



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA HABILITAÇÃO INDUSTRIAL**

**MARIA THICIANE ALMEIDA COSTA**

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Ti E Zr SUPORTADOS EM ARGILAS  
POROSAS HETEROESTRUTURADAS (PCH) APLICADOS ÀS REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO CAPRÍLICO COM 2-ETILHEXANOL**

**FORTALEZA**

**2021**

MARIA THICIANE ALMEIDA COSTA

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Ti E Zr SUPORTADOS EM ARGILAS  
POROSAS HETEROESTRUTURADAS (PCH) APLICADOS ÀS REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO CAPRÍLICO COM 2-ETILHEXANOL

Trabalho de Conclusão de Curso -  
TCC apresentado ao Curso de  
Bacharelado em Química do  
Departamento de Química  
Analítica e Físico-química da  
Universidade Federal do Ceará  
como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em  
Química com Habilitação  
Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr.  
Murilo Tavares Luna.

Orientador profissional: Profa.  
Dra. Solange Assunção Quintella.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

C874a Costa, Maria Thiciane Almeida.  
Avaliação de catalisadores de Ti e Zr suportados em argilas porosas heteroestruturadas (PCH) aplicados às reações de esterificação de ácido caprílico com 2-etilhexanol / Maria Thiciane Almeida Costa. – 2021. 45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.  
Coorientação: Profa. Dra. Solange Assunção Quintella.

1. PCH. 2. Ácido caprílico. 3. Esterificação. I. Título.

CDD 540

---

MARIA THICIANE ALMEIDA COSTA

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Ti E Zr SUPORTADOS EM ARGILAS  
POROSAS HETEROESTRUTURADAS (PCH) APLICADOS ÀS REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO CAPRÍLICO COM 2-ETILHEXANOL

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC  
apresentada ao Curso de Bacharelado em  
Química do Departamento de Química  
Analítica e Físico-química da Universidade  
Federal do Ceará como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em Química  
com Habilitação Industrial.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador Pedagógico)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Solange Assunção Quintella (Orientadora Profissional)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Examinador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A meus pais, Jerre Adriane e Rita de Cassia.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, quem me sustenta e me sustentou durante esta caminhada que pareceu longa, mas me ensinou que para tudo em minha vida há o propósito dEle. AquEle que possui os sonhos mais incríveis para minha vida, com muito amor me abençoa, guia mesmo caminhos e coloca sempre as melhores pessoas em minha vida.

Meus pais, Rita de Cássia Almeida Costa e Jerre Adriane Costa Pereira, por se fazerem colo, com todo amor e apoio incondicionais. Obrigada por todas as vezes que me ensinaram a sonhar grande, almejando ir sempre além, foi por vocês. Obrigada por sonharem os meus sonhos.

A meus irmãos, Thamires, Thais e Jefferson; meus sobrinhos, Ana Clarisse, Guilherme e Davi; primos e tios mais próximos, obrigada por sempre transformarem minha vida em uma festa.

Aos amigos e companheiros de caminhada, onde não citarei nomes. Obrigada por tantas palavras de apoio, por todas as risadas e a torcida. Nunca foi uma competição, mas sim, uma corrida em equipe. Muito obrigada a quem esteve nos piores e melhores momentos desta trajetória, que fizeram esses anos ainda melhores. E àqueles que levarei comigo para a vida, esse foi só o começo. Vocês foram essenciais.

A Profa. Dr. Solange Assunção Quintella e ao Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares Luna, a quem tenho profunda gratidão pela excelente orientação, não somente na realização deste trabalho, mas também, durante todo o período em que fui bolsista no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL). Toda admiração e respeito, pelas pessoas e profissionais que são. Obrigada por toda a contribuição, pessoal e profissional.

A todos do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), que de forma direta ou indireta, contribuíram para meu desenvolvimento e realização deste trabalho.

A banca, por todo auxílio e contribuição.

***“ E ao olhar pra trás, tudo que passou, venho agradecer quem comigo estava.”  
-Pedro Valença***

“Cada pessoa deve trabalhar para seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a Humanidade.”

- Marie Curie

## RESUMO

Visando a obtenção de produtos a partir da matéria prima renovável, neste trabalho foram avaliados catalisadores sólidos ácidos para obtenção de bioprodutos. A argila montmorilonita, foi modificada formando uma estrutura porosa, *porous clays heterostructures* (PCH), que foi utilizada como suporte para os catalisadores. No preparo destes materiais foi utilizada a metodologia sol-gel e os metais incorporados foram Ti e Zr com razões molares Si/Ti e Si/Zr iguais a 5. Os materiais porosos tipo PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr, foram sintetizados utilizando tetraetilortosilicato, como fonte de sílica, e como fase ativa os metais Ti e Zr sendo fontes desses metais o tetracloreto de titânio e o propóxido de zircônio IV. O tempo para a síntese dos catalisadores foi de 192 horas. O suporte (PCH) e os catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr, foram caracterizadas por análises de difração de Raio-X (DRX), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller) e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD). Os catalisadores tiveram sua atividade catalítica avaliada na reação de esterificação do ácido caprílico com o álcool 2-etilhexanol utilizando a razão molar 1:4 e 5% de catalisador em relação a massa do ácido. As reações foram realizadas utilizando as seguintes temperaturas: 80, 100 e 120°C. A acidez do ácido caprílico e dos produtos obtidos, foi determinada pelo índice de acidez e as amostras foram caracterizadas por FTIR. As conversões dos produtos obtidos utilizando os catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr foram comparadas com a do catalisador comercial Amberlyst-15, sendo observado que os catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr ficaram em uma faixa de conversão entre 70-78%, enquanto o catalisador Amberlyst-15 apresentou uma conversão de 99%, resultando boa atividade catalítica dos catalisadores usados nesta avaliação.

**Palavras-chave:** PCH. Ácido caprílico. Esterificação.

## ABSTRACT

In order to obtain products from renewable raw materials, in this work solid catalysts were obtained that were used to obtain bioproducts. The montmorillonite clay was modified to form a porous structure, porous clays heterostructures (PCH), which was used as support for the catalysts. In the preparation of these materials, the sol-gel methodology was used and the incorporated metals were Ti and Zr with molar ratios Si/Ti and Si/Zr equal to 5. The porous materials such as PCH-Si/Ti and PCH-Si/Zr were synthesized using tetraethylorthosilicate, as silica source, and as active phase the metals Ti and Zr, being titanium tetrachloride and zirconium propoxide IV sources. The time for catalyst synthesis was 192 hours. The support (PCH) and the catalysts PCH-Si/Ti and PCH-Si/Zr, were characterized by X-Ray diffraction (XRD), adsorption and desorption of N<sub>2</sub> by the BET method (Brunauer – Emmett – Teller) and temperature programmed ammonia desorption (TPD). The catalysts had their catalytic activity evaluated in the esterification reaction of caprylic acid with 2-ethylhexanol alcohol using the molar ratio 1:4 and 5% of catalyst in relation to the acid mass. The reactions were carried out using the following temperatures: 80, 100 and 120°C. The acidity of caprylic acid and the products obtained was determined by the acidity index and the samples were characterized by FTIR. The conversions of the products obtained using the PCH-Si/Ti and PCH-Si/Zr catalysts were compared with the commercial catalyst Amberlyst-15, being observed that the PCH-Si/Ti and PCH-Si/Zr catalysts were in a range of conversion between 70-78%, while the Amberlyst-15 catalyst showed a 99% conversion, resulting in good catalytic activity of the catalysts used in this evaluation.

**Keywords:** PCH, Caprylic acid, Esterification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.....	18
Figura 2 – Esquema de formação das argilas porosas heteroestruturadas – PCH.....	19
Figura 3 – Reação de Esterificação.....	20
Figura 4 – Estrutura do Ácido Caprílico.....	22
Figura 5 – Estrutura éster majoritário da reação de esterificação de Ácido caprílico e 2-etilhexanol .....	34

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Difractogramas de raios-X de baixo ângulo (2-10°) da montmorilonita e dos catalisadores PCH-Si/Zr e PCH-Si/Ti (A) e alto ângulo (10-70°) dos catalisadores PCH-Si, PCH-Si/Zr e PCH-Si/Ti (B).....	30
Gráfico 2 – Isoterma de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N para o catalisador PCH-Si/Zr.....	31
Gráfico 3 – Isoterma de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N <sub>2</sub> o catalisador PCH-Si/Ti.....	32
Gráfico 4 – Conversão da reação de esterificação para os catalisadores PCH-Si/Zr, PCH-Si/Ti e Amberlyst- 15, sob 80, 100 e 120°C.....	35
Gráfico 5 –Espectro FTIR para o ácido caprílico e os produtos da reação de esterificação de ácido caprílico e 2-etilhexanol com os catalisadores PCH-Si/Ti, PCH-Si/Zr e Amberlyst-15.....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes comerciais empregados na síntese dos catalisadores.....	25
Tabela 2 – Reagentes comerciais empregados nas reações de esterificação e determinação do índice de acidez.....	25
Tabela 3 – Propriedades texturais da montmorilonita e dos catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr.....	33
Tabela 4 – Propriedades ácidas da montmorilonita e dos catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr.....	33
Tabela 5 – Índice de acidez dos produtos das reações de esterificação de Ácido caprílico com 2-etilhexanol para os catalisadores PCH-Si/Zr, PCH-Si/Ti e Amberlyst- 15.....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C8	Ácido graxo com 8 carbonos
C14	Ácido graxo com 14 carbonos
C18: 1	Ácido graxo com 18 carbonos e 1 insaturação
C18: 2	Ácido graxo com 18 carbonos e 2 insaturações
C18: 3	Ácido graxo com 18 carbonos e 3 insaturações
GPSA	Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
HDTMAB	Hexadeciltrimetilamônio
HMS	Do inglês: Hexagol Mesoporous Silica
IUPAC	Do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Do inglês: Mobil Composition of Matter
MM	Massa molar
NPL	Núcleo de Pesquisa e Lubrificantes
PCH	Do inglês: Porous Clay Heterostructures
SBA-15	Do inglês: Santa Barbara Amorphous - 15
TEOS	Tetraetilortosilicato

