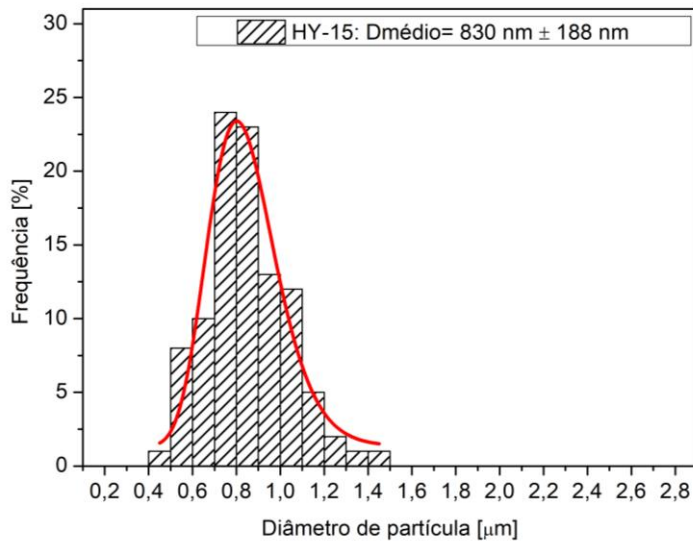
(a)

(b)

Fonte: Elaborado pela autora.

A distribuição de tamanhos de partícula apresentados nas Figura 28 (a) e (b), mostrou que as amostras HZ-11,5 e HZ-25 apresentam diâmetros médios de partícula de 1138 nm e 513 nm, respectivamente. Portanto, pode se concluir que a amostra HZ-25 apresenta diâmetro médio de partícula menores que HZ-11,5 e conseqüentemente maior área externa, confirmando o obtido pela técnica de fisissorção.

Figura 29 - Distribuição do diâmetro de partícula da amostra HY-15



Fonte: Elaborado pela autora.

Através da distribuição de diâmetros de partículas da amostra HY-15 (Figura 29), obteve-se diâmetro médio de 830 nm, este resultado está de acordo com o obtido por (SCHERER, 2009) na caracterização da zeólita USY.

Observando os histogramas das Figuras 28 e 29, certifica-se que os diâmetros das partículas dos materiais comerciais são superiores aos diâmetros de cristalito calculados pela equação de Scherrer (Equação 1), indicando que as amostras são HZ-11,5, HZ-25 e HY-15 são formadas por partículas policristalinas (CHAVES; PASTORE; CARDOSO, 2012).

5.1.5. Determinação da Razão Si/Al

A Tabela 4 apresenta a razão silício e alumínio global das amostras protonadas HZ-11,5, HZ-15, HZ-25 e HY-15 determinada pelas técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e o valor teórico informado pelo fabricante.

Tabela 4 - Razão Si/Al das amostras empregadas no trabalho

| Amostras | Si/Al (Fabricante) | Si/Al (EDS) | Si/Al (FRX) |
|----------|-----------------------|----------------|----------------|
| HZ-11,5 | 11,5 | 11,9 | 13,7 |
| HZ-15 | 15 | 13,5 | 13,7 |
| HZ-25 | 25 | 22,3 | 27,4 |
| HY-15 | 15 | 12,8 | 16,1 |

Fonte: Elaborada pela autora.

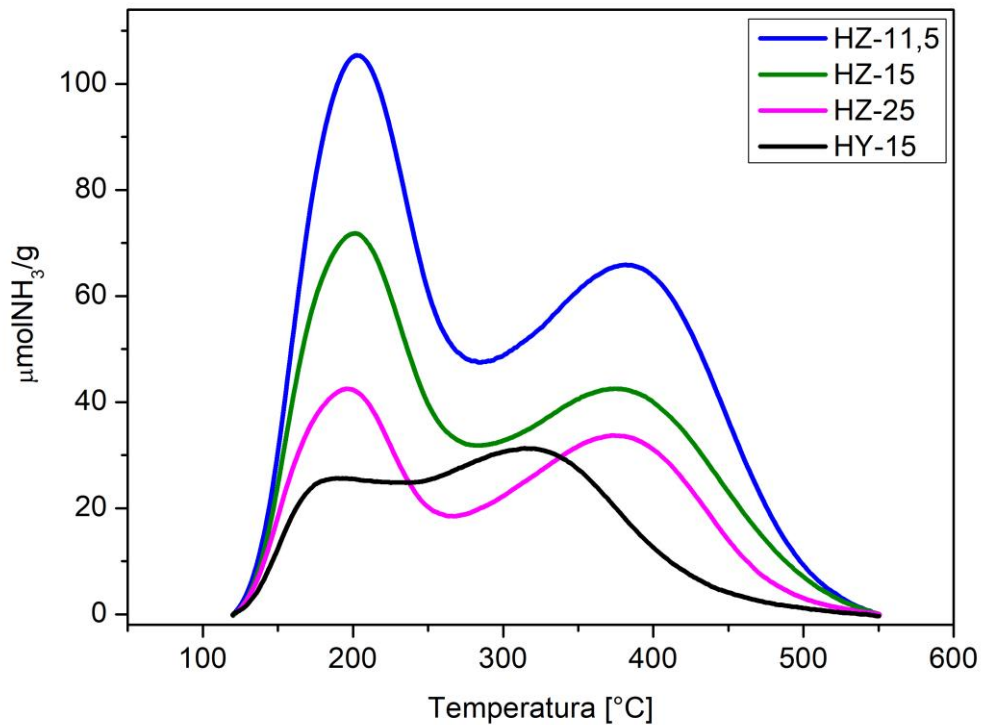
Através dos resultados exibidos na Tabela 4, verificou-se que a razão Si/Al global das amostras obtidas por EDS apresentaram variações de aproximadamente, 14%. Para técnica de FRX os valores também se aproximaram com o informado pelo fabricante. No entanto, os resultados de ambas as técnicas não foram condizentes. Sendo necessária outra técnica para confirmação da razão Si/Al dos materiais.

5.1.6 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH₃)

A dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃) é o método mais empregado para caracterização da acidez total (NIWA; KATADA, 2013). Portanto, aplica-se a técnica para determinar a quantidade de sítios ácidos totais presentes nos catalisadores HY-15, HZ-11,5, HZ-15 e HZ-11,5. No entanto, vale ressaltar que a técnica não permite identificar a natureza do sítio ácido, como de Brønsted ou Lewis, mas, sim, somente, a quantificação total de sítios (COSTA et al., 2014)

Na Figura 30 são apresentados os perfis de DTP-NH₃ das amostras calcinadas HZ-11,5, HZ-15, HZ-25 e HY-15 e no Apêndice C a deconvolução dos picos, respectivamente.

Figura 30 - Perfis de DTP-NH₃ das amostras HZ-11,5, HY-15 e HZ-25

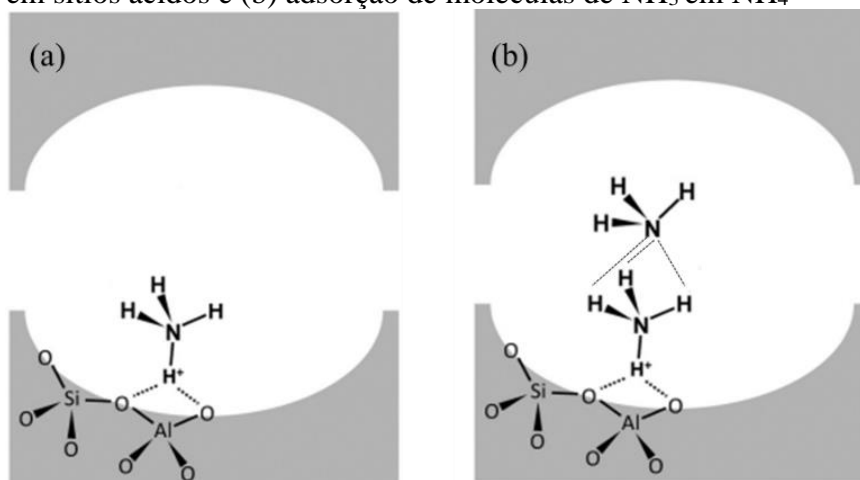


Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio das curvas (DTP-NH₃), observou-se a presença de dois picos em cada catalisador, sendo esses característicos de zeólitas na forma protônica (KATADA et al., 1997). O primeiro pico está centrado na faixa de temperatura de 180-210°C e o segundo pico esteve localizado entre 310 e 380°C. De acordo com a literatura, a adsorção em temperatura mais branda, ou seja, relacionadas ao primeiro pico, foi devido à NH₃ adsorvida em íons NH₄⁺, enquanto que o segundo pico, situado em temperaturas mais elevadas, foi atribuído aos sítios ácidos fortes (EARL et al., 1987; KATADA et al., 1997; NIWA; KATADA 2013).

Takeuchi e colaboradores (2015) criaram um modelo que representasse a adsorção da NH₃ em uma zeólita protonada do tipo MFI. Uma adaptação do modelo proposto pelos autores foi esquematizada na Figura 31.

Figura 31 - Modelo adaptado de adsorção de NH_3 em H^+ MFI: (a) Espécies de NH_3 adsorvendo em sítios ácidos e (b) adsorção de moléculas de NH_3 em NH_4^+



Fonte: Adaptado de Takeuchi et al., (2015).

