

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

IVAN EDIMAR BENTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA METAL ORGÂNICA UIO-66  
SUPERÁCIDA E SUA APLICAÇÃO EM CATÁLISE PARA A PRODUÇÃO DE  
ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS**

Apucarana

2022

IVAN EDIMAR BENTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA METAL ORGÂNICA UIO-66  
SUPERÁCIDA E SUA APLICAÇÃO EM CATÁLISE PARA A PRODUÇÃO DE  
ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE SUPERACIDIC METAL  
ORGANIC FRAMEWORK UIO-66 AND ITS APPLICATION IN CATALYSIS FOR  
THE PRODUCTION OF FATTY ACID ETHYL ESTERS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.  
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.  
Orientador: Prof. Dr. Márcio Eduardo Berezuk  
Coorientador: Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés

Apucarana

2022



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) Autoria própria(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Apucarana



IVAN EDIMAR BENTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA METAL ORGÂNICA UIO-66 SUPERÁCIDA  
E SUA APLICAÇÃO EM CATÁLISE PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE  
ÁCIDOS GRAXOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 31 de Março de 2022

Prof. Márcio Eduardo Berezuk, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Maria Carolina Sérgi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Pedro Augusto Arroyo, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Prof. Rafael Block Samulewski, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 01/04/2022.

[https://sistemas2.utfpr.edu.br/dpls/sistema/aluno10/mpCADEDocsAssinar.pcTelaAssinaturaDoc?p\\_pesscodnr=107387&p\\_cade docpescodnr=261...](https://sistemas2.utfpr.edu.br/dpls/sistema/aluno10/mpCADEDocsAssinar.pcTelaAssinaturaDoc?p_pesscodnr=107387&p_cade docpescodnr=261...)

## AGRADECIMENTOS

Aos familiares, em especial à minha esposa, por todo o apoio e pela ajuda, que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Márcio Eduardo Berezuk, por ter sido meu orientador e ter desempenhado tal função com dedicação e amizade. Ao professor Dr. Murilo Pereira Moisés, por ter sido o coorientador deste projeto e por compartilhar seus conhecimentos.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana e em especial ao seu Programa de Pós-Graduação do curso de Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ-AP pela oportunidade ímpar em oferecer um curso que especializa todos os profissionais da área da Química e Engenharia. Estendo meus agradecimentos à Coordenação do Curso e todos os seus professores na figura da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Carolina Sérgi Gomes.

Aos meus colegas de turma, por compartilharem comigo tantos momentos de descobertas e aprendizado e por todo o companheirismo ao longo deste percurso.

Aos Laboratórios Multiusuários da UTFPR dos Campus Apucarana (LAMAP) e Londrina (LabMUltLD), juntamente com a sua equipe de técnicos dos laboratórios, por realizar os ensaios de importantes técnicas físico-químicas na caracterização dos materiais.

À instituição de ensino Centro Universitário Facens, em especial ao Prof. Dr. João Guilherme Pereira Vicente, por contribuir com seus conhecimentos e pela ajuda na caracterização dos materiais sintetizados.

Aos membros que compõem a banca avaliadora para a Defesa deste trabalho de Mestrado.

A todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

Muito obrigado!

“ A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original. ”  
(Albert Einstein,2020).

## RESUMO

Diante da necessidade do desenvolvimento de tecnologias para biocombustíveis, este trabalho tem como objetivo geral a síntese das estruturas e avaliação do comportamento catalítico das Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) UiO-66 em reações de esterificação/transesterificação do óleo degomado de soja com álcool etílico. O desenvolvimento do trabalho consistiu na síntese e caracterização da estrutura metal orgânica UiO-66 de forma original e contendo modificações pós-síntese para o aumento de sua acidez superficial e a aplicação destes materiais na catálise ácida para produção de ésteres etílicos de ácidos graxos. Foi realizada a síntese da estrutura metalorgânica UiO-66 via solvotérmica e as modificações ácidas pós-síntese foram realizadas por reações de sulfatação. Foram realizados três procedimentos: aquecimento a 150 °C e dois processos de sulfatação em concentrações distintas de solução contendo ácido sulfúrico. Os materiais foram caracterizados por análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Acidez Aparente (pH). A síntese da UiO-66 obteve 86% de rendimento em relação à estequiometria teórica. A espectroscopia na região infravermelho forneceu informações a respeito das principais características de ligações químicas entre a parte orgânica do ácido tereftálico com os núcleos contendo a zircônia. A avaliação pelo ensaio de DRX indicou a presença de sinais característicos à estrutura UiO-66, porém, a adição de ácido sulfúrico na etapa de sulfatação gerou importantes modificações cristalinas em sua estrutura. A análise de FRX forneceu informações sobre os teores de óxidos dos metais e de íons sulfato presente nas amostras analisadas. A análise de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET) constatou que a estrutura UiO-66 original possui área específica conforme a descrita na literatura que dependendo do método de síntese pode oscilar entre 800 a 1200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. As modificações pós-síntese reduziram esta área específica nas estruturas sulfatadas. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) forneceu uma avaliação visual das principais modificações cristalinas e com a técnica de EDS acoplada ao (MEV) foi possível somar com as análises de (FRX) e (FTIR) e observar a inserção dos íons sulfato nas estruturas modificadas. Com ensaio de Acidez Aparente (pH) foi constatado que, com a inserção de íons

sulfato na estrutura, o pH reduzia o seu valor e este comportamento conferia uma acidez maior à estrutura analisada. Após a caracterização do material e seguindo um planejamento experimental <sup>23</sup> com composto central centrado na face, foram executadas as reações de esterificação/transesterificação do óleo de soja degomado, com o objetivo de determinar melhores condições reacionais. Com o auxílio da análise estatística foi determinado o catalisador de melhor desempenho e as melhores condições reacionais para o estudo de reuso do catalisador, atingindo um rendimento em ésteres etílicos de até 95 % com a estrutura UiO-66-S35 e mantendo o catalisador ativo por três ciclos.

**Palavras-chave:** Catálise. UiO-66. Biocombustíveis. Biodiesel. Estruturas metal orgânicas.

## ABSTRACT

Facing the need of developing technologies for biofuels, this work has as general objective the synthesis of the structures and evaluation of the catalytic behavior of the Metal-Organic Structures (MOFs) UiO-66 in esterification/transesterification reactions of soybean degummed oil with ethyl alcohol. The development of the work consisted in the synthesis and characterization of the metal organic framework UiO-66 in original form and containing post-synthesis modifications for the increase of its surface acidity and the application of these materials in acid catalysis for the production of fatty acid ethyl esters. The synthesis of the metal organic UiO-66 structure was carried out via solvothermal and the post-synthesis acid modifications were performed by sulfation reactions. Three procedures were performed: heating to 150 °C and two sulfation processes in different concentrations of sulfuric acid containing solution. The materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffractometry (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Nitrogen Adsorption/ Desorption (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) and Apparent Acidity (pH) analyses. The synthesis of UiO-66 obtained 86% yield with respect to the theoretical stoichiometry. Infrared spectroscopy provided information about the main characteristics of the chemical bonds between the organic part of terephthalic acid and the zirconia-containing cores. The XRD evaluation indicated the presence of signals characteristic of the UiO-66 structure, however, the addition of sulfuric acid in the sulfation step generated important crystalline modifications in its structure. The XRF analysis provided information about the metal oxides and sulfate ions present in the analyzed samples. Nitrogen Adsorption/ Desorption (BET) analysis found that the original UiO-66 structure has a specific area as described in the literature, which depending on the synthesis method can range from 800 to 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The post-synthesis modifications reduced this specific area in the sulfated structures. Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) provided a visual evaluation of the main crystalline modifications and with the EDS technique coupled to the SEM it was possible to add with the (FRX) and (FTIR) analyses and observe the insertion of the sulfate ions in the modified structures. With the Apparent Acidity (pH) test it was found that, with the insertion of sulfate ions in the structure, the pH reduced its value and this behavior gave a higher acidity to the structure analyzed. After the characterization of the material



and following an experimental planning  $2^3$  with face centered central compound, the esterification/transesterification reactions of the degummed soybean oil were performed, aiming to determine the best reaction conditions. With the help of statistical analysis the best performing catalyst and the best reaction conditions for the catalyst reuse study were determined, reaching ethyl ester yields up to 95% with the UiO-66-S35 structure and keeping the catalyst active for three cycles.

**Keywords:** Catalysis. UiO-66. Biofuels. Biodiesel. Metal Organic Frameworks.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de uma reação de transesterificação.....	17
Figura 2 - Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (B100).....	19
Figura 3 - Produção de biodiesel (B100) .....	20
Figura 4 - Estrutura UiO-66.....	23
Figura 5 - Representação da reação de formação da estrutura MOF UiO-66.....	26
Figura 6 - Unidades secundárias de construção (SBUs).....	27
Figura 7 - Recuperação, lavagem e filtração do precipitado.....	38
Figura 8 - Sistema de processo em batelada para reações de esterificação e transesterificação.....	45
Figura 9 - Planejamento experimental composto central centrado na face.....	45
Figura 10 - Pesagem do material sintetizado.....	48
Figura 11 - Espectros no Infravermelho (FTIR) entre as regiões de 3600-600 cm <sup>-1</sup> 1. Em destaque: .....	50
Figura 12 - Espectros no Infravermelho (FTIR) entre as regiões de 1800-600 cm <sup>-1</sup> 1. Em destaque: • UiO-66, • UiO-66-S3 e • UiO-66-S35. ....	51
Figura 13 - Difractogramas dos materiais sintetizados. Simbologia: • Sinais do ácido tereftálico, .....	53
Figura 14 - Análise de isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos materiais sintetizados.....	55
Figura 15 - Caracterização da UiO-66 original e modificada (MEV) .....	58
Figura 16 – Cromatograma óleo de soja degomado utilizado como matéria prima .....	60
Figura 17: Gráfico de espalhamento para MOF UiO-66 original.....	68
Figura 18: Gráfico de espalhamento UiO-66-S3 .....	70
Figura 19- Modelo ajustado UiO-66-S3 .....	71
Figura 20: Gráfico de espalhamento UiO-66-S35 .....	73
Figura 21 - Modelo ajustado UiO-66-S35.....	74
Figura 22 - Superfície de resposta da MOF UiO-66-S35.....	75
Figura 23 – Gráfico de contorno da MOF UiO-66-S35 .....	76
Figura 24 - Recuperação do catalisador por centrifugação .....	77
Figura 25 – Rendimento em ésteres na etapa de reuso do catalisador UiO-66-S35.....	78

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Acrônimo e seus significados .....	22
Tabela 2 – Rotas sintéticas para UiO-66 .....	24
Tabela 3 – Metodologia para síntese de MOF UiO-66 .....	25
Tabela 4 – Exemplos de MOFs para adsorção e separação de gases.....	28
Tabela 5 – Reações catalisadas por UiO-66 e seus derivados.....	29
Tabela 6 – Catalisadores MOFs enzimáticos .....	30
Tabela 7 – Atividade catalítica UiO-66-2COOH .....	31
Tabela 8 – Comparação da atividade catalítica UiO-66 (Zr)-verde .....	33
Tabela 9 – Atividade catalítica PTSA / UiO-66 e MAS / UiO-66 .....	33
Tabela 10 – Planejamento experimental composto central 2 <sup>3</sup> .....	46
Tabela 11 – Principais bandas do espectro no infravermelho para os materiais sulfatados da UiO-66.....	51
Tabela 12 – Obtenção do tamanho médio dos cristalitos conforme Equação de Scherrer para a UiO-66 e materiais sulfatados .....	54
Tabela 13 – Composição química dos óxidos dos materiais obtidos por Fluorescência de Raios- X.....	54
Tabela 14 – Resultados da análise de adsorção / dessorção de nitrogênio.....	56
Tabela 15 – Resultados análise EDS.....	57
Tabela 16 – Acidez aparente da MOF sintetizada e modificada .....	58
Tabela 17 - Parâmetros físico-químicos do óleo de soja degomado segundo portaria 795/1993 .....	59
Tabela 18 – Composição em ácidos graxos contidos na amostra do óleo de soja degomado.....	60
Tabela 19 -Perfil dos ácidos graxos do óleo de soja degomado segundo portaria 795/1993 .....	61
Tabela 20 – Rendimento das reações de esterificação e transesterificação .....	62
Tabela 21 – Modelo estatístico de primeira ordem para a MOF UiO-66 original	63
Tabela 22 – Tabela resumo análise de variâncias para a MOF UiO-66 original	64
Tabela 23 – Novo modelo estatístico de primeira ordem para MOF UiO-66 original .....	65
Tabela 24 – Tabela resumo análise de variâncias ajustada para MOF UiO-66 original .....	65
Tabela 25 – Modelo estatístico de segunda ordem com as interações para MOF UiO-66 original.....	66
Tabela 26 – Tabela resumo análise de variâncias para o modelo de segunda ordem para MOF UiO-66 original .....	67
Tabela 27 – Modelo estatístico de primeira ordem para MOF UiO-66-S3 .....	68
Tabela 28 – Tabela resumo análise de variâncias para o modelo de primeira ordem para MOF UiO-66-S3.....	69
Tabela 29 – Modelo estatístico de primeira ordem para a MOF UiO-66-S35 .....	71

<b>Tabela 30 – Tabela resumo análise de variâncias para o modelo de primeira ordem para MOF UiO-66-S35.....</b>	<b>72</b>
<b>Tabela 31 – Modelo estatístico de primeira ordem ajustado para a MOF UiO-66-S35.....</b>	<b>72</b>
<b>Tabela 32 – Tabela análise de variâncias ajustado para a MOF UiO-66-S35.....</b>	<b>73</b>
<b>Tabela 33 – Parâmetros das reações de reuso do catalisador.....</b>	<b>77</b>
<b>Tabela 34 - Acidez aparente UiO-66 S35 após 3 ciclos .....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acético
AF	Ácido fórmico
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BDC	Ácido 1,4-Benzenodicarboxílico
CGMS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
COF	Estrutura covalente orgânica
CPO	Coordenação de polímero de Oslo
DMF	N, N-Dimetilformamida
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
kv	Quilovolt
kvA	Quilovolt-ampère
mA	Miliampère
MAS	Ácido metanossulfônico
MOF	Estrutura metal orgânica ( <i>Metal Organic Frameworks</i> )
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MPS	Modificações pós-síntese
nm	Nanômetro
PTSA	$\rho$ – Ácido toluenossulfônico monohidratado
RPF	Estrutura polimérica de terras raras
SBU	Unidade de construção secundária
TEA	Trietilamina
ZIF	Estrutura de imidazol zeolítico
ZMOF	Estrutura metal orgânica similar à zeólita

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	<b>Biodiesel</b> .....	<b>17</b>
2.2	<b>Catálise no processo de produção do biodiesel</b> .....	<b>20</b>
2.3	<b>Breve histórico das MOFs com ênfase na estrutura UiO-66</b> .....	<b>21</b>
2.4	<b>Modificações pós-síntese de MOFs</b> .....	<b>27</b>
2.5	<b>Uso de Estruturas Metal Orgânicas (MOFs) e suas aplicações</b> .....	<b>28</b>
2.6	<b>MOFs utilizadas como catalisadores heterogêneos</b> .....	<b>29</b>
2.7	<b>Aplicação da estrutura UiO-66 na produção de biodiesel</b> .....	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>37</b>
5.1	<b>Síntese da estrutura UiO-66</b> .....	<b>37</b>
5.2	<b>Modificações pós-síntese</b> .....	<b>38</b>
5.3	<b>Caracterização dos materiais sintetizados</b> .....	<b>39</b>
5.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
5.3.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	39
5.3.3	Fluorescência de Raios X (FRX) .....	40
5.3.4	Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET).....	40
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
5.3.6	Acidez Aparente (pH) .....	41
5.4	<b>Caracterização do óleo de soja degomado</b> .....	<b>41</b>
5.4.1	Determinação da umidade do óleo de soja degomado.....	41
5.4.2	Determinação do índice de acidez e acidez em ácido oleico .....	42
5.4.3	Composição em ácidos graxos constituintes na amostra .....	43
5.5	<b>Reação de esterificação e transesterificação do óleo de soja degomado</b>	<b>43</b>
5.5.1	Cromatografia em Fase Gasosa com Espectrometria de Massas (CGMS).....	46
5.6	<b>Reúso do catalisador</b> .....	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
6.1	<b>Síntese e caracterização da estrutura UiO-66</b> .....	<b>48</b>

6.1.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	48
6.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	52
6.3	Fluorescência de Raios X (FRX) .....	54
6.4	Adsorção/Dessorção de nitrogênio (BET) .....	55
6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – EDS.....	56
6.6	Acidez Aparente (pH) .....	58
6.7	Caracterização do óleo de soja degomado.....	59
6.8	Reação de esterificação e transesterificação do óleo de soja degomado 61	
6.8.1	Análise estatística dos Catalisadores .....	63
6.9	Reuso do catalisador .....	76
7	CONCLUSÕES .....	80
	REFERÊNCIAS.....	82

## 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel, de acordo com a legislação vigente é classificado como qualquer combustível alternativo, de natureza renovável, que ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de compressão interna, possa oferecer vantagens socioambientais Ramos *et al.* (2017).

Este biocombustível é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triacilgliceróis de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, tendo como coproduto o glicerol Lobo;Ferreira;Cruz. (2009).

Na última década, a produção do biodiesel B100 mais que dobrou no país: no ano de 2011 eram produzidos 2.672.760 m<sup>3</sup>, chegando ao final de 2020 à marca de 6.432.008 m<sup>3</sup> produzidos.

No Brasil o processo químico geralmente mais utilizado para produção do biodiesel é a transesterificação alcalina Cordeiro *et al.* (2011). A catálise homogênea é utilizada industrialmente para a produção de biodiesel por apresentar uma cinética rápida e permitir o uso de condições brandas de reação.

Oferecer uma alternativa química aos atuais processos de catálise homogênea aplicada à produção de biodiesel pode ser importante para esta indústria de biocombustíveis, pois há muitas vantagens em utilizar catalisadores heterogêneos.

Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea em processos em batelada, pois facilita a purificação, permite a reciclagem do catalisador sólido e minimiza a geração de efluentes Cordeiro *et al.* (2011).

As estruturas metalorgânicas têm sido empregadas como catalisadores em inúmeros processos químicos, mas ainda pouco utilizados em escala comercial. A estrutura UiO-66, contendo modificações, apresenta a formação de sítios ácidos provenientes de ligações Zr-O que podem ser capazes de esterificar óleos vegetais ou gorduras animais para a produção de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.

A modificação pós-síntese oferece a possibilidade de introduzir uma variedade de grupos funcionais, assim, permitindo ajustar e otimizar as propriedades das estruturas metal orgânicas (MOFs), como por exemplo: aumentar a acidez da estrutura. Estudos de otimização e modificação da estrutura para aplicação em



catálise ainda possuem muito espaço para a investigação científica neste campo de pesquisa.

Diante da necessidade do desenvolvimento de tecnologias para biocombustíveis, este trabalho tem como objetivo geral a síntese das estruturas e avaliação do comportamento catalítico das Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) UiO-66 em reações de esterificação/transesterificação do óleo degomado de soja com álcool etílico.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

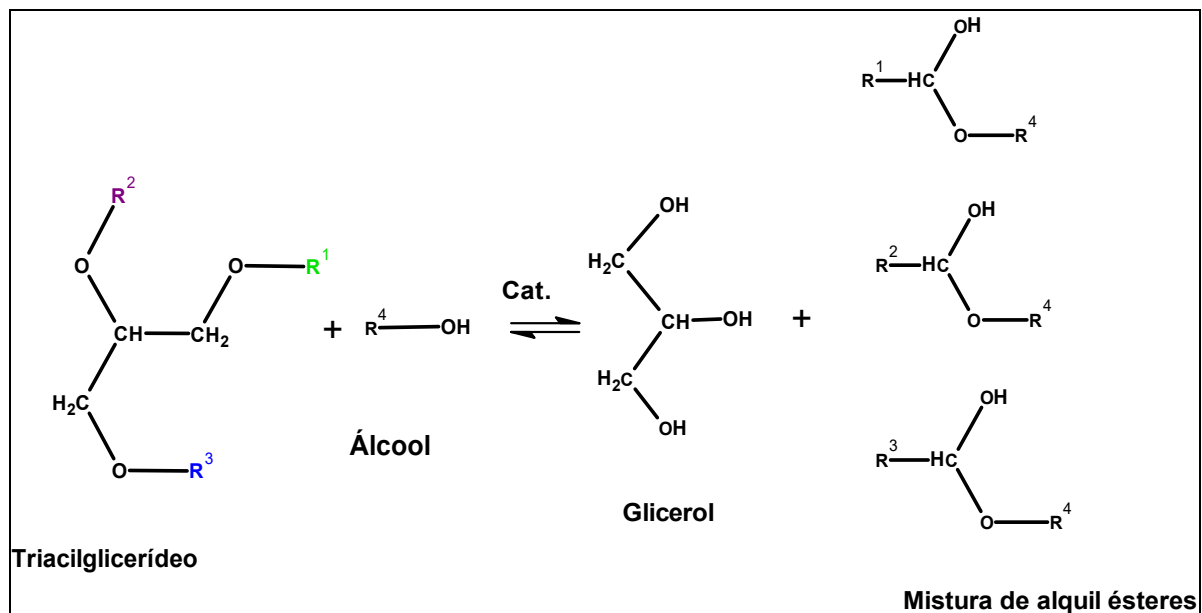
### 2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de óleos e gorduras vegetais e animais/residuais.

O biodiesel é obtido industrialmente mais comumente a partir de um processo químico denominado transesterificação, mas pode ser produzido também por esterificação. Por meio desse processo, os triacilglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: éster e glicerol Brasil (2020).

A transesterificação alcalina é o processo químico geralmente mais utilizado industrialmente no Brasil para produção do biodiesel Cordeiro *et al.* (2011).

Figura 1 - Esquema de uma reação de transesterificação.



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 1 é apresentado o esquema de uma reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com um álcool, tendo como produtos finais desta reação, glicerol e a mistura de ésteres alquílicos, a mistura de alquil ésteres atendendo à resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, pode ser comercializado como biodiesel.

As principais matérias-primas utilizadas para produção do Biodiesel (B100) no Brasil são: óleo de soja; gordura animal; óleo de algodão; e outras fontes Brasil (2020).

