



**Universidade de Brasília - UnB
Instituto de Química - IQ
Curso de Química Tecnológica**

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE CATALISADORES
ÁCIDOS DE LEWIS NA SÍNTESE DE ACETATO DE
BENZILA EM ESCALA PILOTO**

**Autor: Naiamy Bacelar de Souza
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2017**



Naiamy Bacelar de Souza

Estudo da Aplicação de Catalisadores Ácidos de Lewis na Síntese de acetato de benzila em Escala piloto

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF
2017**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Souza, Naiamy Bacelar

Estudo da Aplicação de Catalisadores Ácidos de Lewis
na Síntese de Acetato de Benzila em Escala Piloto/
Naiamy Bacelar de Souza. Brasília: UnB, 2017. 39 p: il;
29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Instituto de Química, Brasília, 2017. Orientação: Prof. Dr. Julio
Lemos de Macedo.

1. Catalisadores Ácidos de Lewis. 2. Catálise. 3. Dodecilsulfato
de Sódio I. Macedo, Julio Lemos. II. Estudo da Aplicação de
Catalisadores Ácidos de Lewis na Síntese de Acetato de
Benzila em Escala Piloto

CDU Classificação

* A ficha catalográfica oficial deverá ser solicitada à Biblioteca pelo
aluno após a apresentação.

Estudo da Aplicação de Catalisadores Ácidos de Lewis na Síntese de Acetato de Benzila em Escala Piloto

Naiamy Bacelar de Souza

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em 03/06/2017, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Orientador

Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins, IQ/UnB
Membro Convidado

Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti, IQ/UnB
Membro Convidado

Brasília, DF
2017

RESUMO

A catálise é extremamente importante na economia mundial e grande parte dos produtos químicos produzidos da indústria moderna usam catalisadores em algum estágio do processo de produção. Devido à necessidade de redução do impacto ambiental e por fatores econômicos, a química fina surgiu com produtos tecnologicamente avançados e que possuem aplicações especializadas. O emprego de catalisadores ambientalmente corretos e com maior seletividade está crescendo em decorrência das leis ambientais aplicadas a processos industriais, onde a reação química convencional é transformada em um processo ambientalmente correto. Estes catalisadores não produzem resíduos indesejados, não são corrosivos, não exigem uma etapa de neutralização e são mais seletivos. Catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados (LASC's) não são corrosivos e são ambientalmente amigáveis. Neste trabalho, foi feita a síntese de catalisadores ácidos de Lewis (Zr^{4+} , La^{3+} , Ce^{3+} e Al^{3+}) combinados com dodecilsulfato de sódio para obter os materiais $[Zr_{4,0}(OH)_{11,7}(DS)_{4,3}]$, $[Ce(DS)_{3,0}]$, $[Al(DS)_{3,0}]$ e $[La(DS)_{3,0}]$. As análises por FTIR e DRX confirmaram a síntese dos catalisadores desejados, evidenciando uma estrutura lamelar bidimensional. Dentre os catalisadores estudados, os de cério(III) e alumínio(III) se destacaram na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico. Exibindo conversões acima de 90% nas melhores condições reacionais: razão molar de 2:1 (ácido/álcool), temperatura de 60°C e 5% de catalisador em massa baseado na quantidade de ácido.

Palavras-chave: Catálise, ácidos de Lewis, dodecilsulfato de sódio, esterificação.

ABSTRACT

Catalysis is extremely important in the world economy and a great number of chemicals produced in modern industry use catalysts at some stage in the production process. Due to the need to reduce the environmental impact and economic factors, the fine chemistry came with technologically advanced products that have specialized applications. The use of environmentally benign and more selective catalysts is growing as a result of the environmental laws applied to industrial processes, where the conventional chemical reaction is transformed into an environmentally correct process. These catalysts do not produce unwanted residues, are non-corrosive, do not require a neutralization step and are more selective. Lewis acid/surfactants combined catalysts (LASCs) are non-corrosive and environmentally friendly. In this work, the synthesis of lewis acid catalysts (Zr^{4+} , La^{3+} , Ce^{3+} e Al^{3+}) was combined with sodium dodecylsulfate to obtain the materials $[\text{Zr}_{4.0}(\text{OH})_{11.7}(\text{DS})_{4.3}]$, $[\text{Ce}(\text{DS})_{3.0}]$, $[\text{Al}(\text{DS})_{3.0}]$ e $[\text{La}(\text{DS})_{3.0}]$. Analysis by FTIR and XRD confirmed the synthesis of the desired catalysts, evidencing a two-dimensional lamellar structure. Among the studied catalysts, the ones of cerium(III) and aluminum(III) stood out in the esterification reaction of acetic acid with benzyl alcohol. Showing conversions above 90% in the best reaction conditions: molar ratio of 2:1 (acid:alcohol), temperature of 60 °C and 5 wt.% of catalyst based on the amount of acid.