Na Tabela 5, foram expostos os valores quantitativos das análises de dessorção de amônia. Observou-se que a quantidade de sítios ácidos totais para as amostras com estrutura MFI, diminui com o aumento da razão Si/Al. Como já mencionado, tal fato ocorreu, devido a quantidade de sítios ácidos presente nas zeólitas está relacionado à quantidade de alumínio, portanto, quanto menor a razão Si/Al, maior a quantidade de cátions de compensação e maior o número de sítios ácidos gerados (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Shirazi, Jamshidil; Ghasem (2008), apresentaram em seu trabalho perfis de DTP- NH_3 semelhantes para zeólitas do tipo MFI com diferentes razões Si/Al. Notou-se também que a razão Si/Al não influenciou na força dos sítios ácidos desses catalisadores, uma vez que a temperatura de dessorção nos locais ácidos ocorreu na mesma faixa de temperatura, por volta de $360\text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 5 - Quantificação da acidez dos catalisadores por DTP- NH_3

| Catalisadores | Temperatura ($^\circ\text{C}$) | NH_3 dessorvida ($\mu\text{mol/g}$) | NH_3 Total dessorvida ($\mu\text{mol/g}$) |
|---------------|----------------------------------|--|--|
| HZ-11,5 | 207 | 708 | 1583 |
| | 379 | 874 | |
| HZ-15 | 200 | 428 | 1004 |
| | 361,6 | 612 | |
| HZ-25 | 195,1 | 258 | 676 |
| | 363,9 | 418 | |
| HY-15 | 185,8 | 100 | 496 |
| | 307,4 | 396 | |

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a quantificação obtida pela análise de DTP- NH_3 dos catalisadores (HZ-11,5, HZ-15, HZ-25 e HY-15), os valores estiveram de acordo com os encontrados na literatura (SRINIVAS et al., 2002; PETERS et al., 2006).

5.1.7 Avaliação Catalítica

Nesse tópico serão apresentados os resultados obtidos das reações de esterificação com a finalidade de avaliar o desempenho dos catalisadores comerciais. Para isso, deve-se considerar os fatores físicos e químicos que podem ter influenciado na atividade catalítica, como quantidade de sítios ácidos, força dos sítios, tamanho dos poros e diâmetro de partículas. Além disso, se os álcoois são lineares ou ramificados e a classificação do álcool, isto é, se é primário, secundário ou terciário.

Como já mencionado na seção de metodologia experimental, os testes catalíticos foram realizados com ácido acético e álcool, no caso, 1-pentanol e isopentanol nas temperaturas de 70 e 80°C. A quantidade em massa de catalisador empregada nos testes catalíticos foi de 4% e a razão molar entre os reagentes (álcool/ácido acético) foi 1. Ou seja, as condições reacionais utilizadas nos experimentos foram brandas uma vez que as condições estão distantes do equilíbrio, de modo que fosse possível a identificação da influência dos parâmetros citados acima.

No presente trabalho, não foram realizados testes de reuso, uma vez que trabalhos envolvendo zeólitas comerciais já comprovaram a estabilidade térmica da estrutura durante a reação.

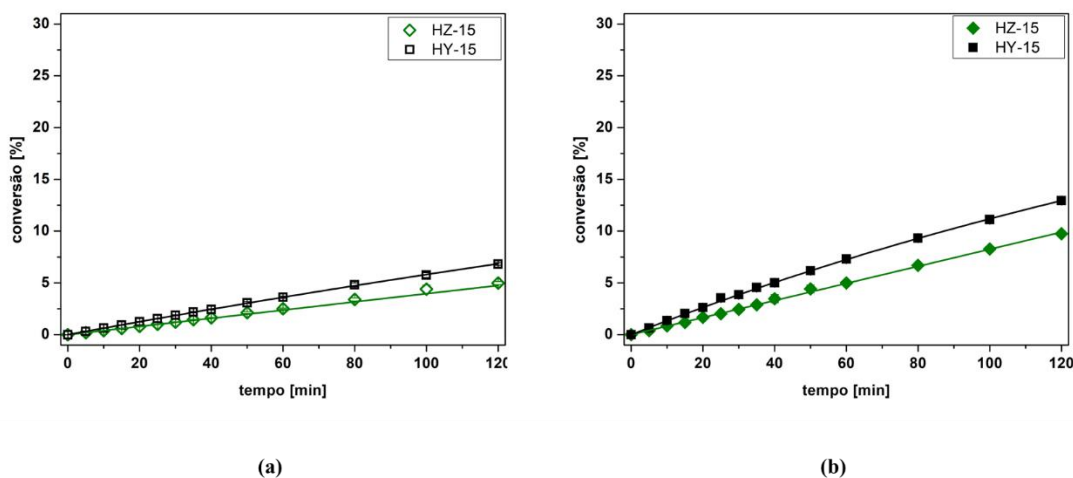
5.1.7.1 Testes catalíticos- cinética de reação

Todos os resultados cinéticos apresentados foram ajustados por uma função matemática, cuja equação, parâmetros e coeficiente de correlação foram apresentados no Apêndice D.

A fim de verificar a influência de diferentes estruturas na reação de esterificação, realizou-se as reações com a zeólita USY de razão Si/Al=15 (HY-15), comparando com os resultados da MFI com Si/Al=15 (HZ-15).

Nas Figuras 32 (a) e (b), são apresentadas as curvas cinéticas para reação de esterificação entre 1-pentanol e ácido acético, empregando os catalisadores HZ-15 e HY-15

Figura 32 - Conversões do ácido acético na reação de esterificação com o álcool 1-pentanol nas temperaturas de (a) 70°C e de (b) 80°C, empregando os catalisadores HZ-15 e HY-15



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com as Figuras 32 (a) e (b), verificou-se que o aumento da temperatura reacional favoreceu a conversão do ácido acético. Nesse sentido, Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006), também observaram que o aumento da temperatura ocasionou melhora nas conversões dos álcoois (1-propanol, isopropanol, 1-butanol e isobutanol) ao utilizarem diferentes tipos de zeólitas como catalisadores. No trabalho desenvolvido por Ramesh, Prakash e Bhat (2010) o mesmo efeito foi observado, o qual foi atribuído ao fato da esterificação ser uma reação endotérmica, sendo verificado o aumento do rendimento do éster com acréscimo da temperatura.

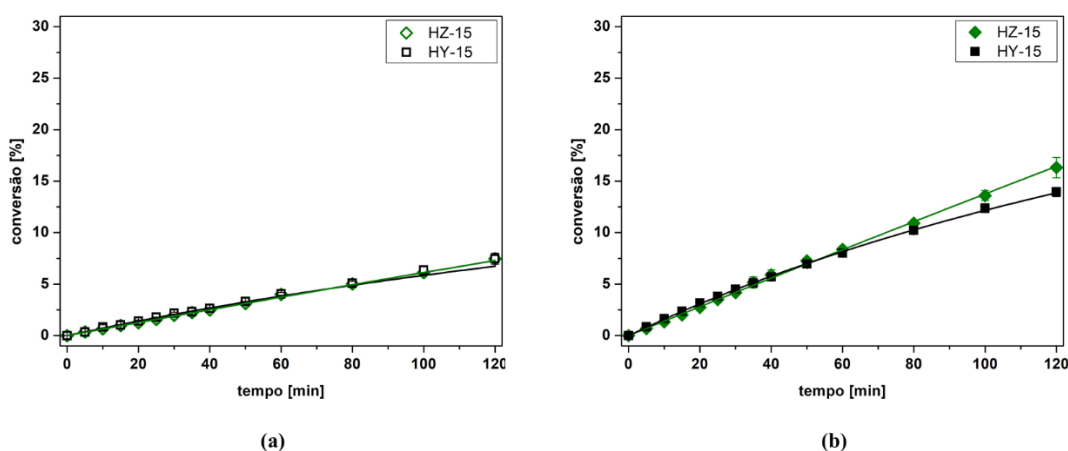
Por meio das curvas cinética, verifica-se que HY-15 foi mais ativa para reação utilizando 1-pentanol. Esse resultado pode ser atribuído ao diâmetro de poros grandes (0,74 x 0,74nm) da estrutura faujasita que facilita a difusão de moléculas aos sítios ativos no interior dos canais, o mesmo resultado foi obtido observado por Peter et al. (2006).

Já na Figuras 33, são exibidas as curvas cinéticas comparando a influência dos catalisadores HZ-15 e HY-15 na reação de esterificação entre o ácido acético e isopentanol.

Ao analisar as curvas cinéticas da Figura 33(a), observa-se que o desempenho catalítico de ambos catalisadores até 120 minutos de reação foi o mesmo, ou seja, não é verificada a influência do tipo de estrutura. No entanto, ao elevar a temperatura de 70°C para 80 °C, uma pequena diferença nas conversões começa a ser visualizada a partir de 80 minutos. Esses resultados se assemelharam ao apresentado por Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006), que ao investigar a influência do tipo de estrutura (USY, MFI e Beta) na reação esterificação do ácido acético com álcool isopropanol, teve-se uma sutil diferença de conversões para os catalisadores

com estrutura MFI e USY. De acordo com os autores, tal ocorrência pode ser explicada pelo fato da estrutura MFI apresentar maior quantidade de sítios ácidos, por meio dos dados DTP-NH₃, explícitos na Tabela 5, confirma-se que HZ-15 possui quantidade superior de sítios ácidos e temperatura de dessorção de amônia nos sítios ácidos fortes (segundo pico) mais elevada que HY-15, embora a razão Si/ Al seja a mesma, desse modo, comprovando o resultado encontrado na literatura.