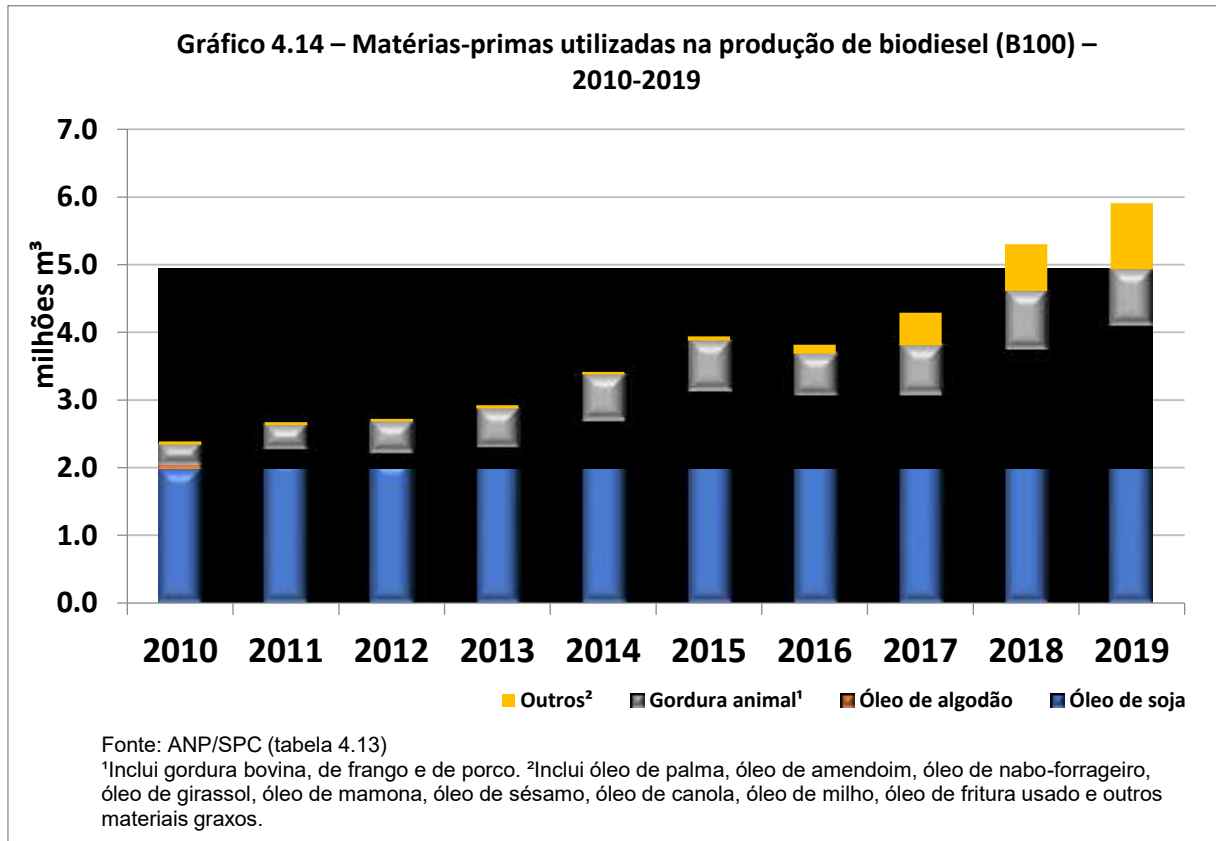
No ano de 2010, as matérias-primas eram principalmente o óleo de soja e gordura animal, com pouca contribuição do óleo de algodão e as outras fontes. Cabe ressaltar que quando se refere à gordura animal esta pode ser composta de gordura bovina, de frango e de porco e que quando usado o termo outras fontes, estas são compostas por: óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de canola, óleo de milho, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Esse comportamento estende-se até o ano de 2015, com poucas oscilações em contribuição destas matérias-primas apenas, observado um aumento em seu consumo. A partir do ano de 2016 nota-se uma contribuição maior no consumo de outras fontes na produção de biodiesel e no ano de 2017, não há consumo de óleo de algodão como matéria prima e houve um aumento significativo no uso de outras fontes como matérias-primas Brasil (2020).

No ano de 2018 o óleo de algodão volta a compor os dados de consumo de matérias-primas e é novamente observado o aumento significativo de outras fontes para produção do biodiesel e, por fim, no ano de 2019, novamente há um aumento na contribuição de outras fontes de matérias-primas.

Vale ressaltar que neste período, independentemente da constituição das matérias-primas, o consumo das mesmas seguiu um aumento ascendente durante todo o tempo. Estas informações são ilustradas na Figura 2.

**Figura 2 - Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (B100).**



**Fonte: Adaptado de Brasil (2020)**

No ano de 2011, o Brasil produziu 2.672.760 m<sup>3</sup> de biodiesel B100 tendo como principais regiões produtoras, as regiões Centro-Oeste e Sul do país.

Com o passar dos anos, a produção de biodiesel B100 no Brasil mais que dobrou chegando ao total de 6.432.008 m<sup>3</sup>, ao final do ano de 2020, segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicompostíveis) continuando como principais regiões produtoras o Centro-Oeste e o Sul do país, o que pode ser ilustrado na Figura 3.

Este aumento está relacionado à obrigatoriedade da mistura de biodiesel ao diesel fóssil instituída pela Lei nº 11057/2005, em que a mistura obrigatória iniciou-se em 2% (B2) até o atual percentual de 12% (B12) Brasil (2020).

Figura 3 - Produção de biodiesel (B100)

GRANDES REGIÕES E UNIDADES DA FEDERAÇÃO	PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) - (M³)										20/19 %
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	
<b>BRASIL</b>	<b>2.672.760</b>	<b>2.717.483</b>	<b>2.917.488</b>	<b>3.422.210</b>	<b>3.937.269</b>	<b>3.801.359</b>	<b>4.289.840</b>	<b>5.336.529</b>	<b>5.902.461</b>	<b>6.432.008</b>	<b>8,97</b>
<b>Região Norte</b>	<b>103.446</b>	<b>78.654</b>	<b>62.239</b>	<b>84.581</b>	<b>66.225</b>	<b>38.958</b>	<b>7.821</b>	<b>101.332</b>	<b>108.286</b>	<b>148.611</b>	<b>37,24</b>
Rondônia	2.264	8.406	13.553	10.977	4.140	1.035	7.260	16.232	15.862	6.854	-56,79
Tocantins	101.182	70.247	48.687	73.604	62.085	37.923	561	85.101	92.425	141.757	53,38
<b>Região Nordeste</b>	<b>176.417</b>	<b>293.573</b>	<b>278.379</b>	<b>233.176</b>	<b>314.717</b>	<b>304.605</b>	<b>290.945</b>	<b>376.338</b>	<b>454.326</b>	<b>478.224</b>	<b>5,26</b>
Piauí	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39.643	-
Ceará	44.524	62.369	84.191	72.984	87.434	59.390	-	-	-	-	-
Rio Grande do Norte	-	-	-	-	1.799	-	-	-	-	-	-
Bahia	131.893	231.204	194.188	160.192	225.484	245.215	290.945	376.338	454.326	438.581	-3,47
<b>Região Sudeste</b>	<b>379.410</b>	<b>255.733</b>	<b>261.373</b>	<b>270.891</b>	<b>295.436</b>	<b>254.259</b>	<b>332.620</b>	<b>457.702</b>	<b>499.875</b>	<b>506.121</b>	<b>1,25</b>
Minas Gerais	76.619	80.100	88.020	83.283	92.258	94.798	118.136	127.946	131.112	131.888	0,59
Rio de Janeiro	7.716	17.046	8.891	17.262	18.704	21.669	58.237	96.103	137.673	141.299	2,63
São Paulo	295.076	158.587	164.462	170.345	184.473	137.791	156.246	233.653	231.090	232.933	0,80
<b>Região Sul</b>	<b>976.928</b>	<b>926.611</b>	<b>1.132.405</b>	<b>1.361.320</b>	<b>1.512.484</b>	<b>1.556.690</b>	<b>1.762.174</b>	<b>2.198.927</b>	<b>2.396.868</b>	<b>2.741.413</b>	<b>14,37</b>
Paraná	114.819	120.111	210.716	319.222	363.689	392.679	504.233	597.348	659.340	809.336	22,75
Santa Catarina	-	-	38.358	68.452	34.489	89.252	121.965	122.131	130.473	139.945	7,26
Rio Grande do Sul	862.110	806.500	883.331	973.647	1.114.307	1.074.759	1.135.976	1.479.448	1.607.054	1.792.133	11,52
<b>Região Centro-Oeste</b>	<b>1.036.559</b>	<b>1.162.913</b>	<b>1.183.092</b>	<b>1.472.242</b>	<b>1.748.407</b>	<b>1.646.828</b>	<b>1.896.280</b>	<b>2.202.230</b>	<b>2.443.106</b>	<b>2.557.640</b>	<b>4,69</b>
Mato Grosso do Sul	31.023	84.054	188.897	217.297	207.484	178.237	265.707	324.483	351.229	448.162	27,60
Mato Grosso	499.950	477.713	418.480	611.108	845.671	818.669	914.002	1.119.552	1.227.236	1.230.979	0,30
Goiás	505.586	601.146	575.715	643.837	695.252	649.922	716.570	758.196	864.641	878.498	1,60

Fonte: Adaptado de Brasil (2021)

## 2.2 Catálise no processo de produção do biodiesel

Os catalisadores mais empregados comercialmente/industrialmente na produção de Biodiesel são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos em ésteres. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos em ésteres superiores a 98 % na reação de transesterificação, no entanto, são mais sensíveis à presença de água Lobo;Ferreira;Cruz (2009).

Do ponto de vista industrial, a utilização de catalisador homogêneo na indústria de biocombustíveis é mais difundida devido à sua alta disponibilidade, alta taxa de reação e curto tempo de processo Mardhiah *et al.* (2017).

Catalisadores ácidos homogêneos podem ser empregados para a produção de biodiesel. A principal vantagem no emprego destes catalisadores é o uso de matérias-primas com alto conteúdo de ácidos graxos livres Ramos *et al.* (2017). Segundo

Quintella *et al.* (2009), as principais desvantagens no uso de catalisadores homogêneos ácidos são as altas de taxas de reação e a possível corrosão dos equipamentos.

O biodiesel também pode ser produzido via catálise heterogênea. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea em processos em batelada, pois facilita a purificação, permite a reciclagem do catalisador sólido e minimiza a geração de efluentes Cordeiro *et al.* (2011).

A catálise enzimática pode ser empregada para a produção de biodiesel. Sua principal vantagem em relação aos outros processos, é que o material de partida não precisa ser livre de umidade ou de ácidos graxos livres Ramos *et al.* (2017). No entanto, o alto custo das enzimas e dos bioreatores, são uma barreira para aplicação industrial.

Mais recentemente, outra classe de materiais chamou a atenção de cientistas das universidades e indústrias para aplicação em catálise na produção de biodiesel: redes metalorgânicas (MOFs), também chamados de polímeros de coordenação porosos Alves *et al.* (2018).

### 2.3 Breve histórico das MOFs com ênfase na estrutura UiO-66

O termo "*Metal-Organic Frameworks*" foi utilizado pela primeira vez na literatura nos estudos produzidos pelo grupo de Yaghi e Li (1995). O marco nos estudos de estruturas metal orgânicas e a síntese com sucesso de um polímero de coordenação de alta estabilidade e porosidade foi desenvolvido pelo trabalho de Li *et al.* (1999). Os Autoria própriaes desenvolveram uma MOF 3-D com grupamentos de Zn<sub>4</sub>O e utilizaram como ligante o ácido tereftálico, [Zn<sub>4</sub>O(bdc)<sub>3</sub>], denominada MOF-5 Ramos ;Tanase; Rothenberg (2014). Muitos estudos foram desenvolvidos na literatura a partir deste trabalho.

A MOF UiO-66 foi descrita na literatura originalmente pelo grupo de Cavka *et al.* (2008), sendo que esta estrutura foi sintetizada originalmente na Universidade de Oslo, recebendo assim o nome da Universidade Winarta *et al.* (2020).

Em termos de nomenclatura, o fato de ser um material recente na literatura e devido a ser um campo de pesquisa multidisciplinar, abrange a química do estado

sólido, inorgânica e de coordenação, faz com que ainda não haja uma nomenclatura padrão Ramos; Tanase; Rothenberg (2014).

A IUPAC recomenda em seu projeto para unificação de nomenclatura, denominado “*Coordination polymers and metal-organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*”, nomear a estrutura com base em seu local de origem Batten *et al.* (2013).

Ainda não há um consenso na academia em relação à nomenclatura, porém, os pesquisadores têm seguido um padrão, as MOFs têm sido nomeadas com um acrônimo demonstrado na Tabela 1, seguido de um número sequencial em termos de descoberta. Os acrônimos podem ser por tipo de material, tipo de estrutura e laboratório da descoberta.

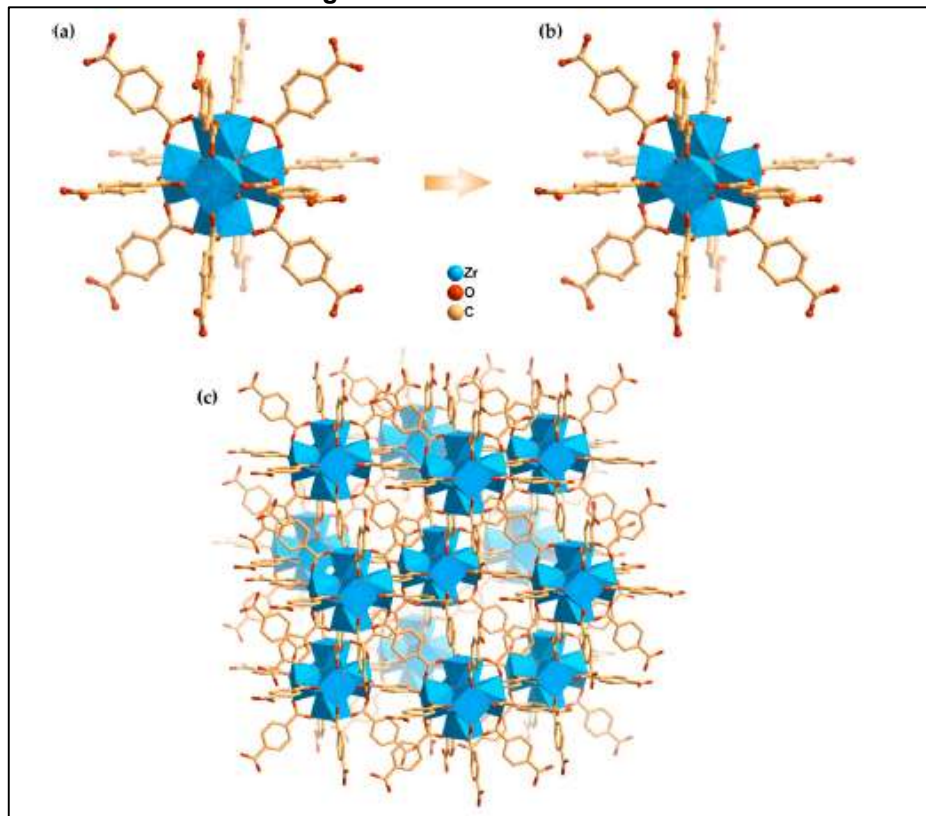
**Tabela 1 – Acrônimo e seus significados**

Tipo de material	Tipo de estrutura	Laboratório
MOF = metal organic framework	ZMOF = similar à zeólita	CPO = coordination polymer of Oslo
COF = covalent organic framework	ZIF = zeolitic imidazole framework	KUST = Kohat University of Science and Thechnology
RPF = rare earth polymeric framework		MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier

**Fonte: Adaptado de RAMOS; TANASE; ROTHENBERG (2014)**

A MOF UiO-66 é uma estrutura cristalina que contém nós de metal composta por um complexo de óxido de zircônio ligado por ligantes de ácido tereftálico Winarta *et al.* (2020). Uma representação dessa estrutura é mostrada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura UiO-66.



Fonte: Adaptado de VIANA *et al.* (2019)

Na Figura 4 a imagem representada pela letra (a) ilustra a estrutura da MOF UiO-66 sem defeitos de ligantes e no centro do grupamento o nó do metal coordenado por 12 ligantes de ácido tereftálico e a imagem representada pela letra (b) apresenta um defeito na estrutura, a falta de um ligante. Na imagem ilustrada pela letra (c) é possível observar a representação em três dimensões da estrutura UiO-66 estendida e ordenada, formando assim a porosidade da mesma.

A área específica da estrutura UiO-66 depende do método de preparação e da presença de defeitos e pode oscilar entre 800 a 1200 m<sup>2</sup>/g Dhakshinamoorthy *et al.* (2019)

Segundo Ramos; Tanase; Rothenberg (2014), a síntese das MOFs é relativamente de baixa complexidade, conduzidas a temperaturas brandas, normalmente abaixo de 200 °C. Pode-se usar frascos de vidro com rosca, a depender da temperatura, condições ambientais ou solvotérmicas, que consiste na utilização de solvente a quente, pressurizado. Quando há necessidade de utilizar temperaturas



mais altas, normalmente utiliza-se recipientes de teflon inseridos em vasos de aço inoxidável.

As primeiras estratégias de síntese de UiO-66 consistiram em misturas de metal e ligante altamente diluídas. Sem moduladores ou agentes desprotonantes, a reação rápida produziu um gel em vez de MOFs em pó Winarta *et al.* (2020).

Moduladores específicos podem afetar em diferentes graus o ambiente de coordenação ou a taxa de reação do sistema de cristalização Zou e Liu (2019). Utiliza-se moduladores para ligar de forma competitiva e reversível ao nó de metal permitindo assim a nucleação do cristal e um crescimento controlado Winarta *et al.* (2020). Segundo Zou e Liu (2019), os principais agentes moduladores aplicados na síntese da MOF UiO-66 são ácidos carboxílicos tais como: ácido metanoico, ácido acético e ácido benzoico. É apresentada na literatura para o processo de modulação à adição de um ácido inorgânico forte, tipicamente utiliza-se o HCl. Para o controle da reação, pode-se utilizar agentes desprotonantes, cuja função é remover um grupo de hidrogênio do ligante para promover a nucleação Winarta *et al.* (2020). O principal agente desprotonante utilizado na literatura é a (TEA) trietilamina.

Diversos métodos de síntese estão disponíveis na literatura para obtenção da MOF UiO-66. Na Tabela 2 são apresentados alguns destes métodos.

**Tabela 2 – Rotas sintéticas para UiO-66**

(Continua)

Material	Processo sintético	Meio reacional	Temperatura (°C)	Referência
UiO-66	Evaporação	DMF	100	Shearer <i>et al.</i> (2014)
UiO-66	Solvotérmico	DMF	120	Nguyen <i>et al.</i> (2015)
UiO-66	Solvotérmico	DMF	120	Shen <i>et al.</i> (2015)
UiO-66	Solvotérmico	DMF	50	Tan <i>et al.</i> (2015)
UiO-66	Solvotérmico	DMF	70	Tan <i>et al.</i> (2015)
UiO-66	Solvotérmico	DMF	90	Tan <i>et al.</i> (2015)
UiO-66	Solvotérmico	DMF	110	Tan <i>et al.</i> (2015)

**Tabela 2 – Rotas sintéticas para UiO-66**

(Conclusão)

Material	Processo sintético	Meio reacional	Temperatura (°C)	Referência
UiO-66	Solvotérmico	DMF, AA	120	Zhang <i>et al.</i> (2014)
UiO-66	Microondas (5 min)	DMF, ácido fórmico	X	Ren <i>et al.</i> (2014)
UiO-66	Solvotérmico	DMF, ácido fórmico	120	Ren <i>et al.</i> (2014)
UiO-66	Solvotérmico	DMF, AA	100	Shearer <i>et al.</i> (2013)
UiO-66	Solvotérmico	DMF, HCl	80	Katz <i>et al.</i> (2013)
UiO-66	Banho de óleo	DMF	80	Rechac <i>et al.</i> (2016)

**Fonte: Adaptado de ZOU e LIU (2019)**

De mesma forma, há diversas metodologias para síntese da estrutura metalorgânica UiO-66, segundo Winarta *et al.* (2020). O sal de metal típico é o cloreto de zircônio, porém, outros sais de zircônio podem ser utilizados, o solvente tipicamente utilizado trata-se do N,N-dimetilformamida (DMF), com ou sem a adição de aditivos. Na Tabela 3 é demonstrado um compilado adaptado do trabalho de Winarta *et al.* (2020).

**Tabela 3 – Metodologia para síntese de MOF UiO-66**

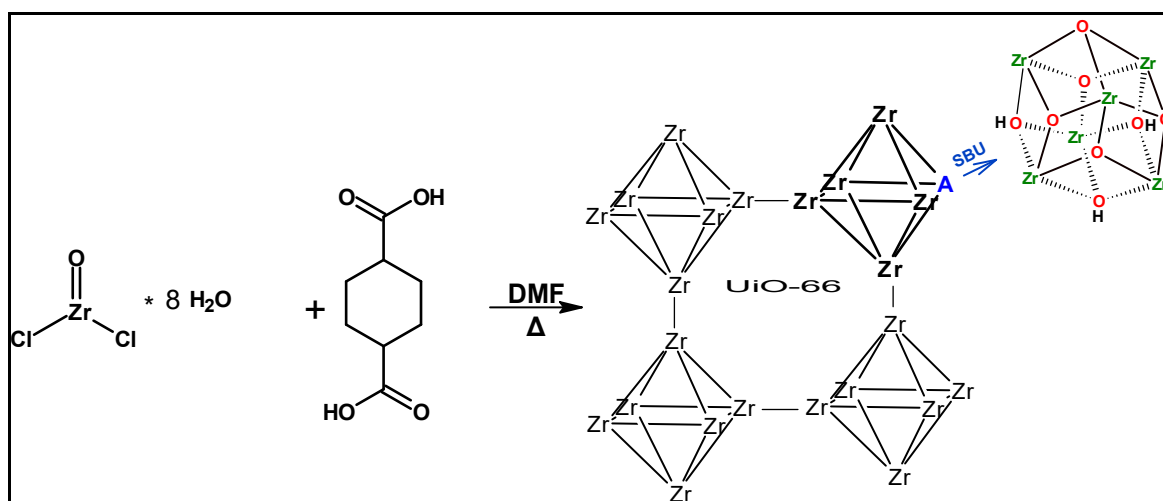
Sal de metal	Ligante (TPA)	Solvente (DMF)	Tempo/ temperatura	Modulador	Referência
ZrCl <sub>4</sub> 0,227 mmol	0,227 mmol	340 mmol	24 h 120 °C	-	Cavka <i>et al.</i> (2008)
ZrCl <sub>4</sub> 0,343 mmol	0,343 mmol	260 mmol	24 h 120 °C	AA 10,29 mmol	Shaate <i>et al.</i> (2011)
ZrCl <sub>4</sub> 4 mmol	4 mmol	1945 mmol	6 h 120 °C	AA 4 mmol *	Zhao <i>et al.</i> (2017)
ZrCl <sub>4</sub> 0,5 mmol	0,5 mmol	390 mmol	24 h 100 °C	AF 50 mmol	Shan <i>et al.</i> (2018)

\* esta metodologia utilizou um agente desprotonante (TEA) trietilamina, AA: ácido acético, AF: ácido fórmico.

**Fonte: Adaptado de WINARTA *et al.* (2020)**

Na Figura 5 é ilustrada a reação de formação de uma estrutura UiO-66, que consiste na reação de  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  com ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC), sendo utilizado como solvente N,N-dimetilformamida (DMF) sob aquecimento. A letra A ilustra a unidade de construção secundária (SBU), na estrutura octaédrica que dá origem à UiO-66. As SBUs podem então ser definidas como complexos e *clusters* moleculares nos quais os modos de coordenação do ligante e as geometrias de coordenação do metal podem ser utilizados na transformação desses fragmentos em redes estendidas porosas usando ligantes politópicos Frem *et al.* (2018).