Keywords: Catalysis, Lewis acids, sodium dodecylsulfate, esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado no estado sólido e em solução: (a) orgânica e (b) aquosa. [15]	3
Figura 2 - Mecanismo da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico. [27]	4
Figura 3 - Procedimento utilizado na síntese dos catalisadores.	6
Figura 4 - Procedimento da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.	8
Figura 5 - Geometria do cluster tetrâmero $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. [2]	9
Figura 6 - Padrão de DRX do $[Zr_4(DS)_4]$	11
Figura 7 - Padrão de DRX do $[Ce(DS)_3]$	11
Figura 8 - Padrão de DRX do $[La(DS)_3]$	12
Figura 9 - Padrão de DRX do $[Al(DS)_3]$	12
Figura 10 - Arranjo lamelar bidimensional do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda do SDS.	13
Figura 11 - Espectro de FTIR da amostra $[Zr_4(DS)_4]$	14
Figura 12 - Espectro de FTIR da amostra $[Ce(DS)_3]$	15
Figura 13 - Espectro de FTIR da amostra $[La(DS)_3]$	15
Figura 14 - Espectro de FTIR da amostra $[Al(DS)_3]$	16
Figura 15 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação da razão molar (1:1 e 2:1, ácido:álcool) para o tempo de 90 min, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador.	18
Figura 16 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação da temperatura (40, 60 e 80 °C) para o tempo de 90 min, razão molar 2:1 (ácido:álcool) e 10% de catalisador.	19
Figura 17 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação quantidade de catalisador (5 e 10%) para o tempo de 90 min, razão molar 2:1 (ácido:álcool) e temperatura de 60 °C.	20
Figura 18 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação do tempo para razão molar 2:1 (ácido:álcool), temperatura de 60 °C e quantidade de catalisador (5 e 10%).	22
Figura 19 - Curva cinética da reação do catalisador $[Ce(DS)_3]$. [15]	22
Figura 20 - Curva cinética da reação do catalisador $[Al(DS)_3]$. [15]	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar por CHN e TG das amostras $[Zr_4(DS)_4]$, $[Ce(DS)_3]$, $[La(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$	10
Tabela 2 - Cálculo dos espaçamentos interlamelares (d) através da análise por DRX. 10	
Tabela 3 - Identificação das bandas presentes nos espectros de FTIR das amostras $[Zr_4(DS)_4]$, $[Ce(DS)_3]$, $[La(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$. [30,32,33].....	16
Tabela 4 - Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$, $[Al(DS)_3]$, $[Zr_4(DS)_4]$ e $[La(DS)_3]$ nas razões molares 1:1 e 2:1 (ácido:álcool) para 90 min de reação, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador.	18
Tabela 5 - Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$, $[Al(DS)_3]$, $[Zr_4(DS)_4]$ e $[La(DS)_3]$ nas temperaturas 40, 60 e 80 °C para 90 min de reação, razão molar 2:1 (ácido:álcool) e 10% de catalisador.	20
Tabela 6 - Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$, $[La(DS)_3]$, $[Zr_4(DS)_4]$ e $[Al(DS)_3]$ nas quantidades de 5 e 10% (m/m) de catalisador em relação à massa ácido acético.....	21
Tabela 7 - Conversão (C) em acetato de benzila dos materiais $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ e de outros catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.	24
Tabela 8 - Teste de solubilidade do catalisadores preparados em ácido acético.	25

LISTA DE SIGLAS (ordem alfabética)

LASCs – Ácido de Lewis/Surfactante Combinado

BzOH – Álcool Benílico

CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

DS – Dodecilsulfato

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HPMo – $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

HPW – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

HSiW – $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SDS – Dodecilsulfato de sódio

TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SIGLAS (ordem alfabética).....	viii
SUMÁRIO	ix
1. Introdução.....	1
2. Estado da Arte.....	1
2.1. Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactante Combinados.....	2
2.2. Química Fina	3
2.2.1. Acetato de Benzila	3
3. Objetivos.....	4
4. Metodologia.....	5
4.1. Materiais (ordem alfabética).....	5
4.2. Síntese dos Catalisadores	6
4.3. Técnicas de Caracterização	7
4.3.1 Análise Térmica (TG/DTG/DTA)	7
4.3.2 Difração de Raios X (DRX)	7
4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	7
4.4. Estudo da Atividade Catalítica.....	8
5. Resultados & Discussão.....	9
5.1. Caracterização Estrutural	9
5.1.1 Análise Elementar (CHN e TG)	9
5.1.2 Análise Estrutural (DRX)	10
5.1.3 Análise Espectroscópica (FTIR)	14
5.2. Estudo da Atividade Catalítica.....	17
5.3. Estudo do Reciclo dos Catalisadores	24
5.4. Perspectivas de Aplicação dos Catalisadores em Química Fina	25
6. Conclusões.....	26
7. Referências.....	27

