

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

SARAH KAROLLINE SIQUEIRA CASTANHA

**ESTUDO CINÉTICO DA DESSORÇÃO DE MOLÉCULAS EM
ZEÓLITAS β -H**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2018

SARAH KAROLLINE SIQUEIRA CASTANHA

ESTUDO CINÉTICO DA DESSORÇÃO DE MOLÉCULAS EM ZEÓLITAS β -H

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica do Paraná, Câmpus Medianeira como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin.

MEDIANEIRA

2018

Castanha, Sarah

**Estudo Cinético Da Dessorção De Moléculas Em Zeólitas Hzsm-5/
Sarah Siqueira Castanha.
Medianeira. UTFPR, 2018
55 f.54 : il. ; 30 cm**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin.

**Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade
Tecnológica Federal do Paraná. Curso de Licenciatura em Química.
Medianeira, 2018.**

Bibliografia: f. 53 – 54

**1. Química. 2. Zeolitos. 3 .Termogravimetria. I.Stival Bittencourt, Paulo
Rodrigo, orient. II. Reinoldo Scremin, Fernando, coorient. III.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curso de Licenciatura
em Química. IV. Título.**

TERMO DE APROVAÇÃO**ESTUDO CINÉTICO DA DESSORÇÃO DE MOLÉCULAS EM ZEÓLITAS β -H**

Por

SARAH KAROLLINE SIQUEIRA CASTANHA

Este trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2) foi apresentado em 14 de dezembro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. A candidata foi arguida da Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.
Prof. Orientador

Fernando Reinoldo Scremin.
Prof^a. Co-orientador

Daniel Walker Tondo
Membro titular

Emerson Luis Pires
Membro titular

Documento original disponível na coordenação do curso de Licenciatura em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me permitiu chegar até aqui, e também a todos aqueles amigos, professores e familiares, que de alguma forma participaram e me apoiaram durante todo o curso. Um agradecimento especial ao Prof Dr. Fernando Reinoldo Scremin, por sua atenção e empenho comigo, para que este trabalho pudesse de fato se concretizar.

“Que todos os nossos esforços estejam sempre focados no desafio à impossibilidade. Todas as grandes conquistas humanas vieram daquilo que parecia impossível”. **(Charles Chaplin)**

RESUMO

CASTANHA, Sarah. Estudo Cinético Da Dessorção De Moléculas Em Zeólitas β -H. 55 f. 54 TCC (Curso de Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

O presente trabalho trata-se de análises termogravimétricas da adsorção de moléculas de butanal, butanol e ácido butanoico em Zeólita β -H, a energia de ativação destas reações foram calculadas pelo método Flinn-Wall-Ozawa e discutido o mecanismo de adsorção a nível molecular. Os resultados da espectroscopia ATR-FTIR e cálculos teóricos revelam que o mecanismo de adsorção predominante em Zeólitas β -H apresenta interação relevante por parte da carbonila, e não apenas da hidroxila.

Palavras-chave: Química. Zeólito. Termogravimetria.

ABSTRACT

Castanha, Sarah. Kinetic Study of Desorption of Molecules in β -H Zeolites . 55 f. 54 TCC (Course of Chemistry) - Federal University of Technology - Paraná. Medianeira, 2018.

The present work deals with thermogravimetric analyzes of the adsorption of butanal, butanol and butanoic acid in Zeolite β -H, the activation energy of these reactions were calculated by the Flinn-Wall-Ozawa method and discussed the adsorption mechanism at the molecular level . The results of ATR-FTIR spectroscopy and theoretical calculations show that the predominant adsorption mechanism in β -H zeolites presents a relevant interaction on the part of carbonyl, not only hydroxyl.

Keywords: Chemistry. Zeolite. Thermogravimetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Modelo da Reação de Esterificação de Fischer.....	14
Figura 2: Transesterificação de um triglicerídeo.....	17
Figura 3: Mecanismos de transesterificação catalisado por bases.....	18
Figura 4: Mecanismos de transesterificação catalisado por ácidos.....	19
Figura 5: Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	21
Figura 6: Mecanismo proposto para a reação de esterificação de ácido acético (AA) e etanol (E-OH) sobre sólidos ácidos segundo Bedard et al., 2012.....	23
Figura 7: A temperatura de uma fração de massa reagida escolhida para uma dada taxa de varredura de temperatura é usada com a Eq. 15 para determinar a energia de ativação. Os dados são para uma reação de primeira ordem.....	29
Figura 8: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do catalisador Zeólita β obtido em porta amostra aberto de Platina a partir de uma varredura linear de temperatura de 50 °C a 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂ inerte.....	31
Figura 9: Espectro de Infravermelho da Zeólita β antes e após o tratamento térmico realizado simultaneamente com a determinação do perfil termogravimétrico obtido por uATR com 16 varreduras e resolução de 2,0 cm ⁻¹	32
Figura 10: Análise de evolução de gases de zeólita β -NH ₃ obtida a partir da análise termogravimétrica representada em 3 dimensões.....	33
Figura 11: Análise de evolução de gases de zeólita β -NH ₃ obtida a partir da análise termogravimétrica representada em 2 dimensões.....	34
Figura 12: Isotermas para eliminação do excesso de adsorbato sobre o catalisador.....	35
Figura 13: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanal obtido em atmosfera inerte de N ₂ , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	38
Figura 14: Deconvolução Gaussiana da curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanal.....	39
Figura 15: Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -Butanal obtido em atmosfera inerte de N ₂ , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 °C.min ⁻¹	40
Figura 16: Gráfico de Flynn-Wall-Ozawa para sistema Zeolita β -Butanal.....	40
Figura 17: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanol obtido em atmosfera inerte de N ₂ , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	41
Figura 18: Deconvolução Gaussiana da curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanol.....	42
Figura 19: Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -Butanol obtido em atmosfera inerte de N ₂ , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 °C.min ⁻¹	43
Figura 20: Gráfico de Flynn-Wall-Ozawa para sistema Zeolita β -Butanol.....	43
Figura 21: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -ácido butanoico obtido em atmosfera inerte de N ₂ , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	45
Figura 22: Deconvolução Gaussiana da curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -ácido butanoico.....	46

Figura 23:Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -ácido butanoico obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $^{\circ}C.min^{-1}$	46
Figura 24:Gráfico de Flynn-Wall-Ozawa para sistema Zeolita β -ácido butanoico.	47
Figura 25:mecanismo convencional de adsorção do ácido acético sobre zeolita β	48
Figura 26:Mecanismo revisado de adsorção do ácido acético sobre zeolita β ..	48
Figura 27: Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -butanol, Zeolita β -butanal e Zeolita β -ácido butanoico obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $^{\circ}C.min^{-1}$	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores para determinação da adsorção molar de butanol, butanal e ácido butanoico em zeolitas β -H.....	37
---	----

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AA	Ácido acético
EA	Energia de ativação
E-OH	Etanol
ER	Eley-Rideal
LH	Langmuir-Hinshelwood
SAB	Ácido de Brønsted
TGA	Termogravimetria
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	17
3.2. CATÁLISE.....	17
3.3. CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	18
.....	20
3.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	20
3.5. ZEÓLITAS.....	20
3.6. MECANISMOS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ZEÓLITAS ÁCIDAS.....	22
3.7. TERMOGRAVIMETRIA.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR – ZEOLITA β	32
.....	36
5.2. ADSORÇÃO DE BUTANOL, BUTANAL E ÁCIDO BUTANOÍCO SOBRE ZEÓLITA β -H.....	36
5.3. COMPORTAMENTO TÉRMICO E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA DESSORÇÃO DOS SISTEMAS ZEOLITA β -ADSORBATO (BUTANOL, BUTANAL E ÁCIDO BUTANOÍCO).....	38
5.3.1. SISTEMA ZEOLITA β -BUTANAL.....	38
5.3.2. SISTEMA ZEOLITA β -BUTANOL.....	42
5.3.3. SISTEMA ZEOLITA β -ÁCIDO BUTANOÍCO.....	46
5.3.4. CONSIDERAÇÕES EM RELAÇÃO AO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS SOBRE ZEOLITAS β -H.....	49
6. CONCLUSÃO.....	52
7. REFERENCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

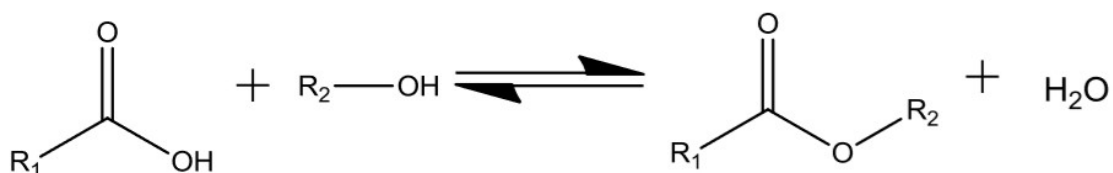
A sociedade atual é completamente dependente de seus recursos energéticos, os quais são basicamente oriundos de recursos não renováveis e/ou radiativos, que trazem consigo uma imensa lista de prejuízos para o meio ambiente e aliados ao alto custo de sua extração e transformação, acabam motivando cada dia mais a busca por novos recursos, que possam além de suprir as necessidades geradas pela escassez dos recursos não-renováveis, também possam reduzir os custos e tempo de produção, estar disponível em maior escala e ainda ser ecologicamente benéfico.

No caminho de atender a tantas exigências do mundo atual, o estudo e aprimoramento da obtenção de biomassa para a produção de bioenergia é promissor. O desafio, no entanto, está na transformação de matérias-primas renováveis para a produção sustentável de biocombustíveis e produtos químicos (ENNAERT et. Al. 2016)

A principal forma de obtenção de Biocombustível é feita a partir de reações de transesterificação de triglicerídeos e/ou esterificação de ácidos graxos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal (VIEIRA, 2011).

A esterificação de ácidos graxos é uma reação que ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool, porém devido a ser uma reação reversível, em muitos casos se faz necessário a utilização de um reagente em excesso. Tal reação em temperatura ambiente ocorre muito lentamente e é realizada geralmente em elevadas temperaturas sob catálise ácida ou básica (GHESTI, 2009).

Figura 1: Modelo da Reação de Esterificação de Fischer



Fonte: G.F. Ghesti, J.A. de Macedo, V.C.I. Parente, J.A. Dias, S.C.L Dias, Appl. Catal. A Gen. 355 (2009).