Figura 33 – Cinética de reação do ácido acético, utilizando isopentanol nas temperaturas de (a) 70°C e de (b) 80°C empregando os catalisadores HZ-15 e HY-15



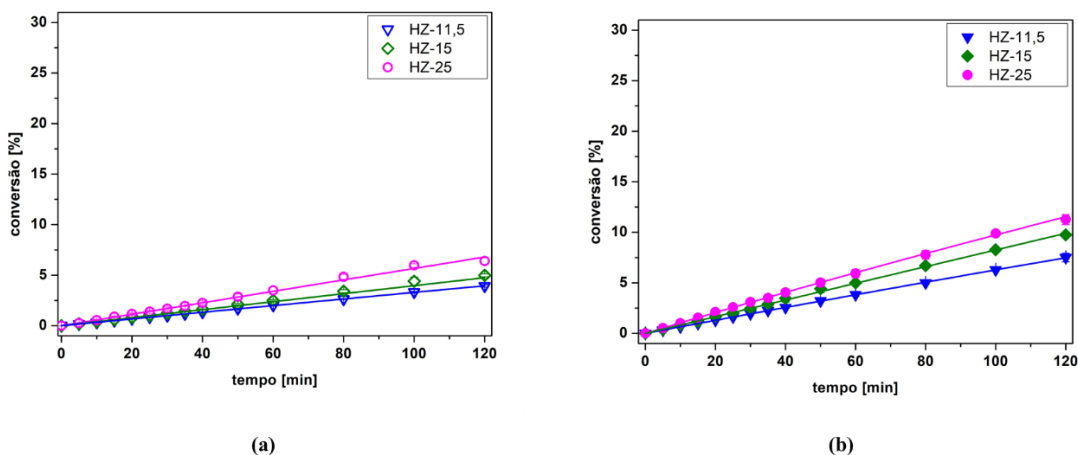
Fonte: Elaborado pela autora.

Ao comparar os resultados das Figuras 32 e 33, não foram observadas sequência no desempenho dos catalisadores para a esterificação com os álcoois 1-pentanol e isopentanol, impossibilitando identificar o parâmetro que influenciou no desempenho desses catalisadores, uma que vez que (HZ-15 e HY-15) possuem: diferentes tamanhos de poros e aglomerados de partículas, além disso, força de sítios ácidos distintas. Mas ao examinar melhor as cinéticas, averiguou-se que a atividade catalítica da amostra HY-15 não foi influenciada pelo tamanho da cadeia do álcool, devido ao diâmetros de poros grandes da estrutura faujasita, possibilitando a difusão das moléculas lineares e ramificadas até os sítios ativos.

Para investigar a influência da razão Si/Al na reação de esterificação, comparou-se catalisadores de estrutura MFI com diferentes razões Si/Al, a saber: HZ-11,5, HZ-15 e HZ-25. Os testes catalíticos também foram realizados com ambos álcoois (1-pentanol e isopentanol)

Na Figura 34 são apresentadas as curvas cinéticas da reação com o álcool 1-pentanol utilizando os catalisadores HZ-25, HZ-11,5 e HZ-15, nas temperaturas de 70 e 80°C.

Figura 34 – Desempenho catalíticos de HZ-11,5; HZ-15 e HZ-25 na esterificação do ácido acético com 1- pentanol nas temperaturas de (a) 70°C e (b) 80°C



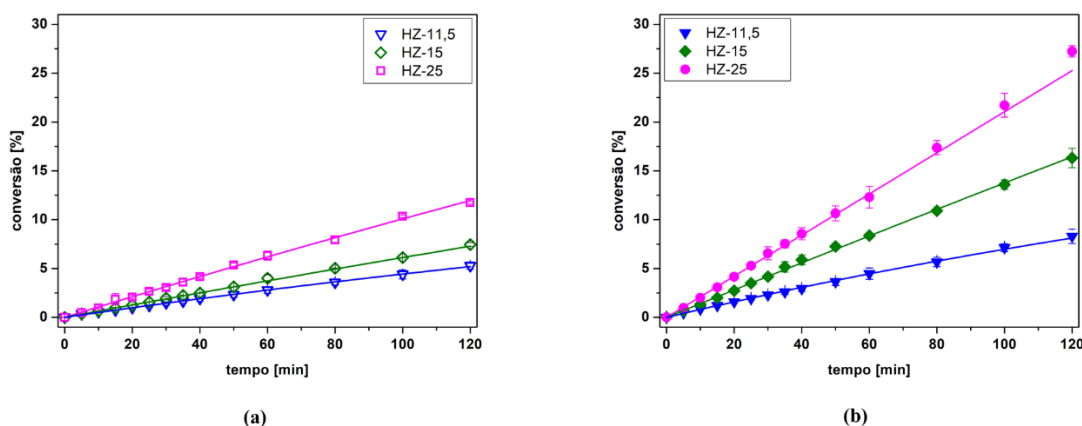
Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme as Figuras apresentadas acima, observa-se que houve melhora da conversão com o aumento da razão Si/Al, ou seja, com a diminuição dos sítios ácidos. Tais resultados, concordam com o encontrado por Peters e colaboradores (2006), que realizaram a reação de esterificação do álcool 1-butanol utilizando a zeólita USY com diferentes razões Si/Al. De acordo com os autores, ao aumentar a relação entre silício e alumínio, a superfície da zeólita torna-se mais hidrofóbica e a afinidade com os reagentes é maior, resultando em maior atividade catalítica, além disso, uma relação ótima entre a Si/Al deve existir.

Na Figura 35 são expostas as curvas cinéticas para reação de esterificação entre o álcool isopentanol e os catalisadores HZ-25, HZ-11,5 e HZ-15 nas temperaturas de 70 e 80°C.

Ao analisar as Figuras 35 (a) e (b), observa-se que o aumento da temperatura de 70 para 80°C melhorou significativamente as conversões do ácido acético e que a tendência de desempenho dos catalisadores se manteve ao comparar com as reações entre ácido acético e álcool 1-pentanol, sendo a máxima conversão obtida pelo catalisador HZ-25, seguida de HZ-15 e por último HZ-11,5.

Figura 35 - Conversões do ácido acético na reação de esterificação com álcool isopentanol nas temperaturas de (a) 70°C e de (b) 80°C, aplicando catalisadores com estrutura MFI.



Fonte: Elaborado pela autora.

Investigando o desempenho das zeólitas do tipo MFI nas reações de esterificação utilizando os álcoois isopentanol e 1-pentanol, esperava-se que HZ-11,5 alcançasse conversões mais altas, devido a maior quantidade de sítios ácidos frente às amostras HZ-15 e HZ-25, conforme Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006). No entanto, nesse trabalho é visto o contrário e para melhor compreensão dos resultados obtidos, cada um dos parâmetros citados acima no tópico 5.1.6, foi considerado. Dado que as zeólitas HZ-11,5; HZ-15, HZ-25, possuem a mesma estrutura, o diâmetro de poros desses materiais é constante. De acordo com o DTP-NH₃, a força dos sítios ácidos também é constante, visto que a dessorção de amônia nos sítios ácidos, ocorrem na mesma faixa de temperatura, em torno de 361°C, podendo ser visto na Tabela 5.

Desta maneira, a quantidade de sítios ácidos e o tamanho dos aglomerados de partículas são os únicos parâmetros que podem ter influenciado no desempenho catalítico. Como a reação de esterificação depende dos sítios ácidos para ocorrer, ou seja, o aumento do número de sítios deveria favorecer o desempenho, no entanto, observa-se o contrário. Portanto, o fator que deve ter influenciado no resultado foi o tamanho de aglomerados dos catalisadores, ao analisar as micrografias verifica-se que HZ-11,5 possui diâmetro médio superior as demais amostras, ou seja, isso deve ter levado a um decréscimo na atividade catalítica, visto que zeólitas com tamanho de cristal pequeno possuem elevada área de superfície externa, maior número de sítios ácidos expostos, facilitando acessibilidade e conseqüentemente maiores conversões (Shirazi, Jamshidil; Ghasemi, 2008).

6 CONCLUSÕES

As informações sobre a composição química das zeólitas, dadas pelas técnicas de EDS e FRX, condizem com o informado pelo fabricante.

Por meio das técnicas de DRX, fisissorção de nitrogênio, MEV e TPD-NH₃, verificou-se que a razão Si/Al das zeólitas com estrutura MFI, além de ter influência na quantidade de sítios ácidos totais, também teve no hábito e tamanho de aglomerados das partículas.