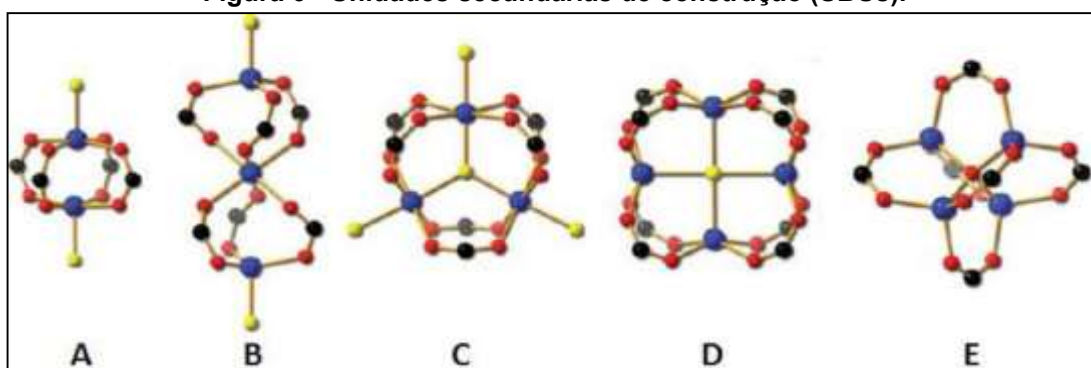
**Figura 5 - Representação da reação de formação da estrutura MOF UiO-66.**



Fonte: Adaptado de MOGHADDAM *et al.* (2018)

Na Figura 6 são ilustradas as Unidades secundárias de construção (SBUs) comumente observadas nas redes metalorgânicas. A letra (A) representa a forma geométrica haste-roda binuclear; (B) ampulheta trinuclear; (C) prisma trinuclear; (D) cubóide tetranuclear; (E) octaedro tetra nuclear.

Figura 6 - Unidades secundárias de construção (SBUs).



Fonte: adaptado de RAMOS; TANASE; ROTHENBERG (2014)

## 2.4 Modificações pós-síntese de MOFs

O processo de síntese consiste em procedimentos relativamente de fácil execução. A questão fica de como vai ocorrer o processo de automontagem do ligante e do centro metálico. Sendo assim, exige-se um determinado critério na escolha do precursor metálico e do ligante para obtenção de uma MOF com as características desejadas Ramos; Tanase; Rothenberg (2014). Tem havido um interesse substancial em ajustar as propriedades físicas e químicas das MOFs, funcionalizando seus poros, a fim de aumentar e modificar suas interações hospede - hospedeiro Tanabe e Cohen (2011).

A abordagem de modificação pós-síntese (MPS) tem vantagens para funcionalizar MOFs, pois, oferece a possibilidade de introduzir uma variedade de grupos funcionais, sendo que a purificação e o isolamento são de baixa complexidade. Também pode-se utilizar diferentes reagentes e o grau de funcionalização é controlável, permitindo ajustar e otimizar sistematicamente as propriedades da MOF Shi *et al.* (2020).

Modificações pós-síntese podem ocorrer pela troca do centro de metal ou ligantes, coordenação do centro de metal ou ligante de uma MOF, ou por formação ou clivagem de uma ligação covalente Burrows *et al.* (2015).

As principais estratégias de modificações pós-síntese (MPS) para funcionalizar MOFs incluem a modificação covalente e covalente coordenada. A modificação covalente descreve a modificação química do ligante orgânico componente da MOF. A modificação covalente coordenada envolve mudanças no ambiente de coordenação das SBUs dentro da estrutura que não alteram a SBU geral ou a topologia da estrutura

Tanabe e Cohen (2011). Tais técnicas podem conferir novas propriedades como acidez, basicidade ou magnetismo.

Estratégias de modificações pós-síntese para modificar a arquitetura dos poros tem conferido novos desempenhos às MOFs, principalmente na área de catálise heterogênea Frem *et al.* (2018).

## 2.5 Uso de Estruturas Metal Orgânicas (MOFs) e suas aplicações

Os principais estudos de MOFs em um primeiro momento encontrados na literatura têm como principal objetivo a adsorção de gás com foco no armazenamento, separação e purificação Winarta *et al.* (2020) Tabela 4.

**Tabela 4 – Exemplos de MOFs para adsorção e separação de gases.**

Objetivo	MOF	Referência
Adsorção de CO <sub>2</sub>	Mg-MOF-74	Trickett <i>et al.</i> (2017)
Adsorção de SO <sub>2</sub> e NO <sub>2</sub>	MIL-125	Mounfield <i>et al.</i> (2016)
Remoção de CO	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	Barea <i>et al.</i> (2014)
Remoção de NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (BTDD) – (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Rieth <i>et al.</i> (2016)
Remoção de H <sub>2</sub> S	ZIF-8	Shah <i>et al.</i> (2017)
Armazenamento de H <sub>2</sub>	Mn-BTT	Dinca <i>et al.</i> (2010)
Armazenamento de CH <sub>4</sub>	HKUST-1	Lin <i>et al.</i> (2016)
Separação O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (DOBDC)	Bloch <i>et al.</i> (2011)
Separação de olefina / parafina	H <sub>2</sub> (m-DOBDC)	Bachman <i>et al.</i> (2017)
Adsorção / Separação de Kr e Xe	SBMOF-1	Banerjee <i>et al.</i> (2016)
Purificação da água	Baseado em Zr	Wang <i>et al.</i> (2016)

**Fonte: Adaptado de WINARTA *et al.* (2020)**

A estabilidade é uma grande preocupação para MOFs utilizadas na catálise, no entanto, a UiO-66, por possuir uma das maiores estabilidades estruturais é uma das várias MOFs promissoras para esta finalidade. Este material pode ser aquecido a temperaturas de cerca de 375 °C, sem colapsar a estrutura, embora alguma desidratação e rearranjo da coordenação em torno Zr<sup>4+</sup> podem ocorrer Dhakshinamoorthy *et al.* (2019). Algumas reações utilizando UiO-66 são expressas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Reações catalisadas por UiO-66 e seus derivados.**

Reação	MOF	Referência
Ciclização de citronelal em isopulegol	UiO-66 com defeito	Vermoortele <i>et al.</i> (2013)
Cicloadição de CO <sub>2</sub> de óxido de estireno	UiO-66 moído/ peneirado em pó	Kim <i>et al.</i> (2015)
Síntese de pirano [3, 2-c] quinolina	UiO-66 e UiO-66-NH <sub>2</sub>	Rechac <i>et al.</i> (2016)
Conversão de levulinato de etila em $\gamma$ – valerolactona (GLV)	UiO-66 (Zr) , UiO-66-NH <sub>2</sub> e UiO-66-COOH	Valekar <i>et al.</i> (2016)
Transformação de celulose em HMF	UiO-66-SO <sub>3</sub> H	Corma Canos <i>et al.</i> (2007)
Conversão de levulinato de metila em (GLV)	UiO-66-SO <sub>3</sub> H	Kuwahara <i>et al.</i> (2017)
Acetilação de reações de Benzaldeído e Morita Baylis Hillman (MBH)	UiO-66-RArSO <sub>3</sub> H	Miao <i>et al.</i> (2016)
Síntese multicomponente de dihidro-2-oxopirroles	UiO-66-SO <sub>3</sub> H	Ghorbani-Vaghei <i>et al.</i> (2016)
Esterificação de ácido levulínico	UiO-66-NH <sub>2</sub>	Cirujano <i>et al.</i> (2015)
Síntese de jasminalde	UiO-66-NH <sub>2</sub>	Cirujano <i>et al.</i> (2015)
Reação de abertura do anel de óxido de estireno por metanol	UiO-66-Br	Blandez <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Adaptado de WINARTA *et al.* (2020)

## 2.6 MOFs utilizadas como catalisadores heterogêneos

As estruturas metais orgânicas têm sido empregadas como catalisadores heterogêneos na funcionalização de inúmeras moléculas químicas. Estes materiais podem ser divididos em três tipos, de acordo com suas funcionalidades: materiais contendo sítios alcalinos; sítios ácidos e sítios enzimáticos.

As MOFs com sítios catalíticos alcalinos apresentam alta atividade em condições moderadas de reação, porém, apresentam lixiviação do sítio ativo. A lixiviação consiste na solubilização dos íons metálicos constituintes do catalisador para o meio reacional. O problema de lixiviação do sítio ativo, quando a MOF é

utilizada na produção de biodiesel, pode causar a contaminação do mesmo e reduz a reutilização do catalisador Ma *et al.* (2021).

Estes materiais contendo função de sítios alcalinos possuem baixa estabilidade a matérias-primas com altos valores de ácidos graxos livres semelhante aos catalisadores homogêneos alcalinos.

MOFs contendo função ácida são propostos na literatura porquê são capazes de catalisar a transesterificação e simultaneamente realizar a esterificação. A literatura apresenta o uso de enzimas para produção de biodiesel e, para isso, a imobilização em suporte poroso tem sido alvo de diversas pesquisas. As MOFs têm atraído interesses para imobilização de enzimas utilizando as técnicas: adsorção; ligação covalente; e encapsulamento Ma *et al.* (2021). Na Tabela 6 são apresentas algumas enzimas utilizadas e o rendimento da reação.

**Tabela 6 – Catalisadores MOFs enzimáticos**

Enzima	Suporte	Método	Rendimento	Referência
Cândida rugosa	Gel de sílica	Cross-linking	20,0 %	Dong <i>et al.</i> (2006)
Burkholderia cepacia	ZIF-8	Adsorção	93,4 %	Adnan; Li; Wang; <i>et al.</i> (2018)
Aspergillus niger lipase	UiO-66	Ligação covalente	88,0 %/93,0 %	Hu <i>et al.</i> (2018)
Cândida rugosa	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ MIL - 100 (Fe)	Ligação covalente	92,3 %	Xie; Huang (2019)
Cândida rugosa	ZIF-67	Encápsulamento	78 %	Rafiei <i>et al.</i> (2018)
Rhizomucor lipase miehei	ZIF-8	Encápsulamento	95,6 %	Adnan; Li; Xu; <i>et al.</i> (2018)

**Fonte: Adaptado de MA *et al.* (2021)**

## 2.7 Aplicação da estrutura UiO-66 na produção de biodiesel

Diversos catalisadores heterogêneos foram estudados para produção do biodiesel, tais como: resinas de troca iônica; alcóxidos; óxidos e hidróxidos de metal Abou-Elyazed *et al.* (2020). Catalisadores sólidos até o momento estudados possuem algumas desvantagens, como: alta temperatura; longo tempo de reação; baixa transferência de massa de reagente; menor área específica; diâmetro de poros pequenos e menor quantidade de sítios ativos Abou-Elyazed *et al.* (2019). Em relação à temperatura, na maioria dos casos, são exigidas temperatura superiores a 200 °C para alcançar um rendimento em biodiesel elevado Xie e Wan (2019). As estruturas metalorgânicas vêm se destacando nos últimos anos pois, possuem uma grande porosidade, uniformidade nos poros, grupos funcionais ajustáveis e estabilidade estrutural. Estas características tornam as MOFs um material ideal na síntese de catalisador para produção de biodiesel Ma *et al.* (2021).

Entre as estruturas metalorgânicas, a do tipo UiO-66, devido à sua maior atividade, estabilidade térmica e reutilização tem se mostrado conveniente para a produção de biodiesel.

O estudo desenvolvido por Xie e Wan (2019) teve o interesse em projetar um catalisador sólido ácido a base de MOF com sítios ativos de Brønsted e Lewis, em que líquidos iônicos funcionalizados a base de polioxometalato que foram imobilizados em uma estrutura de UiO-66-2COOH. Os resultados apresentados encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7 – Atividade catalítica UiO-66-2COOH**

Catalisador	Rendimento %
UiO-66-2COOH	8,45
HPW/UiO-66-2COOH	30,13
HSIW/UiO-66-2COOH	25,43
HPMo/UiO-66-2COOH	23,64
AILs/HPW/UiO-66-2COOH	95,27
AILs/HSIW/UiO-66-2COOH	93,69
AILs/HPMo/UiO-66-2COOH	92,85

\* Condições de reação: razão molar metanol/óleo, 35:1; carga de catalisador, 10 % em massa; tempo de reação, 6 h; temperatura de reação, 110 °C.

**Fonte: Adaptado de XIE e WAN (2019)**



O estudo de Xie e Wan (2019) demonstrou que o catalisador sólido manteve a sua atividade mesmo quando óleo utilizado como matéria-prima possuía alto teor de ácidos graxos livres e alta umidade. Assim, o catalisador manteve-se ativo por cinco ciclos sem uma diminuição significativa de sua atividade catalítica. Os resultados alcançaram um rendimento de 95,27 % de biodiesel nas condições de reação para transesterificação, com uma observação que todos os ácidos graxos livres da matéria-prima foram convertidos, nas condições reacionais.

Abou-Elyazed *et al.* (2019) estudaram a esterificação de ácido oleico, série nomeada pelos autores de UiO-66 (Zr) verde, foi preparada por um método denominado pelos autores ambientalmente mais correto (*green method*) baseado em um trabalho anterior do grupo. Tal método consiste na pulverização dos reagentes por cerca de 10 minutos a temperatura ambiente, posteriormente permaneceram por 12h em autoclave a 130 °C e para estrutura UiO-66 (Zr) 150 °C para funcionalização. Após este período as amostras foram lavadas com etanol a 70 °C e seco por 12 h a 150 °C sob vácuo. As amostras foram nomeadas de UiO-66 (Zr)-verde, UiO-66 (Zr)-NH<sub>2</sub> verde e UiO-66 (Zr)-NO<sub>2</sub> verde. Para comparação os autores sintetizaram uma amostra UiO-66 (Zr)-solvente, pelo método tradicional conforme a literatura. Os valores obtidos pelo trabalho nas estruturas propostas foram 86,03 % UiO-66 (Zr) -verde; 90,7 % UiO-66 (Zr) -NO<sub>2</sub>; e 97,3 % UiO-66 (Zr) -NH<sub>2</sub>, respectivamente, sendo que estes valores foram superiores ao obtido pela estrutura UiO-66 (Zr) -solvente sintetizada pelo método convencional. Na Tabela 8 são apresentados estes valores e as condições reacionais. A presença de ácido de Lewis e base de Brønsted, e maior volume de poros facilitando o processo de transferência de massa, são alguns dos motivos para um melhor resultado. A atividade superior da UiO-66 (Zr)-NH<sub>2</sub>-verde, os autores atribuíram ao impacto positivo do grupo amino e da acidez de Lewis do íon Zr na atividade catalítica na produção de biodiesel.

**Tabela 8 – Comparação da atividade catalítica UiO-66 (Zr)-verde**

Catalisador	Rendimento %
Solvente UiO-66 (Zr)	40
UiO-66 (Zr)-verde	86
UiO-66 (Zr)-NO <sub>2</sub> -verde	90
UiO-66 (Zr)-NH <sub>2</sub> -verde	97

\* Condições de reação: razão molar metanol/óleo, 39:1; carga de catalisador, 6 % em peso; tempo de reação, 4 h; temperatura de reação, 60 °C.

**Fonte: Adaptado de ABOU-ELYAZED *et al.* (2019)**

O trabalho de Liu *et al.* (2020) estudou a MOF UiO-66 como suporte para ácidos sulfônicos PTSA / UiO-66 e MAS / UiO-66, respectivamente, o  $\rho$ -ácido toluenossulfônico monohidratado (PTSA) e ácido metanossulfônico (MAS), os resultados do estudo são apresentados na Tabela 9. Os catalisadores foram sintetizados pelo método solvotérmico, conforme descreve a literatura e utilizados na produção do biodiesel. Os ácidos foram solubilizados em metanol, e impregnados em temperatura ambiente sem agitação. Posteriormente, foram filtrados a vácuo e seco a uma temperatura de 50 °C sob vácuo.

**Tabela 9 – Atividade catalítica PTSA / UiO-66 e MAS / UiO-66**

Catalisador	MeOH /PA (mol/mol)	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rendimento %
PTSA / UiO-66	3	4	100	88,2
PTSA / UiO-66	5	4	100	94,6
PTSA / UiO-66	8	4	100	97,1
PTSA / UiO-66	12	4	100	97,1
PTSA / UiO-66	8	2	100	92,8
PTSA / UiO-66	8	4	80	93,5
PTSA / UiO-66-Br	8	4	100	95,5
PTSA / UiO-66-NO <sub>2</sub>	8	4	100	97
MSA / UiO-66	8	4	100	97
UiO-66	8	4	100	25,2

\* Ácido palmítico (PA) 2 mmol, catalisador 25 g/mol.

**Fonte: Adaptado de LIU *et al.* (2020)**

Os autores concluem que catalisadores sólidos usando a estrutura UiO-66 como suporte para ácidos sulfônicos mostraram-se ativos, estáveis e reutilizáveis. A atividade catalítica foi observada por nove ciclos. Também, os autores estudaram

outros álcoois (n-butanol, n-decanol) e para este trabalho foi exposta a tabela com metanol por ser o álcool mais utilizado no processo de produção de biodiesel. Os autores finalizam o estudo propondo uma nova visão sobre o uso de estruturas metalorgânicas como catalisadores ácidos heterogêneos para diversas transformações orgânicas.

Zhang *et al.* (2020a) estudaram a estrutura ZrSiW / UiO-66 e o material nanohíbrido foi encapsulado na estrutura UiO-66, sendo realizada a comparação com outros materiais encapsulados. Zang *et al.* (2020a) e seus colaboradores concluíram que o material ZrSiW / UiO-66 proporcionou alta atividade catalítica em comparação com outros materiais avaliados. Foram utilizadas as seguintes condições reacionais: temperatura 150 °C; massa de catalisador 0,24 g; razão molar de 1: 20 de ácido oleico para metanol; e um tempo de reação de 4 h, em que se obteve 98 % de conversão do ácido oleico. Os autores propõem que o método utilizado é de baixo custo e ecologicamente correto para síntese de estruturas metal-orgânicas embebidas em nanohíbridos polioxometalados dopados com Zr, como uma alternativa econômica viável para síntese de biodiesel.

Dai *et al.* (2021) estudaram o uso de líquidos iônicos suportados em três diferentes estruturas metal orgânicas denominadas PSH / UiO-66, PSH / UiO-66-NO<sub>2</sub> e PSH / UiO-66-NH<sub>2</sub>, para a produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso. No estudo foi obtido um rendimento no valor de 97,30 %. A partir da análise estatística a condição reacional teórica ideal foi estabelecida: temperatura 70 °C; quantidade de catalisador 4 % em massa; razão molar álcool / óleo 25:1; tempo 4h. O catalisador como maior atividade catalítica foi o PSH / UiO-66-NO<sub>2</sub> com rendimento médio em 96,69%.

A partir dos dados apresentados nesta seção demonstra-se que a estrutura metalorgânica UiO-66 mostra-se interessante para produção do biodiesel, no entanto, alguns estudos de otimização e modificação da estrutura são necessários para a investigação científica neste campo de pesquisa.

### 3 OBJETIVOS

Diante da necessidade do desenvolvimento de tecnologias para biocombustíveis, esta dissertação tem como objetivo geral a síntese das estruturas e avaliação do comportamento catalítico de uso das Estruturas Metal-Orgânicas UiO-66 em reações de esterificação do óleo degomado de soja com etanol.

Para que o objetivo geral seja alcançado, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- ✓ Síntese da UiO-66 pura e com modificações químicas (processo de sulfatação) para oferecer aumento de sítios ácidos para aplicação em catálise;
- ✓ Caracterização de todas as estruturas formadas;
- ✓ Produção de ésteres etílicos a partir da esterificação e transesterificação do óleo degomado de soja com o uso de catalisadores ácidos em reatores tipo batelada;
- ✓ Análise dos parâmetros envolvidos na reação (temperatura, tempo de reação, e razão molar álcool/óleo) e determinação das melhores condições reacionais para um rendimento máximo em ésteres;
- ✓ Avaliação da reutilização dos catalisadores em ciclos de três reações em batelada.

## 4 JUSTIFICATIVA

A catálise química heterogênea é aplicada em larga escala nas mais variadas indústrias químicas e aliada à sua função de oferecer sítios ativos propícios para a transformação química. Também pode oferecer um ambiente de estabilidade química, estabilidade mecânica, possibilidade de regeneração de seus sítios ativos, permitindo, assim, o aumento da sua vida útil em reatores industriais e fácil reposição industrial.

Oferecer uma alternativa química aos atuais processos de catálise homogênea aplicados à produção de biodiesel pode ser importante para esta indústria de biocombustíveis. Pois, a utilização de catalisadores heterogêneos facilita a purificação e reduz a geração de efluentes.

As estruturas metal-orgânicas têm sido empregadas como catalisadores em inúmeros processos químicos, mas ainda pouco utilizados em escala comercial. A estrutura UiO-66, contendo modificações, apresenta a formação de sítios ácidos provenientes de ligações Zr-O e de terminais sulfônicos que podem ser capazes de esterificar óleos vegetais ou gorduras animais para a produção de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos com os quais compõem o biodiesel. A capacidade catalítica desta estrutura ainda é pouca explorada e o seu uso pode oferecer um ambiente catalítico eficiente e inovador para esta aplicação.

As MOFs podem aliar sua estrutura cristalina e extremamente porosa, repleta de possibilidades de interação química que pode ser aproveitada como superfície catalítica e somar com as próprias características associadas à catálise heterogênea, para a produção de biocombustíveis úteis à sociedade brasileira e mundial.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Síntese da estrutura UiO-66

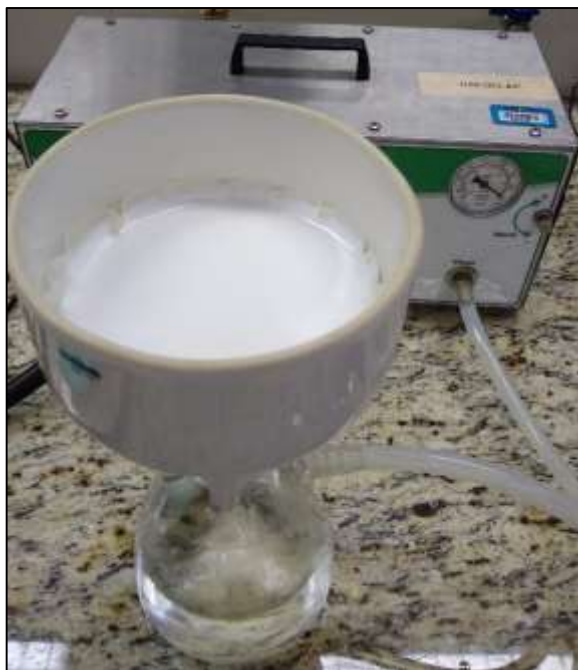
A síntese da estrutura UiO-66 bem foi realizada e adaptada conforme os trabalhos de Katz *et al.* (2013), Moghaddam *et al.* (2018) e Rahmawati; Ediati; Prasetyoko (2014). Foi realizada a síntese da estrutura metalorgânica UiO-66 por via solvotérmica de acordo com o trabalho de Katz *et al.* (2013), com algumas adaptações.