Utiliza-se mais comumente a catálise ácida para a esterificação, porém o uso de ácido mineral líquido como catalisador requer um passo de

neutralização adicional, isto contribui para a degradação e compromete a utilização do catalisador, bem como leva à formação de resíduos químicos (GHESTI, 2009).

Devido a essa formação de resíduos químicos, torna-se inviável economicamente e ecologicamente a utilização deste tipo de ácido para catálise e por isto diversos ácidos sólidos têm sido aplicados em reação de esterificação. Por serem sólidos, são mais facilmente removidos do meio reacional por filtração, o que permite uma produção em grande escala (GHESTI, 2009).

Diferentes catalisadores sólidos foram testados na esterificação de ácidos carboxílicos e álcoois, incluindo zeólitas. Após a primeira aplicação em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas são hoje, catalisadores de grande importantes na indústria química (CORMA, et. al 2007).

Entretanto, a utilização de zeólitas como catalisadores no processo de esterificação possuem um comportamento semelhante ao da catálise heterogênea, porém o mecanismo desta reação ainda não é conhecido em sua totalidade (GOMES et al 2017).

Atualmente já são conhecidos vários tipos diferentes de estruturas de zeólitas que podem ser encontradas com centenas de composições químicas distintas (FOLETTTO, et al 2000), no entanto, o presente trabalho é baseado nas catálises utilizando a zeólita H- β .

Com o intuito de melhor compreender os mecanismos da reação de catálise ácida, com zeólita β -H, este trabalho é um estudo cinético utilizando técnicas como termogravimetria e análises matemáticas dos processos de dessorção das moléculas de compostos oxigenados, dos quais escolheu-se para análise: butanol, butanal e ácido butanóico adsorvidas em zeólitas do tipo H- β para compreensão molecular da interação entre estes compostos e a zeólita (GOMES et al 2017).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a cinética da dessorção de moléculas em zeólitas β -H afim de compreender a nível molecular a se ocorre interação através da carbonila, entre os compostos envolvidos em reações de esterificação utilizando sólidos ácidos como catalisadores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar técnicas termogravimétricas para análise da dessorção de reações de catálise utilizando a zeólita β -H entre butanol, butanal e ácido butanoico.
- Aplicar o método cinético de Flynn-Wall-Ozawa para determinação da energia de ativação para o processo de dessorção das moléculas adsorvidas na zeólita β -H.
- Utilizar funções matemáticas que descrevem mecanismos de reação para determinar a ordem mais provável de reação.
- Debater os resultados matemáticos e as possíveis aplicações dos mesmos para propor um possível mecanismo mais provável para a reação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

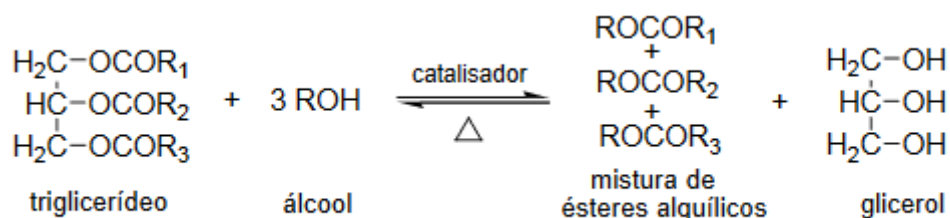
3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis, são obtidos através da transesterificação metílica de triglicerídeos (TGA), ou da esterificação de ácidos graxos, ambos na presença de um álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol que possuem respectivamente 1 e 2 átomos de Carbono em sua cadeia, e de um catalisador ácido ou básico (VIEIRA, 2011).

A transesterificação tem sido preferível devido à facilidade na obtenção de matéria prima composta de triglicerídeos, porém a esterificação tem sido considerada uma alternativa interessante, pela utilização de resíduos de baixo custo (VIEIRA, 2011).

A reação de transesterificação ocorre basicamente entre um triglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (GERIS et al., 2007).

Figura 2: Transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: GERIS et al., 2007.

3.2. CATÁLISE

A catálise é a utilização de uma substância catalisadora, capaz de aumentar a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo. A utilização destes catalisadores, permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em catálise homogênea – quando o catalisador e os reagentes constituem uma só

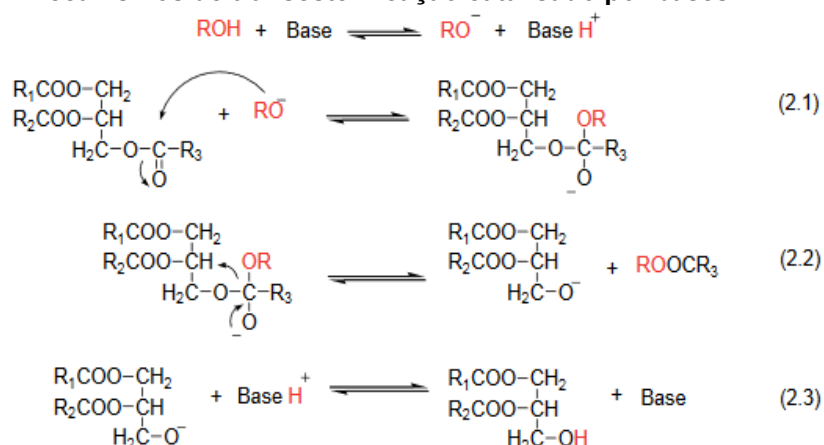
fase – e catálise heterogênea – quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase – sendo que esses catalisadores podem ter natureza ácida ou básica (EMBRAPA, 2013)

3.3. CATÁLISE HOMOGÊNEA

Pode ser utilizado uma base ou um ácido como catalisador da reação. Atualmente a catálise comumente utilizada nas reações de transesterificação é a homogênea básica, devido ao seu bom rendimento, até mesmo em temperatura ambiente.

A catálise básica é representada na figura 3, o primeiro passo é a reação da base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido (Reação 2.1). O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados (Reação 2.2). Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa (Reação 2.3) que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Dessa forma, diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (LUNA; SCHUCHARDT 2001).

Figura 3: Mecanismos de transesterificação catalisado por bases.



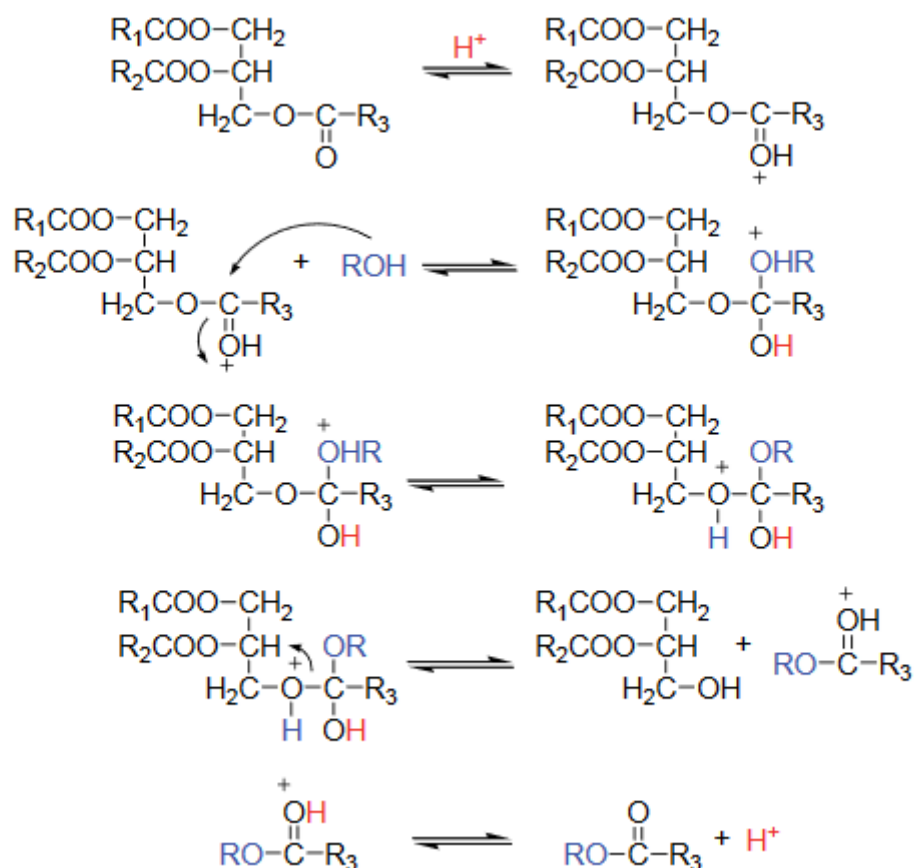
Fonte: Luna, F. J., & Schuchardt, U. (2001). Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova.

A desvantagem deste processo é produzir sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. O que dificulta o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (VARGAS et al., 1998).

Porém quando o óleo utilizado como matéria-prima possui alto teor de ácidos graxos livres e água, pode-se utilizar a catálise heterogênea ácida.

A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos, entretanto, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese. A figura 3 apresenta o mecanismo de reação por via ácida (LUNA; SCHUCHARDT 2001).

Figura 4: Mecanismos de transesterificação catalisado por ácidos



Fonte: Fonte: Luna, F. J., & Schuchardt, U. (2001). Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova,

3.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA

A catálise heterogênea vem para solucionar algumas das desvantagens da catálise homogênea, como o processo de separação e purificação do catalisador, a corrosão dos reatores (ácida) ou a saponificação (básica), todos estes inconvenientes geram mais processos e maiores custos para a obtenção do biocombustível via transesterificação, o que torna a catálise heterogênea de sólidos, de grande interesse, pois a separação do catalisador passa a ser muito mais simples e rápido (VIEIRA, 2011)..

No entanto, o rendimento via catálise heterogênea é significativamente menor que da catálise homogênea básica, o que tem despertado os interesses em pesquisas para melhorar a eficiência de catalisadores heterogêneos (ALMERINDO et al 2007).

Um dos principais catalisadores heterogêneos utilizados atualmente no craqueamento do petróleo, são as zeólitas, devido a sua alta eficiência em catálises.

3.5. ZEÓLITAS

O termo zeólitas, deriva do grego “zeo”, ferver e “lithos”, pedra, pelo fato de sob aquecimento, ela parecer ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água (GIOTTO, 1991). Este termo foi utilizado inicialmente por Crönsted em 1756, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino terrosos, constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio (BUSCO et al 2004).