As condições brandas, empregadas nos testes catalíticos, foram fundamentais para identificar os fatores que influenciaram no desempenho dos catalisadores. Sendo verificado inicialmente que as conversões são dependentes da temperatura, ou seja, ao aumentar a temperatura dos ensaios catalíticos, melhores conversões foram alcançadas. O aumento da razão Si/Al das amostras com estrutura MFI, favoreceu a conversão do ácido acético nas reações com os álcoois isopentanol e 1-pentanol, além disso, a tendência de desempenho dos catalisadores foi mantida, indicando que o principal fator que aumenta a atividade é a superfície externa, sugerindo que a reação é fortemente limitada por efeitos difusionais internos devido ao pequeno diâmetro dos canais da zeólita com estrutura MFI. Já nas reações em que HY-15 foi empregado como catalisador, não foram vistos efeitos relacionados ao tamanho da cadeia do álcool, se ramificado ou linear, devido ao tamanho de poros grande da estrutura faujasita, facilitando a difusão das moléculas reagente e produtos aos sítios ácidos no interior dos canais. Mas ao comparar as estruturas MFI e USY com mesma razão Si/Al, há uma dificuldade em atribuir qual o principal parâmetro que influenciou no desempenho desses, devido a quantidade de variáveis.

De um modo geral, o catalisador HZ-25 foi o mais eficiente nas reações de esterificação com os álcoois isopentanol e 1-pentanol, com potencial para síntese de ésteres, entretanto, a limitação difusional de moléculas volumosas nos poros das estruturas deve ser considerada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

- Realizar análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN ^{27}Al) das amostras HZ-25, HZ-11, HZ-15 e HY-15 para identificação das espécies de Al em coordenação tetraédrica (referente ao Al da rede) e em coordenação octaédrica (Al extra rede);
- Realizar análise de Espectroscopia na região de Infravermelho com piridina como molécula sonda, para identificação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.
- Empregar zeólita MFI com razão $\text{Si}/\text{Al} > 25$ nas reações, de modo a avaliar a importância da acidez e hidrofobicidade desses catalisadores na esterificação;
- Calcular TOF_0 (*turnover frequency no tempo zero*) para obter informações sobre a quantidade de moléculas ou mols de reagente que são transformados por sítio ativo no tempo zero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em 20 de nov. 2018.

AKBAY, E. O.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. *Applied Catalysis A: General*, v.396, p.14–19, 2011.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. *Química Nova*, v.33, n.5, p.1077–1081, 2010.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. *Química Nova*, v.33, n.5, p.1077–1081, 2010.

Al-Dughaiter, A. S.; Lasa, H. HZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios. Characterization and NH₃ Desorption Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, n. 40, p. 15303–15316, 2014.

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.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework type 6^a revised edition*. Elsevier: Amsterdam, 2007.

BARBOSA, P. J. *Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres*. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

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.

BÔAS, R. N. V.; BIAGGIO, F. C.; GIORDANI, D. S.; CASTRO, H. F. Síntese enzimática do caprilato de isopentila utilizando óleo fúsel como matéria prima. *Química Nova*, v.40, n.5, p.541-547, 2017.

BRAGA, A. A. C.; MORGAN, B. N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, v.30, n.1, p.178-188, 2007.

CALAM, A.; SOLMAZ, H.; UYUMAZ, A.; POLAT, S.; YLMAZ, E.; YAKUP, I. Investigation of usability of the fusel oil in a single cylinder spark ignition engine. *Energy Inst*, p.1-8, 2015.

CEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J.; Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*, n.179, p.2-15, 2012.

CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; CARDOSO, D. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 161, p. 67-75, 2012.

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

COSTA, C.; LOPES, J. M.; LEMOS, F.; RIBEIRO, F. R. Acid and Basic Catalysts: Fundamentals. In: BUSCA, G. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour.*, Elsevier, Amsterdam- Boston- Heidelberg- London- New York- Oxford- Paris- San Diego- San Francisco- Singapura- Sydney- Tokyo, 1^a Edition, Elsevier, 2014

CRUCIANI, G. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.67, p.1973–1994, 2006.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chemistry of Materials*, v.4, n.4, p.156-768, 1992.

EARL, W. L.; FRITZ, P. O.; GIBSON, A. A. V.; LUNSFORD, J. H. A Solid-state NMR Study of Acid Sites in Zeolite Y Using Ammonia and Trimethylamine as Probe Molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, v.91, n.8, p.2091-2095, 1987.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/acucar-e-alcool/2018/41aro/cenarios-de-oferta-de-etanol-e-demanda-ciclo-otto_2018-2030.pdf>. Acesso em: 20 de nov 2018.

ERDEM, B.; CEBE, M. Kinetics of esterification of propionic acid with n-amyl alcohol in the presence of cation exchange resin. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.6, n.23, p. 896-901, 2006.

FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Study of the Fusel Oil Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.52, p.2336–2351, 2013.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.58. p.13-16, 1991.

GIANNETTO, G. *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GOMES, F. A. *Isomerização do n-hexano por platina suportada na zeólita H-MFI: Efeito do teor de alumínio* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlo, 2011.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.; Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, v.36, n.1, p.131-142, 2013.

GRIGOREVA, N. R.; SULEIMANOVA, A. M.; AGLIULLIN, M. R.; KUTEPOV, B. I. Synthesis of Carboxylic Acid Esters in the Presence of Micro- and Mesoporous Aluminosilicates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v.87, n.6, p.767–774, 2014.

GÜVENÇ, A.; KAPUCU, N.; KAPUCU, H.; AYDOGAN, O.; MEHMETOGLU, U. Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil: Optimization by response surface methodology. *Enzyme and Microbial Technology*, v.40, p.778–785, 2007.

IZCI, A.; BODUR, F. Liquid-phase esterification of acetic acid with isobutanol catalyzed by ion-exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, v.67, p.1458–1464, 2007.

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.

KATADA, N.; IGI, H.; KIM, J. H.; NIWA, M. Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.101, n.31, p.5969–5977, 1997.

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

KIRUMAKKI, S.R.; NAGARAJU, N.; NARAYANAN, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HMFI. *Applied Catalysis A: General*, v.273, p.1–9, 2004.

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H. Structure of synthetic zeolite MFI. *Nature*, v.272, n.5652, p.437–438, 1978.

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.; OLSON, D. H.; GORTE, R. J.; KÜHL, G. H. Removal of tetramethylammonium cations from zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.51, n.3, p.175–188, 2002.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *Chemcatchem*, v. 6, 46–66, 2014.

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

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

MAESEN, T. L. M.; MARCUS, B. The zeolite scene. *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier Science: Amsterdam, 2001.

MAESEN, T. L. M.; SMIT, B. Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity. *Chemical Reviews*, v.108, n.10, p.4125–4184, 2008.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v.29, n.2, p.358-364, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química Nova*, p. 25-34, 2001.

MILINA, M.; MITCHELL, S.; RAMÍREZ, J. R. Perspectives for bio-oil upgrading via esterifications over zeolite catalysts. *Catalysis Today*, v.235, p.176-183, 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivosprecos/producao-brasileira-de-cana-de-acucar-acucar-e-etanol.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

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

NIWA, M.; KATADA, N. New Method for the Temperature- Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. *The Chemical Record*, n. 13, p. 432-455, 2013.

OKUHARA, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. *Chem. Rev.*, v.102, n. 10, p.3641–3666, 2002.

OLIVEIRA, E. F. B.; BARROS, S. S. U. Resíduos e Aspectos Sustentáveis da cana-de-açúcar. *Revista Eletrônica da Faculdade de Ciências Exatas e Agrárias Produção/construção e tecnologia*, v.7, n.10, p.28-44, 2017.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. *Zeolites: a primer*. Inc: New York, 2003.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D, W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Química Nova*, v.24, n.1, p.10-12, 2001.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. PETKOWICZ. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. *Química Nova*. v.28, n.5, p.751-755, 2005.

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

RAMESH, S.; PRAKASH, B. S. J.; BHAT, Y. S. Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. *Applied Clay Science*, v.48, n.1-2, p.159-163, 2010.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, Y.; XU, L.; Difference of MFI zeolites synthesized with various templates. *Catalysis Today*, n.93-95, p.729-734, 2004.

SCHERER, E. K. *Transformação de ciclo hexano e metilciclohexano sobre as zeólitas HMCM-22, HMF1 e HUSY - Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves*. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SHIRAZI, L.; JAMSHILDIL, E.; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of MFI zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology*, v.43, n.12, p.1300 – 1306, 2008.

SILVA, J. F. *PROPRIEDADES DA ZEÓLITA Y CONTENDO MESOPOROS FORMADOS POR AÇÃO DO SURFACTANTE CTA⁺*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. LTC Editora: Rio de Janeiro, 2002. v.2.

SOMMER, S.; MELIN, T.; FALCONERC, J. L.; NOBLEC, R. D. Transport of C6 isomers through MFI zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, v.224, p.52-67, 2003.

SRINIVAS, N.; SINGH, A. P.; RAMASWAMY, A. V.; FINIELS, A.; MOREAU, P. Shape-selective alkylation of 2-methoxynaphthalene with tert-butanol over large-pore zeolites. *Catalysis Letters*, v.80, n.3-4, p.181-186, 2002.

TAKEUCHI, M.; TSUKAMOTO, T.; KONDO, A.; MATSUOKA, M. Investigation of NH₃ and NH₄⁺ adsorbed on MFI zeolites by near and middle infrared spectroscopy. *Catalysis Science & Technology*, n.5, p.4587–4593, 2015.

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.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. Elsevier: Amsterdam, 2007.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics*, v.131, p.175-188, 2000.