Inicialmente pesaram-se 12,3 g de Ácido Tereftálico (Sigmaaldrich, 98 %) e solubilizou-se em 1000 mL de N, N-Dimetilformamida (Synth, P.A.) em um béquer de 1000 mL com agitação magnética durante 20 minutos. Em um béquer de 1000 mL preparou-se uma solução de 17,4 g de Oxidocloreto de Zircônio IV octahidratado (Neon, P.A.) em 500 mL de N, N-Dimetilformamida. A esta solução adicionou-se 100 mL de Ácido Clorídrico (Synth, P.A.) mantendo sob agitação por 20 minutos. Após o tempo de total solubilização dos reagentes, foram transferidas as soluções contendo zircônio e ácido tereftálico para um frasco de vidro hermeticamente fechado com capacidade de 2000 mL e homogeneizou-se a solução. O processo foi repetido e com isso foram realizadas duas bateladas em larga escala. O envelhecimento das soluções se deu em uma estufa a uma temperatura de 105 °C durante 24 horas. Observou-se a formação de precipitados de coloração branca que foram lavados três vezes com 50 mL de etanol e filtrados a vácuo.

Após o processo de filtração o recuperado foi disposto em cápsulas de porcelana para a realização do processo de secagem. Este processo foi realizado em estufa a uma temperatura 105 °C por 3 horas.

Após a mistura dos reagentes e homogeneização dos mesmos no reator e decorrido o período de 24 horas, houve a formação de precipitado e este foi recuperado por filtração a vácuo (Figura 7). Na sequência o material recuperado foi disposto em cápsulas de porcelana por um período de 3 horas em estufa sob aquecimento a 105 °C. Decorrido este tempo com auxílio de uma espátula foi retirado o material do papel filtro.

**Figura 7 - Recuperação, lavagem e filtração do precipitado.**



**Fonte: A autoria própria (2020)**

## **5.2 Modificações pós-síntese**

As modificações pós-síntese foram realizadas a partir da estrutura química sintetizada da UiO-66. Foram realizados três procedimentos: aquecimento a 150 °C; e dois processos de sulfatação com as seguintes concentrações de ácido sulfúrico por massa de catalisador: 35 mmol g<sup>-1</sup> e 3,5 mmol g<sup>-1</sup>.

Para o processo de secagem a 150 °C foi aferida a massa de 15 g de material sintetizado, e o mesmo foi disposto em cápsula de porcelana e levado a uma estufa por um período de 3 horas.

Para realizar o processo de sulfatação contendo concentração ácida equivalente a 35 mmol g<sup>-1</sup> foi aferida a massa de 15 g de material sintetizado e este foi solubilizado em um erlenmeyer de 500 mL em uma solução etanólica de ácido sulfúrico a 2 mol L<sup>-1</sup>. A solução etanólica de ácido sulfúrico foi preparada em um balão volumétrico de 250 mL, em que se mediu o volume de 28 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Vetec, 95-98 %) e completou-se o volume com álcool etílico absoluto (TecLab, 99,8 %). Esta solução possui concentração de ácido por massa de UiO-66 de 35 mmol g<sup>-1</sup>. O

material solubilizado ficou sob agitação branda por um período de 72 horas. Decorrido este tempo, o material foi filtrado a vácuo e lavado por três vezes com 50 mL de álcool etílico absoluto (TecLab), aguardando o período de 24 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, o material seco foi transferido para cápsulas de porcelana e foram aquecidas em estufa por um período de 3 horas a 120 °C. O material deste processo foi nomeado como UiO-66-S35.

Para o processo de sulfatação contendo concentração ácida equivalente a 3,5 mmol g<sup>-1</sup> foi seguida a mesma metodologia acima mencionada. Desta forma, foi aferida a massa de 7 g de material sintetizado e foram solubilizadas em erlenmeyer distintos de 500 mL em uma solução etanólica de ácido sulfúrico a 0,25 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O material final foi nomeado como UiO-66-S3,5.

### 5.3 Caracterização dos materiais sintetizados

Os materiais foram caracterizados por análise de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difratomia de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Acidez aparente (pH).

#### 5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em um espectrômetro *Agilent* modelo *Cary 630 FTIR*, com faixa espectral de 4.000 a 650 cm<sup>-1</sup> e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Centro Universitário Facens. As amostras dos catalisadores foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

#### 5.3.2 Difratomia de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos com o auxílio de um difratômetro Bruker D2 Phaser com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 0,1542$  nm) e potência 1,1 Kva. A faixa de variação angular foi de 5 a 70 °2 $\theta$ , com velocidade do



goniômetro empregada foi  $0,02 \text{ } ^\circ 2\theta \cdot \text{s}^{-1}$ . As análises foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário (LabMUItLD) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina (UTFPR-LD). Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos das estruturas sintetizadas utilizou-se a Equação de Scherrer (Equação 1) adotando-se o valor de 0,9 como constante de esfericidade (Ertl *et al.* 2008; Shangkum *et al.* 2018).

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Em que D é o tamanho médio dos cristalitos (nm); 0,9 corresponde ao fator de esfericidade adimensional;  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm); FWHM é a largura a meia altura do pico (nm) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg ( $^\circ$ ).

### 5.3.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de Fluorescência de Raios X foram realizadas com o uso de um espectrômetro Rigaku Supermini 200, contendo fonte radioativa tubo de paládio operando a 50 kV e 4 mA. As análises foram realizadas no Centro Universitário Facens.

### 5.3.4 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área específica e volume dos poros foram obtidos com o analisador de fisissorção de nitrogênio NOVA *touch* 2LX, dotado de haste de W/O de 9 mm, atraso térmico de 300 segundos. O adsorbato utilizado foi o  $\text{N}_2$ , com temperatura do banho a 77,35 K e pressões de  $1,2 \times 10^{-3}$  a 0.095 MPa. Anteriormente à análise, a amostra foi desgaseificada a  $1,3 \times 10^{-4}$  MPa e 200  $^\circ\text{C}$  com uma taxa de 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$  por um tempo de 420 minutos. A área específica foi determinada utilizando a equação de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e o volume de poros foi calculado utilizando a adsorção de ponto único a  $P/P_0 = 1$

### 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN VEGA 3 com fonte de elétrons de filamento de tungstênio. O sistema apresenta acoplado um detector de Energia Dispersiva de Raios X – EDS (Oxford, x-Act) para a microanálise química. As análises foram realizadas no Campus da UTFPR-PG em Ponta Grossa.

#### 5.3.6 Acidez Aparente (pH)

Para determinação da acidez aparente dos catalisadores sintetizados, foi utilizada a metodologia descrita e adaptada de Silva *et al.* (2017), que consistiu em aferir a massa de 0,01 g de catalisador sintetizado e solubilizar em 25 mL de água deionizada em um béquer de 50 mL, agitando por 5 minutos. Decorrido este tempo, a leitura do pH foi realizada em um pHmetro de bancada da marca Quimis modelo Q400AS, faixa de medição de 0 a 14, com sensor de temperatura Pt-100 encapsulado em aço inox. Antes das medições o equipamento foi calibrado com soluções tampão de 4,01; 7,01 e 10,01, respectivamente, como descrito no manual do equipamento. As medidas foram realizadas em duplicata para todos os catalisadores sintetizados.

### 5.4 Caracterização do óleo de soja degomado

O óleo de soja degomado utilizado como matéria prima para as reações de esterificação/transesterificação foi doado ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química Campus Apucarana pela empresa Cocamar, situada na cidade de Maringá-Pr.

O óleo de soja degomado utilizado como matéria-prima para as reações de esterificação e transesterificação foi caracterizado pelo método Karl Fischer para determinar o teor de umidade, determinação do índice de acidez, determinação da acidez pelo método de acidez em ácido oleico e composição em ácidos graxos constituintes na amostra.

#### 5.4.1 Determinação da umidade do óleo de soja degomado

A análise de umidade da amostra do óleo de soja degomado foi determinada utilizando o método de titulação Karl-Fischer descrito por Canesin *et al.* 2014. Foi utilizado equipamento semiautomático (Quimis, modelo Q349). O reagente de Karl-Fischer é composto de iodo, dióxido de enxofre e metanol, sem piridina. A estequiometria da reação em relação a água e iodo foi de 1:1, utilizando clorofórmio/metanol (3:1 v/v) como solvente. O reagente de Karl-Fischer foi calibrado inicialmente com 20 µL de água, utilizando uma microseringa calibrada com uma balança com precisão 0,1 mg. Em seguida, as amostras de óleo de soja degomado foram tituladas em triplicata utilizando cerca de 0,20000 ± 0,0001 g. Cada amostra foi inserida diretamente no copo reator para evitar contaminação por umidade.

#### 5.4.2 Determinação do índice de acidez e acidez em ácido oleico

Para determinar a acidez em ácido oleico e o índice de acidez na amostra de óleo, foi utilizada metodologia descrita e adaptada do Instituto Adolfo Lutz (2008). A análise consistiu em aferir a massa de 2 g da amostra em frasco erlenmeyer de 125 mL. Foi adicionado 25 mL álcool isopropílico (Neon 99 %) neutralizado, duas gotas do indicador fenolftaleína e realizada a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1 Mol L<sup>-1</sup> (Dinâmica) até surgir uma coloração rósea, a qual persistiu por 30 segundos. Para os cálculos foram utilizadas as equações 2 e 3 sendo que, para o cálculo da acidez em ácido oleico utilizou-se a Equação 2 e para o cálculo do índice de acidez foi utilizada a Equação 3.

$$\frac{v * f * N * 28,2}{p} \quad (2)$$

Em que:

v: volume gasto na titulação;

f: fator de correção da solução;

N: normalidade da solução;

28,2: refere-se a uma constante que representa o equivalente molar multiplicado por 100.

p: massa da amostra

Os resultados são expressos em porcentagem, m/m (mg NaOH/g).

$$\frac{v * f * 5,61}{p} \quad (3)$$

Em que:

v: volume gasto na titulação

f: fator de correção da solução

5,61: refere-se a uma constante

p: massa da amostra

#### 5.4.3 Composição em ácidos graxos constituintes na amostra

A determinação da composição em ácidos graxos do óleo de soja degomado foi realizada por Cromatografia em Fase Gasosa fazendo uso da metodologia adaptada de Visentainer (2012), que consistiu na esterificação e transesterificação a frio da amostra do óleo de soja degomado. Em um tubo falcon com rosca foram adicionados 22,2 mg da amostra de óleo de soja degomado, 1,0 mL de padrão interno com concentração de 1,025 mg/mL de tricosanoato de metila (23:0Me) em n-heptano e 1,0 mL de n-heptano como solvente. O tubo contendo a mistura foi agitado até a solubilização total da matéria graxa. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de uma solução metanólica de KOH 2 mol L<sup>-1</sup> e a mistura foi agitada novamente por cinco minutos. Após a completa separação de fases, o sobrenadante foi utilizado para injeção em cromatografia.

### 5.5 Reação de esterificação e transesterificação do óleo de soja degomado

As reações de esterificação/transesterificação do óleo vegetal foram realizadas sob refluxo em banho de óleo em sistema de processo em batelada (um esquema deste sistema é apresentado na (Figura 8). Inicialmente foi realizado um planejamento experimental, Composto Central 2<sup>3</sup> (8 pontos cúbicos + 6 pontos axiais + 4 pontos centrais) ilustrado na (Tabela 10) e (Figura 9).

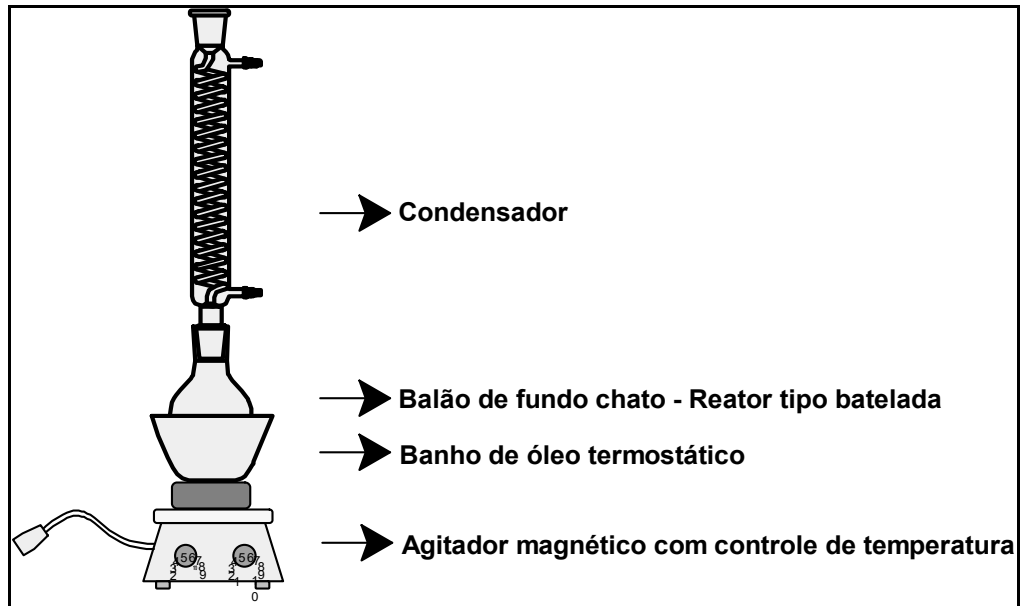
A massa de óleo degomado de soja aferida para cada reação foi fixa em 6,11g, e a massa de álcool etílico absoluto, variava para cada razão prevista pelo planejamento, sendo as seguintes: 1:10 / 3,22 g; 1:15 / 4,84 g e 1:20 / 6,45 g. A massa de catalisador também foi fixa em 100 mg para cada reação.

Inicialmente dentro do reator eram transferidas as massas de catalisador e óleo degomado de soja, aguardava-se o sistema atingir a temperatura proposta pelo planejamento. Na sequência, era adicionada a massa de álcool etílico absoluto no reator e o mesmo era fechado rapidamente com o condensador, e aguardava-se o tempo proposto para cada reação. O material após as reações era filtrado à vácuo, e o filtrado era lavado com água e etanol, a fase mais densa foi separada para análise do rendimento em ésteres etílicos.

Na Figura 9, pode-se observar que os pontos em preto são os pontos cúbicos, os pontos em vermelho são os pontos axiais e o verde são os pontos centrais.

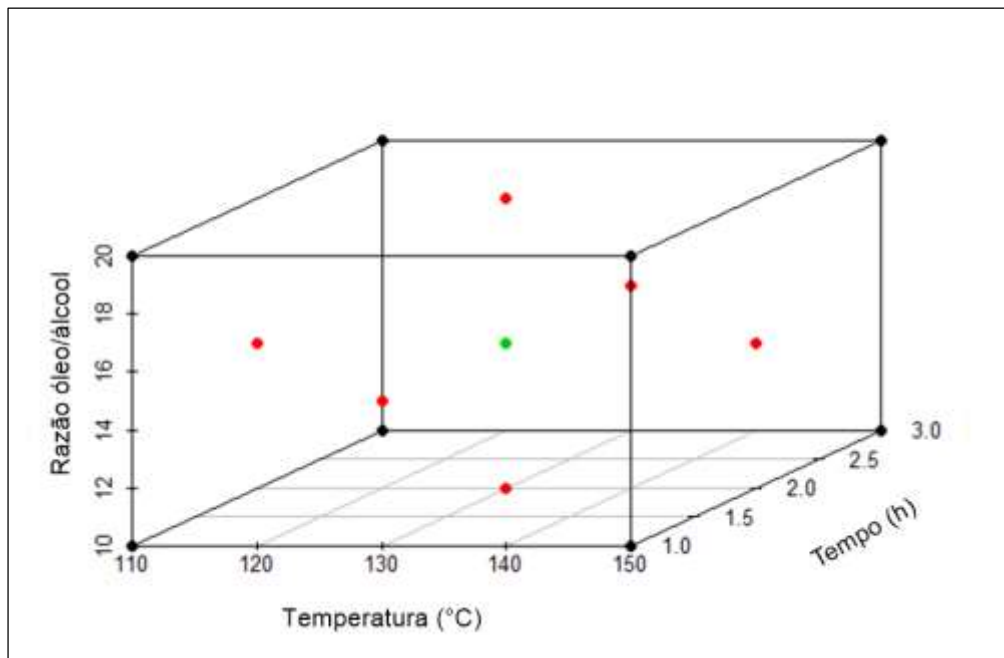
O planejamento teve por objetivo auxiliar na determinação das variáveis mais significativas da reação de esterificação/transesterificação do óleo de soja, bem como outros parâmetros estatísticos, totalizando 18 experimentos para cada catalisador utilizado. Fatores analisados foram: temperatura; tempo e razão álcool / óleo, tendo como variável resposta o rendimento em ésteres etílicos. Após esta etapa, foi estudado o reuso do catalisador de melhor desempenho por três ciclos aplicando as melhores condições observadas na etapa estatística.

Figura 8 - Sistema de processo em batelada para reações de esterificação e transesterificação



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 9 - Planejamento experimental composto central centrado na face



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 10 – Planejamento experimental composto central 2<sup>3</sup>

Amostras	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão óleo/etanol	Razão		
				x1	x2	x3
1	110	1	1:10	-1	-1	-1
2	110	1	1:20	-1	-1	1
3	110	3	1:10	-1	1	-1
4	110	3	1:20	-1	1	1
5	150	1	1:10	1	-1	-1
6	150	1	1:20	1	-1	1
7	150	3	1:10	1	1	-1
8	150	3	1:20	1	1	1
9	110	2	1:15	-1	0	0
10	150	2	1:15	1	0	0
11	130	1	1:15	0	-1	0
12	130	3	1:15	0	1	0
13	130	2	1:10	0	0	-1
14	130	2	1:20	0	0	1
15	130	2	1:15	0	0	0
16	130	2	1:15	0	0	0
17	130	2	1:15	0	0	0
18	130	2	1:15	0	0	0

Fonte: Autoria própria (2022)

### 5.5.1 Cromatografia em Fase Gasosa com Espectrometria de Massas (CGMS)

Para a identificação dos ésteres etílicos de ácidos graxos foi utilizado um sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas pelo cromatógrafo gasoso de marca *Shimadzu* modelo GCMS QP-2010 Plus, dotado com detector espectrômetro de massas. A espectrometria de massas permitiu identificar todos os principais ésteres etílicos presentes no meio reacional com a ajuda de sua biblioteca de massas pelo acesso ao software GCMS Solutions.

Utilizou-se uma coluna capilar Rt-2560 (*RESTEK*, bis-cianopropil polisiloxano) de 100 m x 0,25 mm e 0,20 µm de espessura de filme. O gás de arraste foi o gás hélio com vazão operando a 1 mL min<sup>-1</sup>.

As condições de análise utilizadas foram: temperatura do injetor em 240 °C, temperatura da fonte íons em 200 °C, a temperatura da coluna foi programada inicialmente em 190 °C, mantida por 1 minuto, elevada até 200 °C a uma taxa de

1,5 °C min<sup>-1</sup> e mantida nesta condição por 2 minutos, sendo após elevada a temperatura até 227 °C a uma taxa de 1,5 °C min<sup>-1</sup> e mantida nesta condição por mais 2 minutos, o que gerou um tempo total de análise de 29,67 minutos. Foi utilizada uma diluição de amostragem “*split*” na razão 1:50.

A quantificação dos ésteres etílicos de ácidos graxos se deu por padrão interno com uma solução padrão de 1 mg mL<sup>-1</sup> de tricosanoato de metila (23:0 Me) diluído em n-heptano Canesin *et al.* (2014). As análises foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

## 5.6 Reúso do catalisador

A etapa de reúso do catalisador foi conduzida após a determinação estatística do ponto ótimo da reação de esterificação/transesterificação e a determinação do catalisador de melhor desempenho catalítico. O estudo foi conduzido por 3 ciclos. No primeiro ciclo empregou-se o catalisador de melhor desempenho seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 12. Após o primeiro ciclo o catalisador foi recuperado por centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi separado para análise do rendimento em ésteres etílicos e o catalisador precipitado foi disposto em cápsula de porcelana lavado por três vezes com etanol e seco em estufa a 120 °C por uma hora. Nos ciclos seguintes, foi seguida a mesma metodologia descrita acima para recuperar o catalisador. Posteriormente, ajustes estequiométricos foram necessários para manter as mesmas condições reacionais do primeiro ciclo nos ciclos seguintes, devido à perda mássica de catalisador entre os ciclos, e os seus valores são apresentados na Tabela 33.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Síntese e caracterização da estrutura UiO-66

Coletada a amostra seca referente às duas bateladas, pesou-se em balança semi-analítica obtendo-se a formação de 51,43 g de material seco (Figura 10). Realizando a razão entre a massa do material obtido e a massa dos reagentes, obteve-se um rendimento teórico de 86,6 %.

**Figura 10 - Pesagem do material sintetizado.**



**Fonte: Autoria própria (2020)**

#### 6.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho forneceu informações a respeito das principais características de ligações químicas entre a parte orgânica do ácido tereftálico com os núcleos contendo a zircônia, bem como a interação dos íons sulfatos com a estrutura da UiO-66. Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os espectros dos materiais sintetizados.

A estrutura UiO-66 obtida neste trabalho apresenta todas as características observadas na literatura (Valenzano *et al.* 2011; Li *et al.* 2021; Faria *et al.* 2021). Destaca-se que não foram observados sinais do precursor N-N-Dimetilformamida (DMF) ou grupo metil (-CH<sub>3</sub>) vindos de trocas de solvente. Pode-se observar um pouco de umidade na banda em 3420 cm<sup>-1</sup>. Observam-se as bandas que compreendem ao estiramento assimétrico e simétrico do radical carboxílico (-COOH) em 1658, 1580 e 1395 cm<sup>-1</sup>, estiramentos do anel benzênico para ligações (-C=C-) em 1503 e 1435 cm<sup>-1</sup>, além das vibrações por flexão dentro do plano e fora do plano para (-C-H) em 1100, 1025 e 748 cm<sup>-1</sup>. Destacam-se os sinais de interação Zr-O dos clusters de zircônio típicos da SBU na UiO-66 que representam os estiramentos simétricos e assimétricos em 730, 700 e 660 cm<sup>-1</sup>.