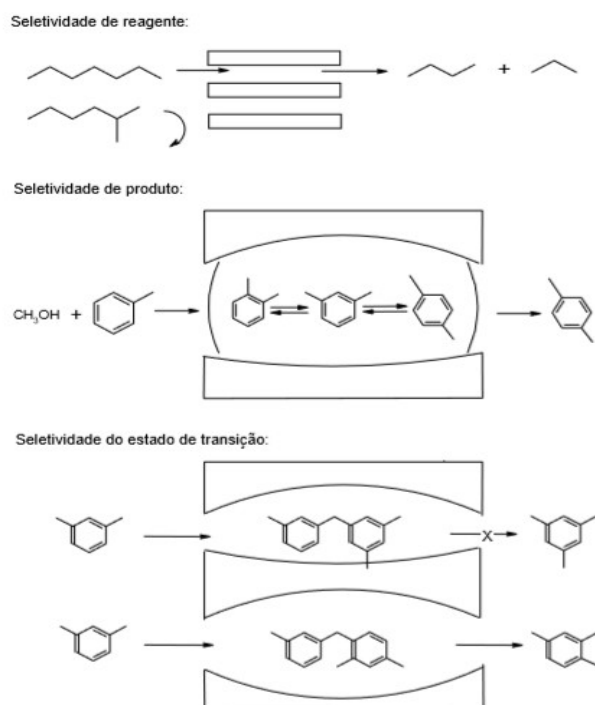
As zeólitas possuem uma característica muito importante que é sua grande porosidade. A estrutura é formada por canais e cavidades regulares e uniformes e são de dimensões moleculares, pois suas medidas (3-13 Å) são muito similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de

moléculas. Estes materiais podem ser aplicados como catalisadores em reações que envolvam moléculas com diâmetro cinético inferior ao tamanho dos poros das zeólitas, que são da ordem de 1 nm (BUSCO et al 2004).

Segundo Giotto 1991, análises químicas e estruturais mostraram as zeólitas são altamente porosas e possuem uma quantidade enorme de canais, os quais contém água, mas a água pode ser eliminada sem alterar a estrutura do cristal. Zeólitas livres podem atuar como peneiras moleculares, que tem as propriedades de sorver reversivelmente grandes quantidades de água, exibir troca iônica e quando seca, sorver reversivelmente outros gases e líquidos, o que é utilizado como seletivo de tamanho molecular e por isso torna as zeólitas um interessante catalisador heterogêneo.

As zeólitas possuem: (i) alta área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma 20,21, i.e., seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, conforme figura 4 (DAL POZZO, 2017).

Figura 5: Tipos de seletividade com peneiras moleculares



Fonte: DAL POZZO et al. 116 Edição Especial: II Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura Acta Iguazu

O fenômeno da seletividade das zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (DAL POZZO, 2017).

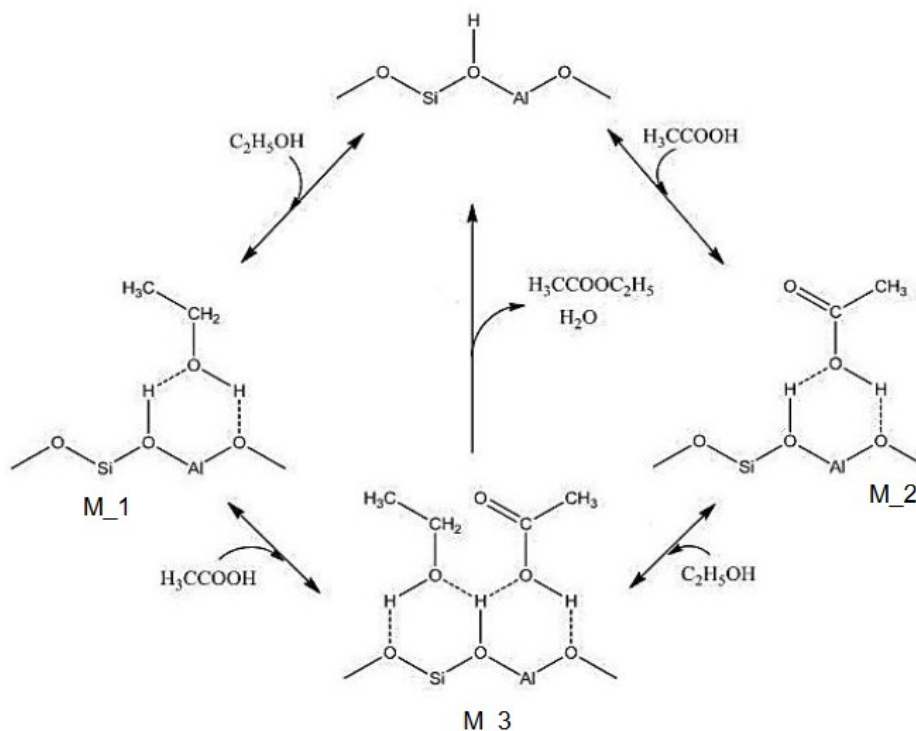
3.6. MECANISMOS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ZEÓLITAS ÁCIDAS.

Segundo Gomes et al (2016) a eficiência de zeólitas ácidas aplicadas na produção de ésteres alquílicos pelo processo de esterificação, envolve como passo primordial a compreensão dos mecanismos presentes no caminho da reação. Neste sentido, a conversão de ácidos graxos sobre a superfície de H-zeólitas é investigada por diferentes grupos, partindo inicialmente de moléculas simples, como o ácido acético. Segundo Danuthai et al. (2009), moléculas de pequena cadeia alifática e que possuem grupos funcionais importantes são mais fáceis de estudar frente a moléculas de longas cadeias carbônicas, facilitando desta forma o entendimento da interação entre o ácido carboxílico e

sítio ativo do catalisador. Na literatura se encontram dois mecanismos distintos para a reação de esterificação sobre superfície de catalisadores heterogêneos onde um deles segue a cinética de Langmuir-Hinshelwood (LH) enquanto o outro segue Eley-Rideal (ER). O modelo de LH é usado para descrever um mecanismo em que duas espécies adsorvidas reagem em conjunto, por isso é referido como mecanismo de duplo sítio, enquanto que o modelo ER descreve um mecanismo no qual um dos reagentes está na forma gasosa e reage com uma espécie que está adsorvida, sendo referido assim como mecanismo de sítio único (GOMES, 2016).

Conforme Gomes et al., 2016 Os mecanismos descritos na Figura 16 estão relacionados a adsorção física de ambos os reagentes sobre o próton da zeólita. Observa-se que tanto o álcool quanto o ácido acético pelo grupo hidroxila pode ser adsorvido na superfície do catalisador. Mas que ambos os passos (M_1 e M_2) resultam no complexo de adsorção (M_3) onde os reagentes orgânicos compartilham o HZ sendo esta estrutura de grande importância como passo determinante da reação de esterificação catalisada por H-Z, uma vez que a formação do complexo era relacionado com o rendimento, sendo assim que o M_3 indicava ser o mecanismo energeticamente mais favorável sobre o sítio ativo. Desta forma, os pesquisadores observaram que a velocidade da reação de esterificação aumentava com o aumento da pressão de AA, sugerindo que AA é o passo determinante das taxas de reação, pois, ao aumentar a pressão de adsorção de E-OH as taxas de reação diminuem observando assim que espécies derivadas do E-OH inibiam a eficiência catalítica para a obtenção do monoéster de acetato de etila. Tendo em vista tamanha complexidade para compressão da reação esterificação por estudos cinéticos, Bedard et al., (2012) concluíram que, para discriminar reações químicas sobre zeólitas protonadas, se faz necessário o estudo mais a fundo de passos limitantes e restrições espaciais na estabilidade de intermediários adsorvidos (Gomes et al., 2016).

Figura 6: Mecanismo proposto para a reação de esterificação de ácido acético (AA) e etanol (E-OH) sobre sólidos ácidos segundo Bedard et al., 2012.



M_1: Envolve a adsorção de etanol (E-OH) sobre o sítio ácido de Brønsted (SAB) seguindo pela ativação e reação com o AA; b) M_2: Envolve a adsorção de AA sobre o SAB seguindo pela ativação e reação com E-OH; c) M_3: Envolve a co-adsorção de AA e E-OH sobre o SAB. / Fonte: Gomes et al., 2016

3.7. TERMOGRAVIMETRIA

Termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, sob atmosfera controlada (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Segundo Rodrigues, 2010, a variação de massa é realizada através de uma termobalança, que consiste de uma microbalança acoplada a um forno e um sistema de temperatura controlada, que permite a passagem contínua de uma amostra em função da temperatura. As curvas de variação de massa

apresentam informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra original, estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda composição de resíduos, se houver (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades o mais próximo possível de suas características iniciais, durante tratamento térmico (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009). Na área catalítica, a TG é utilizada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura nas quais o material adquire composição química definida ou temperatura onde se iniciam os processos de decomposição, sinterização, mudança cristalina, entre outros (ANJOS SANTOS, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O método utilizado no presente trabalho decorre de análises termogravimétricas e de infravermelho das reações de adsorção de compostos oxigenados em zeólitas β -h e de desenvolvimento de cálculos matemáticos a partir destes dados. Os resultados obtidos em TGA foram comparados entre si e desenvolvidos com base em conhecimentos teóricos sobre os mecanismos de reação e estabilidade.

A amostra de zeólita foi submetida à decomposição térmica $\text{NH}_4\beta$ para NH_3 (g) e $\text{H}\beta$ por um analisador térmico PerkinElmer STA 6000 acoplado a um espectrômetro PerkinElmer Infrared aumentando a temperatura de aproximadamente 50°C para 500°C por 5 min sob fluxo de N_2 de 20 mL min^{-1} para obter o β -h protonado.