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

ANEXOS

ANEXO A

A configuração do método analítico para as reações de esterificação no Shimadzu GC 2010 está exibida abaixo:

| SPL1 | | |
|-------------------|----------------|-----------|
| Temperature | 150 °C | |
| Injection Mode | split | |
| Carrier Gas | He | |
| Flow Control Mode | Pressure | |
| Pressure | 97,7 KPa | |
| Total Flow | 313,7 mL/min | |
| Column Fow | 2,06 mL/min | |
| Linear Velocity | 40 cm/sec | |
| Purge Flow | 3,0 mL/min | |
| Split Ratio | 150 | |
| INJ. Program: | Pres | Hold time |
| Rate | Pres. (kPa) | |
| - | 97,7 | |
| 0 | 0 | |

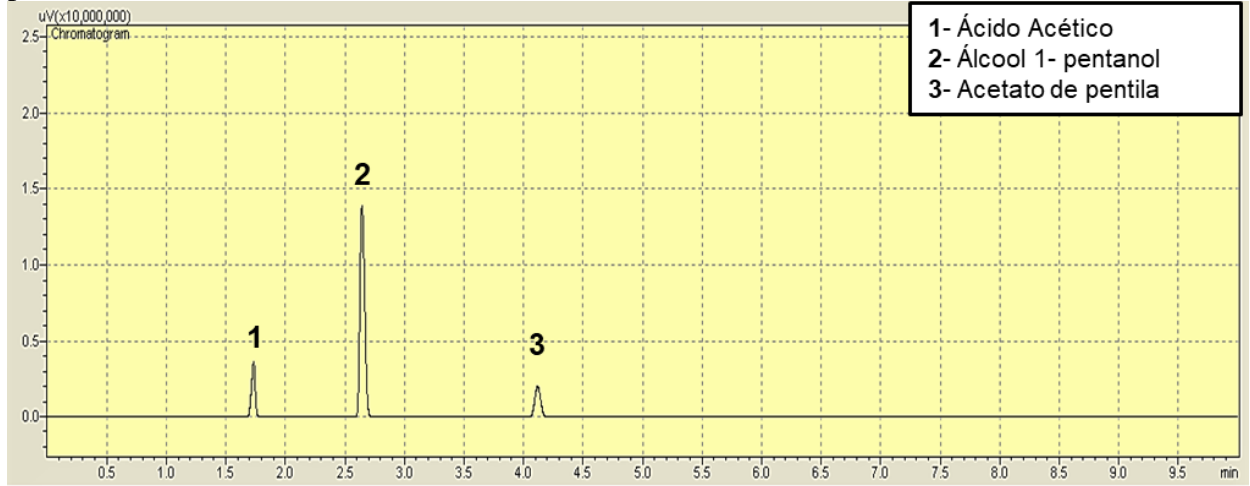
| Column | | |
|----------------------------|------------|-----------|
| Temperature | 140 °C | |
| Equilibration Time | 1,0 min | |
| Column Information (RTX-1) | | |
| Serial Number | 958921 | |
| Installatio Date | 11/02/2018 | |
| Max. Temp | 300 °C | |
| Length | 29,9 m | |
| Diameter | 0,32 nm | |
| Film Thickness | 3 µm | |
| Program: Type | Colums | Temp |
| Rate | Temp. | Hold time |
| - | 97,7 | Hold time |
| - | 140 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |

| FID 1 | | |
|-------------------|--------------|-----------|
| Temperature | 250 °C | |
| Signal Acquire | On | |
| Sample Rate | He | |
| Subtract Detector | Pressure | |
| Makeup Gas | 97,7 KPa | |
| Makeup Flow | 313,7 mL/min | |
| H2 Fow | 2,06 mL/min | |
| Air Flow | 40 cm/sec | |
| Flow Program | Makeup | |
| Rate | Flow | Hold time |
| - | 30 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |

Fonte: Elaborada pela autora

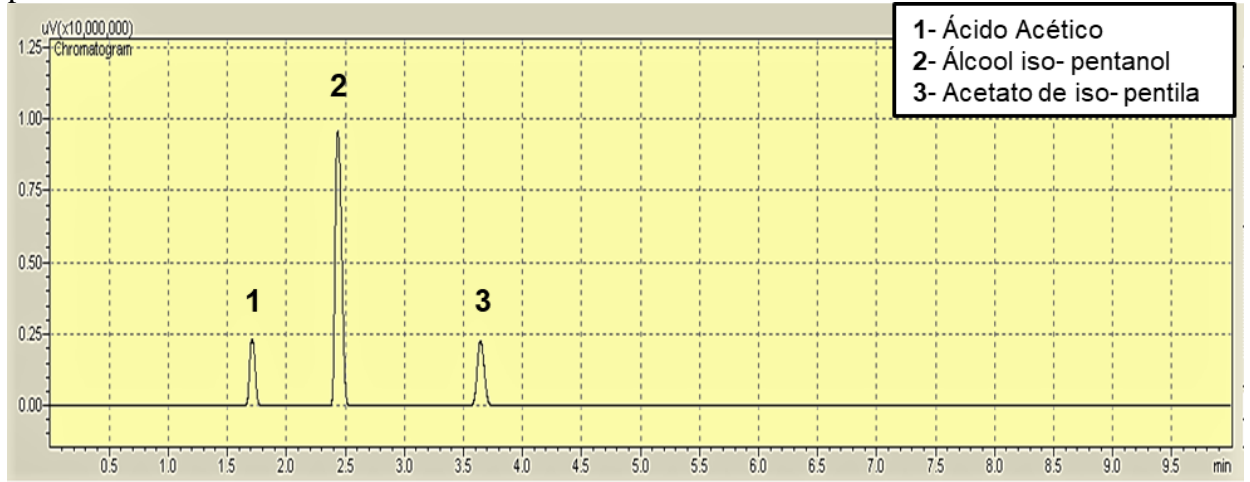
ANEXO B

Figura B.1- Cromatograma obtido da reação de esterificação entre o ácido acético e o álcool 1-pentanol



Fonte: Elaborada pela autora.

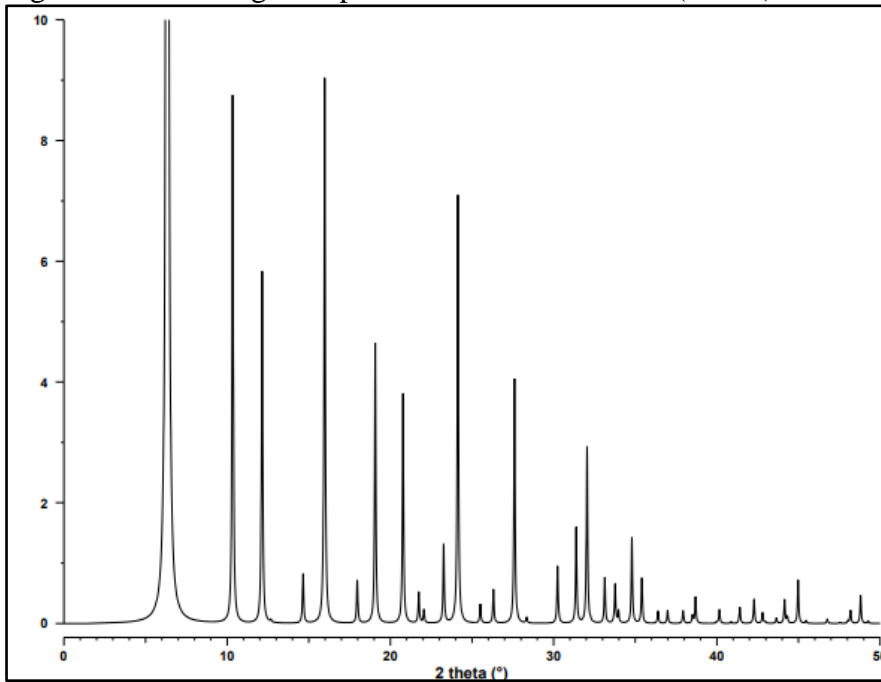
Figura B.2- Cromatograma obtido da reação de esterificação entre ácido acético e o álcool iso-pentanol



Fonte: Elaborada pela autora.

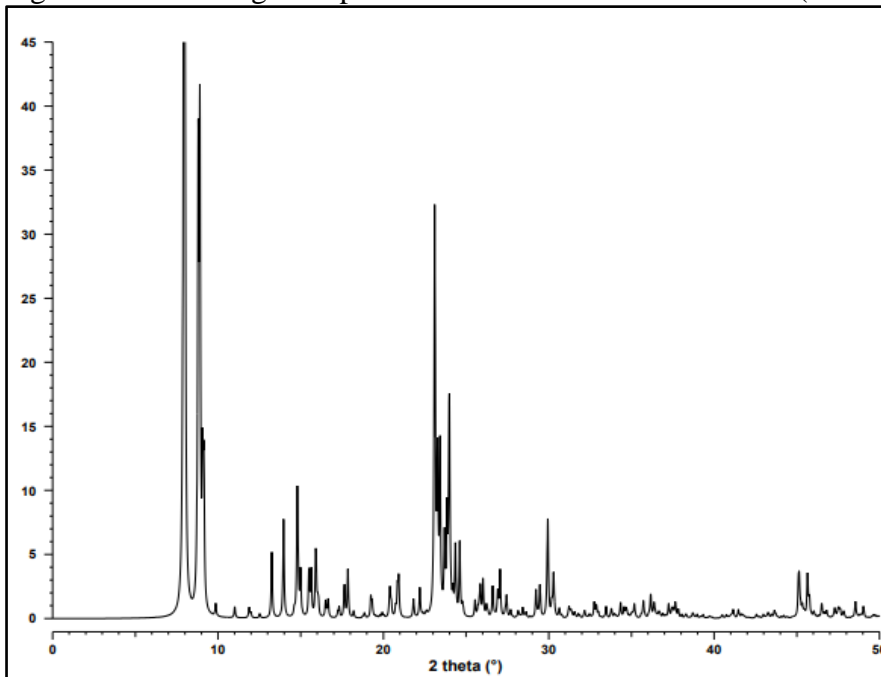
ANEXO C

Figura C.1- Difratoograma padrão da USY obtido do (ICDD)



Fonte: Retirado de Treacy e Higgins (2001).