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1	<b>Catálise heterogênea</b> .....	17
2.2	<b>Argila porosa heteroestruturada (PCH)</b> .....	17
2.3	<b>Ativação de PCH</b> .....	19
2.4	<b>Esterificação</b> .....	20
2.5	<b>Ésteres</b> .....	21
2.6	<b>Ácido Caprílico</b> .....	21
2.7	<b>Técnicas de caracterização dos catalisadores</b> .....	22
2.7.1	<i>Difração de raio-X (DRX)</i> .....	22
2.7.2	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C</i> .....	22
2.7.3	<i>Dessorção de amônia à temperatura programada</i> .....	23
2.8	<b>Técnicas de caracterização dos produtos de esterificação</b> .....	23
2.8.1	<i>Índice de acidez</i> .....	23
2.8.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i> .....	23
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
3.1	<b>Materiais</b> .....	25
3.2	<b>Catalisadores de Ti e Zr suportados em argila porosa heteroestruturada (PCH)</b> .....	26
3.3	<b>Técnicas de caracterização dos catalisadores</b> .....	26
3.3.1	<i>Difração de raio-X (DRX)</i> .....	26
3.3.2	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C</i> .....	27
3.3.3	<i>Dessorção de amônia à temperatura programada</i> .....	27
3.4	<b>Testes Catalíticos</b> .....	27
3.4.1	<i>Esterificação do ácido caprílico com 2-etil-1-hexanol</i> .....	28
3.4.2	<i>Determinação da acidez e conversão do ácido caprílico</i> .....	28
3.5	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	29
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
4.1	<b>Caracterização dos catalisadores catalisadores de Ti e Zr suportados em argila porosa heteroestruturada (PCH)</b> .....	30
4.1.1	<b>Difração de Raio-X (DRX)</b> .....	30
4.1.2	<b>Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C</b> .....	31

<b>4.1.3</b>	<b>Dessorção de amônia à temperatura programada.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Atividade catalítica.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos produtos por espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>37</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de produtos químicos industriais a partir da biomassa renovável é de crescente importância. Devido a demanda sempre crescente por energia e o aumento da consciência ambiental relacionado aos danos da queima de combustíveis fósseis, o uso da biomassa como matéria-prima surge como uma alternativa sustentável à dependência energética de origem fóssil, podendo reduzir as emissões de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente. O que leva a busca, não apenas pela utilização de matérias-primas de biomassa renovável e biodegradável, mas também, pelo emprego de processos mais ecologicamente corretos e não tóxicos.

A catálise utilizando ácidos sólidos é uma tecnologia sustentável emergente na substituição de catalisadores homogêneos em uma ampla gama de aplicações. Embora que catalisadores homogêneos ainda estejam sendo usados atualmente em indústrias, possuem inúmeras desvantagens em sua aplicação. Além da dificuldade de separação e purificação de produtos; estes catalisadores também exigem custos operacionais adicionais e são ambientalmente agressivos devido à sua natureza ácida e corrosiva. Devido a isso, ao serem comparadas essas duas vias catalíticas, os catalisadores heterogêneos são uma escolha mais atraente para a produção de biocombustível, biolubrificantes e produtos químicos finos. (BALASUBRAMANIAM et al., 2021)

Diversos materiais são estudados buscando aplicação como suporte catalítico: Mobil Composition of Matter (MCM-41) (KARNJANAKOM et al., 2016), Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) (ZHAO et al., 2020), materiais carbonáceos (BALASUBRAMANIAM et al., 2021) e Sílica Mesoporosa Hexagonal (HMS) (JUAN et al., 2008), são exemplos de suportes. Na seleção deste, alguns fatores devem ser considerados como área de superfície e distribuição do tamanho de poro. No entanto, os suportes por si só, não apresentam atividades catalíticas significativas, sendo necessários tratamentos e incorporação de espécies para funcionalização.

MCM-41, possui área de superfície específica elevada e grande estabilidade térmica (KARNJANAKOM et al., 2016). Estes materiais, tem sua acidez melhorada pela introdução de elementos metálicos, como Zr (DEHGHANI; HAGHIGHI, 2020), Al (PAN et al., 2013) ou Fe (GAO et al., 2021) na estrutura, que dá a capacidade de controlar o tamanho do poro de partículas, melhorando as propriedades morfológicas e catalisadoras na adsorção de moléculas não polares. (CORMA, 1989)

A SBA-15, uma sílica mesoporosa, possui vantagens como distribuição de

tamanho único de poros, canais de poros altamente ordenados e grande área de superfície específica. No entanto, materiais SBA-15 puros têm baixas atividades catalíticas, assim, os locais ativos são geralmente fornecidos pela introdução de metais (Fe, Sn, Zn, Cu, Ti) ou outros componentes ativos que proporcionem a presença de sítios ativos. (ZHAO et al., 2020; JIANG et al., 2019; OKUTAN et al., 2020)

A escolha do suporte é um parâmetro chave no comportamento catalítico. A aplicação de suportes catalíticos com resistência térmica e mecânica elevadas, combinada à alta área superficial, favorece a dispersão de sítios ativos, levando a um maior número de centros disponíveis para a reação. Algumas características específicas das argilas, como alta disponibilidade, versatilidade de uso, fácil configuração e processamento, ampla variação em métodos de preparação, condições experimentais moderadas e aplicação em quantidades catalíticas, aliadas ao baixo custo, as tornam materiais com alto potencial de emprego a nível industrial (VACCARI, 1999).

PILCs (Pillared Clay) e a sílica mesoporosa MCM foram ponto de partida para que em 1995, Galarneau et al., desse início a produção de um novo material com grandes poros, nomeado argila porosa heteroestruturada (PCH), que apresenta elevada área superficial, porosidade ajustável e maior estabilidade térmica e hidrotérmica do que as PILCs, proporcionando excelentes propriedades para utilização como suporte catalítico ou adsorvente. (SABOYA, 2016)

A intercalação de argilas com espécies polinucleares Zr e Ti tem atraído interesse generalizado, tendo em vista seu potencial em catálise e fotocatalise. Incorporados separadamente, Zr e Ti, apresentam aumento comprovado de atividade catalítica e acidez, como quando suportados em sílica mesoporosa hexagonal (HMS) (JUAN et al., 2008; WEI et al., 2020). Em trabalhos onde se estuda o uso de sistemas binários mistos de titânia e zircônia que possuem propriedades de superfície atraentes. Medições da acidez superficial, provam que uma nova qualidade aparece quando são incorporadas as duas espécies. Passando a possuir uma quantidade maior de sítios ácidos de Lewis que são muito mais fortes que os nos materiais incorporados com apenas uma das espécies. (BAHRANOWSKI et al., 2015).

Foi avaliada a atividade catalítica de dois catalisadores suportados em argila porosa heteroestruturada (PCH), com Zr e Ti incorporados ao suporte. A atividade catalítica foi avaliada pela reação de esterificação do ácido caprílico com o álcool 2-etilhexanol, a 80, 100 e 120°C. As conversões dos produtos obtidos utilizando os catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr, foram comparadas com a do catalisador comercial Amberlyst-15, sendo observado que os catalisadores de Ti e Zr alcançaram boa atividade.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Catálise heterogênea

Os catalisadores são comumente empregados na indústria em sua forma líquida, a esterificação é normalmente realizada em fase homogênea, na presença de catalisadores ácidos, tais como  $H_2SO_4$ , HF,  $H_3PO_4$  e HCl. (A HARMER; SUN, 2001). No entanto, o uso de catalisadores ácidos homogêneos traz uma série de complicações, como a difícil separação e recuperação do catalisador, poluição ambiental e sensibilidade à água. (NGAOSUWAN; GOODWIN; PRASERTDHAM, 2016). Um dos maiores problemas do uso destes catalisadores são sua alta corrosividade, que promove a formação de co-produtos indesejáveis, sendo prejudiciais aos equipamentos. Além do processo de separação gerar grande quantidade de água, que deve ser neutralizada antes de seu descarte.

A grande vantagem na aplicação de processos catalíticos heterogêneos, é o fato de que o produto final não contém resíduos do catalisador, não havendo assim necessidade de separação do catalisador no processo industrial. Tornando o processo mais simples e econômico, já que haverá possibilidade de reutilização do catalisador. (ZAINOL et al., 2021). A substituição dos catalisadores heterogêneos por esses catalisadores sólidos, permite ainda redução dos problemas de corrosão que ocorrem no meio homogêneo, onde são utilizados ácidos minerais fortes como catalisadores.