Então foi acrescentado $70\ \mu\text{l}$ de cada solvente e aquecido até uma temperatura próxima do ponto de ebulição dos mesmos, sendo assim para o Butanal, aqueceu-se até 67°C , considerando que seu ponto de ebulição é $74,8^\circ\text{C}$, para o Butanol, foi utilizado a temperatura de 112°C para aquecimento, sendo seu respectivo ponto de ebulição em $117,7^\circ\text{C}$ e para o ácido butanoico que possui ponto de ebulição por volta de 140°C , considerou-se para análise a temperatura de 120°C . A amostra é aquecida até uma temperatura próxima do ponto de ebulição do solvente, por 25 min para que todo o excedente que não estiver ligado a zeólita, seja volatilizado. Durante estes 25 min, o gráfico de perda de massa se apresenta estabilizado, confirmando que todo o excedente foi volatilizado.

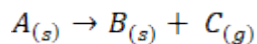
Após este processo, submete-se a amostra a uma isoterma, onde a temperatura é aumentada de 50 a 650°C em 4 velocidades diferentes: $30^\circ\text{C} / 20^\circ\text{C} / 10^\circ\text{C}$ e 5°C por min. Estes procedimentos foram realizados para cada um dos solventes: butanol, butanal e ácido butanoico.

Os gráficos de perda de massa, assim como os gráficos de análise de infravermelho dos compostos volatilizados durante o processo, para identificar se realmente, o NH_3 foi retirado da zeólita, obtidos nessas análises serviram de

base para as análises matemáticas realizadas através do método Flynn-Wall-Ozawa que se apresenta, conforme descrito a seguir:

A TGA é útil para determinar a cinética de qualquer reação que gere um produto gasoso ou volátil:

Equação 1:



A taxa da reação química, assumindo que a reação está longe do equilíbrio, é dada por:

Equação 2:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$$

Esta expressão também pode ser escrita em termos da massa do reagente, uma vez que massa e concentração são proporcionais. Seja x a fração de massa reagida:

Equação 3:

$$x = \frac{w - w_0}{w_\infty - w_0}$$

Onde w é a massa no tempo t , w_0 é a massa inicial, w_∞ é a massa quando a reação está completa e x varia de 0 a 1. A fração de massa reagida é proporcional à extensão da reação, ξ .

Em um experimento de TGA, a reação pode ser executada até o fim, porque o gás de produto é removido pela corrente de gás de fundo fluente.

A remoção do gás do produto impede que o sistema atinja o equilíbrio. A quantidade fracionária do reagente restante no tempo t é $(1 - x)$. Em termos da fração de massa reagida, a lei de taxa é:

Equação 4:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (1 - x)^n$$

Se a reação segue o comportamento de Arrhenius, a dependência de temperatura da constante de taxa é dada por:

Equação 5:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

Onde A é o fator pré-exponencial e EA é a energia de ativação.

Substituir a expressão de Arrhenius pela lei da taxa dá a taxa como uma função da quantidade de reagente e da temperatura:

Equação 6:

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot e^{-E_A/RT} (1 - x)^n$$

Esta equação é usada em determinações cinéticas de duas formas, na forma integral e na forma diferencial.

Método Integral: Primeiro consideramos a forma integrada. Eq 6. é integrada separando variáveis. Dividindo ambos os lados da equação por (1 - x) na multiplicação por dt temos:

Equação 7:

$$\frac{dx}{(1 - x)^n} = A \cdot e^{-E_A/RT} dt$$

Integrando de t = 0 ao tempo t, leva a fração de massa reagida de 0 para x no tempo t:

Equação 8:

$$\int_0^x \frac{dx}{(1 - x)^n} = \int_0^t A \cdot e^{-E_A/RT} dt$$

Para uma reação de ordem zero, o que não é incomum para decomposições de estado sólido, n = 0. Para uma reação de primeira ordem, n = 1. A temperatura em um experimento TGA é uma função linear do tempo,

com $T = T_0 + \alpha t$, onde α é a taxa de varredura de temperatura, $\alpha = dT / dt$. Uma mudança nas variáveis para a integral de tempo é então feita usando $dt = dT/\alpha$:

Equação 9:

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^T A \cdot e^{-E_A/RT} dt$$

A reação é geralmente muito lenta a baixas temperaturas, então pouco erro é introduzido se o limite inferior de temperatura for substituído por $T_0 = 0$:

Equação 10:

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{1}{\alpha} \int_0^T A \cdot e^{-E_A/RT} dt$$

Considere uma série de experimentos com diferentes taxas de varredura de temperatura, figura 7.

A temperatura que corresponde a um valor fixo para a fração de massa reagida é determinada para cada execução. O valor fixo escolhido de x é arbitrário; 20% é apenas uma possibilidade. Como x é o mesmo valor para cada execução, a integral à esquerda da Eq. 10 é a mesma para cada execução:

Equação 11:

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = c$$

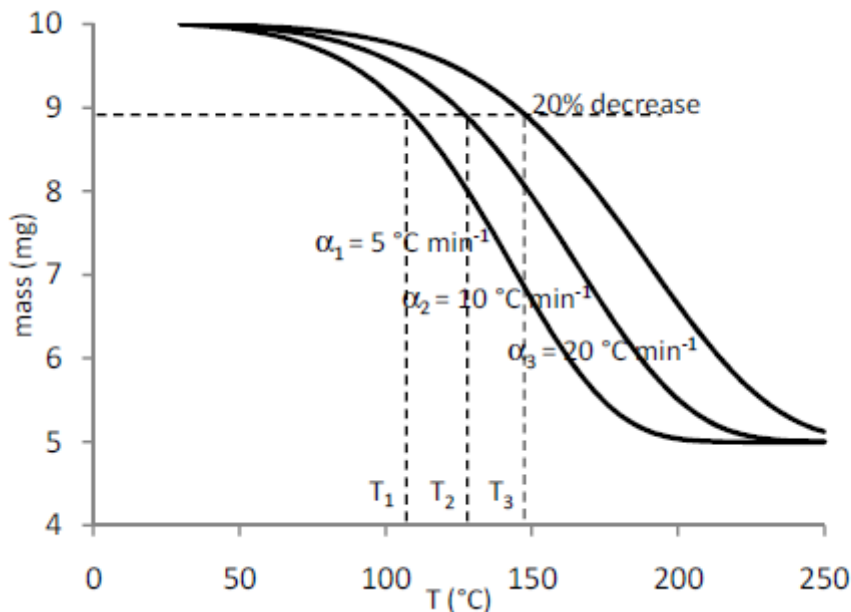
(Escolhido um valor fixo de x)

Então substituindo c na Eq. 10 e resolvendo para α temos:

Equação 12:

$$\alpha = \frac{A}{c} \int_0^T e^{-E_A/RT} dt$$

Figura 7: A temperatura de uma fração de massa reagida escolhida para uma dada taxa de varredura de temperatura é usada com a Eq. 15 para determinar a energia de ativação. Os dados são para uma reação de primeira ordem.



A integral à direita da Eq. 10 deve ser feita numericamente. Se a energia de ativação é grande em comparação com a energia cinética térmica disponível, $EA / RT > 20$, então o logaritmo da integral pode ser aproximado como:

Equação 13:

$$\ln \int_0^T e^{-E_A/RT} dt = \ln \frac{E_A}{R} - 5331 - 1052 \frac{E_A}{RT}$$

Pegando o logaritmo de ambos os lados da Eq. 12 e substituindo a Eq. 13 temos:

Equação 14:

$$\ln \alpha = \ln \frac{A}{c} + \ln \frac{E_A}{R} - 5331 - 1052 \frac{E_A}{RT}$$

Os três primeiros termos são todos constantes e podem ser combinados:

Equação 15:

$$\ln \alpha = b - 1052 \frac{E_A}{RT} \quad \text{com } b = \ln \frac{A}{c} + \ln \frac{E_A}{R} - 5331$$

Esta última equação está em linha reta com inclinação = $- 1.052 \text{ EA/R}$.

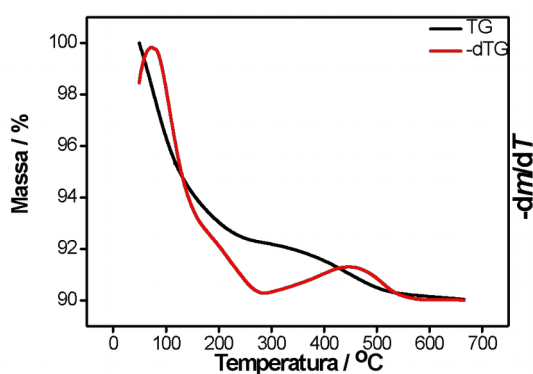
Esta determinação da energia de ativação é independente da ordem de reação, que tem vantagens importantes sobre o método diferencial. No entanto, o fator pré-exponencial não pode ser facilmente determinado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR – ZEOLITA β

O catalisador – Zeólita- β utilizado na pesquisa, obtido comercialmente da empresa Zeolyst International, foi inicialmente caracterizado referente as suas propriedades térmicas, para isso seu perfil termogravimétrico, acompanhado da curva termogravimétrica diferencial, foram obtidos e são apresentados na figura 8.

Figura 8: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do catalisador Zeólita β obtido em porta amostra aberto de Platina a partir de uma varredura linear de temperatura de 50 °C a 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂ inerte.



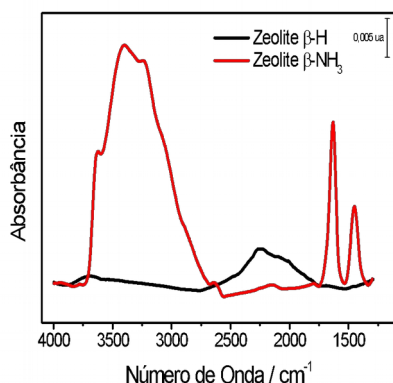
Fonte: própria autoria.

A partir do perfil termogravimétrico observamos que existe uma perda de massa no processo como um todo de aproximadamente 10%, com a curva termogravimétrica diferencial se observa claramente ao menos dois processos de perda de massa, o primeiro com máximo em aproximadamente 100 °C atribuído a evolução de água presente no catalisador na forma de umidade, o segundo processo, que ocorre em temperaturas mais elevadas (aproximadamente 450 °C) tem menor intensidade e maior amplitude de temperatura este processo é atribuído a evolução de grupos NH₃ que estão adsorvidos em sítios ácidos do catalisador na forma NH₄⁺. A eliminação do grupo amino resulta em um catalisador com sítios ativos neutralizados por

átomos de hidrogênio o que possibilita então a adsorção de outras moléculas neste catalisador, gerando uma ativação do mesmo frente a possibilidade de adsorção e resulta na nomenclatura como Zeólita β -H.