1. Introdução

A catálise tem uma grande importância na economia, sendo os catalisadores responsáveis por 85 a 90% da produção na indústria química. [1] Sua utilização é essencial para produção de combustíveis, polímeros e diversos produtos especializados. O emprego de catalisadores heterogêneos corrobora para o cuidado com o meio ambiente, pois ele pode ser recuperado e reutilizado, reduzindo assim custos de operação. A cinética da reação de esterificação aumenta com o uso de catalisadores ácidos, essa reação é de extrema importância na produção de compostos de química fina, tornando essencial o desenvolvimento de novos materiais ativos e seletivos na produção de ésteres. [2,3]

Catalisadores ácidos de Lewis atuam através da coordenação de grupos doadores de elétrons das moléculas reagentes aos sítios de Lewis do catalisador, tornando-as mais reativas. Este trabalho apresenta a síntese de catalisadores heterogêneos baseados na interação de surfactantes (dodecilsulfato de sódio) com íons metálicos (Ce^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} e Zr^{4+}) e sua caracterização estrutural e morfológica. A reação modelo escolhida para testar a atividade catalítica foi a esterificação do ácido acético com álcool benzílico para formação de acetato de benzila. Para determinação da melhor condição reacional, parâmetros como temperatura, razão molar e quantidade de catalisador foram alterados.

2. Estado da Arte

Catalisadores são classificados como homogêneos se estiverem presentes na mesma fase que os reagentes; normalmente isso significa que eles estão presentes

como solutos em uma mistura de reação líquida. [4] Já os catalisadores heterogêneos estão presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes. [5]

Nos últimos anos surgiu uma forte tendência em tornar diversos processos industriais homogêneos em heterogêneos em função da facilidade operacional, maior intervalo de temperatura, menos etapas na separação de produtos dos catalisadores sólidos e maior seletividade. [4] Os catalisadores sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido a maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos catalisadores, enquanto que para catálise homogênea, os catalisadores se tornam um passivo ambiental de maior custo de tratamento. [6-9]

2.1. Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactante Combinados

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores para a produção de biodiesel. [10] Catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados são compostos formados através da interação entre cátions metálicos e moléculas surfactantes, sendo comumente abreviados como catalisadores LASCs. Esse tipo de catalisador possui um arranjo lamelar em estado sólido e pode apresentar um comportamento micelar quando em solução (Figura 1). [6]

Diferentes surfactantes estão sendo estudados atualmente como potenciais catalisadores para diversas reações, tais como, esterificação, [11] eterificação, tioeterificação, síntese de medicamentos, [12,13] entre outras. Em reações desse tipo ocorre a formação de micelas cujo interior é hidrofóbico o suficiente para remover a água gerada durante as reações. [14]

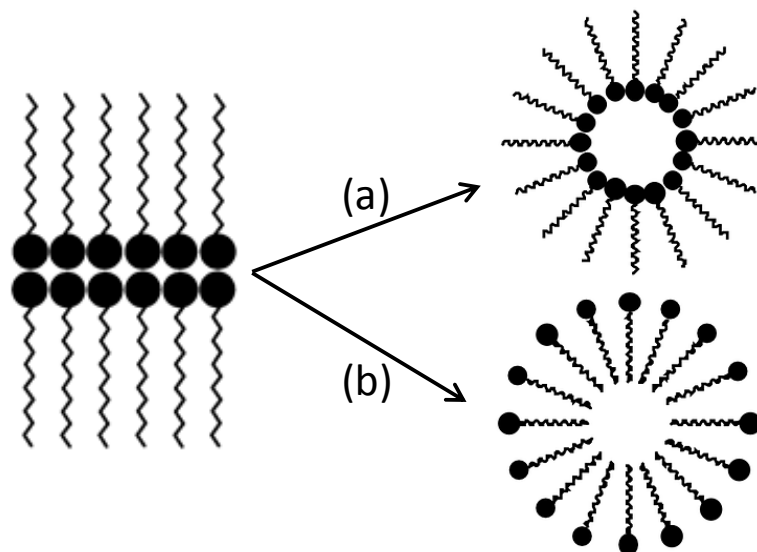


Figura 1 - Estrutura de um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado no estado sólido e em solução: (a) orgânica e (b) aquosa. [15]

2.2. Química Fina

A química fina surgiu de necessidades imediatas de natureza econômica [16]. Essa atividade consiste na obtenção de compostos químicos de altíssimo valor agregado em pequena quantidade. As especialidades da química fina podem ser fragrâncias, drogas ou misturas físicas sofisticadas, sempre se caracterizando pelo elevado conteúdo tecnológico incorporado e por se destinar a atender mercado final de produtos com grande valor unitário. [17]

A indústria da química fina compreende intermediários químicos de síntese, intermediários químicos de uso (usados em medicamentos e defensivos agrícolas) e demais especialidades. Intermediários químicos de síntese podem ser usados diretamente para obtenção de catalisadores e aditivos. [17]

2.2.1. Acetato de Benzila

O acetato de benzila encontra aplicação tecnológica em diversos campos da indústria médica, farmacêutica e química. [18-20] É utilizado em perfumaria e

cosméticos para gerar um odor semelhante à pera e à maçã. [18] Também é um dos componentes de medicamentos com sabor artificial de cereja, abricó e morango [19] e composto aromático para atração de abelhas da espécie *Euglossini* na Mata Atlântica. [20]

Estudos mostram a produção do acetato de benzila pela reação de acetilação, que consiste na adição de um grupo funcional acetila em um composto orgânico, neste caso, um álcool. [21] Diversos trabalhos na literatura reportam o estudo de catalisadores na reação de esterificação do álcool benzílico com o ácido acético para produzir acetato de benzila. [22-29]. A Figura 2 exibe o mecanismo da reação de esterificação via um catalisador ácido de Brønsted.