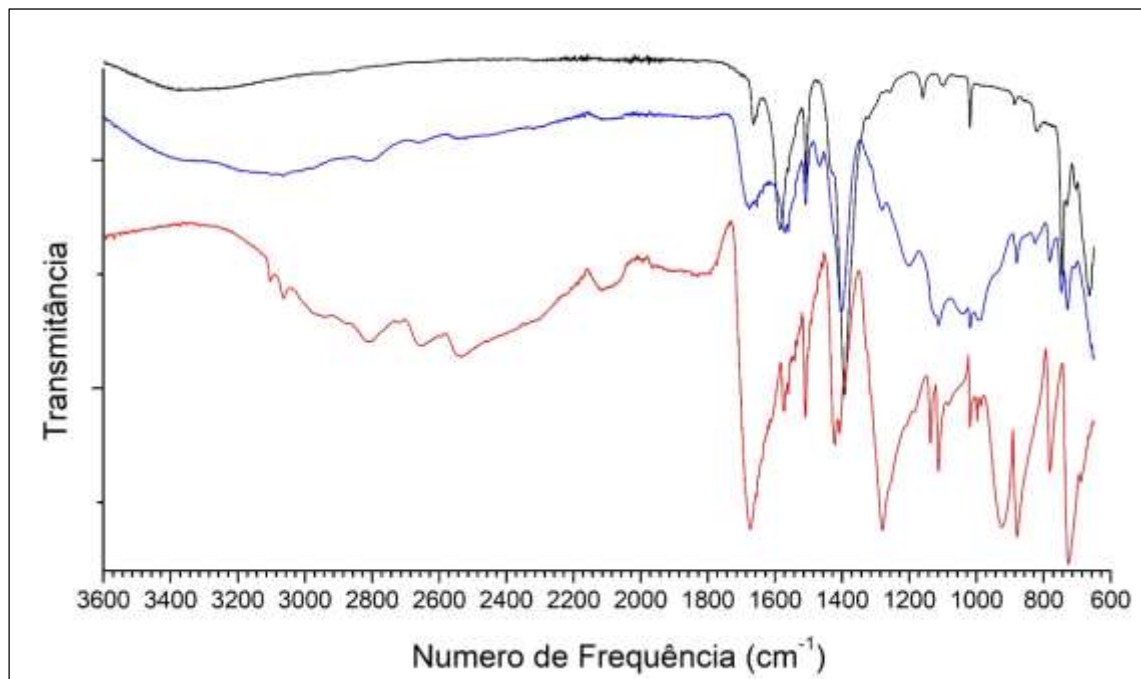
O processo de sulfatação da UiO-66 trouxe consequências e modificações estruturais bastante proeminentes à medida em que se aumentou a concentração de íons sulfato para a obtenção dos materiais com maiores propriedades superficiais ácidas. Observa-se que o meio ácido promoveu a inserção de íons sulfato no cluster de zircônio (SBU) mas não rompeu o anel benzênico do ligante ácido tereftálico. Na Figura 11 observam-se bandas que correspondem ao estiramento assimétrico do grupo (-CH) do anel benzênico em 3115 e 3065 cm<sup>-1</sup>, e aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo (CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>) em 2972, 2859, 2940 e 2815 cm<sup>-1</sup>, que provavelmente, referem-se ao etanol utilizado como solvente na etapa de sulfatação. Também se observam bandas de transmitância em 2725, 2658 e 2572 cm<sup>-1</sup> que são definidas como sinais de estiramento das ligações (-OH) do dímero do ácido tereftálico. Estes sinais apresentam-se com maior intensidade à medida em que as amostras foram ficando mais acidificadas. Este fato demonstra que houve alteração da estrutura original da UiO-66 e que as ligações entre o ligante e a SBU foram parcialmente desfeitas, deixando com que os terminais carboxílicos do ligante fossem interagindo entre si, como um dímero (Silverstein, Webster, Kiemle, 2006).

Na Figura 12, os espectros no infravermelho apresentam maiores informações. Os materiais sulfatados apresentam banda em 1800 cm<sup>-1</sup>, que novamente indica a presença de formação de dímero do ácido tereftálico com a vibração por estiramento do grupo carbonila (-C=O) conjugada com grupo (-OH) para grupos benzênicos (Silverstein, Webster, Kiemle, 2006). Também há sinais de vibrações por estiramento de grupos carboxílicos (-COOH) tanto de forma simétrica quanto assimétrica em 1570

e  $1402\text{ cm}^{-1}$ , indicando que as modificações estruturais da UiO-66 continuam parcialmente existentes nos materiais sulfatados Mos *et al.* (2012). Destaca-se agora a presença de sinais de vibração da presença de átomos de enxofre na estrutura em  $1675\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico da presença de íons sulfato ( $\text{S}(\text{=O})_2$ ) em  $1134\text{ cm}^{-1}$  e estiramentos assimétricos e simétricos do grupo ( $-\text{S}-\text{O}$ ) em  $1033$  e  $780\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso, a presença dos íons sulfato se deu por interação com a SBU (Shi *et al.* 2020; Nakamoto, 2009). Permanecem presentes as bandas que representam o estiramento simétrico e assimétrico das ligações ( $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ ) em  $730$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ , mas não se observou a presença de formação de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) nos materiais sintetizados Silva *et al.* (2017). Na Tabela 11 é apresentada uma análise completa das bandas de infravermelho dos materiais sulfatados da UiO-66.

Figura 11 - Espectros no Infravermelho (FTIR) entre as regiões de  $3600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Em destaque:

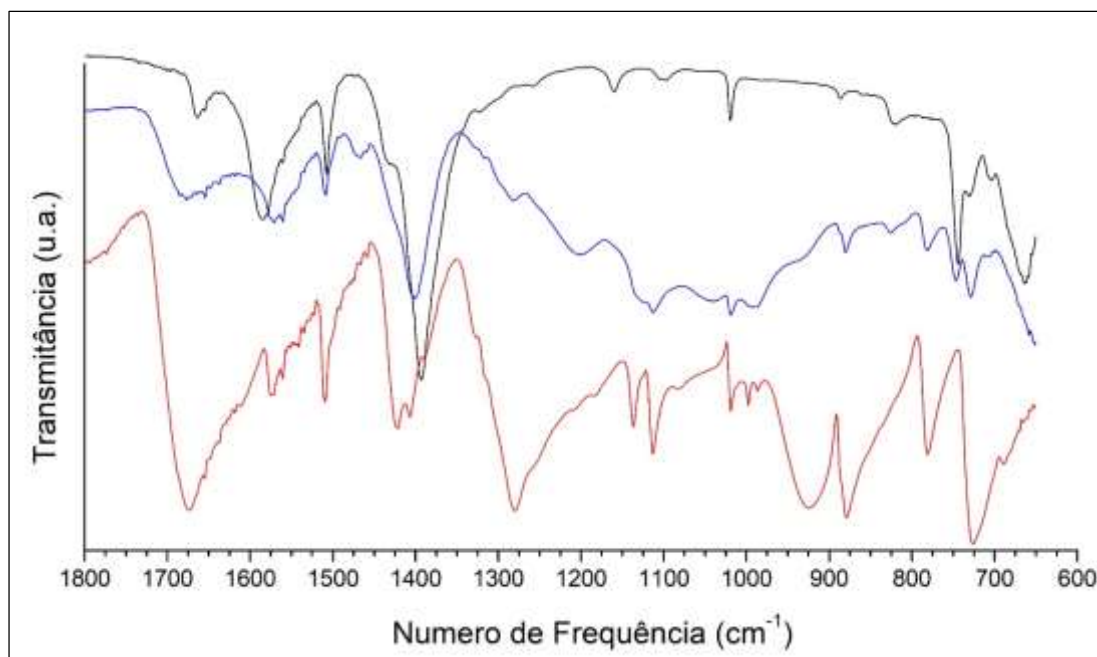
● UiO-66, ● UiO-66-S3 e ● UiO-66-S35.



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 12 - Espectros no Infravermelho (FTIR) entre as regiões de 1800-600  $\text{cm}^{-1}$ . Em destaque:

• UiO-66, • UiO-66-S3 e • UiO-66-S35.



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 11 – Principais bandas do espectro no infravermelho para os materiais sulfatados da UiO-66

$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3115, 3065	Estiramento assimétrico de CH no anel
2972, 2859, 2940, 2815	Estiramentos assimétrico e simétrico de $\text{CH}_3$ e $\text{CH}_2$
2725, 2658, 2572	Estiramentos do grupo OH do dímero
1800	Estiramento do grupo carbonila conjugada com OH de anel aromático
1675	Estiramento assimétrico de grupo enxofre na estrutura
1570, 1402	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxílico
1503, 1435	Estiramento do grupo C=C do anel benzênico
1285	Estiramento do grupo C-O do ligante
1200	Flexão no plano do grupo OH
1134	Estiramento simétrico do grupo $\text{S}(=\text{O})_2$
1105, 1025	Flexão no plano do grupo CH
1033, 780	Estiramento do grupo S-O
920, 880	Flexão fora do plano do grupo OH do dímero
750	Flexão fora do plano do grupo CH
730, 700	Estiramento simétrico do grupo Zr-O

Fonte: Autoria própria (2021)

## 6.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X para os materiais sintetizados são apresentados na (Figura 13).

Observa-se que a UiO-66 sintetizada apresenta todos os sinais característicos de sua estrutura cristalina (Moghaddam *et al.*, 2018; Valenzano *et al.* 2011). No entanto, a adição de ácido sulfúrico na etapa de sulfatação da MOF gerou importantes modificações cristalinas em sua estrutura.

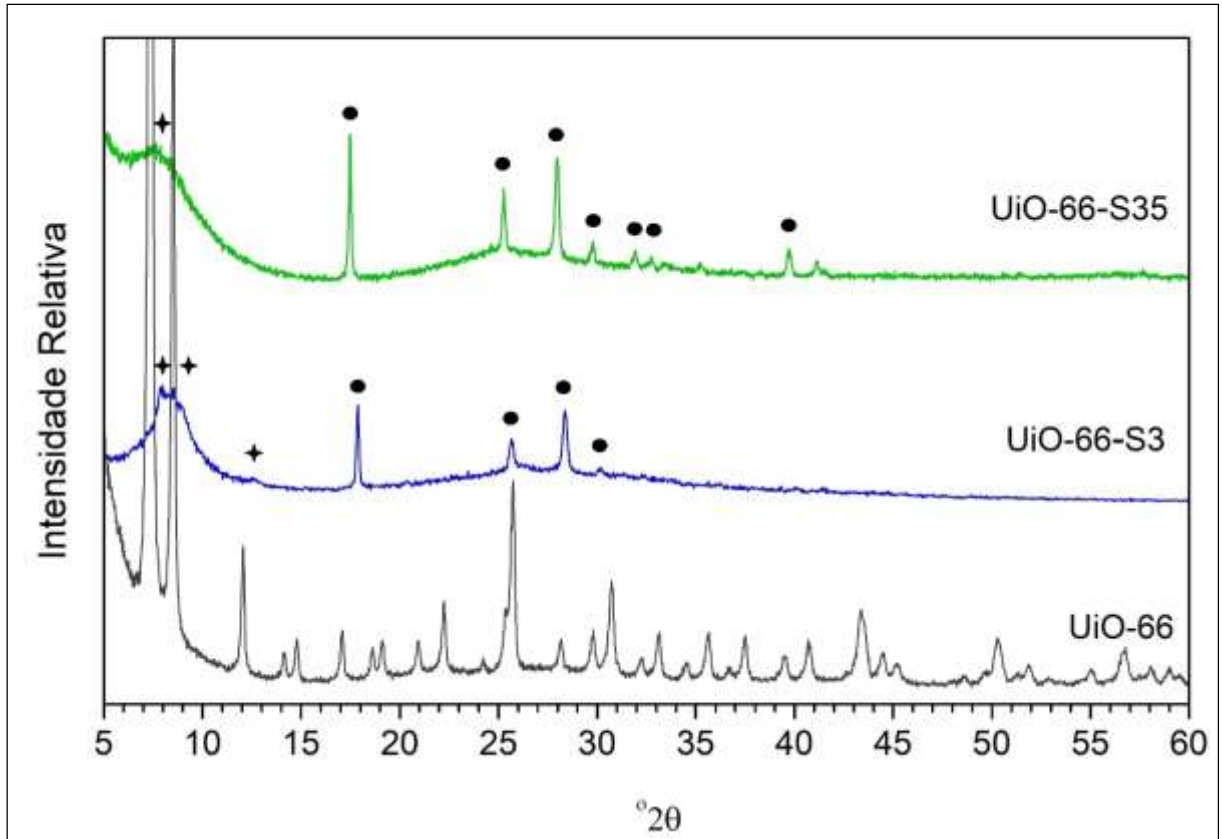
Os sinais da UiO-66-S3 apresentam um ombro largo nas posições entre  $6^{\circ}2\theta$  e  $9^{\circ}2\theta$ , tendo um comportamento intermediário de modificação cristalina entre as amostras sulfatadas contendo maiores teores de sulfatação em comparação com a UiO-66 original.

Ao mesmo tempo, picos correspondentes aos ângulos  $17,3^{\circ}2\theta$ ,  $25,2^{\circ}2\theta$  e  $28^{\circ}2\theta$  surgem nas amostras sulfatadas e atingem intensidades maiores à medida em que se aumenta o teor de sulfatação das amostras UiO-66-S3 e UiO-66-S35. Estes picos referem-se ao próprio ácido tereftálico e indicam gradual modificação das ligações químicas entre o ligante e a SBU de zircônio Shi *et al.* (2020).

Não se observou a formação de  $ZrO_2$  o que indica que não houve modificação estrutural da SBU mas sim o desacoplamento com o ligante ácido tereftálico (Luan *et al.* 2015; Silva *et al.* 2017).

As informações obtidas da difração de raios X corroboram com os resultados apresentados da espectroscopia no infravermelho, indicando que existe uma perda das características cristalinas originais da MOF, no entanto, não apresentando indícios de formação de  $ZrO_2$  entende-se que não houve perda total da presença do ligante Negrón-Silva *et al.* (2007).

Figura 13 - Difratoogramas dos materiais sintetizados. Simbologia: ● Sinais do ácido tereftálico, ■ Sinais da UiO-66.



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 12 são apresentados os valores teóricos médios dos cristalitos conforme cálculo obtido da Equação de Scherrer. Pode-se observar que as características originais da UiO-66 tendem a diminuir conforme houve o aumento dos teores de sulfatação na formação dos materiais sintetizados. A tendência é de fragmentação dos cristalitos das partículas diminuindo-se de 37 nm para em torno de 19 e 26 nm para a UiO-66 S3 e S35, respectivamente. Os cristalitos possuem tamanhos próximos, mas as características morfológicas provavelmente são diferentes, pois referem-se a sinais distintos entre a UiO-66 e de ácido tereftálico Germann *et al.* (2020). Para os cálculos foi necessário comparar os sinais de maior intensidade dos difratogramas para avaliar a progressão do comportamento.

**Tabela 12 – Obtenção do tamanho médio dos cristalitos conforme Equação de Scherrer para a UiO-66 e materiais sulfatados**

Material	Diâmetro médio cristalitos (nm)	
	Sinal (7,5 °2 $\theta$ )*	Sinal (17,3 °2 $\theta$ )*
UiO-66	37	-
UiO-66-S3	4	19
UiO-66-S35	4	26

\* Dados referentes aos sinais de maior intensidade dos picos observados.

**Fonte: Autoria própria (2021)**

### 6.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Pela Fluorescência de Raios X foi possível determinar e quantificar o teor de óxidos dos metais e de íons sulfato inseridos nos materiais sintetizados. Na Tabela 13 são apresentados os principais elementos de óxidos nas estruturas.

**Tabela 13 – Composição química dos óxidos dos materiais obtidos por Fluorescência de Raios- X**

Materiais	Percentagens Mássicas (%)			
	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Outros
UiO-66	96,8	0,9	0,3	2,0
UiO-66-S3	83,3	0,9	9,6	6,2
UiO-66-S35	81,7	0,9	16,1	1,3

**Fonte: Autoria própria (2021)**

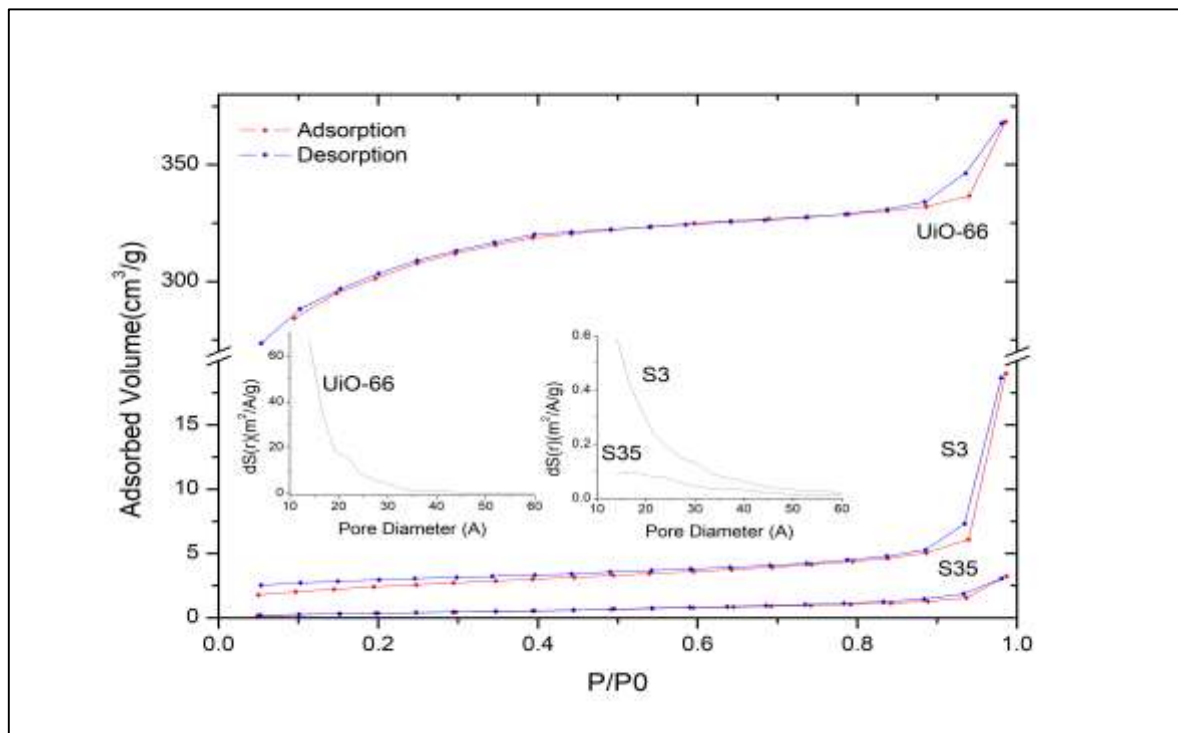
Observa-se que o principal metal existente nas amostras de UiO-66 original e sulfatadas é o próprio zircônio que é contabilizado na forma de óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), no entanto, vale destacar que este metal está localizado nos clusters de SBU dotados de ligações Zr-O-Zr. De acordo com as análises de FTIR e DRX já apresentados, não houve indícios da presença de ZrO<sub>2</sub> nos materiais sintetizados. A presença do metal háfnio na forma de óxido de háfnio (HfO<sub>2</sub>), provavelmente, ocorre devido à presença de impurezas do reagente oxiclreto de zircônio que foi a fonte deste metal para as sínteses realizadas. Estes valores são abaixo de 1 % m/m e estão na margem de erro de leitura do equipamento. A análise também detectou a presença

de  $\text{SO}_3$  que representa a presença de íons sulfato na estrutura da UiO-66. Os materiais sulfatados S3 e S35 possuem um teor mássico de sulfato 9,6 % e 16,1%, respectivamente, e dão grande indicativo por um aumento da acidez dos materiais obtidos Shi *et al.* (2020).

#### 6.4 Adsorção/Dessorção de nitrogênio (BET)

Os resultados da análise de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio são apresentados na Figura 14. A isoterma da UiO-66 original é do tipo I, característica de materiais microporosos, as isotermas da UiO-66 modificada, S3 e S35, são do tipo IV, característica de materiais não-porosos ou macroporosos com contribuição de mesoporos.

Figura 14 - Análise de isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio dos materiais sintetizados.



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 14 são expressos os valores de área específica, área externa e de microporos, diâmetro médio dos poros, volume total dos poros e volume de microporos e mesoporos. A estrutura UiO-66 original apresenta uma área específica total de  $951 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que corresponde a faixa descrita na literatura Dhakshinamoorthy *et al.*



(2019), sendo em sua maior parte constituída por microporos, este resultado está de acordo com o perfil da isoterma apresentado na Figura 14. Para as estruturas modificadas pós síntese, S3 e S35, são observados um decréscimo acentuado no valor da área específica total, este decréscimo pode ser atribuído a um rearranjo na estrutura com a inserção de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ . A formação de dímero citado na análise de espectroscopia no infravermelho, pode indicar a contração da estrutura e por este motivo o resultado menor referente à área específica total. Também são esperadas a formação de vacâncias do ligante ácido tereftálico pelo seu desacoplamento às unidades de SBUs, sendo possível inclusive a perda parcial do metal de zircônio Shi *et al.* (2020). Outra abordagem, pode-se atribuir a redução da área específica de  $951 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $8,5$  e  $1,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , à presença de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  dentro das cavidades da UiO-66 Liu *et al.* (2020).

**Tabela 14 – Resultados da análise de adsorção / dessorção de nitrogênio.**

Catalisador	Área Específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Diâmetro médio poro (Å) <sup>b</sup>	Área t-Plot ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) <sup>c</sup>			Volume ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )		
			micro	externo	total	micro	meso	total
UiO-66	951	12	823	128	951	0,42	0,151	0,571
S3	8,5	69	2	6,5	6,5	0,001	0,028	0,029
S35	1,6	61	0	1,6	1,6	0	0,005	0,005

<sup>a</sup>) Método BET foi usado para obter a área específica

<sup>b</sup>) Método BJH foi usado para obter o diâmetro médio dos poros

<sup>c</sup>) Método t-Plot foi usado para obter as áreas de microporos e área externa

**Fonte: A autoria própria (2021)**

## 6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – EDS

Realizada uma análise visual entre as imagens demonstradas na Figura 15, é possível verificar alterações na morfologia entre a estrutura UiO-66 original (a) e as estruturas modificadas pelo processo de sulfatação UiO-66-S3 (b) e UiO-66-S35 (c).

Os resultados indicam que o ácido sulfúrico agiu sobre os átomos de Zr nos grupamentos da estrutura UiO-66 e que o Zr seria perdido parcialmente durante a modificação Shi *et al.* (2020). Nas estruturas UiO-66-S3 e UiO-S35, há um indicativo de processo de corrosão que pode ser causado pela perda do metal anteriormente mencionado.

Esta perda parcial do elemento Zr pode ser observada na Tabela 15, onde estão expressos os resultados médios em porcentagem em massa de cada elemento identificado pela análise de EDS. Nota-se que para estrutura UiO-66 original tem-se um valor médio de 24,1 % de Zr e para as estruturas modificadas tem-se valores de 23,5 % e 20,1 % para UiO-66-S3 e UiO-66-S35, respectivamente, no qual reforça o indicativo de corrosão e perda parcial de Zr.

O conteúdo de Zr restante nos grupamentos das estruturas modificadas ainda pode manter uma quantidade de coordenação com o ligante (ácido tereftálico), porém, com uma nova morfologia Shi *et al.* (2020).

Também é possível observar uma diminuição do teor de carbono nas estruturas o que indica também um possível desacoplamento do ligante à SBU e formação de lacunas o que auxilia na alteração da conformação cristalina.

Os resultados do elemento enxofre (S) demonstrados na Tabela 15 reforçam o sucesso do processo de sulfatação das estruturas modificadas, já relatadas anteriormente nas análises de fluorescência de raios X e espectroscopia no infravermelho.