Figura C.2- Difratoograma padrão da MFI calcinada obtido do (ICDD)



Fonte: Retirado de Treacy e Higgins (2001).

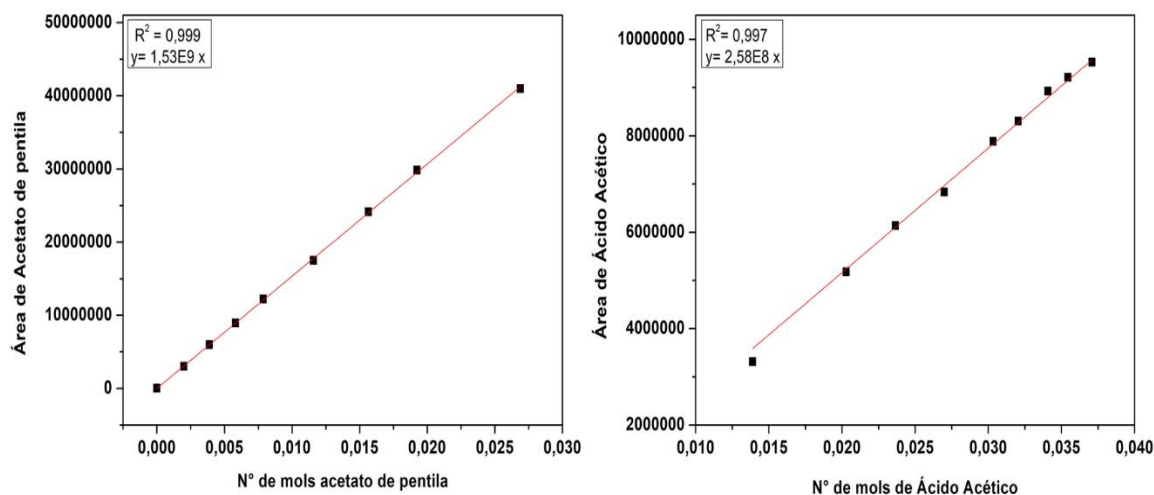
APÊNDICES

APÊNDICE A

Cálculo das conversões

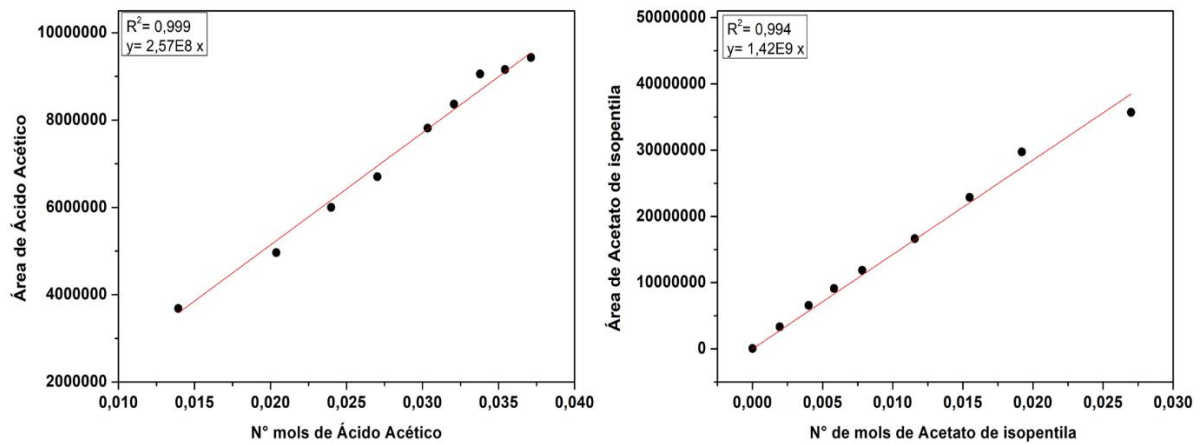
Para o cálculo das conversões, construiu-se curvas analíticas de calibração para as reações que tiveram os acetatos de pentila e isopentila como produtos. Para isso, foram preparadas misturas homogêneas em que o produto (acetato de pentila ou isopentila) estava diluído no próprio meio reacional, constituído pelo ácido acético e álcool (1- pentanol ou isopentanol), variando-se a quantidade em mols de produto. Em seguida, essas misturas foram analisadas no cromatógrafo (GC 2010) através do método apresentado no Anexo A. Nas curvas relacionadas ao produto, a abscissa (eixo x) corresponde ao número de mols de produto (acetato de pentila e isopentila) na mistura e a ordenada (eixo y) a área do produto (acetato de pentila e isopentila). Já para a curva relacionada ao reagente limitante, têm-se no eixo x o (número de mols de ácido acético) e no eixo y (área de ácido acético). Na Figura A.1 apresenta-se as curvas analíticas construídas para reação que teve o acetato de pentila como produto e ácido acético como reagente limitante e na curva A.2 as reações que tiveram como produto o acetato de isopentila e ácido acético como reagente limitante.

Figura A.1- Curva de Calibração para reações de esterificação com álcool 1-pentanol



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.2 - Curva de Calibração para reações de esterificação que utilizaram o álcool isopentanol



Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio das equações do ajuste linear obtidos das curvas analíticas, pode-se determinar o número de mols de produto (acetato de pentila e isopentila) presentes nas misturas reacionais e de ácido acético. Onde:

NA = número de mols de ácido acético;

NB = número de mols de álcool (1- pentanol ou isopentanol);

NC = número de mols de acetato (pentila ou isopentila);

Ao considerar que todo ácido acético, escolhido como reagente limitante, é convertido em acetato (pentila ou isopentila), ou seja, que não ocorrem reações em paralelo. Podemos dizer que:

$$NA = Na_0 (1-xa) \quad (A.1)$$

$$NB = Na_0 (1-xa) \quad (A.2)$$

$$NC = Na_0 xa \quad (A.3)$$

Sabendo-se que:

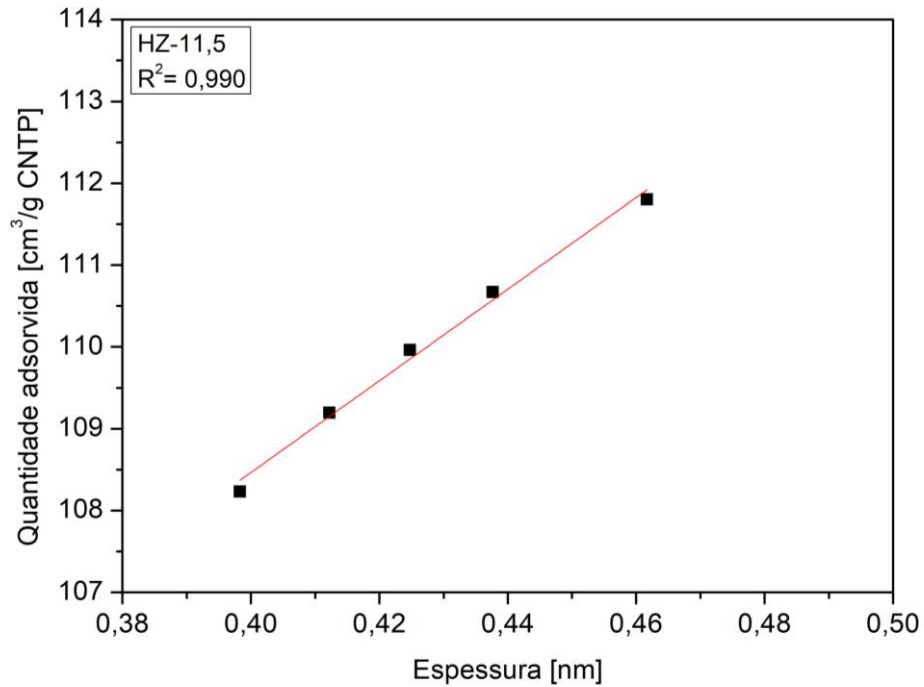
$$X (\%) = 100 \times \left(\frac{\text{Mols de Acetato (formado)}}{\text{Mols de ácido acético (inicial)}} \right) \quad (A.4)$$

Com base nas considerações feitas acima e a substituição das equações (A.1; A.2 e A.3) em (A.4), foi possível calcular a conversão em função do número de mols. Assim, obtendo a equação (A.5).