Resultados similares já foram abordados na literatura por Gomes e colaboradores (Gomes et al. 2017) que desenvolveram ideias sobre o mecanismo de adsorção de moléculas sobre a zeólita β -H e apresentaram resultados semelhantes com os dados apresentados neste trabalho, a fim de confirmar as informações referentes a presença do grupo amino na superfície da zeólita e também fixar uma temperatura para ativação da zeólita, análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas tanto no catalisador como nos gases evoluídos durante a determinação do perfil termogravimétrico, a seguir figura 9 o espectro de infravermelho obtido do catalisador antes do tratamento térmico e após o tratamento térmico.

Figura 9: Espectro de Infravermelho da Zeólita β antes e após o tratamento térmico realizado simultaneamente com a determinação do perfil termogravimétrico obtido por uATR com 16 varreduras e resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: própria autoria.

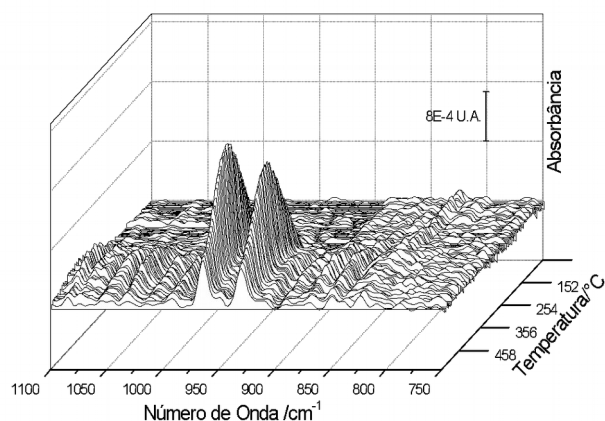
No espectro de infravermelho relacionado à Zeólita β - NH_3 , ou seja, antes do tratamento térmico é possível observar claramente uma banda larga e intensa com máximo em aproximadamente 3400 cm^{-1} atribuída à deformação dos grupos hidroxilas presente nas moléculas de água adsorvidas no catalisador, também é possível observar bandas em 1642 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} , porém mais finas e com intensidade menor, essas bandas são atribuídas as deformações do grupo NH_4^+ adsorvido na superfície do catalisador essas bandas assumem menor intensidade quando comparado com a banda vizinha

relacionada a água, pois o teor de água no catalisador é superior ao teor de grupos amino como demonstrado pelo perfil termogravimétrico do catalisador.

Por sua vez o espectro de infravermelho após o tratamento térmico não se observa nenhuma banda relacionada à água ou grupos aminos demonstrando a remoção dos mesmos da superfície do catalisador, somente uma banda com baixa intensidade quando comparada as demais surge em aproximadamente 2250 cm^{-1} e acredita-se que essa banda seja atribuída a deformação do hidrogênio ligado ao sítio ácido da zeólita β -H.

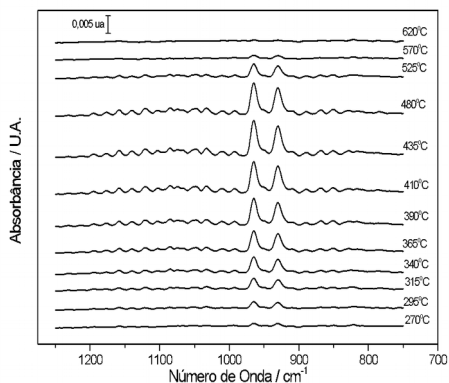
No intuito de confirmar a atribuição do evento térmico que ocorre em altas temperaturas no perfil termogravimétrico, realizou-se a análise de gases evoluídos, que nada mais é que uma análise que se utiliza da espectroscopia de infravermelho para determinar a composição dos gases evoluídos durante a análise termogravimétrica, essa análise é apresentada nas figuras 10 e 11 tanto em sua visão tridimensional como bidimensional.

Figura 10: Análise de evolução de gases de zeólita β -NH₃ obtida a partir da análise termogravimétrica representada em 3 dimensões.



Fonte: própria autoria.

Figura 11: Análise de evolução de gases de zeólita β -NH₃ obtida a partir da análise termogravimétrica representada em 2 dimensões.



Fonte: própria autoria.

Fica evidente o surgimento de duas bandas em 965 cm^{-1} e 930 cm^{-1} ambas relacionadas aos modos vibracionais do NH_3 essas bandas surgem em aproximadamente $290\text{ }^\circ\text{C}$ e se propagam até aproximadamente $570\text{ }^\circ\text{C}$, dessa forma fica evidente que a perda de massa observada no perfil termogravimétrico com máximo em aproximadamente $450\text{ }^\circ\text{C}$ é relacionada a perda de grupos amino presente na superfície do catalisador, resultados semelhantes já foram observados por Hippler e colaboradores. (Hippler et al. 2010)

Assim foi definido que a temperatura de ativação do catalisador, ou seja, a temperatura na qual a catalisador deve ser submetido antes de qualquer estudo de adsorção foi de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Esse tratamento por aquecimento, resulta na formação de sítios ácidos de Brønsted, uma vez que o NH_3 não exibe afinidade de adsorção por sítios de Lewis, não existe a possibilidade da formação de ligações de hidrogênio, o que resulta na formação de sítios ativos e eliminação da molécula de NH_3 da superfície do catalisador (Busco et al. 2004).

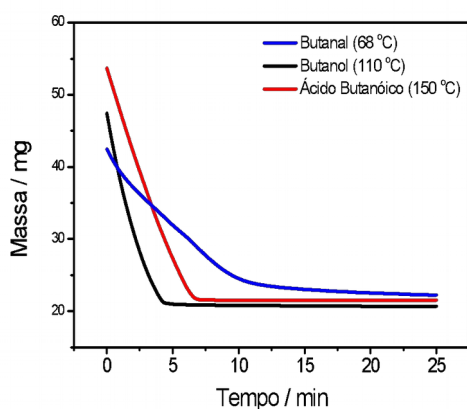
5.2. ADSORÇÃO DE BUTANOL, BUTANAL E ÁCIDO BUTANÓICO SOBRE ZEÓLITA β -H

A adsorção das moléculas butanol, butanal e ácido butanoico foi conduzida após a obtenção da Zeólita β ativada em balança termogravimétrica, por um processo isotérmico a 500 °C por 5 minutos até estabilização da massa para a eliminação da umidade e do grupo amino como discutido anteriormente.

Dessa forma após o resfriamento do catalisador em atmosfera inerte de N_2 alíquotas de 70 μ L das moléculas foram adicionadas sobre o catalisador e o excesso de adsorbato foi removido a partir de processos isotérmicos em balança termogravimétrica durante 25 minutos, considerando temperaturas levemente menores que o ponto de ebulição de cada molécula, ou seja, para butanal o ponto de ebulição é de 74,8 °C e a temperatura de remoção do excesso foi de 68 °C, no caso do butanol temos ponto de ebulição 117,7 °C e temperatura da isoterma de 110 °C e para ácido butanoico 163,5 °C com temperatura de isoterma de 150 °C.

Essas temperaturas foram definidas com o objetivo de remover o excesso de adsorbato sobre a zeólita, porém sem remover moléculas de fato adsorvidas sobre o catalisador, o comportamento das isotermas, referente a cada uma das moléculas adsorvidas pode ser observado na figura 12.

Figura 12: Isotermas para eliminação do excesso de adsorbato sobre o catalisador.



Fonte: própria autoria.

Durante a eliminação do excesso de adsorbato se observou que após aproximadamente 12 minutos todo o excesso das moléculas de adsorbato foram removidas, ficando claro que a massa era constante no final do processo ao se considerar a massa inicial de zeolita - β ativada e a massa final após o processo de adsorção fica evidente que existe uma diferença de massa entre as duas situações, sendo que a massa é sempre superior após o processo de adsorção e remoção do excesso de adsorbato. Esse fato é atribuído à formação dos sistemas de catalisador com moléculas adsorvidas.

Com isso é possível definir a adsorção molar sobre o catalisador, ou seja, é possível definir a quantidade de mols por grama de catalisador utilizado. Todos os dados referentes à quantidade de adsorbato sobre o catalisador relacionados a todas as medidas realizadas neste trabalho são apresentados na tabela 1.

Fica claro pela tabela 1 que a quantidade de moléculas sobre o catalisador é bastante próxima em todas as situações, esse resultado era esperado uma vez que a quantidade de sítios ativos do catalisador não se altera em relação a natureza das moléculas definidas como adsorbato, esse resultado também demonstra que a comparação entre os processos de adsorção que serão conduzidos não sofre efeito de diferentes graus de recobrimento da superfície do catalisador.

Tabela 1: Valores para determinação da adsorção molar de butanol, butanal e ácido butanoico em zeolitas β -H.

	M_f	M_i	M_{ads}	Ads. Molar
	(mg)	(mg)	(mg)	(mmol.g⁻¹)
Butanol 5,0 °C.min ⁻¹	22,912	20,252	2,660	1,794
Butanol 10,0 °C.min ⁻¹	22,784	20,196	2,588	1,752
Butanol 20,0 °C.min ⁻¹	23,051	20,307	2,744	1,848
Butanol 30,0 °C.min ⁻¹	22,744	20,180	2,564	1,737
	Mol Médio			1,783 ± 0,049
Butanal 5,0 °C.min ⁻¹	20,797	18,223	2,574	1,90621
Butanal 10,0 °C.min ⁻¹	21,628	19,004	2,624	1,86338
Butanal 20,0 °C.min ⁻¹	21,306	18,707	2,599	1,87493
Butanal 30,0 °C.min ⁻¹	21,593	18,904	2,689	1,91964
	Mol Médio			1,891 ± 0,026
Ac. Butanóico 5,0 °C.min ⁻¹	19,323	17,063	2,260	1,787
Ac. Butanóico 10,0 °C.min ⁻¹	19,073	16,918	2,155	1,719
Ac. Butanóico 20,0 °C.min ⁻¹	18,955	16,868	2,087	1,669
Ac. Butanóico 30,0 °C.min ⁻¹	19,272	17,028	2,244	1,778
	Mol Médio			1,739 ± 0,055

M_f – Massa final do complexo Zeolita β -Adsorbato

M_i – Massa inicial do catalisador Zeolita β -H

M_{ads} – Massa de adsorbato

Ads Molar – Quantidade de Matéria por grama de catalisador

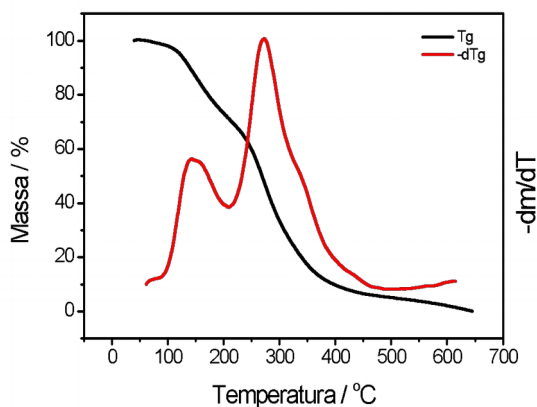
5.3. COMPORTAMENTO TÉRMICO E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA DESSORÇÃO DOS SISTEMAS ZEOLITA β - ADSORBATO (BUTANOL, BUTANAL E ÁCIDO BUTANOICO)

Neste ponto será apresentado resultados referentes ao comportamento térmico e a determinação da energia de ativação para o processo de dessorção de todos os sistemas produzidos de forma individual, para isso o perfil termogravimétrico assim como a curva termogravimétrica diferencial e deconvoluções são apresentadas, a Energia de ativação foi determinada utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa já descrito na metodologia.