Pode-se observar que na estrutura original não foi identificada a presença do elemento enxofre, mas nas estruturas modificadas são identificadas a sua presença.

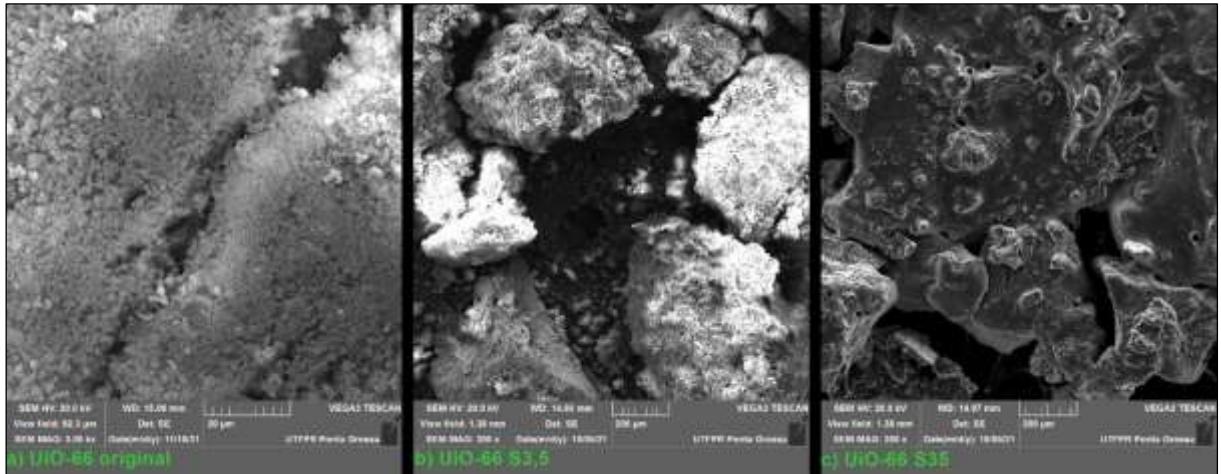
O aumento da concentração da solução de ácido sulfúrico durante o processo de sulfatação também faz aumentar os valores de enxofre para as amostras analisadas.

**Tabela 15 – Resultados análise EDS.**

Elemento (%)	Estrutura		
	UiO-66 (a)	UiO-66-S3 (b)	UiO-66-S35
C	40,4	30,5	25,8
O	30,7	39,3	43,1
Zr	24,1	23,5	20,1
S	0	5,6	10,7
Cl	4,4	1,1	0
Hf	0,3	0,1	0,4

**Fonte: Autoria própria (2021)**

**Figura 15 - Caracterização da UiO-66 original e modificada (MEV)**



Fonte: Autoria própria (2021)

## 6.6 Acidez Aparente (pH)

As leituras foram realizadas em duplicata e os resultados médios são apresentados na Tabela 16.

É possível observar que com o aumento da concentração da solução etanólica de ácido sulfúrico no processo de sulfatação, o pH das amostras foi diminuindo, conferindo assim, uma acidez mais acentuada ao material analisado.

Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente 28,3 °C.

**Tabela 16 – Acidez aparente da MOF sintetizada e modificada**

Amostras	pH médio	Desvio padrão
Água deionizada	6,16	0,03
UiO-66 pura	3,88	0,06
UiO-66 S3,5	3,41	0,03
UiO-66 S35	2,37	0,02

Fonte: Autoria própria (2021)

## 6.7 Caracterização do óleo de soja degomado

As análises de acidez em ácido oleico e índice de acidez foram executadas em triplicata. A média dos resultados da acidez em ácido oleico da amostra foi determinada em 1,08%, com desvio padrão 0,17. O valor médio do índice de acidez foi estabelecido em 2,14 mg g<sup>-1</sup> NaOH e desvio padrão em 0,33.

O teor de umidade contida na amostra do óleo de soja degomado foi determinado pelo método de titulação de Karl-Fisher em triplicata, utilizando aproximadamente 0,2 g para cada titulação. Constatou-se assim, que a umidade contida na amostra era de 1.430 ppm com um desvio padrão de 15 ppm. De forma a expressar seu valor em porcentagem o valor em ppm foi dividido diretamente por 10.000, obtendo como resultado o valor da umidade na amostra em 0,14 %.

O óleo de soja degomado utilizado pode ser caracterizado entre os tipos 1 e 2 segundo a portaria 795/1993 Brasil (1993) pois, apresenta umidade de 0,14 % o que indica pelos parâmetros apresentados na Tabela 17, tratar-se de óleo de soja degomado Tipo 1.

**Tabela 17 - Parâmetros físico-químicos do óleo de soja degomado segundo portaria 795/1993**

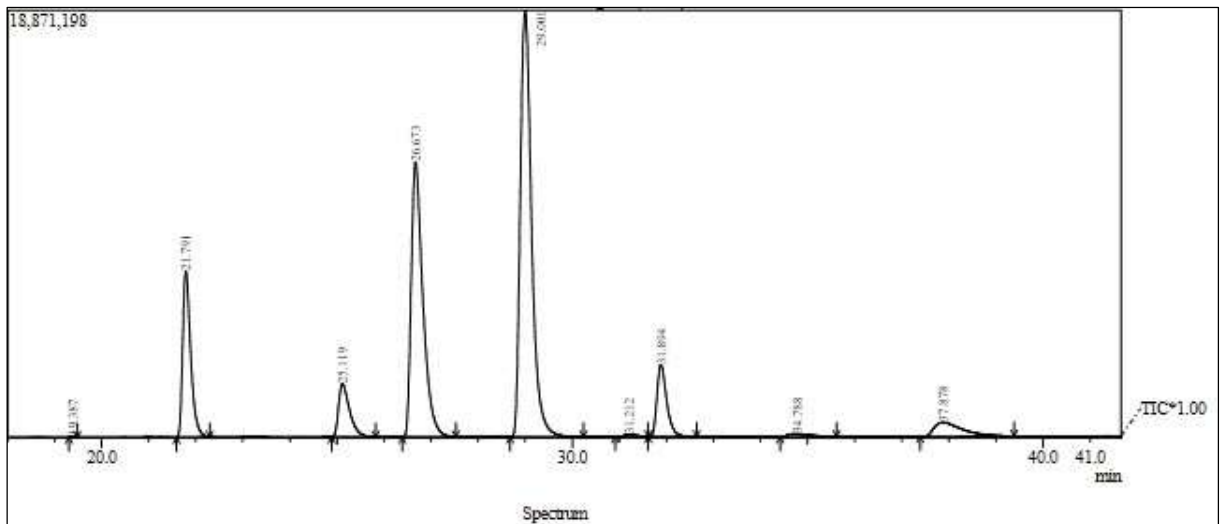
Característica de Identidade			
Parâmetros analisados	Degomado ou purificado (Tipo)		
	1	2	3
Umidade de voláteis (máx.)	0,20%	0,30%	0,50%
Ác. Livre (F.F.A) Exp. em ác. Oleico (máx.)	0,50%	1,00%	1,50%

**Fonte: Adaptado Brasil (1993)**

A amostra do óleo apresentou uma acidez em ácido oleico no valor de 1,08 %, o que a enquadra como Tipo 2, segundo a portaria 795/1993 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento reestabelecida pela Instrução Normativa MAPA n°3 de 25 de janeiro de 2021 Brasil (2021).

A composição em ácidos graxos foi determinada por Cromatografia em fase gasosa, o cromatograma é apresentado na Figura 16 e a identificação dos ácidos graxos constituintes da amostra são apresentados na Tabela 18.

**Figura 16 – Cromatograma óleo de soja degomado utilizado como matéria prima**



**Fonte: A autoria própria (2022)**

**Tabela 18 – Composição em ácidos graxos contidos na amostra do óleo de soja degomado.**

Característica de Identidade		
Ácidos Graxos	Símbolo	Percentual (%)
Mirístico	C 14:0	0,12
Palmítico	C 16:0	16,62
Estearico	C 18:0	5,30
Oleico	C 18:1	27,50
Linoleico	C 18:2	42,60
Linolênico	C 18:3	7,40
Behênico	C 22:0	0,29

**Fonte: A autoria própria (2022)**

Os ácidos graxos presentes na amostra do óleo de soja degomado e utilizado como matéria-prima, foram identificados e quantificados e na sua maioria estão dentro dos padrões estabelecidos pela portaria 795/1993 do MAPA.

Dois constituintes da amostra apresentaram valores com pequenos desvios em relação aos valores determinados pela portaria 795/1993. O ácido linoleico encontra-se um pouco abaixo do limite estabelecido, conforme a Tabela 19, que fica entre 45,5 % a 60 % e o valor determinado pela análise foi de 42,6 %. E o ácido estearico apresenta um valor acima do estabelecido que fica entre 2,5 % a 5,0 % e o valor quantificado foi de 5,3 %.

**Tabela 19 -Perfil dos ácidos graxos do óleo de soja degomado segundo portaria 795/1993**

Característica de Identidade		
Ácidos Graxos	Símbolo	Percentual
Mirístico	C 14:0	Traços
Palmítico	C 16:0	9,0 – 14,5
Estearico	C 18:0	2,5 – 5,0
Araquídico	C 20:0	Traços
Behênico	C 22:0	Traços
Lignocérico	C 24:0	Traços
Palmitoleico	C 16:1	Traços
Oleico	C 18:1	18 – 34
Linoleico	C 18:2	45,5 – 60
Linolênico	C 18:3	3,5 – 8

**Fonte: Adaptado de Brasil (1993)**

A matéria-prima utilizada apresenta padrões a não interferir nas reações de esterificação/transesterificação pela rota proposta, que consistiu na catálise ácida heterogênea, com acidez e teor de umidade não elevados.

### **6.8 Reação de esterificação e transesterificação do óleo de soja degomado**

A execução das reações de esterificação e transesterificação do óleo de soja degomado seguiu o planejamento experimental apresentando na Tabela 10.

O objetivo desta etapa foi observar quais seriam as variáveis mais significativas estatisticamente para obtenção do rendimento máximo em ésteres. A massa de catalisador de cada material sintetizado utilizado foi mantido fixo em 100 mg.

Os rendimentos dos processos de esterificação e transesterificação do óleo de soja degomado são apresentados na Tabela 20. A MOF UiO-66 original apresentou um rendimento em ésteres etílicos baixo e este comportamento era esperado, pois a estrutura original possui um valor mais elevado de pH para esterificar e transesterificar o óleo de soja degomado, portanto, possui comportamento menos ácido que os demais materiais.

A estrutura modificada denominada UiO-66-S3, no melhor ponto, proporcionou um rendimento de 18,7 % em ésteres etílicos um valor superior à UiO-66 original. Este

rendimento maior pode estar relacionado com o aumento da acidez específica da estrutura.

Isto é demonstrado quando se compara o valor obtido com a MOF UiO-66-S35, em seu ponto de maior rendimento, 91,8 %, em ésteres etílicos.

**Tabela 20 – Rendimento das reações de esterificação e transesterificação**

Amostra	Catalisadores			Rendimento (%)		
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão óleo/álcool	UiO-66	S3	S35
1	110	1	10	2,9	2,0	62,7
2	110	1	20	2,6	9,8	58,9
3	110	3	10	3,2	5,8	88,3
4	110	3	20	4,6	8,5	80,5
5	150	1	10	3,2	8,3	65,7
6	150	1	20	3,5	9,8	63,1
7	150	3	10	12,9	18,7	91,0
8	150	3	20	13,0	16,9	91,2
9	110	2	15	2,6	4,2	71,3
10	150	2	15	2,6	8,4	79,9
11	130	1	15	2,8	2,4	65,0
12	130	3	15	4,2	3,9	91,8
13	130	2	10	3,3	4,0	67,1
14	130	2	20	2,7	6,1	85,4
15	130	2	15	2,0	3,4	86,7
16	130	2	15	2,2	4,1	82,9
17	130	2	15	2,2	6,8	87,5
18	130	2	15	2,1	6,7	84,5

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Existe um forte indicativo baseado nas caracterizações das estruturas, que com o aumento da acidez específica e a disponibilidade dos sítios ácidos da estrutura há um aumento no rendimento da reação.

Pelos resultados de rendimento obtidos verifica-se que a contribuição catalítica oferecida para os microporos da UiO-66 não aparentou ser decisiva para as reações de formação dos ésteres etílicos dos ácidos graxos. Isso seria esperado, pois a difusão dos triacilgliceróis para o interior dos microporos seria impedida.

Tal resultado é factível devido ao grande tamanho molecular que os ácidos graxos possuem em detrimento ao tamanho médio de poros na ordem de 12 Å. No caso dos catalisadores S3 e S35 o fato de possuir poros médios na ordem de 61 a 69 Å também não representou grande participação catalítica, pois a área específica total acabou sendo extremamente baixa.

Neste sentido, entende-se que a área externa dos catalisadores foram os locais de atuação das reações de esterificação/transesterificação e a superfície externa de

maior quantidade de sítios ácidos apresentou grande vantagem na formação dos produtos de reação.

### 6.8.1 Análise estatística dos Catalisadores

Com o objetivo de determinar o ponto ótimo da reação e as variáveis de maior importância (temperatura, tempo e razão molar), foram executadas algumas análises e testes estatísticos com o auxílio dos programas Rstudio™ e Matlab™ licença 41012215.

O planejamento considerado para as reações foi um composto central centrado na face  $2^3$ .

Primeiramente foi avaliada a estrutura UiO-66 original, considerando um modelo de primeira ordem. O resultado do modelo é ilustrado pela Tabela 21.

**Tabela 21 – Modelo estatístico de primeira ordem para a MOF UiO-66 original**

Modelo de regressão linear				
$y \sim 1 + x_1 + x_2 + x_3$				
Estimativa dos coeficientes				
	Estimativa	SE	T Stat	p-valor
Intercepto	4,0033	0,6209	6,496	1,41E-05
x1	1,93	0,83302	2,31	0,036173
x2	2,29	0,83302	2,749	0,015675
x3	0,09	0,83302	0,10804	0,9155
Número de observações	18			
Graus de liberdade do erro	14			
Erro quadrático médio	2,63			
R quadrado	0,48			
R quadrado ajustado	0,369			
Estatística - F versus modelo constante	4,31		p-valor	0,0237

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Observando os p-valores nota-se que as variáveis significativas são  $x_1$  (temperatura) e  $x_2$  (tempo).

Com os valores da estimativa do modelo foi possível construir a equação do modelo.



$$\text{Rendimento} = 4.03 + 1.93x_1 + 2.29x_2 + 0.09x_3 \quad (4)$$

Em que:

$x_1$  = temperatura,  $x_2$  = tempo e  $x_3$  = razão óleo/álcool

No entanto, avaliando as informações contidas na tabela ANOVA do modelo, ilustrada na Tabela 22, foi possível verificar que a falta de ajuste foi significativa (menor que 0,05 o p-valor).

Indicando que não podemos tirar conclusões com este modelo de primeira ordem adotado.

**Tabela 22 – Tabela resumo análise de variâncias para a MOF UiO-66 original**

Resumo Anova					
	Soma Sq	DF	Média Sq	F	p-valor
Total	186,92	17	10,995		
Modelo	89,771	3	29,924	4,3123	0,023737
Resíduos	97,149	14	6,9392		
* Falta de ajuste	97,121	11	8,8292	963,19	4,92E-05
* Erro puro	0,0275	3	0,00917		

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Com o intuito de melhorar a estimativa do modelo, a variável não significativa  $x_3$  (razão óleo/álcool) foi então removida da análise.

Um novo modelo de primeira ordem pode ser gerado com os fatores temperatura e tempo, somente. O novo modelo é representado na Tabela 23.

**Tabela 23 – Novo modelo estatístico de primeira ordem para MOF UiO-66 original**

Modelo de regressão linear				
$y = 1 + x_1 + x_2$				
Estimativa dos coeficientes				
	Estimativa	SE	T Stat	p-valor
Intercepto	4,0033	0,60009	6,7212	6,85E-06
x1	1,93	0,80511	2,3972	0,029989
x2	2,29	0,80511	2,8443	0,012307
Número de observações	18			
Graus de liberdade do erro	15			
Erro quadrático médio	2,55			
R quadrado	0,48			
R quadrado ajustado	0,41			
Estatística - F versus modelo constante	6,92		p-valor	0,00743

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Contudo, observa-se na Tabela 24 que o novo modelo apresentado continua com falta de ajuste, ( $p$ -valor  $< 0,05$ ). Neste sentido, empregou-se um novo modelo de trabalho, mas agora um modelo de segunda ordem para verificação estatística dos dados de rendimento da UiO-66 representados na Tabela 25.

**Tabela 24 – Tabela resumo análise de variâncias ajustada para MOF UiO-66 original**

Resumo Anova					
	Soma Sq	DF	Média Sq	F	p-valor
Total	186,92	17	10,995		
Modelo	89,69	2	44,845	6,9184	0,00743
Resíduos	97,23	15	6,482		
* Falta de ajuste	94,927	6	15,821	61,819	8,33E-07
* Erro puro	2,3033	9	0,25593		

**Fonte: Autoria própria (2022)**

**Tabela 25 – Modelo estatístico de segunda ordem com as interações para MOF UIO-66 original**

Modelo de regressão linear				
$y \sim 1 + x_1 + x_2 + x_3 + x_1 \cdot x_2 + x_1 \cdot x_3 + x_2 \cdot x_3 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$				
Estimativa dos coeficientes				
	Estimativa	SE	T Stat	p-valor
Intercepto	1,956	0,56994	3,4318	0,0089307
x1	1,93	0,45814	4,2127	0,0029451
x2	2,29	0,45814	4,9984	0,0010549
x3	0,09	0,45814	0,19645	0,84916
x1*x2	2,1125	0,51222	4,1242	0,0033248
x1*x3	-0,0875	0,51222	-0,1708	0,8686
x2*x3	0,1875	0,51222	0,36605	0,72382
x1^2	0,8131	0,8812	0,92385	0,38259
x2^2	1,7131	0,8812	1,9464	0,087473
x3^2	1,2131	0,8812	1,3783	0,20542
Número de observações	18			
Graus de liberdade do erro	8			
Erro quadrático médio	1,45			
R quadrado	0,91			
R quadrado ajustado	0,809			
Estatística - F versus modelo constante	9,01		p-valor	0,00252

**Fonte: Autoria própria (2022)**

As variáveis significativas para o modelo gerado são:  $x_1$  (temperatura),  $x_2$  (tempo) e a interação entre  $x_1$ : $x_2$ . Uma nova de análise de variância é apresentada na Tabela 26.

É possível verificar que a falta de ajuste continua significativa, não indicando conclusões para o modelo de segunda ordem.

**Tabela 26 – Tabela resumo análise de variâncias para o modelo de segunda ordem para MOF UiO-66 original**

Resumo Anova					
	Soma Sq	DF	Média Sq	F	p-valor
Total	186,92	17	10,995		
Modelo	134,08	6	22,347	4,6526	0,013568
Linear	89,771	3	29,924	6,2299	0,0099299
Não linear	44,314	3	14,771	3,0753	0,072605
Resíduos	52,835	11	4,8032		
* Falta de ajuste	52,808	8	6,601	720,11	7,79E-05
* Erro puro	0,0275	3	0,00917		

**Fonte: Autoria própria (2022)**

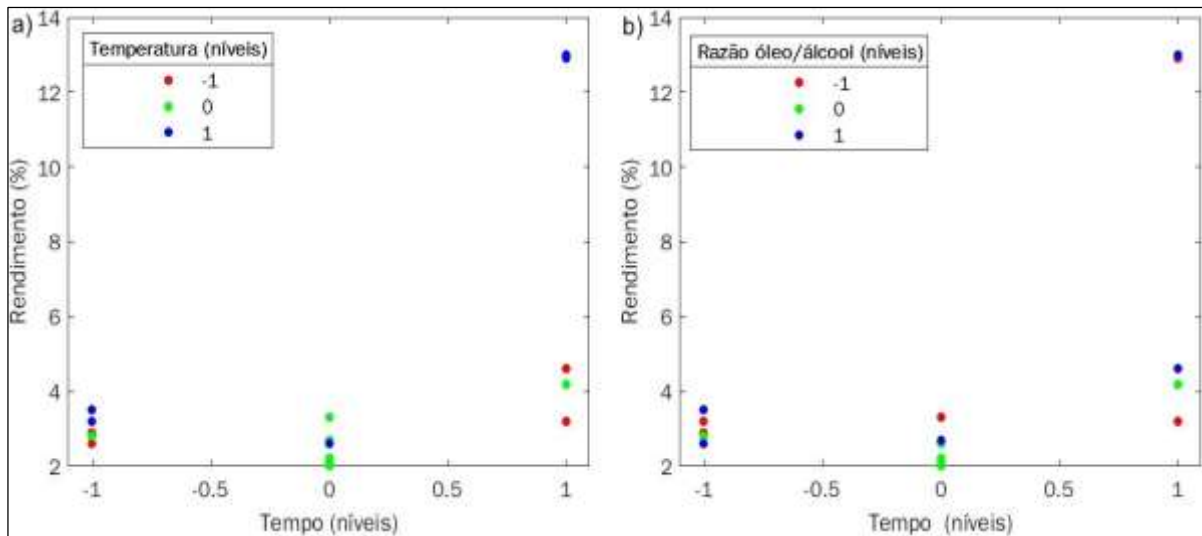
Com a falta de ajustes para os modelos propostos e com o objetivo de avaliar qualitativamente os resultados obtidos, foram construídos dois gráficos de espalhamento dos dados de rendimento em relação ao tempo e avaliados os grupos temperatura e razão óleo/álcool. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 17.

Na Figura 17, no gráfico representado pela letra a), pode-se observar que quando as reações foram executadas no nível superior do planejamento em relação à temperatura e ao tempo, foram obtidos os maiores rendimentos. Esta avaliação pode ser observada nos modelos propostos na Tabela 21 (modelo de primeira ordem) e na Tabela 25 (modelo de segunda ordem com as interações), no qual temperatura e tempo lineares são variáveis significativas. De forma linear quando se aumenta a temperatura e o tempo para a UiO-66, rendimentos superiores são obtidos.

A razão óleo/álcool para o catalisador estudado não foi uma variável significativa o que está em concordância com os modelos anteriormente propostos, o que pode ser observado no gráfico ilustrado pela letra b), Figura 17, pois no nível superior do planejamento em relação ao tempo, existem valores de rendimentos máximos com razão óleo / álcool nos níveis inferior e superior do planejamento proposto.

Dados que estão em concordância com os modelos apresentados que indicam que a variável razão óleo / álcool não são significativas para o catalisador em questão.

**Figura 17: Gráfico de espalhamento para MOF UiO-66 original**



Fonte: Autoria própria (2022)

Neste contexto, estudos futuros são necessários para determinação do ponto ótimo e melhores condições reacionais para o catalisador da UiO-66 não modificada.

Na sequência foi executada a análise estatística da estrutura denominada UiO-66-S3, ao qual foi testado primeiramente um modelo de primeira ordem apresentado na Tabela 27.