$$X (\%) = 100 \times \left(\frac{NC}{(NC+NA)} \right) \quad (\text{A.5})$$

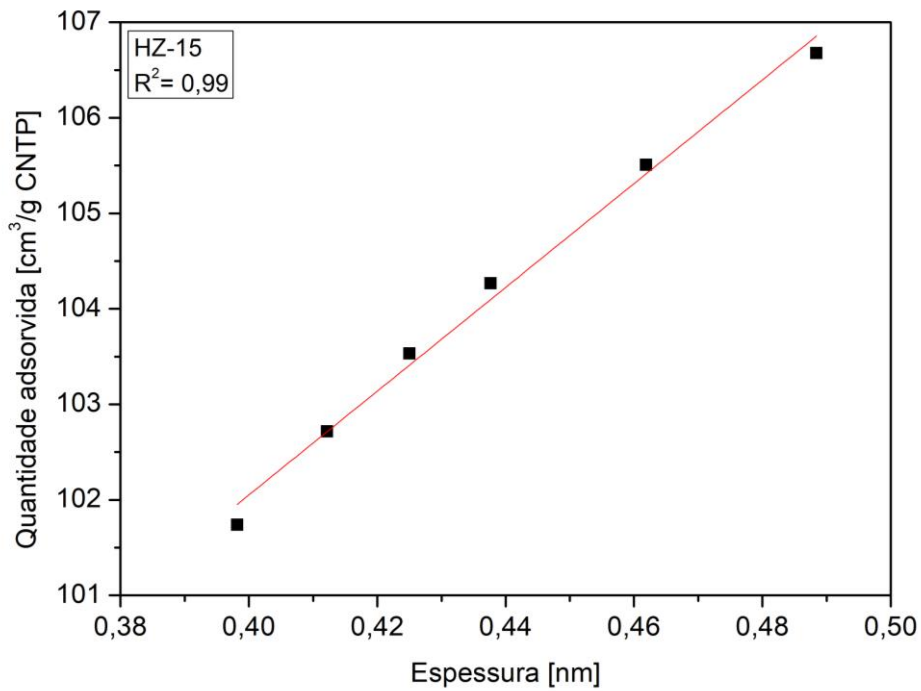
APÊNDICE B

Figura B. 1- Método t-plot aplicado à isoterma de fisissorção da amostra HZ-11,5



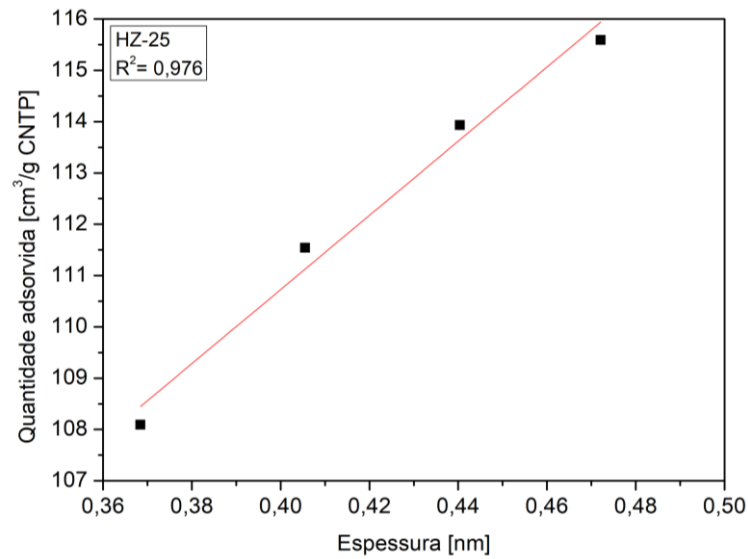
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura B 2- Método t-plot aplicado à isoterma de fisissorção da amostra HZ-15



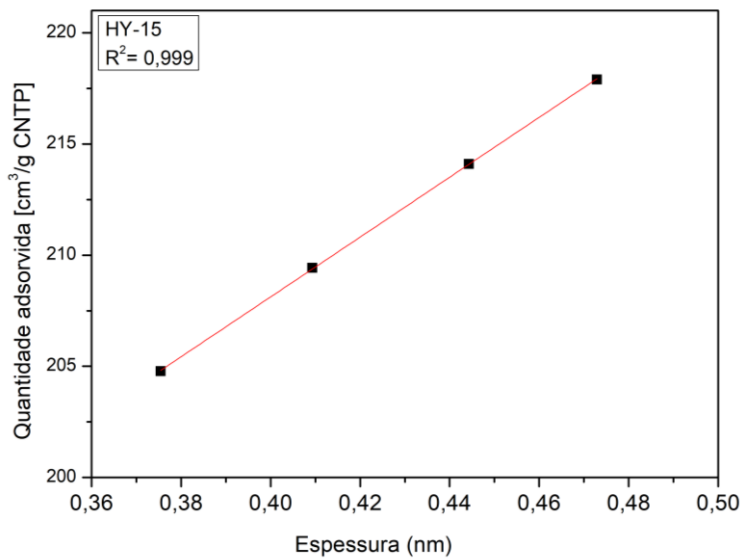
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura B. 3- Método t-plot aplicado à isotermas de fisissorção da amostra HZ-25



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura B. 4- Método t-plot aplicado à isotermas de fisissorção da amostra HY-15



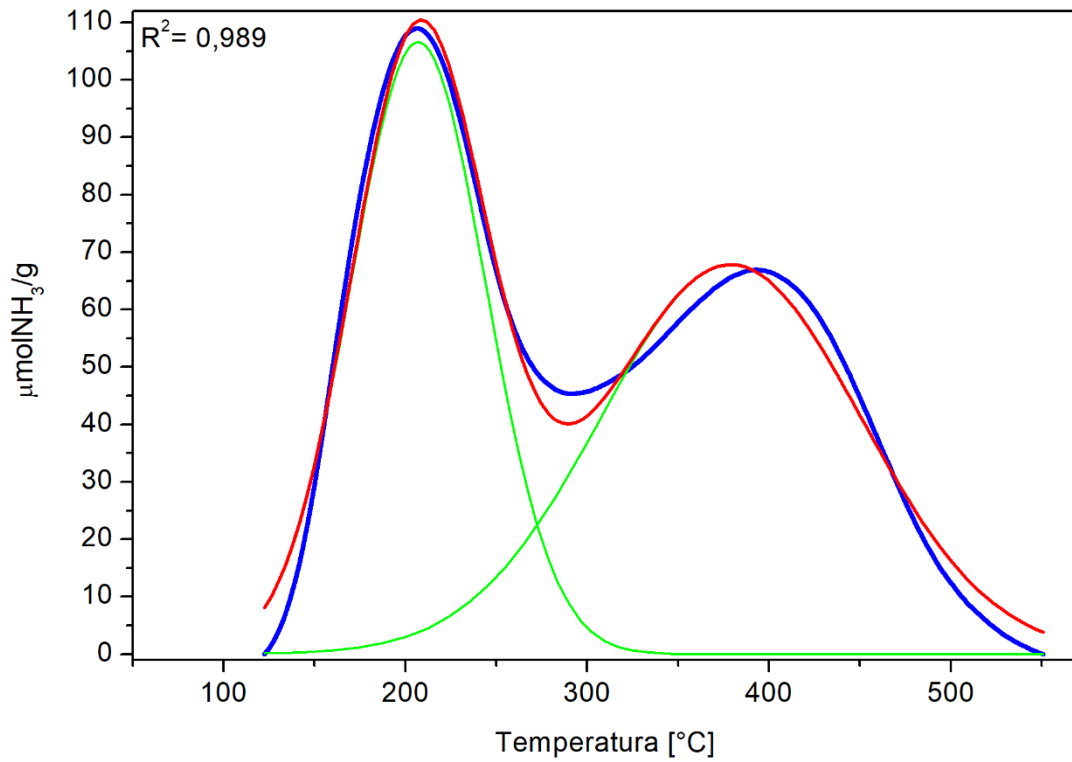
Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela B.1- Resultados das retas obtidas no método t-plot das amostras comerciais