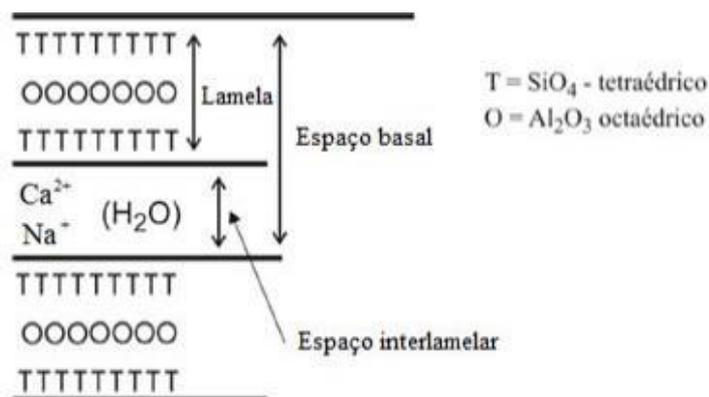
Catalisadores sólidos são utilizados como uma rota alternativa e vantajosa. No entanto, estes normalmente possuem baixa área superficial e baixa quantidade de sítios ativos disponíveis. O que torna o desenvolvimento de materiais porosos com poros ajustáveis, objeto de grande interesse científico e tecnológico. Buscando produzir materiais com grandes diâmetros de poros que permitam adsorver moléculas volumosas em sua estrutura. (SABOYA, 2016)

### 2.2 Argila porosa heteroestruturada (PCH)

Os minerais de argila são materiais versáteis e de baixo custo, possuem uma ampla gama de aplicações, como absorventes, trocadores de íons ou suportes catalíticos (VACCARI, 1999). A motmorilonita, argilomineral constituído por placas ou lâminas de perfil irregular, que estão dispostas em um arranjo 2:1. As argilas 2:1, ou TOT, são formadas por um “sanduíche” de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como

“recheio”. Figura 1. (LUNA; SCHUCHARDT, 1999)

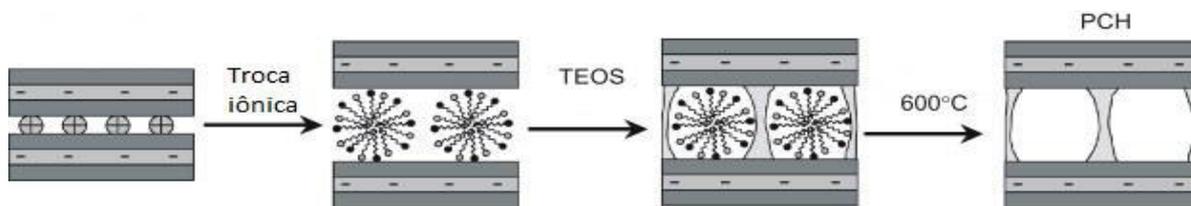
Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita



Fonte: SABOYA, 2016

A argila porosa heteroestruturada (PCH) foi sintetizada inicialmente por Galarneau; et al. (1995), tendo como modelo a obtenção de sílicas mesoporosas, modelo relatado por Mobil Catalytic Materials (MCM) em Beck et al., (1992) e nas argilas pilarizadas também conhecidas pela sigla PILCs (Pillared Clay). A combinação de micro e mesoporosidade são adquiridas ao aumentar o espaçamento intercamadas de um filossilicato lamelar, formando um molde, pela adição de surfactantes catiônicos, sendo estes posteriormente removidos, por calcinação ou extração com solvente. Vários parâmetros na síntese irão influenciar as características do PCH, como o mineral argiloso de partida, os surfactantes e co-surfactantes escolhidos, o precursor responsável por conectar as camadas e o método de remoção do surfactante e co-surfactante empregados (CECILIA et al., 2018). Características como alta estabilidade térmica e hidrotérmica, acidez superficial e propriedades de troca iônica significativas, torna estes materiais suportes com promissora aplicação (CHMIELARZ et al., 2009). Sendo a presença de alta área superficial e micro, meso e macroporosidade nas PCH, o que as torna adequadas para acomodar grandes moléculas, como os triglicerídeos ou ácidos graxos. (SABOYA et al., 2016)

Figura 2 – Esquema de formação das argilas porosas heteroestruturadas – PCH



Fonte: Adaptado de Chmielarz, et al. (2009)

### 2.3 Ativação de PCH

As PCHs podem ser modificadas pela introdução de componentes catalíticos ativos que, ao alterar certas propriedades, resultem em satisfatória atividade catalítica, agregando funções diversas e possibilitando aplicação a variados sistemas.

A modificação de PCH pela incorporação de ZnO, é relatada com aplicação na fotocatalise. A combinação da formação porosa da heteroestrutura da argila para melhorar a capacidade adsortiva e a reutilização adquiridas pela escolha do suporte, junto a sensibilidade da luz visível torna ideal a utilização da fotocatalise, sendo eficiente e de baixo custo. Aplicada a degradação de corantes e outros compostos orgânicos, podendo ainda a partir da adição de complexos de Ru ou Ti, obter melhores resultados. (FATIMAH et al., 2021).

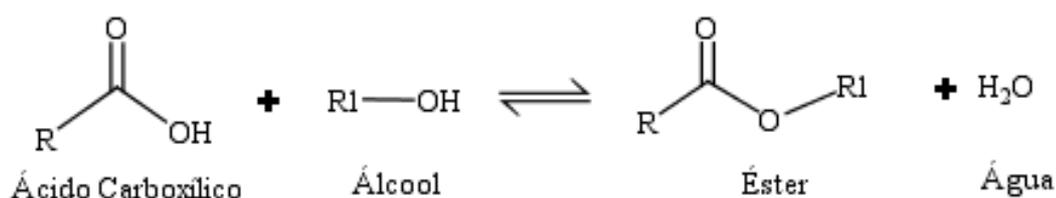
Redução catalítica seletiva (SCR) de NO com propileno, foi investigado em heteroestruturas de argila porosa modificadas com  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (CuFe-PCH). O material formado tinha alta cristalinidade, boa capacidade redox, grande proporção de oxigênio de rede, alta densidade de sítios ácidos e forte acidez de Brønsted, que foram todos responsáveis por uma atividade catalítica maior de SCR. (YUAN et al., 2019).

Uma característica muito importante dos materiais PCH é sua acidez superficial. Os centros ácidos encontram-se localizados na superfície das camadas da argila e, assim, a acidez superficial está relacionada principalmente com a acidez da argila usada para a síntese da PCH. Para que o material adquira acidez desejada e seja empregado como catalisador, sua funcionalização se dá pela incorporação de heteroátomos, como exemplo temos o Al. (CHMIELARZ et al., 2009; ZHOU et al., 2004).

## 2.4 Esterificação

Para a formação de ésteres, ácidos carboxílicos reagem com álcoois através de reação de condensação, esterificação (Figura 3). Nas reações catalisadas por ácidos, dá-se o nome de esterificação de Fischer.

Figura 3 - Reação de Esterificação



Fonte: Autor

As reações de esterificação tendem a ocorrer lentamente quando na ausência de ácidos fortes, mas, se um ácido carboxílico reage com um álcool na presença de catalisadores ácidos, a reação irá atingir seu equilíbrio em poucas horas. No mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos, ocorre a protonação do ácido graxo por um ácido de Bronsted, promovendo o ataque nucleofílico do álcool a carbonila, fazendo com que seja formado um intermediário tetraédrico que sofrerá um rearranjo, seguida da perda de uma molécula de água e formação de uma molécula de éster (SABOYA, 2016).

A aplicação na reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois, na presença de catalisadores ácidos, leva à obtenção de ésteres de cadeias longa, entre eles, biocombustíveis e materiais de alto valor agregado nas áreas de plásticos, medicamentos, cosméticos, alimentos, intermediários etc. Os catalisadores ácidos convencionalmente utilizados para a esterificação, são os ácidos líquidos como: ácido sulfúrico, sulfônico e fosfórico. Estes catalisadores desempenham alto rendimento, com conversões quase completas de ácidos carboxílicos em ésteres, devido à alta acidez e solubilidade na mistura reacional. No entanto, o uso de catalisadores ácidos homogêneos traz uma série de complicações, como a difícil separação e recuperação do catalisador, poluição ambiental, corrosão e sensibilidade à água (NGAOSUWAN; GOODWIN; PRASERTDHAM, 2016).

## 2.5 Ésteres

A família dos ésteres pode ser classificada em: ésteres de álcool poli-hídrico (poliol); ésteres simples; e, ésteres complexos. Os ésteres podem ainda ser categorizados quanto à origem: ésteres de ocorrência natural - triglicerídeos vegetais e animais, derivados de vegetais, derivados de animais e sintéticos. Os óleos vegetais mais usados são óleo de palma, óleo de soja, óleo de colza, óleo de girassol, óleo de palmiste e óleo de coco. O óleo de palma é a principal fonte de ácidos oleico (C18: 1) e palmítico (C16: 0). Os óleos de soja, colza e girassol são as principais fontes de ácidos linoléico (C18: 2) e linolênico (C18: 3). Os óleos de palmiste e de coco são as principais fontes de ácidos com comprimentos de cadeia médios entre C8 e C14 (CHAO, et al. 2018).

Os ésteres, produtos que podem ser obtidos tanto por reação de esterificação quanto por transesterificação, podem ser utilizados com os mais diversos fins, aplicação em fármacos (NAKAMURA, et al. 2017), cosméticos (BOM, et al. 2019), atividade antibacteriana e emulsionante em alimentos (ZHAO, et al. 2015); (CASAS-GODOY, et al. 2016), biocombustível (ZHANG, et al. 2015) e biolubrificantes (VITIELLO, et al. 2017). Os lubrificantes, usados em motores a fim de reduzir danos e desgaste de peças, diminuem o atrito, possuindo ainda como maior vantagem de seu uso, a economia de combustível consumido pelo motor em questão (KASUYA, et al. 2017).