5.3.1. SISTEMA ZEOLITA β -BUTANAL

O perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -Butanal assim como sua curva termogravimétrica diferencial são apresentados na figura 13.

Figura 13: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanal obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



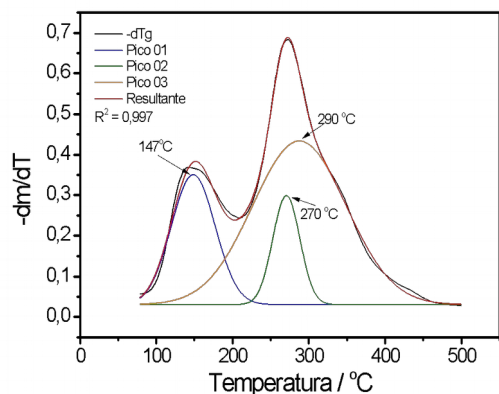
Fonte: própria autoria.

O perfil termogravimétrico do sistema apresenta uma massa residual nula, o que indica que todo material adsorvido na zeolita foi eliminado durante o processo de dessorção, observa-se também que o primeiro processo de perda de massa possui temperatura superior a temperatura de ebulição do butanal ($T_{\text{onset}} = 97,7\text{ }^\circ\text{C}$) o que indica que as moléculas de butanal presente na superfície do catalisador estão de fato adsorvidas. Considerando a curva termogravimétrica diferencial se observa ao menos três processos de perda de massa que podem ser melhores observados e atribuídos considerando a deconvolução da curva termogravimétrica diferencial como é apresentado na figura 14.

A deconvolução da curva termogravimétrica diferencial demonstrou 3 eventos distintos com máximos em $147\text{ }^\circ\text{C}$, $270\text{ }^\circ\text{C}$ e $290\text{ }^\circ\text{C}$, a resultante dos picos de deconvolução apresentou um coeficiente de dispersão de 0,997 demonstrando boa compatibilidade com os resultados experimentais. Todos estes eventos são de fato atribuídos a dessorção do butanal, o que inicialmente é uma informação contraditória visto que são eventos que ocorrem em temperaturas bastante elevadas, porém como se trata de um catalisador com cavidades moleculares existe um processo de readsorção e nova dessorção que pode ocorrer no interior do catalisador, ou seja, todos os processos são os mesmos, dessorção do butanal, porém os picos em $270\text{ }^\circ\text{C}$ e $290\text{ }^\circ\text{C}$ são

possivelmente atribuídos a eventos de segunda ou terceira dessorção do butanal adsorvido sobre o catalisador.

Figura 14: Deconvolução Gaussiana da curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanal



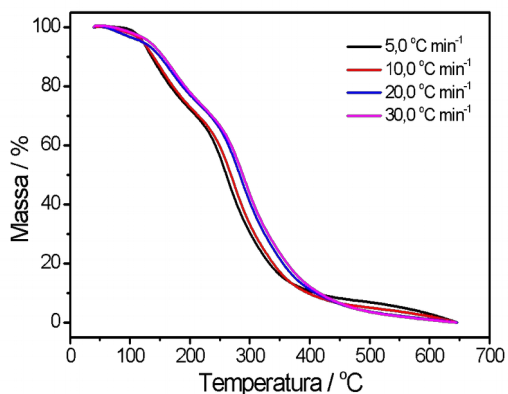
Fonte: própria autoria.

Esse comportamento já foi descrito por Mirth e Lercher que estudaram o comportamento de moléculas na superfície de zeólitas do tipo HZSM5 e a interação de moléculas menores na própria zeolita β esses estudos demonstraram que não existe nenhuma reação de degradação das moléculas adsorvidas na faixa de temperatura e atmosfera utilizada, e que os processos são relacionados a dessorção das moléculas adsorvidas (Mirth and Lercher 1991).

Essa informação é de grande importância considerando que serão desenvolvidas análises cinéticas nas curvas termogravimétricas e que a reação proposta por Flynn-Wall-Ozawa em seu método de determinação de energia de ativação não considera reações paralelas.

Dessa forma para a determinação da energia de ativação para o processo de dessorção, curvas termogravimétricas com diferentes velocidades de varredura foram obtidas e são demonstradas na figura 15.

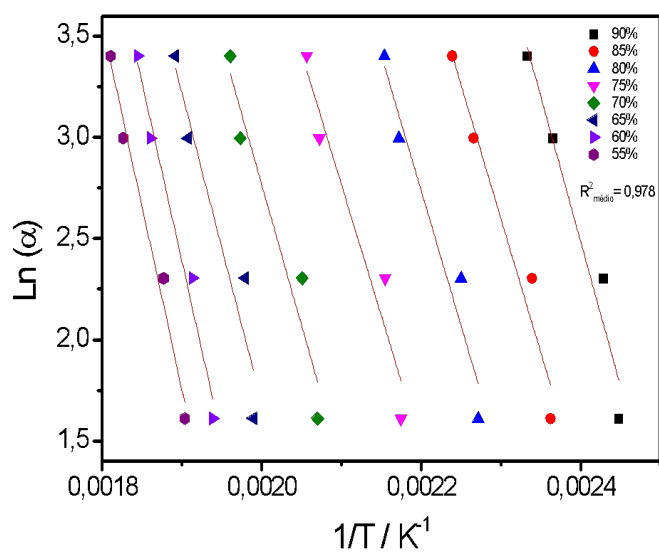
Figura 15: Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -Butanal obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0°C.min⁻¹



Fonte: própria autoria.

Como esperado o efeito do aumento da velocidade de varredura desloca os processos térmicos para temperaturas mais elevadas, porém é justamente este efeito que faz possível a aplicação do método cinético de Flynn-Wall-Ozawa neste método um gráfico entre velocidade de varredura e temperatura em várias composições é utilizado para determinar a energia de ativação do processo (figura 16).

Figura 16:Gráfico de Flynn-Wall-Ozawa para sistema Zeolita β -Butanal.



Fonte: própria autoria.

Vale ressaltar que normalmente este método não se restringe ao início da curva termogravimétrica como foi restringido no gráfico em questão, (menor massa 55%) essa condição foi aplicada neste trabalho com o objetivo de minimizar o possível efeito sobre o cálculo de energia de ativação que as reações paralelas de reabsorção e redessorção causariam.

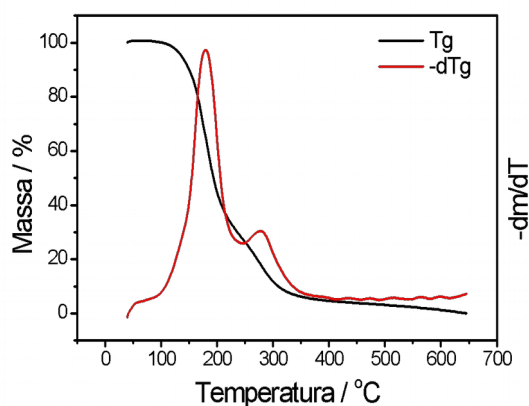
A análise apresenta um coeficiente de dispersão de 0,978 um coeficiente altíssimo considerando a complexidade da análise realizada o que demonstra a qualidade dos dados apresentados.

A energia de ativação calculada a partir da média dos coeficientes angulares das curvas apresentadas foi de $90,49 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Não foi possível realizar uma comparação efetiva com dados de literatura. Para este resultado somente algumas aproximações teóricas foram realizadas considerando sistemas semelhantes.

5.3.2. SISTEMA ZEOLITA β -BUTANOL

O perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -Butanol assim como sua curva termogravimétrica diferencial são apresentados na figura 17.

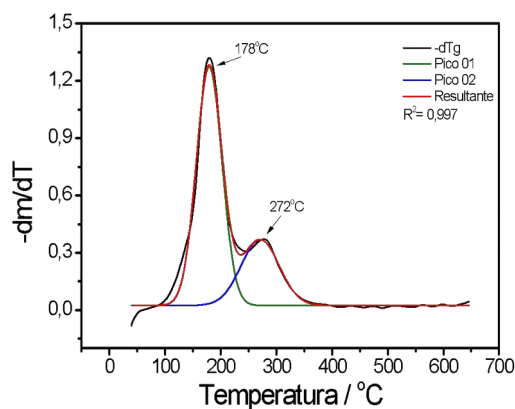
Figura 17: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -Butanol obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$



Fonte: própria autoria.

O perfil termogravimétrico do sistema apresenta uma massa residual nula o que indica que todo material adsorvido na zeólita foi eliminado durante o processo de dessorção, observa-se também que o primeiro processo de perda de massa possui temperatura superior a temperatura de ebulição do butanol ($T_{\text{onset}} = 142,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$) o que indica que as moléculas de butanol presente na superfície do catalisador estão de fato adsorvidas. Considerando a curva termogravimétrica diferencial se observa ao menos dois processos de perda de massa que podem ser melhores observados e atribuídos considerando a deconvolução da curva termogravimétrica diferencial como é apresentado na figura 18.