**Tabela 27 – Modelo estatístico de primeira ordem para MOF UiO-66-S3**

Modelo de regressão linear				
$y = 1 + x_1 + x_2 + x_3$				
Estimativa dos coeficientes				
	Estimativa	SE	T Stat	p-valor
Intercepto	7,2111	0,86731	8,3144	8,72E-07
x1	3,18	1,1636	2,7329	0,01618
x2	2,15	1,1636	1,8477	0,085883
x3	1,23	1,1636	1,0571	0,30839
Número de observações	18			
Graus de liberdade do erro	14			
Erro quadrático médio	3,68			
R quadrado	0,462			
R quadrado ajustado	0,346			
Estadística - F versus modelo constante	4		p-valor	0,0299

Fonte: Autoria própria (2022)

Para este modelo de primeira ordem e observando os valores de (p-valor) a variável de maior significância foi  $x_1$  (temperatura). Para se obter a equação do modelo ajustado, foram utilizados os valores da estimativa. Sendo assim, a mesma é apresentada na Equação 5.

$$\text{Rendimento} = 7.21 + 3.18x_1 + 2.15x_2 + 1.23x_3 \quad (5)$$

Em que,  $x_1$  = temperatura,  $x_2$  = tempo e  $x_3$  = razão óleo / álcool.

A Tabela 28 ilustra os resultados da tabela resumo da análise de variâncias (ANOVA), gerada a partir do modelo sugerido para a estrutura UiO-66-S3.

**Tabela 28 – Tabela resumo análise de variâncias para o modelo de primeira ordem para MOF UiO-66-S3**

Resumo Anova					
	Soma Sq	DF	Média Sq	F	p-valor
Total	352,04	17	20,708		
Modelo	162,48	3	54,159	4	0,029946
Resíduos	189,56	14	13,54		
* Falta de ajuste	180,31	11	16,392	5,3163	0,097713
* Erro puro	9,25	3	3,0833		

**Fonte: Autoria própria (2022)**

O modelo sugerido para a estrutura UiO-66-S3 foi bem ajustado, tendo em vista que p-valor para o modelo foi (0.03) < 0.05, indicando que o modelo é significativo e a falta de ajuste não foi significativa com valor de p-valor 0.10 > 0.05. Para uma avaliação qualitativa e para melhor visualização foram esboçados dois gráficos de espalhamento com a variável tempo em função ao rendimento, o primeiro avaliando a temperatura (a) e o segundo avaliando a razão óleo/álcool (b) na Figura 18.

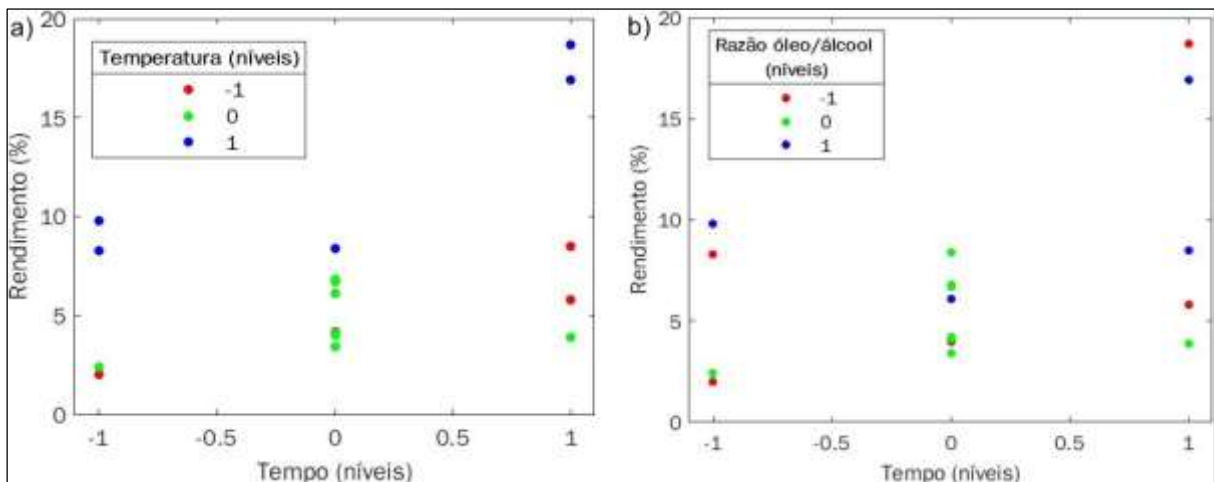
Pela Figura 18 (a), nota-se que em cada nível e no sentido linear ao nível superior do planejamento da variável tempo, a variável temperatura foi significativa, obtendo-se maiores rendimentos quando a temperatura estava em seu nível superior +1. Comportamento esperado já que o modelo indica que a temperatura é a variável de maior significância.

No entanto, quando avaliamos o gráfico demonstrado na Figura 18 (b), a variável razão óleo/álcool ( $x_3$ ) demonstra um comportamento divergente ao observado com a variável temperatura e em concordância com o modelo sugerido, a variável razão óleo/álcool não é significativa.

Avaliando o tempo em relação aos níveis da razão óleo/álcool, a partir do ponto central e seguindo no sentido do nível superior, existem dados de rendimentos maiores com níveis inferiores.

O esperado era que os níveis superiores da razão óleo/álcool proporcionassem rendimentos superiores aos níveis inferiores. Contudo, o modelo tem ajuste, e a variável significativa para os limites estudados para a UiO-66-S3 é temperatura ( $x_1$ ).

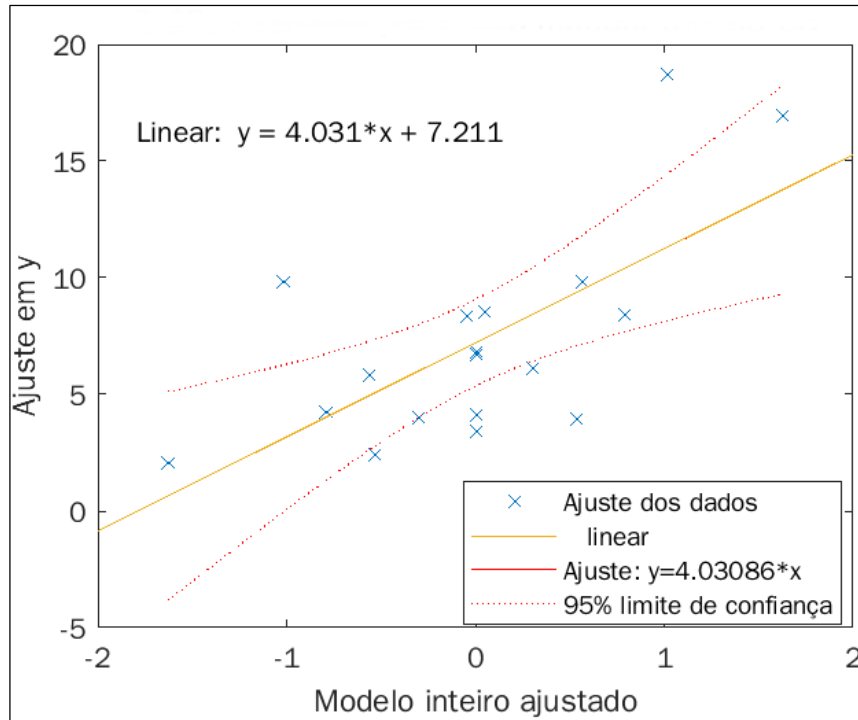
**Figura 18: Gráfico de espalhamento UiO-66-S3**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

O gráfico para o modelo ajustado para a estrutura UiO-66-S3 é apresentado na Figura 19, em que são demonstrados pelas linhas tracejadas em vermelho os limites de confiança do modelo e a equação ajustada em função da variável significativa  $x_1$  (temperatura).

Figura 19- Modelo ajustado UiO-66-S3



Fonte: Autoria própria (2022)

Por fim, seguindo a mesma metodologia aplicada aos catalisadores UiO-66 e UiO-66-S3, o modelo de primeira ordem é considerado para análise da UiO-66-S35. O resultado do modelo é apresentado na Tabela 29.

Tabela 29 – Modelo estatístico de primeira ordem para a MOF UiO-66-S35

Modelo de regressão linear				
$y \sim 1 + x_1 + x_2 + x_3$				
Estimativa dos coeficientes				
	Estimativa	SE	T Stat	p-valor
Intercepto	77,972	1,452	53,7	1,29E-17
x1	2,92	1,9481	1,4989	0,1561
x2	12,74	1,9481	6,5399	1,31E-05
x3	0,43	1,9481	0,22073	0,82849
Número de observações	18			
Graus de liberdade do erro	14			
Erro quadrático médio	6,16			
R quadrado	0,763			
R quadrado ajustado	0,712			
Estadística - F versus modelo constante	15		p-valor	0,000118

Fonte: Autoria própria (2022)



Fazendo uso das estimativas a equação do modelo foi gerada e é apresentada a seguir.

$$\text{Rendimento} = 77.97 + 2.92x_1 + 12.74x_2 + 0.43x_3 \quad (6)$$

Em que,  $x_1$  = temperatura,  $x_2$  = tempo e  $x_3$  = razão óleo / álcool.

Na Tabela 29, observa-se nos p-valores que o único fator significativo foi o tempo ( $x_2$ ), porém, a falta de ajuste *também* foi significativa (menor que 0.05 o p-valor, Tabela 30).

**Tabela 30 – Tabela resumo análise de variâncias para o modelo de primeira ordem para MOF UiO-66-S35**

Resumo Anova					
	Soma Sq	DF	Média Sq	F	p-valor
Total	2241,5	17	131,85		
Modelo	1710,2	3	570,06	15,022	0,0001176
Resíduos	531,29	14	37,949		
* Falta de ajuste	518,13	11	47,102	10,738	0,037724
* Erro puro	13,16	3	4,3867		

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Assim, para melhorar essa estimativa, foi removida as variáveis não significativas do modelo, ou seja, deixando apenas o fator tempo. Os resultados do novo modelo são apresentados nas Tabelas 31 e 32.

**Tabela 31 – Modelo estatístico de primeira ordem ajustado para a MOF UiO-66-S35**

Modelo de regressão linear					
$y = 1 + x_2$					
Estimativa dos coeficientes					
	Estimativa	SE	T Stat	p-valor	
Intercepto	77,972	1,4653	53,211	1,96E-19	
x2	12,74	1,966	6,4803	7,5907E-06	
Número de observações	18				
Graus de liberdade do erro	16				
Erro quadrático médio	6,22				
R quadrado	0,724				
R quadrado ajustado	0,707				
Estatística - F versus modelo constante	42			p-valor	7,59E-06

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Tabela 32 – Tabela análise de variâncias ajustado para a MOF UiO-66-S35

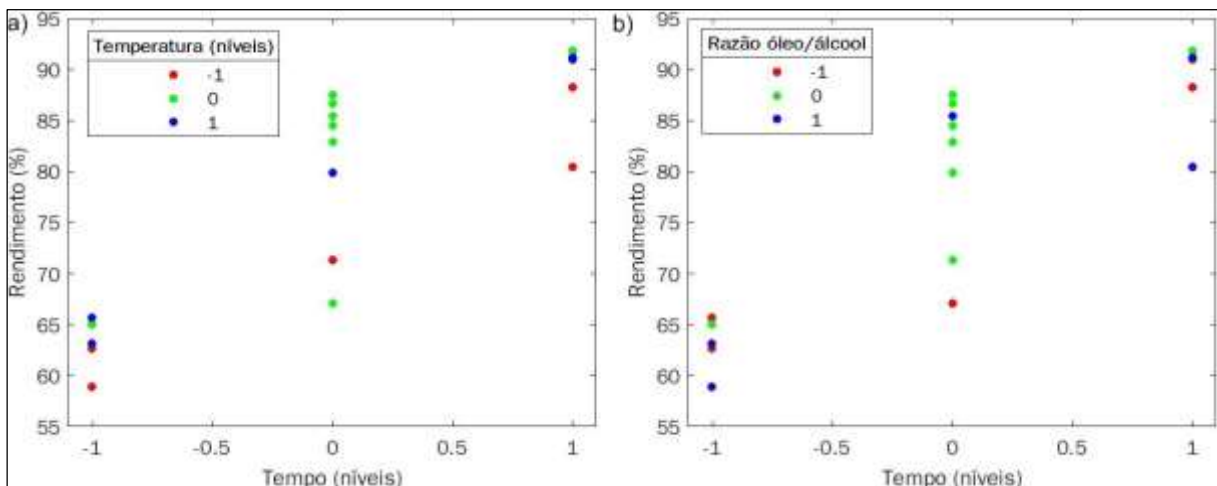
Resumo Anova					
	Soma Sq	DF	Média Sq	F	p-valor
Total	2241,5	17	131,85		
Modelo	1623,1	1	1623,1	41,994	7,5907E-06
Resíduos	618,4	16	38,65		
* Falta de ajuste	104,22	1	104,22	3,0404	0,10167
* Erro puro	514,18	15	34,279		

Fonte: Autoria própria (2022)

É possível observar agora que a falta de ajuste não foi significativa (p-valor maior que 0.05), indicando que o modelo foi bem ajustado. Porém, apenas o tempo foi significativo e linear.

Gráficos de espalhamento representados na Figura 20, com tempo em função ao rendimento, foram gerados para avaliar visualmente a significância das variáveis temperatura (a) e razão óleo / álcool (b) do modelo.

Figura 20: Gráfico de espalhamento UiO-66-S35



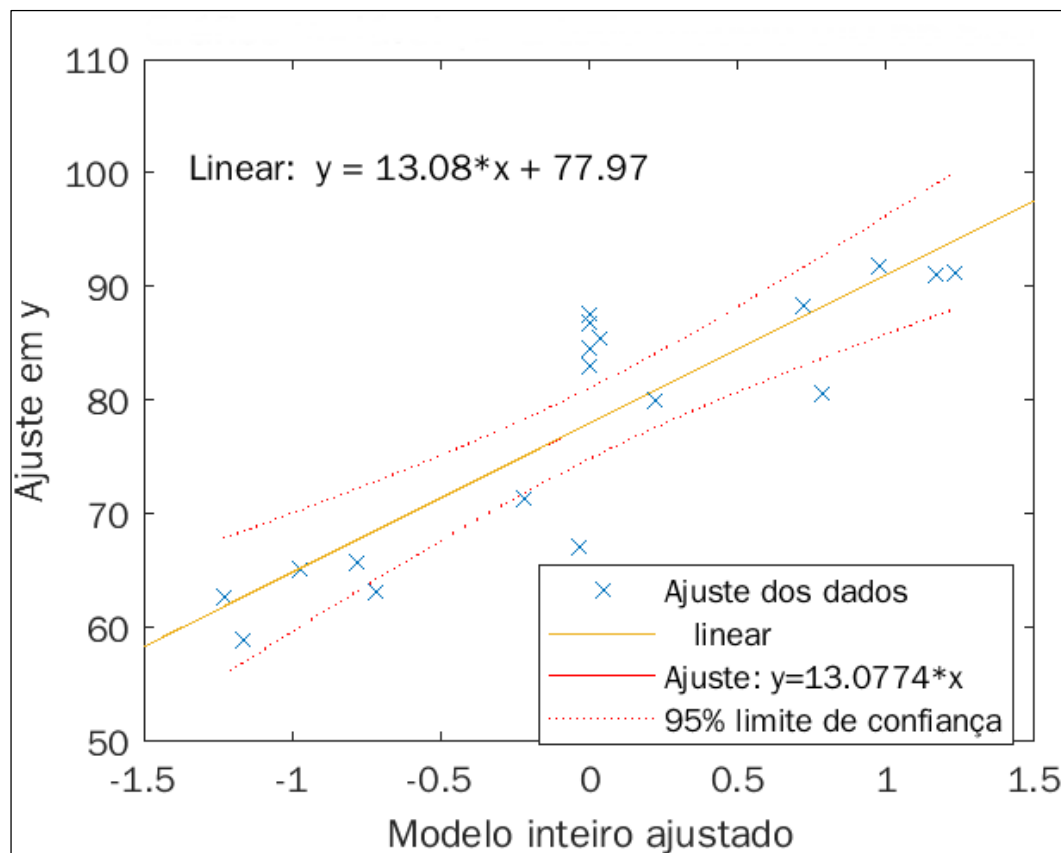
Fonte: Autoria própria (2022)

Com os gráficos representado na Figura 20 (a) e (b), é possível observar o efeito do tempo nos níveis do planejamento. Em todos os níveis observa-se maiores rendimentos quando as reações foram executadas no nível superior +1 (tempo igual a 3 horas). Este resultado soma-se ao indicativo gerado pelo modelo e mostra que a

variável tempo é significativa para a estrutura UiO-66-S35. Com o gráfico ilustrado na Figura 20 (a), que avalia a temperatura em função do rendimento com o tempo de reação. Pode-se observar que a partir do ponto central do nível (0) e no nível superior (+1) da variável tempo, os maiores rendimentos foram obtidos com o ponto central (0) da variável temperatura. Na Figura 20 (b) foi esboçado o gráfico para avaliação da razão óleo / álcool e observando os resultados, a razão óleo / álcool não foi significativa o que o modelo já indicava. Visualmente, pode-se observar que, existem resultados de rendimentos máximos nos diversos níveis da variável tempo e com razões nos níveis: inferior (-1), ponto central (0) e superior (+1).

O gráfico para o modelo ajustado para a estrutura UiO-66-S35 é apresentado na Figura 21, em que são demonstrados pelas linhas tracejadas em vermelho os limites de confiança do modelo e a equação ajustada em função da variável significativa  $x_2$  (tempo).

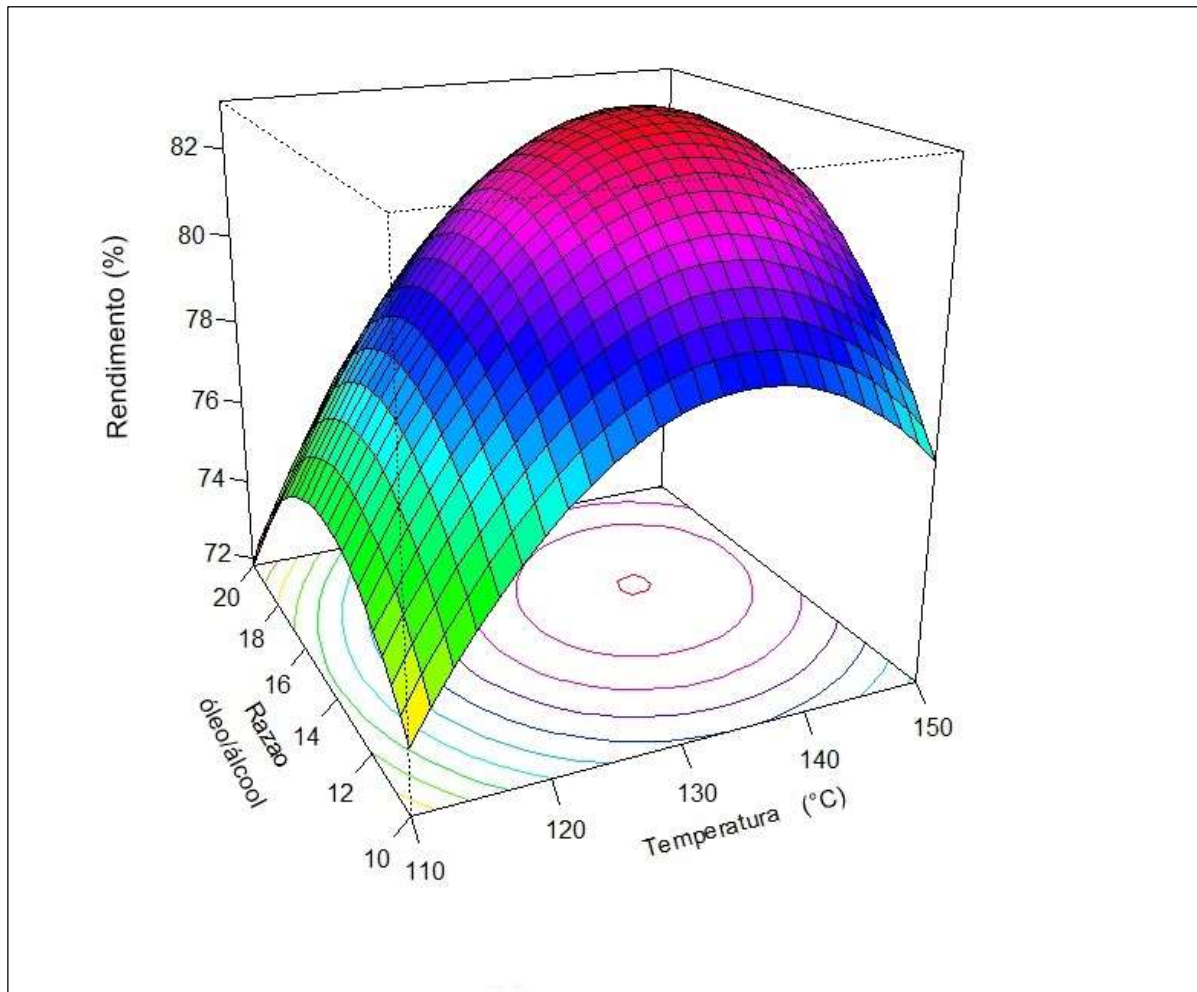
**Figura 21 - Modelo ajustado UiO-66-S35**



Fonte: Autoria própria (2022)

Os gráficos de superfície de resposta foram obtidos com o auxílio do *software Rstudio*, de posse dos mesmos foram estimadas as melhores condições reacionais. Na Figura 22 é possível observar que para variável temperatura existe um forte indicativo para o uso de 140 °C e para variável razão molar álcool/óleo a melhor condição é 1:16. Pelo modelo proposto a variável significativa é o tempo.