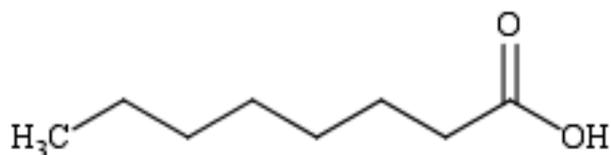
Os lubrificantes são usados com a finalidade de reduzir danos e gastos, provocados pelo atrito. A redução do atrito auxilia na conservação das peças do motor, além de ser fator essencial para garantir economia de energia visto que, segundo Holmberg, Andersson e Erdemir (2012), um terço da energia do combustível, é consumida para superar o atrito no motor, transmissão, freios e pneus, em um automóvel de passageiros (KASUYA et al., 2017). As vantagens de substituir os produtos de lubrificação comuns pelo emprego dos biolubrificantes são significativas. Os biolubrificantes possuem alto índice de viscosidade; assim, sua viscosidade não varia com a temperatura tanto, como acontece no óleo mineral, possibilitando que sejam aplicados a temperaturas elevadas (OH et al., 2013).

## 2.6 Ácido caprílico

O ácido caprílico (Figura 4) é um ácido graxo saturado de cadeia curta, contendo oito átomos de carbono, também conhecido como ácido octanóico. Leite materno humano, leite bovino e alguns óleos específicos, como óleo de coco, são fontes naturais de ácido

caprílico (JENSEN et al., 1990; NAIR et al., 2005).

Figura 4- Estrutura do Ácido Caprílico



Fonte: Autor

Além de desempenhar papel essencial no metabolismo celular, os ácidos graxos podem ser usados como intermediários químicos para a síntese de diversos produtos valiosos, como hidrocarbonetos alceno/alceno, álcoois graxos e ésteres alquílicos de ácidos graxos.

A química da superfície do ácido octanóico é estudada em uma folha de cobre e monocristais de Cu, com interesse na obtenção dos chamados de lubrificantes de limite, que se ligam fortemente à superfícies para evitar a adesão entre as interfaces de contato, diminuindo assim o atrito, obtendo bons resultados. (BAVISOTTO, et al. 2021)

## 2.7 Técnicas de caracterização dos catalisadores

### 2.7.1 Difração de raio-X (DRX)

A técnica de Difração de raios-X (DRX) é aplicada na obtenção de determinadas propriedades dos materiais, tais como: estrutura cristalina e o grau de cristalinidade, identificação quantitativa das fases existentes no material; parâmetros da cela unitária; tamanho dos cristalinos. Aplicada a análise de materiais na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. (QUINTELLA, 2009)

### 2.7.2 Adsorção e dessorção de $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

A adsorção e dessorção de  $N_2$  é uma técnica bastante utilizada na caracterização de adsorventes e catalisadores, já que fornece as propriedades físicas do material. Essa técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica, volume de poros e distribuição dos diâmetros de poros das amostras. (FERREIRA, 2016). Com os resultados obtidos por essa técnica, é possível analisar a qualidade do material em estudo, com o intuito de comprovar a

eficiência do seu processo de síntese, por exemplo.

### ***2.7.3 Dessorção de amônia à temperatura programada***

Nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte. Ao realizar técnicas de dessorção térmica tem-se como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorrerá. Outro objetivo é quantificar a superfície ácida de sólidos, sendo a técnica utilizada com esta finalidade. A amônia é utilizada como adsorbato devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos microporos. Além disso, pelo fato da adsorção poder ocorrer nas formas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ , identifica tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted. No entanto, essa técnica permite a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não podendo diferenciar entre os sítios de Lewis dos de Brønsted. (BARRETO, 2011)

## **2.8 Técnicas de caracterização dos produtos de esterificação**

### ***2.8.1 Índice de acidez***

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres em óleos vegetais ou em gorduras. Essa propriedade está diretamente relacionada a qualidade e as condições de conservação da matéria prima, além da pureza e do tipo do óleo. Quando o óleo não está em boas condições, o mesmo apresenta um alto teor de acidez, e dependendo do índice de acidez, o óleo não desempenhará sua função com eficiência. Além disso, o índice de acidez é bastante utilizado para calcular a conversão de óleos ou ácidos graxos em bioprodutos de alto valor agregado (COSTA, 2006).

### ***2.8.2 Espectroscopia de Infravermelho***

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que determina os grupos funcionais de uma amostra através da frequência de absorção característica de cada grupo funcional. Essas frequências têm vibrações específicas que podem ser de estiramento ou de deformação, correspondendo ao nível de energia das moléculas (SILVERSTEIN et al,

1994,apud OLIVEIRA, 2011).

Esse método pode analisar amostras líquidas, sólidas e gasosas. Utiliza-se a interação da radiação eletromagnética com os átomos e as moléculas para fornecer informações quantitativas e qualitativas do material estudado, ao analisar o comprimento de onda ou a frequência do espectro de energia que é absorvido ou emitido (OLIVEIRA, 2011).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é um método muito mais amplo do que espectrômetro dispersivo, pois recolhe dados de uma vasta gama espectral, a transformada de Fourier, processo matemático utilizado para transformar os dados obtidos em espectros de radiação.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Na Tabela 1 estão apresentados os reagentes comerciais empregados no preparo dos catalisadores e na Tabela 2 estão os reagentes comerciais empregados nas reações de esterificação e determinação do índice de acidez, com suas respectivas informações sobre pureza e fornecedores.

Tabela 1 - Reagentes comerciais empregados na síntese dos catalisadores

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Marca
1-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99	Acros Organics
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	99	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	99	Sigma-Aldrich
Hexadecilamina	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> N	90	Sigma-Aldrich
Propóxido de Zircônio IV	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	70	Sigma-Aldrich
Tetracloro de Titânio	TiCl <sub>4</sub>	98	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	98	Sigma-Aldrich

Tabela 2 - Reagentes comerciais empregados nas reações de esterificação e determinação do índice de acidez

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Marca
2-etil-1-hexanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	99	Sigma-Aldrich, EUA
Amberlyst -15	-	-	Sigma-Aldrich, EUA
Ácido Caprílico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	98	Synth
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,8	Neon
Hidróxido de potássio	KOH	85	Neon
Fenolftaleína	-	-	TecLab

## 3.2 Preparação dos catalisadores de Ti e Zr suportados em argila porosa heteroestruturada (PCH)

As PCHs foram preparadas a partir de uma bentonita bruta, obtida em Almería (Espanha), fornecida pela empresa Gador S.A. Este material possui grande proporção de montmorilonita, sendo fonte desta. (BOUDISSA, et al. 2019) (LIN, et al. 2002)

Inicialmente, a bentonita foi tratada pelo processo de sedimentação para purificação da fração de montmorilonita. Em seguida, tratou-se a montmorilonita utilizando solução de NaCl 1 M para obtenção da montmorilonita homoiônica (Mont-Na).

A síntese das PCHs, 10g de Mont-Na foram tratadas com solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMABr), 36g em 400mL de 1-propanol (99,9% VWR) sob agitação para que a troca catiônica (Na + por HDTMA +) fosse favorecida, o que leva à expansão no distanciamento entre camadas. Após 72h, a suspensão foi filtrada e lavada com água para que o excesso de HDTMA<sup>+</sup> fosse removido e o pH neutro fosse obtido na água de lavagem. O sólido foi então suspenso em 1000mL de água e deixado sob agitação durante 24h. Passado este período, uma solução de 3,6g de hexadecilamina (HDA) dissolvidas em 100mL de 1-propanol, usada como co-surfactante, foi adicionada à solução contendo o sólido e agitada por 24h.

Os pilares foram gerados pela incorporação de 0,2 mol de Si/Zr ou Si/Ti com razão molar Si/Zr ou Si / Ti de 5, na forma de seus respectivos alcóxidos, previamente dissolvidos em 40mL de 1-propanol. O gel obtido foi então deixado sob agitação por 72h, depois foi filtrado e lavado com água e etanol, sendo seco a 60°C durante 12h. Por fim, foi calcinado a 550°C com taxa de 1°C/min durante 6h, para que o surfactante fosse removido. Os suportes catalíticos foram rotulados como PCH-Si/Zr, para o PCH pilarizado com sílica-zircônia de razão molar Si / Zr = 5 e PCH-Si/Ti, para o PCH pilarizado com sílica-titânia de razão molar Si / Ti = 5.

## 3.3 Técnicas de caracterização dos catalisadores

### 3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina do material obtido foi determinada através do método analítico baseado em emprego de raios-X. Para obtenção dos difratogramas de raio-X, utilizou-se um difratômetro automatizado X'Pert ProMPD (PANalytical), equipado com

monocromador primário Ge (111) e um detector X'Celerator. Os difratogramas foram registrados na faixa de  $2\theta$  de  $1-70^\circ$  com tamanho de etapa de  $0,017^\circ$ .

### ***3.3.2 Adsorção e dessorção de $N_2$ a $-196^\circ C$***

A determinação das propriedades texturais dos catalisadores foram avaliadas partindo das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$ , pela análise de área superficial e porosidade em equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020. Antes de dar início às medidas de adsorção de nitrogênio, as amostras foram previamente tratadas à  $200^\circ C$  e  $10^{-4}$  mbar por 10h para degaseificação das mesma. As isotermas para adsorção e dessorção de  $N_2$  foram obtidas a partir dos dados do volume de nitrogênio adsorvidos a diferentes pressões relativas. Para calcular a área superficial específica das amostras, usou-se da equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET), volume e distribuição de poros a partir de um gráfico  $P/V$  ( $P_0/P$ ) versus  $P/P_0$  (BARRET, et al. 1951; BRUNAUER, et al. 1938).