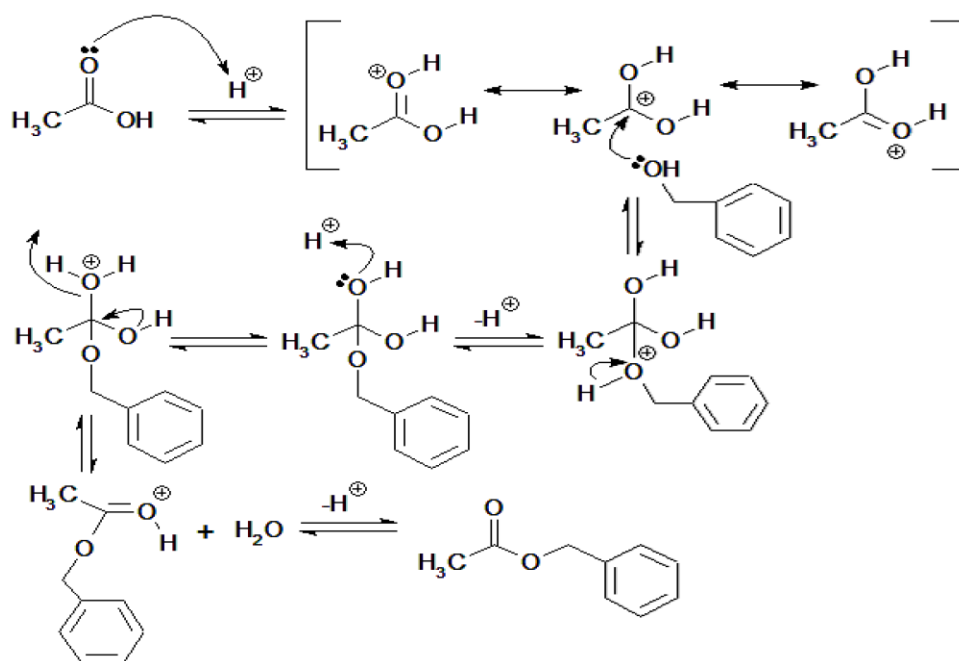


Figura 2 - Mecanismo da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico. [27]

3. Objetivos

O objetivo principal do projeto envolve o estudo da interação do surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) com os íons metálicos (Ce^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} e La^{3+}) para a

síntese de catalisadores ácidos de Lewis. A reação modelo escolhida foi a de esterificação do ácido acético com álcool benzílico para produção de acetato de benzila. Em adição, será verificado a possibilidade da produção do éster em escala piloto a partir dos catalisadores mais ativos. Dentre os objetivos específicos podemos enumerar:

- a. Síntese dos catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados utilizando SDS e os cátions Ce^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} e La^{3+} .
- b. Caracterização dos catalisadores obtidos por diversas técnicas: análise elementar (CHN), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise térmica (TG/DTG/DTA).
- c. Aplicação dos materiais na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico e estudo de parâmetros da reação, tais como, razão molar, temperatura, quantidade de catalisador e tempo.
- d. Estudo do reciclo do catalisador para verificar a possibilidade da produção do éster em escala piloto.

4. Metodologia

4.1. Materiais (ordem alfabética)

- Ácido acético, CH_3COOH , Vetec, 99,7%;
- Ácido clorídrico concentrado, HCl , Vetec, 37%;
- Acetonitrila, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, Vetec, 99,5%;
- Acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Vetec, 99,5%;
- Álcool benzílico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ou BzOH , Aldrich, $\geq 99\%$.
- Ar sintético analítico 5.0, White Martins, $\geq 99,999\%$;

- Brometo de potássio, KBr, Merck, 99,5%;
- Cloreto de alumínio(III) hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%;
- Cloreto de cério(III) heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%;
- Cloreto de Lantânio(III) heptahidratado, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%;
- Dodecilsulfato de sódio, $\text{NaOSO}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ou SDS, Aldrich, 98%;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou EtOH, Vetec, 99,8%;
- Oxicloreto de zircônio octahidratado, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%.

4.2. Síntese dos Catalisadores

De forma geral, a síntese dos catalisadores foi realizada seguindo o procedimento descrito Ghesti e colaboradores. [6] Primeiramente, foram preparadas duas soluções, uma do precursor do cátion metálico desejado e uma de SDS em 50 mL de água destilada. Em seguida, as duas soluções foram aquecidas em banho maria a 60 °C por 30 min. A mistura das duas soluções foi realizada sob agitação constante por 30 min em um erlenmeyer de 250 mL previamente posicionado em um banho de gelo. O sólido formado foi filtrado em sistema de vácuo, lavado com água fria e seco em dessecador. A Figura 3 exemplifica o processo de síntese realizado.