Figura 18: Deconvolução Gaussiana da curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeólita β -Butanol.

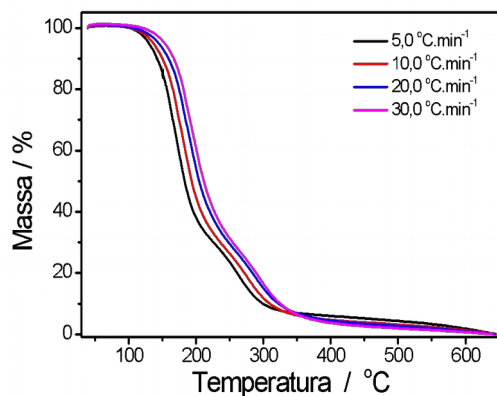


Fonte: própria autoria.

A deconvolução da curva termogravimétrica diferencial demonstrou dois eventos distintos com máximos em $178 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $272 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a resultante dos picos de deconvolução apresentou um coeficiente de dispersão de 0,997 demonstrando boa compatibilidade com os resultados experimentais. Estes eventos também são atribuídos a dessorção e redessorção do butanol.

Dessa forma para a determinação da energia de ativação para o processo de dessorção, curvas termogravimétricas com diferentes velocidades de varredura foram obtidas e são demonstradas na figura 19.

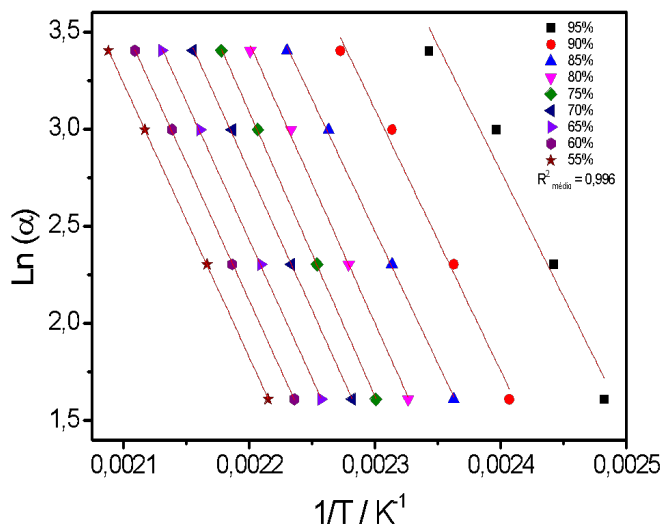
Figura 19:Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -Butanol obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $^{\circ}C.min^{-1}$



Fonte: autoria própria.

Da mesma forma que anteriormente aplicando o método de Flynn-Wall-Ozawa obtém-se o gráfico para a determinação da energia de Ativação (figura 20).

Figura 20:Gráfico de Flynn-Wall-Ozawa para sistema Zeolita β -Butanol.



Fonte: autoria própria

Assim como no caso do butanal este método não se restringe ao início da curva termogravimétrica como foi restringido no gráfico em questão, (menor massa 55%) essa condição foi aplicada neste trabalho com o objetivo de

minimizar o possível efeito sobre o cálculo de energia de ativação que as reações paralelas de readsorção e redessorção causariam.

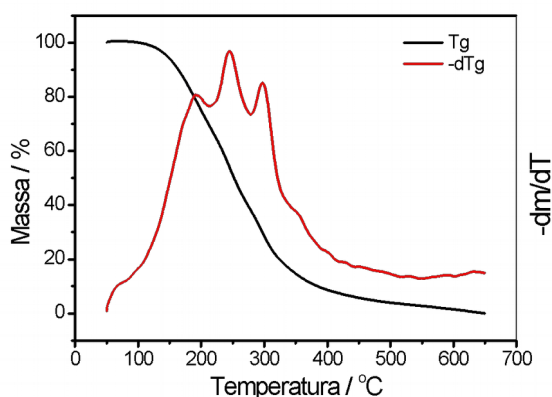
A análise apresenta um coeficiente de dispersão de 0,996 um coeficiente altíssimo considerando a complexidade da análise realizada o que demonstra a qualidade dos dados apresentados.

A energia de ativação calculada a partir da média dos coeficientes angulares das curvas apresentadas foi de 110,81 KJ.mol⁻¹. Energia superior à do sistema com butanal, a discussão sobre estes resultados encontra-se em seção separada.

5.3.3. SISTEMA ZEOLITA β -ÁCIDO BUTANOICO

O perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -ácido butanoico assim como sua curva termogravimétrica diferencial são apresentados na figura 21:

Figura 21: Perfil termogravimétrico e curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -ácido butanoico obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

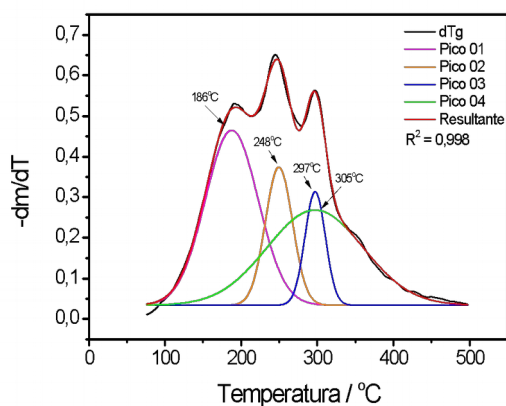


Fonte: autoria própria

O perfil termogravimétrico do sistema apresenta uma massa residual nula o que indica que todo material adsorvido na zeolita foi eliminado durante o processo de dessorção, observa-se também que o primeiro processo de perda de massa possui temperatura superior a temperatura de ebulição do ácido butanólico ($T_{\text{onset}} = 183,3\text{ }^\circ\text{C}$) o que indica que as moléculas de ácido butanoico presente na superfície do catalisador estão de fato adsorvidas.

Considerando a curva termogravimétrica diferencial se observa ao menos quatro processos de perda de massa que podem ser melhores observados e atribuídos considerando a deconvolução da curva termogravimétrica diferencial como é apresentado na figura 22.

Figura 22: Deconvolução Gaussiana da curva termogravimétrica diferencial do sistema Zeolita β -ácido butanoico.

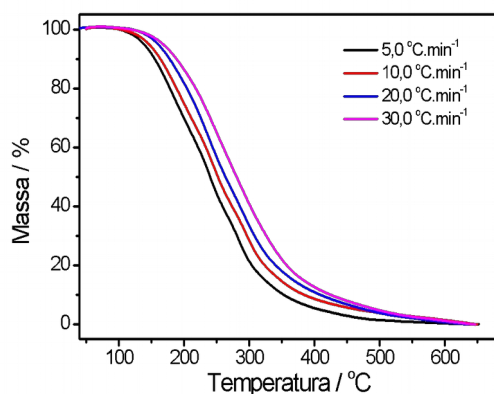


Fonte: autoria própria.

A deconvolução da curva termogravimétrica diferencial demonstrou quatro eventos distintos com máximos em 186 °C, 248 °C, 297 °C e 305 °C, a resultante dos picos de deconvolução apresentou um coeficiente de dispersão de 0,998 demonstrando boa compatibilidade com os resultados experimentais. Estes eventos também são atribuídos a dessorção e redessorção do ácido butanoico.

Dessa forma para a determinação da energia de ativação para o processo de dessorção, curvas termogravimétricas com diferentes velocidades de varredura foram obtidas e são demonstradas na figura 23.

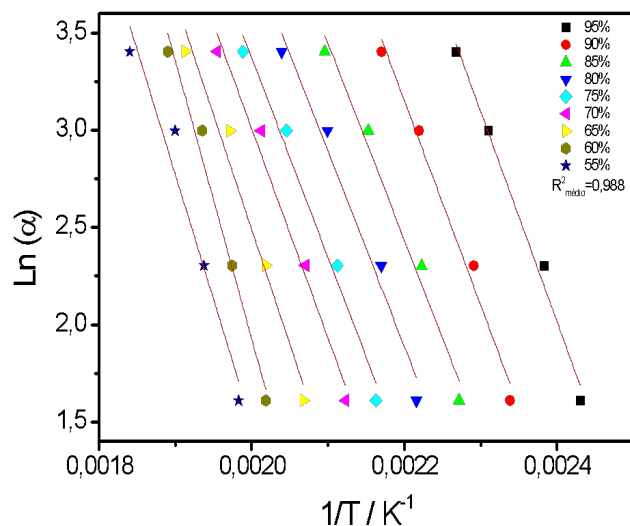
Figura 23: Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -ácido butanoico obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 °C.min⁻¹



Fonte: autoria própria.

Aplicando o método de Flynn-Wall-Ozawa obtém-se o gráfico para a determinação da energia de Ativação (figura 24).

Figura 24: Gráfico de Flynn-Wall-Ozawa para sistema Zeolita β -ácido butanoico.



Fonte: autoria própria.

A análise apresenta um coeficiente de dispersão de 0,998 um coeficiente altíssimo considerando a complexidade da análise realizada o que demonstra a qualidade dos dados apresentados.

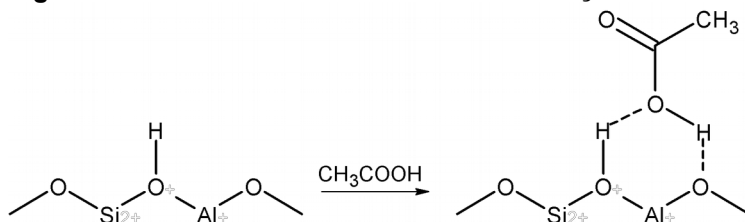
A energia de ativação calculada a partir da média dos coeficientes angulares das curvas apresentadas foi de $87,24 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Energia semelhante à do sistema com butanal, nesse caso foi possível uma comparação entre os resultados e a literatura em trabalho desenvolvido por Kubota e colaboradores em 2017 ele definiu que a energia de ativação aparente em um sistema composto por zeolita e ácido acético é de $87 \pm 4,0 \text{ KJmol}^{-1}$ o que mostra que os valores obtidos pelo método em questão estão coerentes com os observados na literatura, Kubota considerou que a energia de ativação aparente nesse caso é a energia entre o estado em que a molécula se encontra adsorvida em o próximo estado de transição que considera-se a molécula sem interação com o sítio ativo da zeolita porém ainda dentro da cavidade do catalisador. (Kubota et al. 2017)

5.3.4. CONSIDERAÇÕES EM RELAÇÃO AO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS SOBRE ZEOLITAS β -H

Um dos objetivos deste trabalho foi de determinar a energia de ativação da reação de dessorção das moléculas de butanol, butanal e ácido butanoico, com o intuito de obter informações que serão valiosas para o entendimento da atuação e do mecanismo de sólidos ácidos como zeólitas atuando como catalisadores em reações de transesterificação, ou seja, em reações como a de formação do biodiesel.