### ***3.3.3 Dessorção de amônia à temperatura programada***

A acidez total dos catalisadores, foi medida através da dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- $NH_3$ ). Inicialmente uma amostra de cada catalisador (80 mg) foi aquecida à temperatura de  $550^\circ C$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ , sendo mantida a esta temperatura durante 10 min, sob fluxo de He  $35 \text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram então resfriadas a  $100^\circ C$  e, em seguida, foram expostas ao fluxo de amônia pura por 5 min. Para remover a amônia fisissorvida, as amostras foram tratadas usando fluxo de He ( $35 \text{ mL min}^{-1}$ ) novamente. TPD- $NH_3$  foi realizado entre  $100$  e  $550^\circ C$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  usando um fluxo de He e temperatura de  $550^\circ C$  mantida por 15 min. Em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC14A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) foi analisada a amônia dessorvida.

## **3.4 Atividade Catalítica**

A atividade catalítica foi avaliada através da reação de esterificação do ácido caprílico com 2-etilhexanol, onde foram utilizados os catalisadores PCH-Si/Ti, PCH-Si/Zr e Amberlyst-15. Para determinação da obtenção do éster resultante, a conversão é determinada através do Índice de acidez do produto.

### 3.4.1 Esterificação do ácido caprílico com 2-etil-1-hexanol

A reação de esterificação foi realizada em um sistema composto por um balão de fundo redondo em refluxo, imerso em banho de glicerina, mantendo-se a temperatura e agitação constantes, termômetro e linha de fluxo de nitrogênio também foram acoplados ao reator.

Ao reator foi adicionado 5g de ácido caprílico e as quantidades de álcool 2-etilhexanol e catalisador, obedecendo as proporções de 1:4 ácido-álcool e de 5% da massa de ácido em catalisador. Os catalisadores foram previamente ativados a 90°C por no mínimo 40 minutos.

As reações foram realizadas às temperaturas de 80, 100 e 120°C, com os catalisadores anteriormente descritos, PCH-Si/Zr, PCH-Si/Ti e ainda com o Amberlyst-15, usado como catalisador padrão comercial.

Após 6h de reação, os catalisadores foram removidos por filtração à vácuo e o produto da reação foi destilado à vácuo Kugelrohr-BUCHI, para remover o álcool remanescente.

### 3.4.2 Determinação da acidez e conversão do ácido caprílico

O índice de acidez corresponde a quantidade de KOH, em miligramas, necessária para neutralizar 1g de amostra, sendo assim expresso, como mg KOH/g.

O procedimento consistiu em se pesar 1g de amostra do produto da reação de esterificação destilado, em um erlenmeyer de 125mL. A este, foram adicionados 10mL de etanol neutralizado e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína 1 % p/v. Titulou-se com solução aquosa de hidróxido de potássio 0,1M padronizada, até o surgimento de cor levemente rósea. A análise do índice de acidez é realizada em duplicata.

Para a verificação da conversão do ácido caprílico, o índice de acidez das amostra, expresso em mg KOH/g, é calculado pela Equação 1:

$$\text{Índice de acidez (mgKOH/g)} = \frac{V_m \times 56,11 \times 0,1 \times f}{\text{mm}} \quad (1)$$

Onde:

- $V_m$  (volume médio da solução titulante, gasta nas titulações);
- 0,1 ( molaridade teórica da solução titulante);
- $f$  ( fator de correção da solução titulante)
- $m$  (massa média pesada de amostra).

A conversão em porcentagem do ácido caprílico em éster, é calculada pela Equação 2:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{Ia_0 - Ia}{Ia_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- $Ia_0$  ( Índice de acidez inicial do ácido caprílico);
- $Ia$  ( Índice de acidez após a reação de esterificação).

### 3.5 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes no ácido caprílico e nos produtos obtidos das reações de esterificação, com os catalisadores Amberlyst-15, PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet IS5 FTIR, na região do infravermelho médio de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

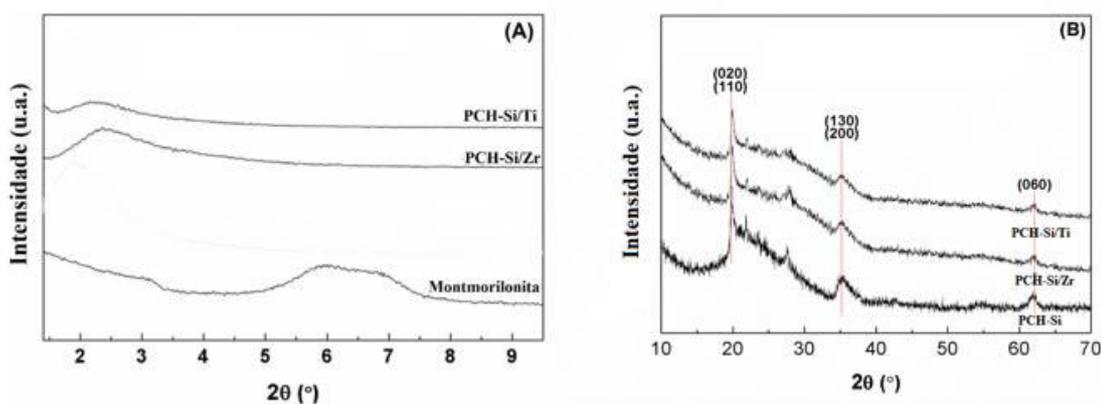
### 4.1 Caracterização dos catalisadores de Ti e Zr suportados em argila porosa heteroestruturada (PCH)

#### 4.1.1 Difração de Raio-X

Os difratogramas de baixo ângulo de PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr (Gráfico 1A) revelam a formação de uma ampla reflexão  $2\theta \approx 2-2,5^\circ$ , atribuído ao plano de reflexão  $d_{001}$ , o que confirma a formação de um material expandido. Os pilares sílica-zircônia ou sílica-titânia, sustentam essas camadas em cada caso. A adição de heteroátomos favorece a delaminação da montmorilonita, levando a uma estrutura menos ordenada, o que provoca diminuição na intensidade do pico de difração.

Os difratogramas de alto ângulo (Gráfico 1B), indicam que a adição dos heteroátomos de Zr e Ti provoca uma perda parcial das reflexões basais. É ainda observado que, os reflexos não basais diminuem ligeiramente devido a formação dos pilares após adição dos heteroátomos de Zr e Ti, causando deslocamento aleatório entre camadas, corroborando a formação de uma estrutura mais desordenada.

Gráfico 1 - Difratogramas de raios-X de baixo ângulo ( $2-10^\circ$ ) da montmorilonita e dos catalisadores PCH-Si/Zr e PCH-Si/Ti (A) e alto ângulo ( $10-70^\circ$ ) dos catalisadores PCH-Si, PCH-Si/Zr e PCH-Si/Ti (B)



Fonte: Adaptado de CECILIA et al., 2018

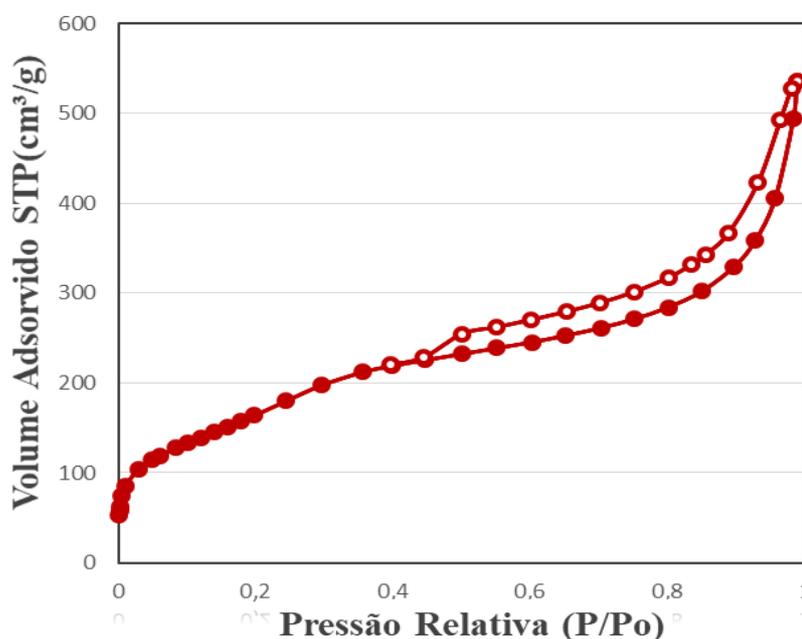
#### 4.1.2 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

A técnica usada foi empregada para a determinação da área superficial específica, distribuição dos diâmetros de poros e volume de poros das amostras. Os dados de área superficial são importantes para se avaliar a influência da incorporação de Ti e Zr no material mesoporoso PCH.