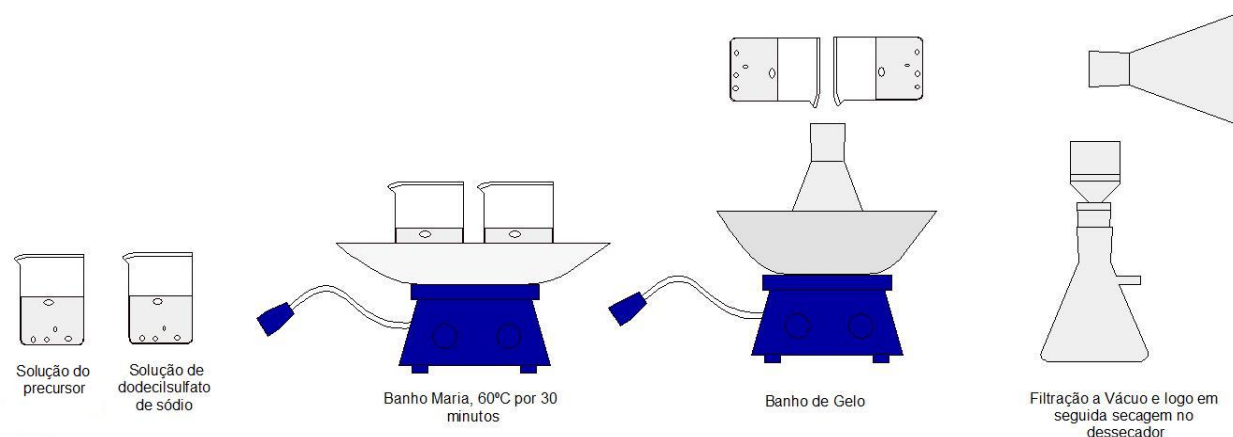


Figura 3 - Procedimento utilizado na síntese dos catalisadores.

4.3. Técnicas de Caracterização

4.3.1 Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo 2960 Simultaneous DSC-TGA. As análises foram conduzidas sob ar sintético (100 mL min⁻¹) da temperatura ambiente até 1000 °C (10 °C min⁻¹). Os softwares utilizados para analisar os dados e gerar os gráficos foram o Universal Analysis (versão 3.1E da TA Instruments) e o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus. A varredura foi feita a 2° min⁻¹ e os valores de 2θ foram analisados na região de 1,5 a 10°. A equação da Lei de Bragg (Equação 1) foi utilizada para determinar o espaçamento interlamelar (*d*) das amostras. Nesta equação *n* é um número inteiro, *θ* é o ângulo de incidência em relação ao plano de interesse e *λ* é o comprimento de onda da radiação de raios X, nesse caso 0,15409nm (CuKα). O software utilizado para analisar os dados e gerar os gráficos foi o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos a partir de um espectrofotômetro modelo 640-IR da Varian equipado com um detector DTGS. As análises das amostras foram realizadas usando-se pastilhas de KBr, numa resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras. As pastilhas foram feitas com a proporção 1:100 (catalisador:KBr). Os softwares utilizados

para tratamento de dados e geração dos gráficos foram o OPUS (versão 3.1 da Bruker) e o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

4.4. Estudo da Atividade Catalítica

A reação utilizada para testar a atividade catalítica foi a esterificação do ácido acético com o álcool benzílico para formação do acetato de benzila. As reações foram realizadas em balão de fundo redondo de duas bocas em condições de refluxo. Inicialmente, todas reações foram feitas com duração de 90 min para determinar os melhores catalisadores e as melhores condições, *i.e.*, temperatura (40, 60 e 80 °C), razão molar (1:1 e 2:1, ácido:álcool) e quantidade de catalisador (5 e 10%). Nas condições ideais, os catalisadores mais ativos foram investigados variando-se o tempo de reação, sendo uma alíquota retirada a cada 15 ou 30 min durante 2 h para análise em um cromatógrafo gasoso (CG-FID) da Shimadzu, modelo GC-17A. A Figura 4 exemplifica o procedimento utilizado durante a reação de esterificação.