**Figura 22 - Superfície de resposta da MOF UiO-66-S35**

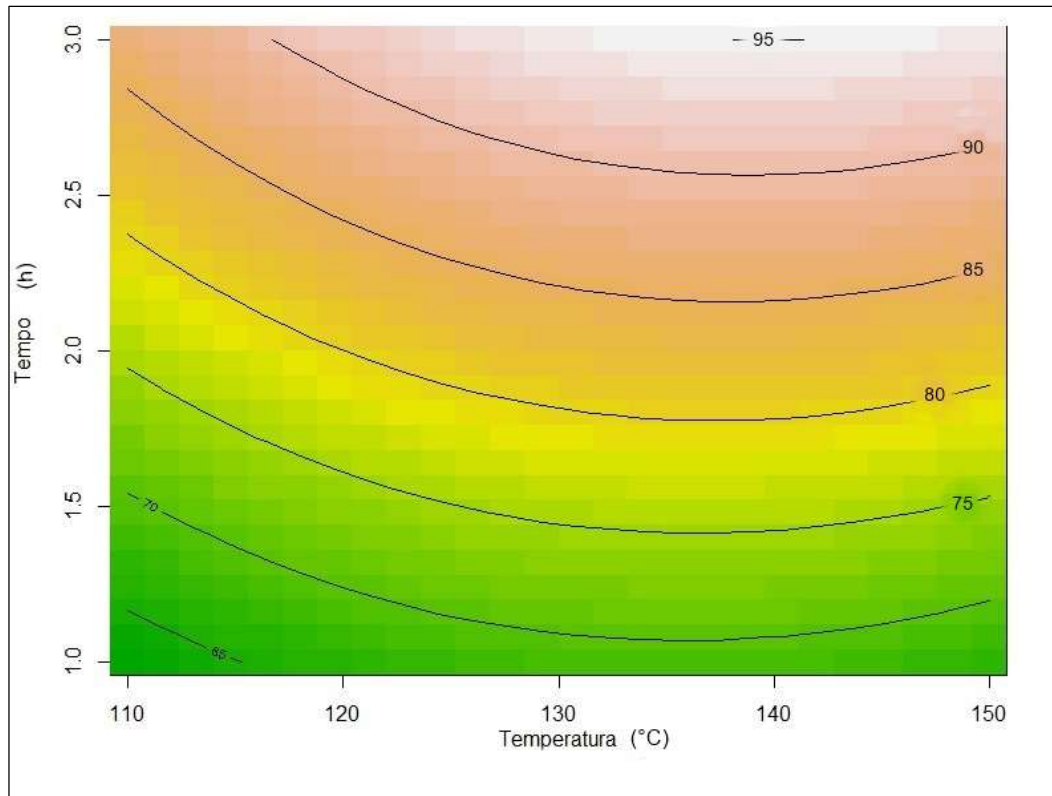


**Fonte: Autoria própria (2022)**

Com isso, foi executada uma nova análise com a construção do gráfico de contorno. Na Figura 23 é possível constatar que a temperatura ideal é 140 °C e a melhor condição para variável tempo é de 3 horas, com estimativa de rendimento de 95 %.

De posse das análises descritas foram definidas as melhores condições para as reações de reuso do catalisador UiO-66-S35 desta forma: temperatura 140 °C; tempo 3 horas e razão óleo/álcool 1:16.

**Figura 23 – Gráfico de contorno da MOF UiO-66-S35**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

## 6.9 Reuso do catalisador

A capacidade de reutilização é considerada a característica mais importante de catalisadores heterogêneos Zhang *et al.* (2020b).

Com o propósito de estudar a capacidade de reutilização e com a definição do catalisador de melhor rendimento em ésteres etílicos, foram executados 3 ciclos com a estrutura UiO-66-S35.

Entre os ciclos e após a reação de esterificação/transesterificação o catalisador foi recuperado por centrifugação a 5.000 rpm, representado na Figura 24 (a).

**Figura 24 - Recuperação do catalisador por centrifugação**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

O sobrenadante foi coletado e destinado à análise do rendimento em ésteres etílicos, sendo que o precipitado foi lavado com etanol e ativado em estufa a 120 °C.

Esta metodologia foi executada por mais dois ciclos, entre o primeiro ciclo e o segundo ciclo foi constatado uma perda mássica de catalisador de 34 % e entre o segundo e terceiro ciclo a perda mássica de catalisador ficou em 51 %, os valores em massa (g) podem ser observados na Tabela 33.

**Tabela 33 – Parâmetros das reações de reuso do catalisador.**

Ciclos	Razão Óleo/EtOH	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Massa Óleo (g)	Massa EtOH (g)	Catalisador (g)
1°	1—16	3	140	30,50	25,80	0,50
2°	1—16	3	140	20,13	17,03	0,33
3°	1—16	3	140	9,76	8,26	0,16

**Fonte: Autoria própria (2022)**

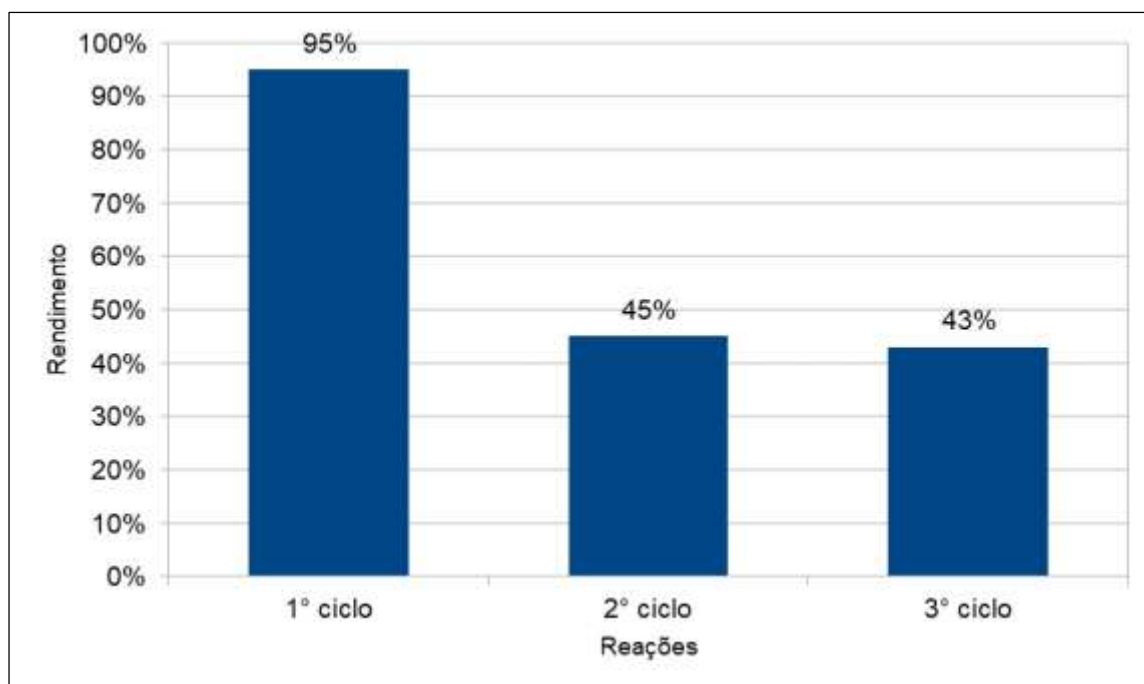
O sobrenadante de cada ciclo foi analisado por sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas, determinando assim o rendimento em ésteres etílicos.

O resultado visual de cada ciclo é representado pela Figura 24 (b), na qual observa-se a coloração mais intensa para o primeiro ciclo e os demais apresentam coloração mais clara.

Na figura 25 são expressos os rendimentos obtidos, observar-se que rendimentos superiores a 40 % foram alcançados no 2° ciclo (45 %) e 3° ciclo (43 %), mostrando que o catalisador se manteve ativo após 3 ciclos.

Característica importante, pois, demonstra que o catalisador não foi inativado após ciclos sucessivos. Existe um decaimento em rendimento se comparado com o resultado do 1º ciclo que obteve um rendimento de 95 %.

**Figura 25 – Rendimento em ésteres na etapa de reuso do catalisador UiO-66-S35**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Esta queda no rendimento pode estar associada à adsorção do ácido graxo não reagido e glicerol aos sítios ativos, bloqueando o seu acesso nos ciclos seguintes Abou-Elyazed *et al.* (2019)

Outra hipótese é de que íons  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorvidos por forças físicas possam ter se desprendido da estrutura, assim conferindo uma acidez específica menor (menos sítios ativos).

Esta hipótese pode ser confirmada com os valores expressos na Tabela 34. A estrutura UiO-66-S35 apresenta uma acidez aparente no primeiro ciclo estimada em um valor de pH em solução aquosa de 2,37, resultados apresentados na Tabela 16. Após o 3º ciclo foi realizado o ensaio de acidez aparente no catalisador recuperado e o resultado está expresso na Tabela 34, em que pode-se constatar que o pH em solução aquosa obteve um acréscimo, o valor determinado foi de 3,22.

O aumento do pH sugeri que a estrutura perdeu a acidez que apresentava no primeiro ciclo.

**Tabela 34 - Acidez aparente UiO-66 S35 após 3 ciclos**

Amostra	pH – ensaio 1	pH – ensaio 2	pH – média	Desvio padrão
Água deionizada	6,13	6,16	6,15	0,02
UiO-66 S35	3,23	3,2	3,22	0,02

**Fonte: Autoria própria (2022)**

De forma geral, a estrutura UiO-66-S35 obteve rendimento elevado (95 %), e nos ciclos seguintes manteve-se ativa para catalisar a reação com rendimentos superiores a 40 %, nas condições reacionais, vale ressaltar que resultados estes obtidos com 1,64 % de massa de catalisador em relação a massa de óleo. Resultado que comparado com trabalhos da literatura, que utilizaram valores em porcentagem de massa de catalisador superior a utilizada por este trabalho e resultados em rendimento em ésteres próximos ao valor obtido por este estudo no primeiro ciclo. Como o trabalho desenvolvido por Xie e Wan (2019), que utilizou 10% em massa de catalisador e obteve um rendimento de 95,2 % . O estudo desenvolvido por Abou-Elyazed *et al.* (2019), fez uso de 6 % em massa de catalisador e como resultado obteve 97,0 % de rendimento. Por fim, o cito o trabalho desenvolvido por Dai *et al.* (2021), que utilizou 4% em massa de catalisador e obteve um rendimento de 97,3%.



## 7 CONCLUSÕES

A UiO-66 sintetizada proporcionou um rendimento teórico elevado uma vez que, considerando a razão entre a massa dos reagentes e a massa do produto resultante, foi constatado um valor de 86,6 %.

Para o processo de caracterização dos materiais, a análise por espectroscopia no infravermelho indicou todas as características da estrutura UiO-66 observadas na literatura. O processo de sulfatação modificou a estrutura original com o aumento da concentração dos íons sulfato, contudo, continuam presentes os sinais das ligações Zr-O da SBU e não foi observado a presença de  $ZrO_2$ . A avaliação pelo ensaio de DRX indica a presença de sinais característicos à estrutura UiO-66, porém, a adição de ácido sulfúrico na etapa de sulfatação gerou importantes modificações cristalinas em sua estrutura. Dentre estas o desacoplamento do ligante com a SBU ocasionando o aumento dos defeitos cristalinos. A análise de FRX forneceu informações sobre os teores de óxidos dos metais e de íons sulfato presentes nas amostras analisadas ressaltando-se a presença de íons  $SO_3$ , que representa íons sulfato na estrutura UiO-66. A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET) traz informações sobre a área específica e volume dos poros. A UiO-66 original apresenta área específica total de  $951 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que está de acordo com a faixa descrita na literatura. As estruturas UiO-66-S3 e UiO-66-S35 sofreram uma diminuição na área específica, causadas pelas modificações pós-síntese, e apresentam área específica de 8,5 e  $1,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  respectivamente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - EDS demonstra informações visuais das estruturas sintetizadas em que é possível verificar alterações na morfologia e cristalinidade entre as estruturas sintetizadas, principalmente as modificadas pelo processo de sulfatação. Com a análise de EDS foi possível observar uma perda parcial do íon  $Zr^{4+}$ , indicando um processo de corrosão parcial causado pelo processo de sulfatação, no qual é possível ser observado visualmente pelo ensaio de (MEV). Foi identificado uma diminuição do teor de carbono nas estruturas, que indica o desacoplamento do ligante da SBU auxiliando nas modificações cristalinas, corroborando com a análise de DRX que indicava este desacoplamento e as modificações cristalinas.

A análise de acidez aparente (pH) demonstrou que, com o aumento da concentração da solução etanólica de ácido sulfúrico no processo de sulfatação, o pH das amostras foi diminuindo o seu valor, conferindo assim, uma acidez mais acentuada ao material analisado. A análise de fluorescência de raios-X demonstrou os teores de íons sulfato nas estruturas, em que a estrutura (UiO-66-S35) com o teor de íons sulfato mais elevado apresentou um valor de pH menor assim conferindo uma acidez maior.

As reações de esterificação/transesterificação foram executadas conforme planejamento experimental composto central centrado na face 2<sup>3</sup>. Os melhores rendimentos para cada estrutura foram, UiO-66 original 13,0 %, UiO-66-S3 18,7 % e UiO-66-S35 91,2 %. De posse dos dados gerados para cada estrutura uma análise estatística foi realizada para determinar as melhores condições reacionais. A estrutura UiO-66-S35 apresentou melhor rendimento em ésteres etílicos e um melhor ajuste estatístico. Foi possível determinar que as melhores condições reacionais são: temperatura 140 °C, tempo 3 horas e razão molar 1:16.

Com a determinação das melhores condições reacionais e a definição da estrutura de melhor desempenho catalítico, foram efetuadas as reações para avaliar a capacidade de reuso do catalisador. A estrutura UiO-66-S35 foi utilizada por três ciclos consecutivos nas condições reacionais de temperatura 140 °C, tempo de 3 horas e razão óleo/álcool de 1:16. Foi constatado que a estrutura UiO-66-S35 possui um desempenho elevado no primeiro ciclo, obtendo um rendimento de 95 % em ésteres etílicos. No segundo e terceiro ciclos a estrutura possui um decaimento no rendimento catalítico atingindo rendimentos de 45 % e 43 % respectivamente. Com o estudo do reuso pode-se observar que a estrutura UiO-66-S35 manteve-se ativa por ciclos consecutivos com rendimentos em ésteres etílicos superiores a 40 % e atingiu rendimento de 95 % no primeiro ciclo. Estudos futuros são necessários para melhorar a atividade catalítica da UiO-66 modificada a partir do segundo ciclo, melhorando-se as características de estabilidade de reuso dos materiais. Por fim, este trabalho atingiu seu objetivo que era sintetizar a estrutura UiO-66, aplicar modificações para o aumento de sua acidez e aplicar na produção de ésteres etílicos de ácidos graxos.

## REFERÊNCIAS

ABOU-ELYAZED, A. S. *et al.* A green approach for enhancing the hydrophobicity of UiO-66(Zr) catalysts for biodiesel production at 298 K. **RSC Advances**, v. 10, n. 68, p. 41283–41295, 2020. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/d0ra08217a>. Acesso em : 28 abr. 2021.

ABOU-ELYAZED, A. S. *et al.* M. A Series of UiO-66(Zr)-Structured Materials with Defects as Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 48, p. 21961–21971, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b04344>. Acesso em: 28 abr. 2021.

ALVES, L. C. *et al.* Redes metalorgânicas à base de zinco e alumínio como catalisadores heterogêneos para a esterificação do ácido oleico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018. Revista Matéria. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762018000400444&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762018000400444&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 15 ago. 2020.

BATTEN, S. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 85, n.8, p. 1715-1724, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>. Acesso em: 30 abr. 2021.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. [Brasília]: [ANP], 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 20 jul. 2020.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2020 - Dados Abertos**. [Brasília]: [ANP], 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/anuario-estatistico-2020-dados-abertos#secao4>. Acesso em: 30 out. 2020.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2021 - Dados Abertos**. [Brasília]: [ANP], 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>. Acesso em: 7 abr. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. BINAGRI - SISLEGIS. **Portaria Nº 795, de 15 de dezembro de 1993.**[Brasília]: [MAPA], 1993. Disponível em:

<https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=1431040401>. Acesso em: 26 fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa MAPA Nº 3, de 25 de janeiro de 2021.**[Brasília]: [MAPA], 2021. Disponível em:

<https://www.in.gov.br/web/dou/-/instrucao-normativa-mapa-n-3-de-25-de-janeiro-de-2021-300362840>. Acesso em: 26 fev. 2022.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 5 ago. 2021.

BURROWS, A. D. *et al.* Post-synthetic modification of zinc metal-organic frameworks through palladium-catalysed carbon-carbon bond formation. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 792, p. 134–138, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.03.031>. Acesso em: 18 maio. 2021.

CANESIN, E. A. *et al.* Characterization of residual oils for biodiesel production.

**Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 1, p. 39–45, 2014. Elsevier B.V.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbt.2013.12.007>. Acesso em: 01 jul. 2020.

CAVKA, J. H. *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja8057953>. Acesso em: 9 ago. 2020.

CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011. SBQ.

Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422011000300021&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000300021&lng=pt&nrm=iso&tlng=en). Acesso em: 15 ago. 2020.

DAI, Q. *et al.* Zirconium-based MOFs-loaded ionic liquid-catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil. **Renewable Energy**, v. 163, p. 1588–1594, 2021.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148120315470>. Acesso em: 28 abr. 2021.

DHAKSHINAMOORTHY, A. *et al.* Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. **ChemCatChem**, v. 11, n. 3, p. 899–923, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201801452>. Acesso em: 26 abr. 2021.

EINSTEIN, A. Disponível em: <https://citacoes.in/citacoes/610352-albert-einstein-amente-que-se-abre-a-uma-nova-ideia-jamais-voltar/>. Acesso em: 01 jul. 2020.

ERTL, G. *et al.* **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed., v. 1. Wiley-VCH, 2008.

FARIA, R. G. *et al.* Hf-Based UiO-66 as Adsorptive Compound and Oxidative Catalyst for Denitrogenation Processes. **Compounds**, v. 1, n. 1, p. 3–14, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/compounds1010002>. Acesso em: 9 ago. 2021.

FREM, R. *et al.* MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018. SBQ. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=6839&nomeArquivo=RV20180175.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6839&nomeArquivo=RV20180175.pdf). Acesso em: 15 ago. 2020.

GERMANN, L. S. *et al.* Real-Time in Situ Monitoring of Particle and Structure Evolution in the Mechanochemical Synthesis of UiO-66 Metal–Organic Frameworks, **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 1, p. 49–54, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01477>. Acesso em: 10 ago. 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1ª Edição Digital. (P. Zenebon, Odair; Sadocco Pascuet, Neus ; Tiglea, Org.) **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, p. 1020, 2008. São Paulo. Disponível em: [http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016\\_3\\_19/analisedealimentosial\\_2008.pdf](http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf). Acesso em: 11 jan. 2022.

KATZ, M. J. *et al.* Supporting Information for A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 49, n. 82, p. 9449–51, 2013. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24008272>. Acesso em: 15 ago. 2020.

LI, H. *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly. **Nature**, v. 402, p. 276–279, 1999. Disponível em: <https://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/62847/402276a0.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 11 abr. 2021.

LI, H. *et al.* Efficient heterogeneous acid synthesis and stability enhancement of UiO-66 impregnated with ammonium sulfate for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 408, p. 127277, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127277>. Acesso em: 28 abr. 2021.

LIU, W. *et al.* Q. Sulfonic acids supported on uio-66 as heterogeneous catalysts for the esterification of fatty acids for biodiesel production. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal10111271>. Acesso em: 28 abr. 2021.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000600044&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044&lng=en&nrm=iso&tlng=pt). Acesso em: 17 abr. 2021.

LUAN, Y. *et al.* Synthesis of a flower-like Zr-based metal-organic framework and study of its catalytic performance in the Mannich reaction. **RSC Advances**, v. 5, n. 25, p. 19273–19278, 2015. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra15257c>. Acesso em : 9 ago. 2021.

MA, X. *et al.* Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 229, p. 113760, 2021. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113760>. Acesso em : 10 abr. 2021.

MARDHIAH, H. H. *et al.* A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225–1236, 2017. Elsevier. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>. Acesso em: 9 ago. 2020.

MOGHADDAM, Z. S. *et al.* Synthesis of UiO-66-OH zirconium metal-organic framework and its application for selective extraction and trace determination of thorium in water samples by spectrophotometry. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 194, p. 76–82, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142518300167?via%3Dihub>. Acesso em: 10 ago. 2020.

MOS, R. B. *et al.* Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>12</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 137–142, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.010>. Acesso em: 9 ago 2021.

NAKAMOTO, N. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6. ed. John Wiley and Sons, 2009.

NEGRÓN-SILVA, G. *et al.* Comparative study of the regioselective synthesis of β-aminoalcohols under solventless conditions catalyzed by sulfated zirconia and SZ/MCM-41. **Molecules**, v. 12, n. 11, p. 2515–2532, 2007. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/12/11/2515>. Acesso em: 9 ago. 2021.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, p. 10401–10402, 1995. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00146a033>. Acesso em: 30 abr. 2021.

QUINTELLA, C. M. *et al.* Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793–808, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/L48H5kqVZ9pzn5PHVGs9Cg/>. Acesso em: 10 ago. 2020.

RAHMAWATI, I. D.; EDIATI, R.; PRASETYOKO, D. Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature. **IPTEK Journal of Proceedings Series**, v. 0, n. 1, p. 42–46, 2014. Disponível em: <https://iptek.its.ac.id/index.php/jps/article/view/417/272>. Acesso em: 05 ago. 2020.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014. SBQ. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422014000100021&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000100021&lng=pt&nrm=iso&tlng=en). Acesso em: 15 ago. 2020.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, 1. jan. 2017. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170020>. Acesso em: 20 abr. 2021.

SILVA, F. N. *et al.* Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão ( Preparation and characterization of sulfated zirconia acid catalysts for. **Cerâmica**, v. 63, p. 402–412, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672067>. Acesso em: 9 ago. 2021.

SILVERSTEIN, R. M, WEBSTER, F. X, KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. São Paulo: Editora LTC, 2006.

SHANGKUM, G. Y. *et al.* Design of a Semi-Continuous Selective Layer Based on Deposition of UiO-66 Nanoparticles for Nanofiltration, **Membranes**, v. 8, p. 129-143, 2018. Disponível em : <https://doi.org/10.3390/membranes8040129>. Acesso em: 10 ago. 2021.

SHI, Q.*et al.* Enhanced catalytic performance of UiO-66 via a sulfuric acid post-synthetic modification strategy with partial etching. **Applied Catalysis A: General**, v. 602, n. July, p. 117733, 2020. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117733>. Acesso em: 15 maio. 2021.

TANABE, K. K.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 498–519, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C0CS00031K>. Acesso em: 18 maio. 2021.

VALENZANO, L. *et al.* Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 7, p. 1700–1718, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm1022882>. Acesso em: 9 ago. 2021.

VIANA, A. M. *et al.* Influence of UiO-66(Zr) preparation strategies in its catalytic efficiency for desulfurization process. **Materials**, v. 12, n. 18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12183009>. Acesso em: 30 abr. 2021.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/DRxr6VXDzvFbGkNwghQCjHC/>. Acesso em: 12 jan. 2022



WINARTA, J. *et al.* A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework. **Crystal Growth and Design**, v. 20, n. 2, p. 1347–1362, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>. Acesso em: 26 abr. 2021.

XIE, W.; WAN, F. Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils. **Chemical Engineering Journal**, v. 365, n. January, p. 40–50, 2019. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.016>. Acesso em: 28 abr. 2021.

ZHANG, Q. *et al.* Efficient biodiesel production from oleic acid using metal–organic framework encapsulated Zr-doped polyoxometalate nano-hybrids. **RSC Advances**, v. 10, p. 8766–8772, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA00141D>. Acesso em: 27 abr. 2021.

ZHANG, Q. *et al.* Green and Facile Synthesis of Metal-Organic Framework Cu-BTC-Supported Sn (II)-Substituted Keggin Heteropoly Composites as an Esterification Nanocatalyst for Biodiesel Production. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 1–10, 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00129>. Acesso em: 28 abr. 2021.

ZOU, D.; LIU, D. Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66. **Materials Today Chemistry**, v. 12, p. 139–165, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.12.004>. Acesso em: 07 ago. 2020.