De acordo com a classificação IUPAC, aprimorada por Rouquerol et al.(1999), todas as PCHs exibem uma combinação de isotermas do tipo I e do tipo II, com histerese do tipo H3. Estas isotermas estão relacionadas à presença de microporosidade, o qual está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fendas. A incorporação de Zr ou Ti leva a contração dos loops de histerese atribuída à presença de poros na forma de cunha, cone e/ou placas paralelas inacessíveis, que está diretamente relacionado com uma estrutura de castelo de cartas típica de minerais de argila delaminados. (SING, 1985)

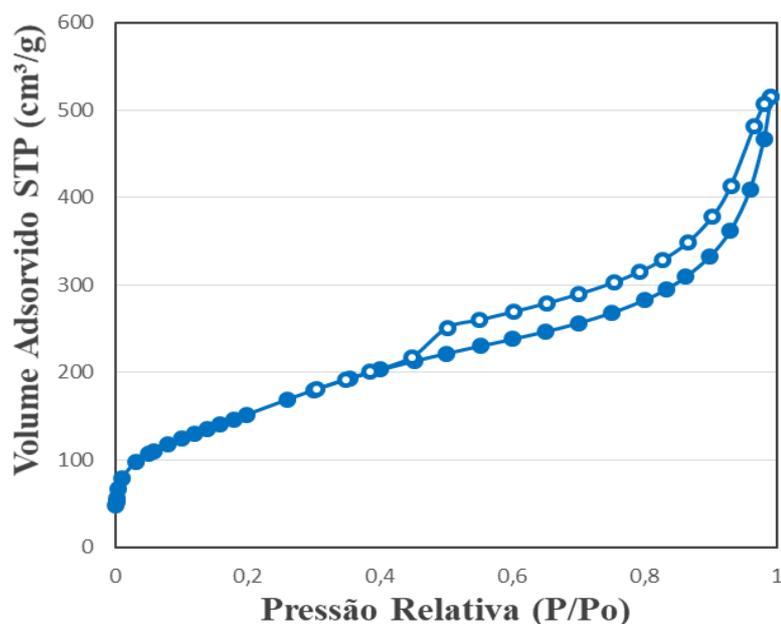
As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C e as propriedades texturais, dos catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr estão apresentadas nos Gráficos 2 e 3; e na Tabela 3, respectivamente.

Gráfico 2 - Isoterma de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N<sub>2</sub> para o catalisador PCH-Si/Zr



Fonte: Autor

Gráfico 3 - Isotherma de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N<sub>2</sub> o catalisador PCH-Si/Ti



Fonte: Autor

Considerando que a montmorilonita inicial apresenta um  $A_{\text{BET}}$  de 49 m<sup>2</sup>/g, ocorre um aumento considerável da área superficial específica após a troca catiônica pela substituição dos cátions Na<sup>+</sup> por um cátion volumoso e a formação da estrutura em pilares, obtendo-se valores de  $A_{\text{BET}}$  de 608 e 562 m<sup>2</sup>/g para PCH-Si/Zr e PCH-Si/Ti, respectivamente. De acordo com a literatura, a incorporação de heteroátomos favorece a delaminação das lâminas de montmorilonita (CHMIELARZ, et al. 2011), levando a uma perda da microporosidade, então uma proporção de seu  $A_{\text{BET}}$  é atribuída às interpartículas, pela formação de uma estrutura de castelo de cartas, principalmente no caso da PCH-Si/Ti.

A resina macroreticular Amberlyst-15, apresenta  $A_{\text{BET}}$  de 42 m<sup>2</sup>/g, o que favorece o acesso dos reagentes aos sítios ativos. (GRANOLLERS, et al. 2010)

Tabela 3 - Propriedades texturais da montmorilonita e dos catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr

<b>Amostra</b>	<b>A<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>TOTAL</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>TOTALmicrop.</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub></b> <b>(nm)</b>
Montmor.	49	0,109	0,009	12,4
PCH-Si/Ti	562	0,796	0,164	6,8
PCH-Si/Zr	608	0,829	0,212	6,8

#### 4.1.3 Dessorção de amônia à temperatura programada

A quantidade de sítios ácidos da montmorilonita de partida e dos catalisadores foi avaliada por TPD-NH<sub>3</sub>. Minerais argilosos, como a montmorilonita, apresentam sítios ácidos devido à substituição isomórfica do alumínio pelo silício, que gera uma carga de deficiência levando à formação de sítios ácidos. Além disso, é bem conhecido na literatura que a incorporação de heteroátomos na estrutura de silício também pode aumentar a quantidade de sítios ácidos de um material poroso. Assim, a incorporação de titânio e zircônio provoca um aumento da quantidade de sítios ácidos disponíveis, sendo 395 μmol g<sup>-1</sup> para PCH-Si/Ti e 460 μmol g<sup>-1</sup> para PCH-Si/Zr.

Tabela 4 - Propriedades ácidas da montmorilonita e dos catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr

<b>Amostra</b>	<b>Acidez total (μmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade de sítios ácidos (μmol NH<sub>3</sub> m<sup>-2</sup>)</b>
Montmor.	125	2,55
PCH-Si/Ti	395	0,70
PCH-Si/Zr	460	0,76

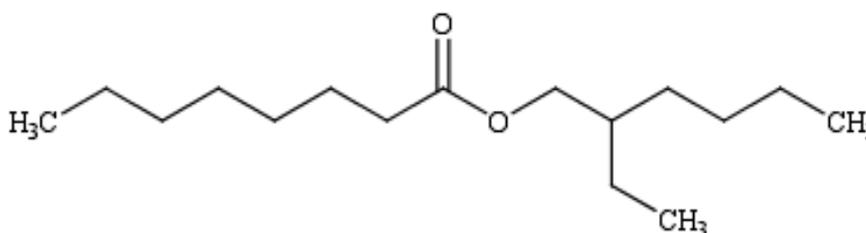
Fonte: Autor

## 4.2 Testes Catalíticos

Nesta sessão será apresentada a atividade catalítica dos catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr, avaliados na reação de esterificação do ácido caprílico com 2-etilhexanol. Foi testado ainda nesta reação, sob as mesmas condições, o catalisador Amberlyst-15, utilizado como parâmetro comercial.

Para avaliar a atividade catalítica das PCHs, estas foram utilizadas na reação de esterificação do ácido caprílico com 2-etilhexanol sob três temperaturas, 80, 100 e 120°C. O parâmetro avaliado é o índice de acidez, onde podemos calcular por ele, quanto em porcentagem do ácido, foi convertido no éster de interesse (Figura 5).

Figura 5 - Estrutura éster majoritário da reação de esterificação de Ácido caprílico e 2-etil-1-hexanol



Fonte: Autor

As maiores conversões da reação de esterificação dentre as condições descritas, para cada um dos catalisadores foi encontrada sob a temperatura de reação de 120°C, como seria esperado, visto a grande energia necessária para promover a reação devido ao comprimento da cadeia do álcool 2-etilhexanol.

O índice de acidez do ácido caprílico foi medido, obtendo 381,5 mg KOH/g de amostra.

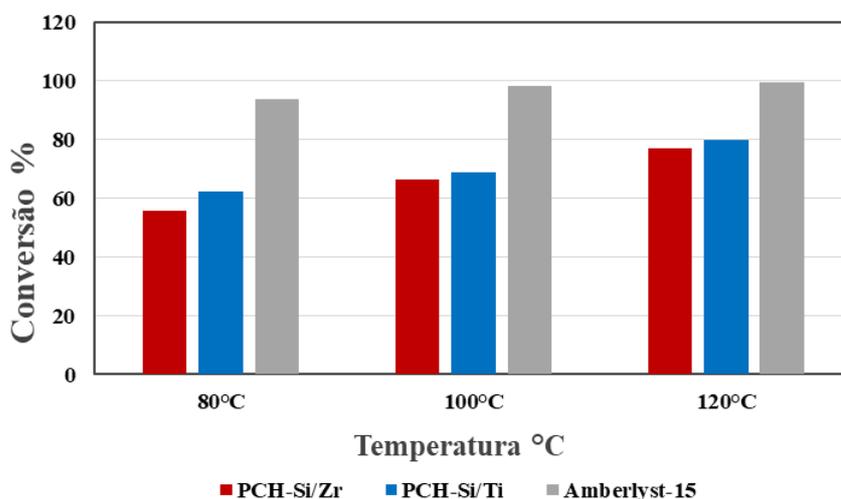
Tabela 5 - Índice de acidez (mgKOH/g) dos produtos das reações de esterificação de Ácido caprílico com 2-etilhexanol a 80, 100 e 120°C, para os catalisadores PCH-Si/Zr, PCH-Si/Ti e Amberlyst- 15

Catalisador	80°C	100°C	120°C
PCH-Si/Zr	168,94	129,0	86,97
PCH-Si/Ti	143,59	117,94	76,39
Amberlyst-15	23,65	6,33	0,92

Fonte: Autor

Dos três catalisadores testados, Amberlyst-15 proporcionou maior conversão da reação para cada uma das temperaturas empregadas. Podendo ser atribuído principalmente ao fato de possuir maior caráter ácido que as PCHs avaliadas. Foi observado que os catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr ficaram numa faixa de conversão de 70-78%, enquanto o catalisador Amberlyst-15 apresentou uma conversão de 99%. Os catalisadores avaliados, apresentaram boa atividade catalítica para a reação de esterificação do ácido caprílico com 2-etilhexanol.

Gráfico 4- Conversão da reação de esterificação para os catalisadores PCH-Si/Zr, PCH-Si/Ti e Amberlyst- 15, sob 80, 100 e 120°C



Fonte: Autor

#### 4.3 Caracterização dos produtos por espectroscopia na região do infravermelho

Análises de espectroscopia de infravermelho (IR) foram realizadas para o ácido caprílico e os produtos das reações de esterificação sob 100°C, com os catalisadores PCH-Si/Ti, PCH-Si/Zr e Amberlyst-15.