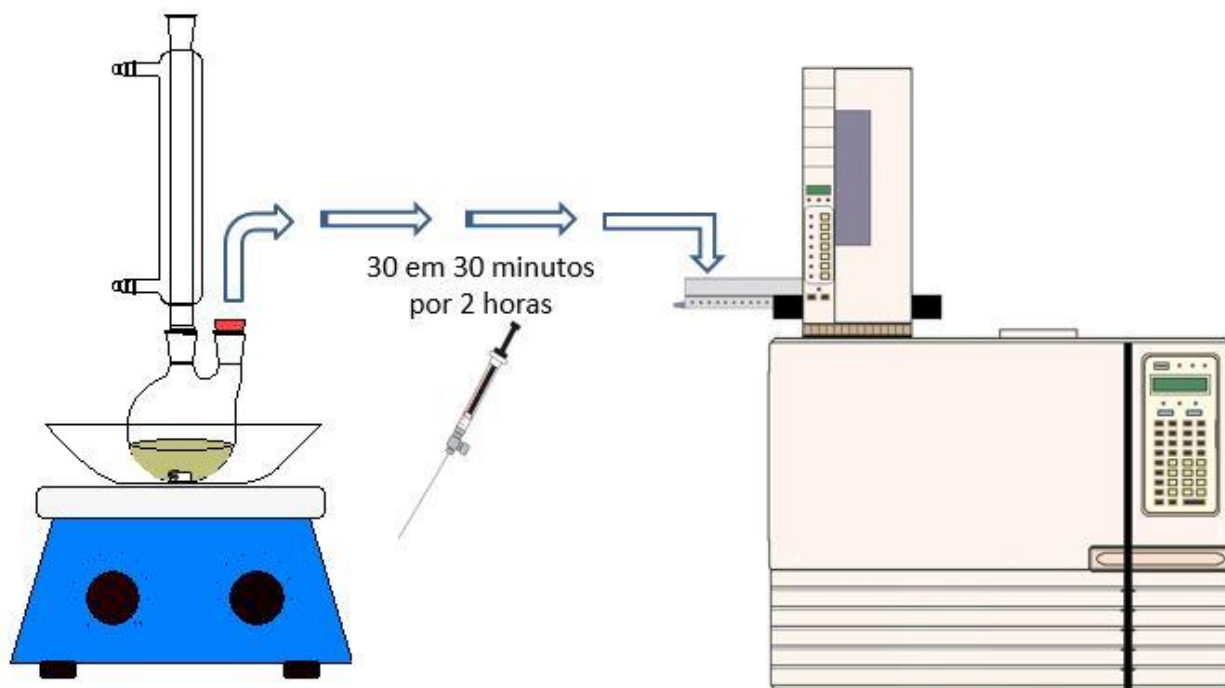


Figura 4 - Procedimento da reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.

5. Resultados & Discussão

5.1. Caracterização Estrutural

5.1.1 Análise Elementar (CHN e TG)

O cátion zircônio(IV), em solução aquosa, só é observado em sua forma isolada em valores de pH próximos a zero. [2] Em soluções aquosas ácidas ($7 \geq \text{pH} > 0$), o zircônio(IV) hidrolisa e forma complexos com grupos hidroxilas e moléculas de água com fórmula geral $[\text{Zr}_a(\text{OH})_b(\text{H}_2\text{O})_c]$, onde a, b e c possuem valores que variam de acordo com o pH. [2] Dentre as diversas espécies formadas em solução aquosa, a mais estável é o *cluster* tetrâmero $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (Figura 2).

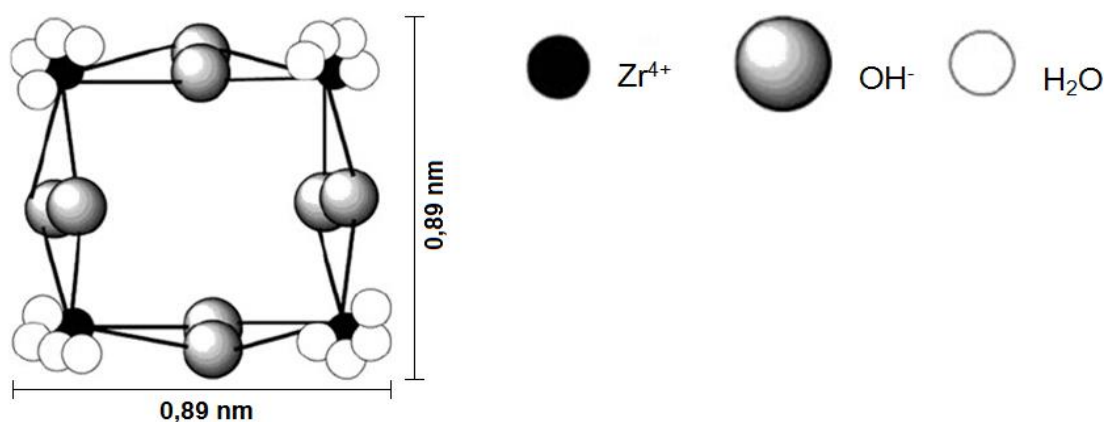


Figura 5 - Geometria do cluster tetrâmero $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. [2]

A análise elementar dos materiais preparados por CHN e TG mostrou um conteúdo de carbono, hidrogênio, água e metal consistente com as fórmulas $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{11,7}(\text{DS})_{4,3}]$, $[\text{Ce}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Al}(\text{DS})_{3,0}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, ou simplesmente $[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$, $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$, onde DS = dodecilsulfato. A quantidade de oxigênio e enxofre do ligante foi determinada teoricamente a partir da porcentagem de carbono obtida por CHN, vide Tabela 1. De forma similar, a análise elementar dos materiais de cério e alumínio foram consistentes com as fórmulas

Tabela 1 - Análise elementar por CHN e TG das amostras [Zr₄(DS)₄], [Ce(DS)₃], [La(DS)₃] e [Al(DS)₃].