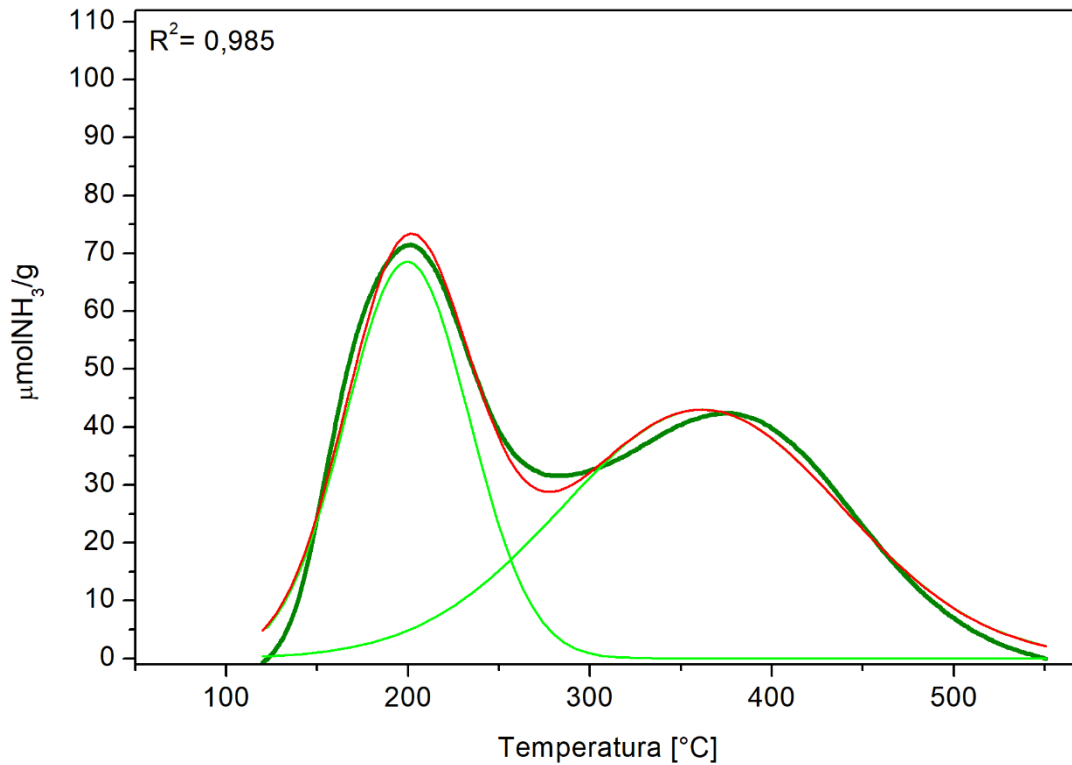
| Amostras | Intercepto (cm³/g CNTP) | Inclinação | R² |
|----------|----------------------------|------------|-------|
| HZ-11,5 | 86,1 | 56 | 0,990 |
| HZ-15 | 80,3 | 54,3 | 0,990 |
| HZ-25 | 81,8 | 72,3 | 0,976 |
| HY-15 | 154,3 | 134,5 | 0,999 |

Fonte: Elaborada pela autora.

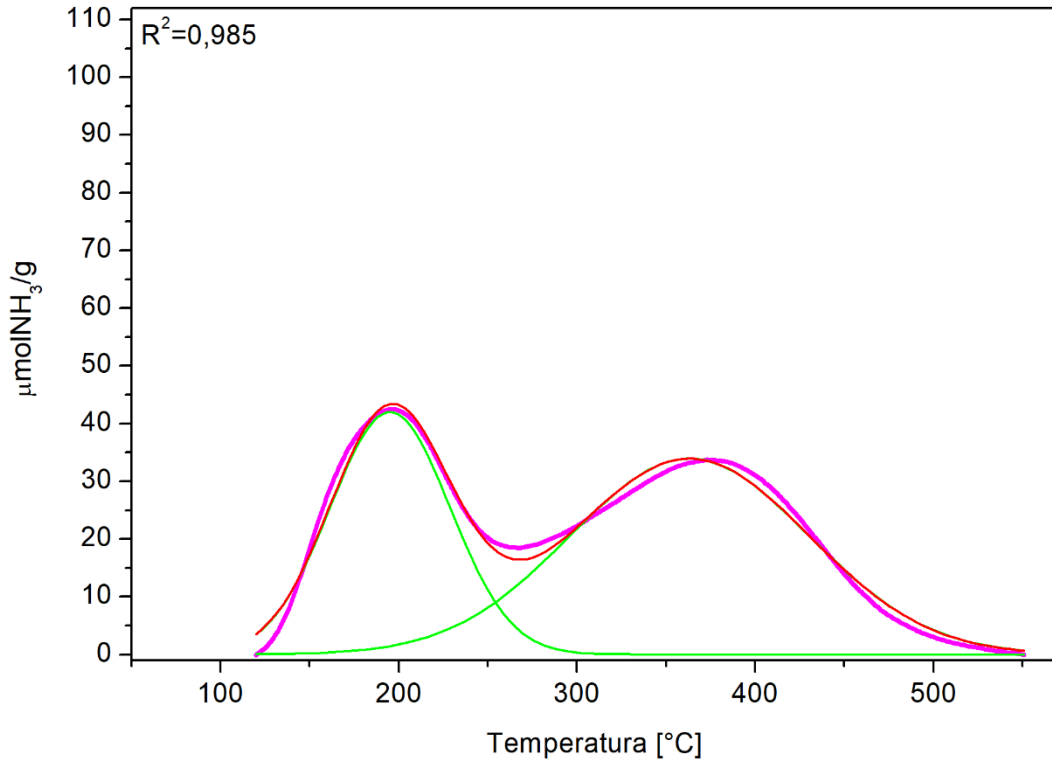
APÊNDICE C

Figura C. 1- Deconvolução dos picos de DTP- NH₃ da amostra -11,5

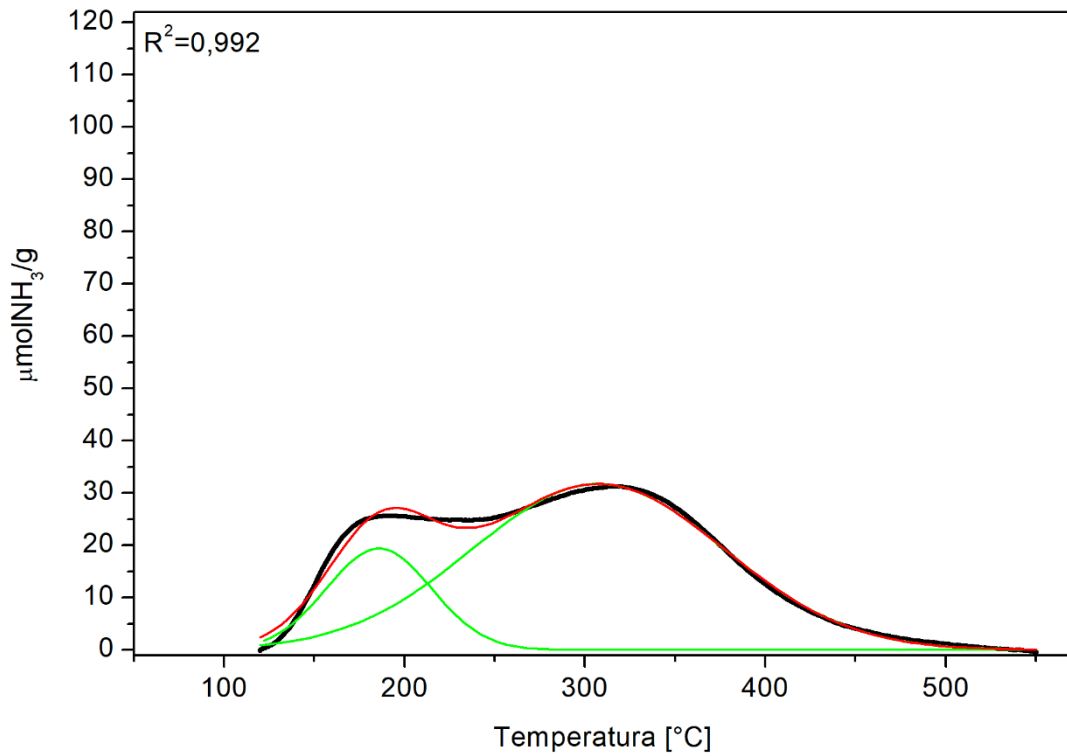
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C. 2- Deconvolução dos picos de DTP- NH₃ da amostra HZ-15

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D. 3- Deconvolução dos picos de DTP- NH₃ da amostra HZ-25

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D. 4- Deconvolução dos picos de DTP- NH₃ da amostra HZ-25

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE D

Os valores referentes ao ajuste matemático das cinéticas das reações com o álcool isopentanol e 1-pentanol nas temperaturas de 70 e 80°C podem ser visualizados nas Tabelas D.1 e D. 2, respectivamente.

Tabela D.1- Constantes das curvas cinéticas para as reações entre ácido acético e isopentanol

| Amostra | Temperatura de reação (°C) | Parâmetros da Equação $y = (A \cdot x) / (B + x)$ | | Coeficiente de correlação (R ²) |
|---------|----------------------------|--|---------|---|
| | | A | B | |
| HZ-11,5 | 70 | 37,09 | 736,71 | 0,999 |
| | 80 | 45,99 | 559,53 | 0,999 |
| HZ-15 | 70 | 148,67 | 2328 | 0,999 |
| | 80 | 591,29 | 4197 | 0,999 |
| HZ-25 | 70 | 175,26 | 1638,61 | 0,999 |
| | 80 | 4E6 | 3E6 | 0,998 |
| HY-15 | 70 | 27,48 | 369,70 | 0,999 |
| | 80 | 46,36 | 281,33 | 0,999 |

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela D.2- Constantes das curvas cinéticas para as reações entre ácido acético e 1-pentanol

| Amostra | Temperatura de reação (°C) | Parâmetros da Equação $y = (A \cdot x) / (B + x)$ | | Coeficiente de correlação (R ²) |
|---------|----------------------------|--|--------|---|
| | | A | B | |
| HZ-11,5 | 70 | 289,04 | 8670 | 0,999 |
| | 80 | 187,14 | 2881 | 0,999 |
| HZ-15 | 70 | 6E6 | 1E8 | 0,996 |
| | 80 | 671955 | 8E6 | 0,999 |
| HZ-25 | 70 | 586679 | 1E7 | 0,998 |
| | 80 | 147,19 | 1412 | 0,999 |
| HY-15 | 70 | 65,15 | 1022,1 | 0,999 |
| | 80 | 60,15 | 437,73 | 0,999 |

Fonte: Elaborada pela autora.