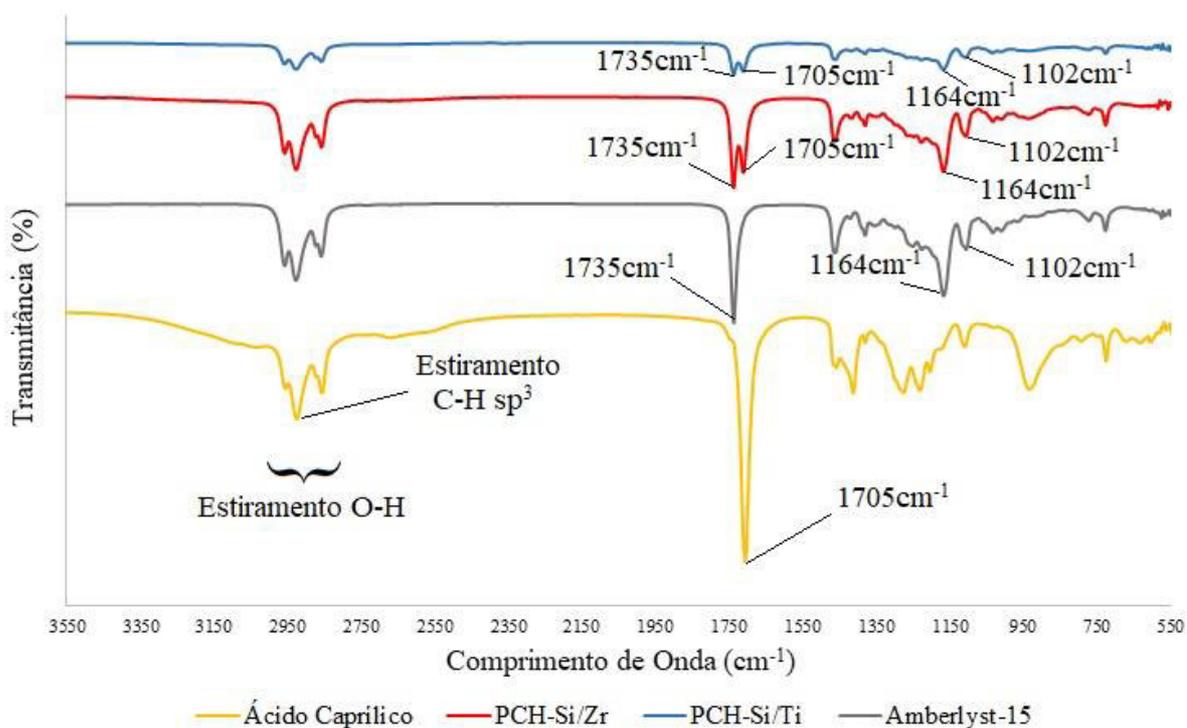
Os espectros de IR para o ácido caprílico e os produtos da reação de esterificação a 100°C utilizando os catalisadores PCH-Si/Zr, PCH-Si/Ti e Amberlyst-15, respectivamente, mostram o comportamento da reação de esterificação, que partindo de um ácido carboxílico, produz um éster.

No espectro pode-se observar um estiramento largo na região entre 3400-2400  $\text{cm}^{-1}$ , para o Ácido caprílico, característico do grupo -OH e um estiramento sobreposto, dentro

desta região que corresponde a C-H  $sp^3$ . O monitoramento da reação de esterificação do ácido caprílico pelo espectro de IR é observado pelo deslocamento da banda na região  $1705\text{ cm}^{-1}$ , característico da carbonila do ácido carboxílico para a região de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , característico da carbonila do éster. O aparecimento das bandas nas regiões  $1164$  e  $1102\text{ cm}^{-1}$ , uma mais forte que a outra, correspondem a C-O da função éster.

Para os catalisadores avaliados, PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr, as bandas nas regiões características das carbonilas de ácido carboxílico e éster coexistem, como esperado visto que, por a conversão não ser completa, reagente e produto coexistem.

Gráfico 5 - Espectro FTIR para o ácido caprílico e os produtos da reação de esterificação de ácido caprílico e 2-etilhexanol com os catalisadores PCH-Si/Ti, PCH-Si/Zr e Amberlyst-15



Fonte: Autor

## 5 CONCLUSÃO

Através deste trabalho, é possível constatar a efetividade no uso de catalisadores heterogêneos tendo a argila porosa heteroestruturada PCH como suporte catalítico e a sua aplicabilidade em reações de esterificação. Avaliando as propriedades físico-químicas do material, observa-se o aumento na atividade catalítica ao incorporar heteroátomos ao suporte catalítico, sendo a incorporação comprovada para o método de síntese citado destes materiais, pelos difratogramas de alto e baixo ângulo por difração de raio-X referenciados.

A formação das estruturas em pilares após a incorporação de Zr, Ti e sílica, ao suporte aumenta a atividade catalítica dos materiais, melhorando as conversões dos produtos para as reações onde estes são utilizados.

Para os catalisadores PCH-Si/Ti, PCH-Si/Zr e Amberlyst-15, avaliados na reação de esterificação do ácido caprílico com álcool 2-etil-1-hexanol, o aumento de conversão com a temperatura ficou em média 0,48% por grau Celsius. As conversões mais altas alcançadas foram a temperatura mais alta testada, 120°C. Foi observado que os catalisadores PCH-Si/Ti e PCH-Si/Zr ficaram em uma faixa de conversão entre 77-80%, enquanto o catalisador Amberlyst-15 apresentou uma conversão de 99%.

Portanto pode-se concluir que os catalisadores de Zr e Ti apresentaram boa atividade catalítica para a reação de esterificação do ácido caprílico com álcool 2-etil-1-hexanol.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de Aluminas sintetizadas por sol-gel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2005.
- AHARMER, M.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 221, n. 1-2, p. 45-62, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x\(01\)00794-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x(01)00794-3).
- BAHRANOWSKI, K.; WIODARCZYK, W.; WISŁA-WALSH, E.; GAWEŁ, A.; MATUSIK, J.; KLIMEK, A.; GIL, B.; MICHALIK-ZYM, A.; DULA, R.; SOCHA, R.P. [Ti,Zr]-pillared montmorillonite – A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 202, p. 155-164, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.055>.
- BALASUBRAMANIAM, S.; NINOMIYA, S.; SASAKI, M.; QUITAIN, A.; KIDA, T.; SALDAÑA, M. D. A. Carbon-based solid acid catalyst derived from *Undaria pinnatifida* and its application in esterification. **Algal Research**, [S.L.], v. 55, p. 102272, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2021.102272>.
- BARRETO, A. M. F.; **Implementação da técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando espectrometria de massa quadrupolo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Faculdade de Ciências e tecnologia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 73, n. 1, p. 373-380, jan. 1951. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- BAVISOTTO, R.; RANA, R.; HOPPER, N.; TYSOE, W. T. Structure and reaction pathways of octanoic acid on copper. **Surface Science**, [S.L.], v. 711, p. 121875, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2021.121875>.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1 dez. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00053a020>.

BEZBRADICA, D.; CROVIC, M.; TANASKOVIC, S.; LUKOVIC, N.; CAREVIC, M.; MILIVOJEVIC, A.; KNEZEVIC-JUGOVIC, Z. Enzymatic Syntheses of Esters - Green Chemistry for Valuable Food, Fuel and Fine Chemicals. **Current Organic Chemistry**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 104-138, 8 dez. 2016. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/1385272821666161108123326>.

BOM, S.; JORGE, J.; RIBEIRO, H.M.; MARTO, J. A step forward on sustainability in the cosmetics industry: a review. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 225, p. 270-290, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.255>.

BOUDISSA, F.; MIRILÀ, D.; ARUS, V.; TERKMANI, T.; SEMAAN, S.; PROULX, M.; NISTOR, I.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation – Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 364, p. 356-366, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.070>.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CASAS-GODOY, L.; ARRIZON, J.; ARRIETA-BAEZ, D.; PLOU, F. J.; SANDOVAL, G. Synthesis and emulsifying properties of carbohydrate fatty acid esters produced from Agave tequilana fructans by enzymatic acylation. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 204, p. 437-443, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.153>.

CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; VILARRASA-GARCÍA, E.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E. Synthesis, Characterization, Uses and Applications of

Porous Clays Heterostructures: a review. **The Chemical Record**, [S.L.], v. 18, n. 7-8, p. 1085-1104, 27 fev. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/tcr.201700107>.

CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; FRANCO, F. Montmorillonite based porous clay heterostructures: influence of zr in the structure and acidic properties. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 176, p. 95-102, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.037>.

CECILIA, J.; SORIANO, M.; NATOLI, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; NIETO, J. L. Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur Using Vanadium Oxide Supported on Porous Clay Heterostructures (PCHs) Formed by Pillars Silica, Silica-Zirconia or Silica-Titania. **Materials**, [S.L.], v. 11, n. 9, p. 1562, 30 ago. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11091562>.

CHAO, C.; GÉNOT, C.; RODRIGUEZ, C.; MAGNIEZ, H.; LACOURT, S.; FIEVEZ, A.; LEN, C.; PEZRON, I.; LUART, D.; VAN HECKE, E. Emollients for cosmetic formulations: towards relationships between physico-chemical properties and sensory perceptions. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 536, p. 156-164, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.025>.

CHMIELARZ, L.; GIL, B.; KUŚTROWSKI, P.; PIWOWARSKA, Z.; DUDEK, B.; MICHALIK, M. Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica–titania pillars—synthesis and characterization. **Journal Of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 182, n. 5, p. 1094-1104, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.017>.

CHMIELARZ, L.; KOWALCZYK, A.; SKOCZEK, M.; RUTKOWSKA, M.; GIL, B.; NATKAŃSKI, P.; RADKO, M.; MOTAK, M.; DĘBEK, R.; RYCZKOWSKI, J. Porous clay heterostructures intercalated with multicomponent pillars as catalysts for dehydration of alcohols. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 160, p. 116-125, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.015>.