Amostra	M (%) ^{a,b}	C (%) ^b	H (%) ^b	O (%) ^c	S (%) ^c	H ₂ O (%) ^b
[Zr ₄ (DS) ₄]	32,63	32,85	5,74	14,59	7,31	6,88
teórico ^d	32,61	32,86	5,74	14,59	7,31	6,88
[Ce(DS) ₃]	14,45	44,28	7,92	19,90	9,97	3,48
teórico ^d	14,44	44,57	7,79	19,79	9,92	3,48
[La(DS) ₃]	14,36	43,58	7,58	19,41	9,73	5,46
teórico ^d	14,04	43,71	7,64	19,41	9,73	5,46
[Al(DS) ₃]	2,86	45,96	8,41	20,20	10,12	12,45
teórico ^d	2,87	45,99	8,04	20,42	10,23	12,45

^aM = [Zr₄(OH)₁₂]⁴⁺, Ce³⁺, La³⁺ ou Al³⁺. ^bDeterminado por CHN e TG. ^cCalculado teoricamente a partir dos dados de CHN e TG. ^dValores teóricos das fórmulas dos materiais.

5.1.2 Análise Estrutural (DRX)

A difração de raios X é um fenômeno que ocorre devido ao espaçamento uniforme dos átomos, gerando padrões de difração para cada tipo de cristal. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons, que constituem o feixe difratado. As Figuras 6, 7, 8 e 9 exibem os padrões de difração das amostras [Zr₄(DS)₄], [Ce(DS)₃], [La(DS)₃] e [Al(DS)₃], respectivamente. Para todas as amostras foi observado um arranjo lamelar, onde os picos diminuem de intensidade a medida que aumenta a profundidade de incidência ao longo da estrutura. A Tabela 2 mostra o espaçamento interlamelar (*d*), calculado a partir do primeiro pico de difração de cada amostra utilizando a Equação 1.

Tabela 2 - Cálculo dos espaçamentos interlamelares (*d*) através da análise por DRX.

Amostra	2θ (graus)	<i>d</i> (nm)
[Zr ₄ (DS) ₄]	1,99	4,44
[Ce(DS) ₃]	2,35	3,76
[La(DS) ₃]	2,05	4,31
[Al(DS) ₃]	3,27	2,70

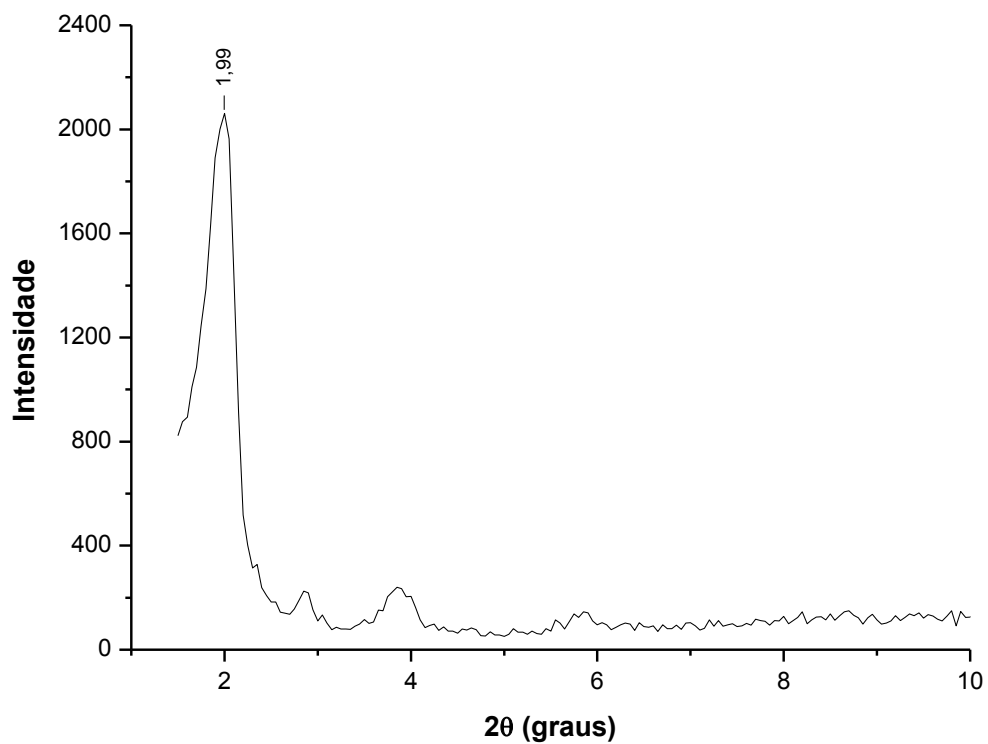


Figura 6 - Padrão de DRX do $[Zr_4(DS)_4]$.