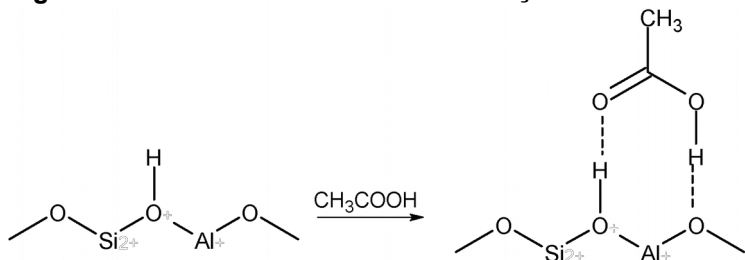
Em recente trabalho Gomes e colaboradores descreveram que o mecanismo comumente conhecido (figura 25) se inicia com a interação da hidroxila do grupo ácido com o sítio ácido do catalisador, ou seja, seu sítio de Brønsted. Dessa forma gerando um agregado de seis membros que atua como suporte para a reação ele também descreve que este passo é o passo fundamental na cinética da reação por ser o mais lento.

Figura 25: mecanismo convencional de adsorção do ácido acético sobre zeólita β



A proposta de revisão de mecanismo nesse caso foi a interação do grupo carboxila como um todo com a zeólita (Figura 26), A partir de dados teóricos e experimentais foi possível mostrar que o mecanismo proposto pode ocorrer com a interação da carbonila.

Figura 26: Mecanismo revisado de adsorção do ácido acético sobre zeólita β .



Dessa forma o presente trabalho utiliza-se de uma abordagem cinética para a discussão deste mecanismo, neste trabalho as moléculas butanol, butanal e ácido butanoico foram cuidadosamente selecionadas, inicialmente pelo fato do ponto de ebulição das mesmas serem superiores a 50 °C o que permite o trabalho em condições propícias para a utilização da balança termogravimétrica, sendo que o ideal seria moléculas menores.

Quanto à função orgânica de cada molécula temos ácido carboxílico que possui a carboxila que permite a interação simultânea da carbonila e da hidroxila com a zeólita, o butanal que sendo um aldeído somente apresenta a carbonila e o butanol que sendo um álcool somente apresenta a hidroxila.

Considerando as propostas de mecanismo e sabendo que a energia de ativação depende do mecanismo da reação, as energias relacionadas a dessorção do butanol, butanal e ácido butanoico quando comparadas podem gerar conclusões interessantes.

Dessa forma sabendo que a energias de ativação determinadas neste trabalho são:

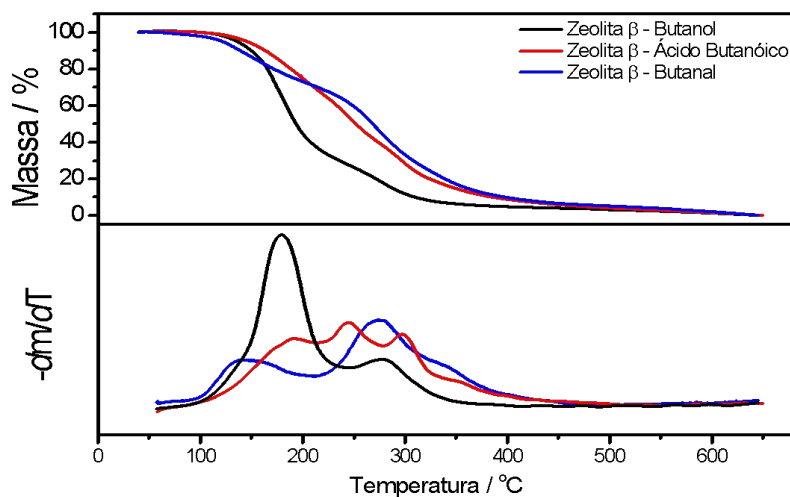
- Energia de Ativação sistema Zeolita β -Butanol 110,82 KJ.mol⁻¹
- Energia de Ativação sistema Zeolita β -Butanal 90,49 KJ.mol⁻¹
- Energia de Ativação sistema Zeolita β -ácido butanoico 87,24 KJ.mol⁻¹

Fica evidente que as interações dos sistemas Zeolita β -Butanol e Zeolita β -Butanal são diferentes devido à diferença nos valores de energia de ativação resultado esse esperado, pois as estruturas das moléculas utilizadas nos sistemas de adsorção permitem somente a interação via hidroxila no caso do butanol e via carbonila no caso do butanal.

Porém ao observar o valor de energia de ativação do sistema Zeolita β -ácido butanoico fica evidente que este valor é mais semelhante ao valor do sistema onde as interações são favorecidas pela carbonila, este, portanto pode ser um indicativo de que o mecanismo revisado proposto por Gomes e colaboradores é válido.

Outra consideração a ser realizada está no perfil termogravimétrico dos sistemas produzidos (figura 27):

Figura 27: Perfil termogravimétrico do sistema Zeolita β -butanol, Zeolita β -butanal e Zeolita β -ácido butanoico obtido em atmosfera inerte de N_2 , com cadinho de platina e razão de aquecimento de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $^{\circ}C.min^{-1}$



Fonte: autoria própria.

Ao observar os três perfis termogravimétricos, fica claro que os eventos térmicos relacionados de readsorção e redessorção das moléculas sobre o catalisador são mais evidentes no caso do butanal e ácido butanoico isso pode estar relacionado à menor energia de ativação que facilita a readsorção assim como também comprova que a carbonila de ácidos orgânicos atua ativamente no mecanismo de adsorção.

6. CONCLUSÃO

Enfim podemos concluir que os sistemas Zeolita β -butanol, Zeolita β -butanal e Zeolita β -ácido butanoico foram preparados com sucesso, assim como método cinético Flynn-Wall-Ozawa é eficiente para a determinação da energia de ativação de reações de dessorção.

A energia de ativação determinada apresenta indícios fortes da veracidade do mecanismo revisado por Gomes e colaboradores, ou seja, os valores de energia de ativação para as reações de dessorção, juntamente com os perfis termogravimétricos dos sistemas preparados, confirmam que a participação da carbonila no processo de adsorção de ácidos orgânicos em zeólitas tem bastante coerência.

Estes resultados, portanto, podem favorecer o desenvolvimento de reações de transesterificação catalisadas por sólidos ácidos.

7. REFERENCIAS

ALMERINDO, G. I. et al. Catalisador Heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel - Rota Etílica. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2007, Anais...** Brasília. II Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

ANJOS SANTOS, Livia Viviane. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS FERRIERITA E ZSM - 5 PARA PIRÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS.** 2014. 78 p. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais)- Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2014.

BIOMASSA para química verde. Brasília: EMBRAPA Agroenergia, 2013. 181 p., il. (algumas col.), 21 cm. Inclui bibliografia. ISBN 9788570352309 (broch.).Localização: Obras Gerais - III-175,2,37

BUSCO, C.; BARBAGLIA, A.; BROYER, M.; et al (2004) **Characterisation of Lewis and Brønsted acidic sites in H-MFI and H-BEA zeolites: a thermodynamic and ab initio study.** *Thermochim Acta* 418:3–9. doi: 10.1016/j.tca.2003.11.050

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

DAL POZZO et al. 116 Edição Especial: **II Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura Acta Iguazu**, v. 6, n. 5, p. 114-125, 2017.

ENNAERT, Thijs et al. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 45, n. 3, p.584-611, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea.** Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1989.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J.. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica 46 (300) 2000**, Florianópolis, v. 46, n. 300, p.210-213, 22 set. 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/ce/v46n300/4090.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2018.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - **Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** *Química Nova*. v. 30, n. 5, p. 1369 - 1371, 2007

GHESTI, Grace Ferreira et al. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification

and esterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 355, n. 1-2, p.139-147, fev. 2009. Elsevier BV.

GIOTTO, Maria Teresa da Silva. **Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld**. [S.l.: s.n.], 1991. xii, 90[23]f., 32 cm.
Localização: Obras Gerais - VI-94,4,7

GOMES, GLAUCIO JOSÉ. **ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE ZEÓLITAS H - BETA E H - ZSM - 5 NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS**. 2016. 118 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura)- Universidade Estadual do Paraná, Cascavel, 2016.

GOMES, Glaucio J. et al. Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: An experimental and theoretical study. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 252, p.17-28, nov. 2017. Elsevier BV.

HIPPLER, M.; HESSE, S.; SUHM, M.A.; (2010) **Quantum-chemical study and FTIR jet spectroscopy of CHCl₃-NH₃ association in the gas phase**. Phys

KUBOTA, T.; OSUGA, R.; YOKOI, T.; KONDO, J.N.; (2017) **Consideration of Acid Strength of a Single OH Group on Zeolites by Isotope Exchange Reaction with Ethane at High Temperatures**. Top Catal 60:1496–1505. doi: 10.1007/s11244-017-0834-9

LUNA, F. J., & SCHUCHARDT, U. (2001). **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Quimica Nova, 24(6), 885–892.

MIRTH, G.; LERCHER, J.A.; (1991) **Surface Chemistry of Methanol on HZSM5**. Pp 437–443

MOTHÉ, Cheila G.; AZEVEDO, Aline. **D. de. Análise Térmica de materiais**. São Paulo, Artliber, 2009

HARVEY, Mark; PILGRIM, Sarah. The new competition for land: Food, energy, and climate change. **Food Policy**, [s.l.], v. 36, p.40-51, jan. 2011. Elsevier BV

VARGAS, Rogério Matheus; SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo;. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.199-210, maio 1998.

VIEIRA, Sara Silveira. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011

VISENTAINER, Jesuí Vergílio. **Aspectos analíticos e reacionais na produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras**. Maringá, PR: EdUEM, 2013. 94 p., il. (algumas col.), 24 cm. Bibliografia: p. [87]-

94. ISBN 9788576285122 (broch.).
Localização: Obras Gerais - III-208,4,3