CHMIELARZ, L.; PIWOWARSKA, Z.; KUŚTROWSKI, P.; WĘGRZYN, A.; GIL, B.; KOWALCZYK, A.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R.; MICHALIK, M. Comparison study of

titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNO<sub>x</sub> process. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 53, n. 2, p. 164-173, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.009>.

CORMA, A. Influence of Diffusion and Adsorption of Reactants on Gas-Solid Catalytic Reactions on Zeolites. **Recent Advances In Zeolite Science, Proceedings Of The 1989 Meeting Of The British Zeolite Association**, [S.L.], p. 1-16, 1989. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991\(08\)60512-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(08)60512-1).

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de Mamona**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2006.

DEHGHANI, S.; HAGHIGHI, M. Sono-enhanced dispersion of CaO over Zr-Doped MCM-41 bifunctional nanocatalyst with various Si/Zr ratios for conversion of waste cooking oil to biodiesel. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 153, p. 801-812, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.023>.

FATIMAH, I.; ARDIANTI, S.; SAHRONI, I.; PURWIANDONO, G.; SAGADEVAN, S.; DOONG, R-A. Visible light sensitized porous clay heterostructure photocatalyst of zinc-silica modified montmorillonite by using tris(2,2'-bipyridyl) dichlororuthenium. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 204, p. 106023, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2021.106023>.

FERREIRA, A. R. O. **Propriedades de sílicas híbridas obtidas por co-condensação com HDTMS e TPOAC**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2016.

GALARNEAU, A.; BARODAWALLA, A.; PINNAVAIA, T.J. Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. **Nature**, [S.L.], v. 374, n. 6522, p. 529-531, abr. 1995. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/374529a0>.

GAO, X.; YU, X.; PENG, L.; HE, L.; ZHANG, J. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and ZrO<sub>2</sub>-doped mesoporous MCM-41 as a monolithic multifunctional catalyst for  $\gamma$ -valerolactone

production directly from furfural. **Fuel**, [S.L.], v. 300, p. 120996, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120996>.

GRANOLLERS, M.; IZQUIERDO, J. F.; TEJERO, J.; IBORRA, M.; FITÉ, C.; BRINGUÉ, R.; CUNILL, F. Isoamylene Trimerization in Liquid-Phase over Ion Exchange Resins and Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 49, n. 8, p. 3561-3570, 18 mar. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie901382p>.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, [S.L.], v. 47, p. 221-234, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>.

JENSEN, R. G.; FERRIS, A. M.; LAMMI-KEEFE, C. J.; HENDERSON, R. A. Lipids of Bovine and Human Milks: a comparison. **Journal Of Dairy Science**, [S.L.], v. 73, n. 2, p. 223-240, fev. 1990. American Dairy Science Association. [http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(90\)78666-3](http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(90)78666-3).

JIANG, B.; ZHU, T.; SONG, H.; LI, F. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization over Fe promoted Ni<sub>2</sub>P/SBA-15 catalyst. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 806, p. 254-262, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.242>.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Study of catalysts comprising zirconium sulfate supported on a mesoporous molecular sieve HMS for esterification of fatty acids under solvent-free condition. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 347, n. 2, p. 133-141, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.004>.

KARNJANAKOM, S.; KONGPARAKUL, S.; CHAIYA, C.; REUBROYCHAROEN, P.; GUAN, G.; SAMART, C. Biodiesel production from Hevea brasiliensis oil using SO<sub>3</sub>H-MCM-41 catalyst. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 47-55, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.032>.

KASUYA, M.; TOMITA, K.; HINO, M.; MIZUKAMI, M.; MORI, H.; KAJITA, S.; OHMORI, T.; SUZUKI, A.; KURIHARA, K. Nanotribological Characterization of Lubricants between Smooth Iron Surfaces. **Langmuir**, [S.L.], v. 33, n. 16, p. 3941-3948, 10

abr. 2017. American Chemical Society (ACS).  
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00148>.

LIN, F.H.; LEE, Y.H.; JIAN, C.H.; WONG, Jau-Min; SHIEH, Ming-Jiun; WANG, Cheng-Yi. A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. **Biomaterials**, [S.L.], v. 23, n. 9, p. 1981-1987, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00325-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00325-8).

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 104-109, fev. 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421999000100017>.

MARZEC, A.; RADECKA, M.; MAZIARZ, W.; KUSIOR, A.; PĘDZICH, Z. Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and their composites obtained by the sol-gel method. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 36, n. 12, p. 2981-2989, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.046>.

NAIR, M.K.M.; JOY, J.; VASUDEVAN, P.; HINCKLEY, L.; HOAGLAND, T.A.; VENKITANARAYANAN, K. S. Antibacterial Effect of Caprylic Acid and Monocaprylin on Major Bacterial Mastitis Pathogens. **Journal Of Dairy Science**, [S.L.], v. 88, n. 10, p. 3488-3495, out. 2005. American Dairy Science Association. [http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(05\)73033-2](http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(05)73033-2).

NAKAMURA, S.; ISHII, N.; NAKASHIMA, N.; SAKAMOTO, T.; YUASA, H. Evaluation of Sucrose Fatty Acid Esters as Lubricants in Tablet Manufacturing. **Chemical And Pharmaceutical Bulletin**, [S.L.], v. 65, n. 5, p. 432-441, 2017. Pharmaceutical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1248/cpb.c16-00745>.

NGAOSUWAN, K.; GOODWIN, J. G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 86, p. 262-269, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.010>.

OH, J.; YANG, S.; KIM, C.; CHOI, I.; KIM, J. H.; LEE, H. Synthesis of biolubricants using

sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 455, p. 164-171, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.032>.

OKUTAN, C.; ARBAG, H.; YASYERLI, N.; YASYERLI, S. Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH<sub>4</sub> dry reforming: effect of al, zr, and ti co-impregnation and al incorporation to sba-15. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 27, p. 13911-13928, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.052>.

OLIVEIRA, M. C. P. P. **Espectrofotometria no infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared): validação da análise do teor de uréia e de outros parâmetros de qualidade do leite**. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2011.

PAN, H.; WANG, J.; CHEN, L.; SU, G.; CUI, J.; MENG, D.; WU, X. Preparation of sulfated alumina supported on mesoporous MCM-41 silica and its application in esterification. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 35, p. 27-31, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.02.007>.

QUINTELLA, S. A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. ; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids* ; Academic Press: London, UK, 1999; Capítulo 13; pp. 439–447.

SABOYA, R. M. A. **Avaliação e desenvolvimento de catalisadores nanoporosos ácidos para obtenção de ésteres sintéticos lubrificantes a partir do ácido ricinoléico**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 145. 2016.

SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE, C. L. WO<sub>3</sub> -based catalysts supported on porous clay heterostructures (PCH) with Si–Zr pillars for synthetic esters production. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 124-125, p. 69-78, maio 2016. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.004>.

SANTOS, P. T. S. S. **Síntese de alumina pelo método sol-gel empregando-se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de São João del-Rei. Ouro Branco. 2016.

SING, K. S. W.. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 57, n. 4, p. 603-619, 1 jan. 1985. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 161-198, abr. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(98\)00058-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(98)00058-1).

VITIELLO, R.; TESSER, R.; RUSSO, V.; TURCO, R.; ANDINI, S.; SERIO, M. di. Loop reactor modeling for lubricants synthesis. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 329, p. 295-304, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.063>.

WEI, Y.; LI, G.; YI, Y.; LIU, J.; GUO, H. An octane mediated strategy towards Ti-containing HMS-type mesoporous materials incorporated with methyl for high-efficiency oxidative desulfurization. **Fuel**, [S.L.], v. 280, p. 118660, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118660>.

WILLING, A. Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. **Chemosphere**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 89-98, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00328-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00328-3).

YADAV, G. D.; GEORGE, G. Monoalkylation of biphenyl over modified heteropoly acids: novelty of cesium substituted dodecatungstophosphoric acid supported on hexagonal mesoporous silica. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 141, n. 1-2, p. 130-137, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.013>.

YUAN, M.; SU, Y.; DENG, W.; ZHOU, H. Porous clay heterostructures (PCHs) modified

with copper ferrite spinel as catalyst for SCR of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 375, p. 122091, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.122091>.

ZAINOL, M. M.; ASMADI, M.; ISKANDAR, P.; AHMAD, W. A. N. W.; AMIN, N. A. S.; HOE, T. T. Ethyl levulinate synthesis from biomass derivative chemicals using iron doped sulfonated carbon cryogel catalyst. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 281, p. 124686, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124686>.

ZHANG, Y.; LI, Y.; ZHANG, X.; TAN, T. Biodiesel production by direct transesterification of microalgal biomass with co-solvent. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 196, p. 712-715, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.052>.

ZHAO, L.; ZHANG, H.; HAO, T.; LI, S. In vitro antibacterial activities and mechanism of sugar fatty acid esters against five food-related bacteria. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 187, p. 370-377, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.108>.

ZHAO, Q.; YANG, C.; FANG, M.; JIANG, T. Performance of Brønsted-Lewis acidic ionic liquids supported Ti-SBA-15 for the esterification of acetic acid to benzyl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 594, p. 117470, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117470>.

ZHOU, C.; LI, X.; GE, Z.; LI, Q.; TONG, D. Synthesis and acid catalysis of nanoporous silica/alumina-clay composites. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 93-95, p. 607-613, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.014>.