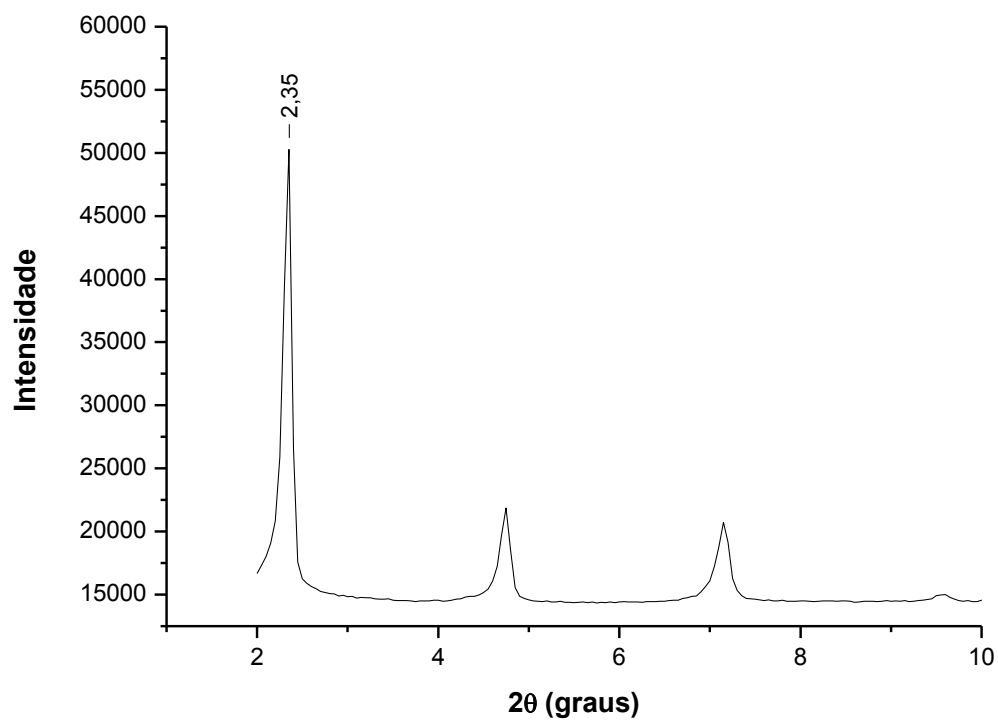


Figura 7 - Padrão de DRX do $[Ce(DS)_3]$.

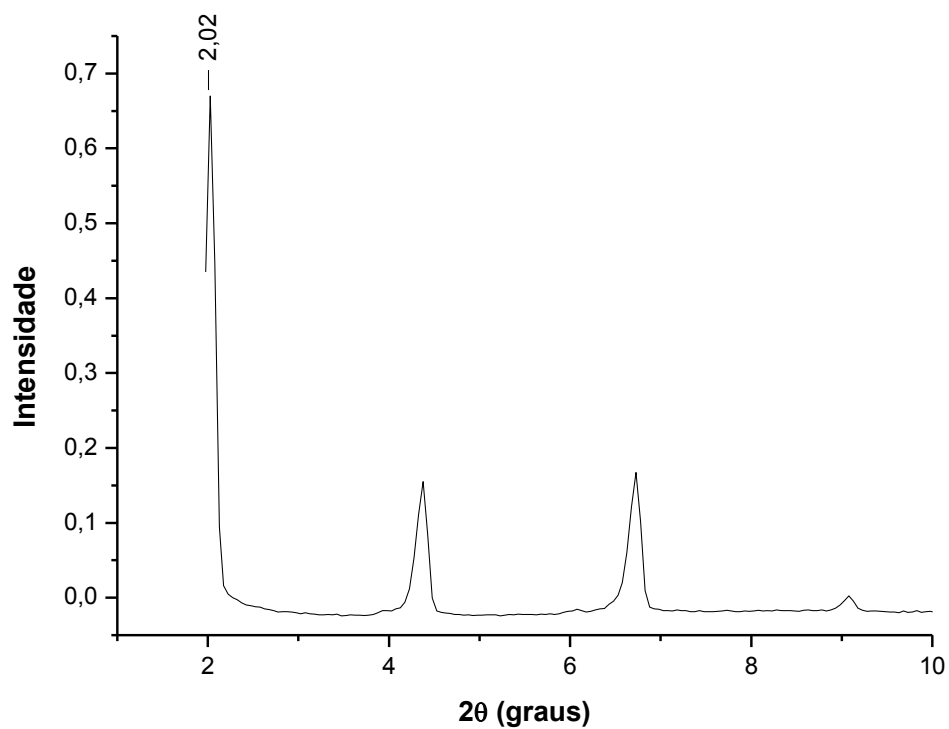


Figura 8 - Padrão de DRX do $[\text{La}(\text{DS})_3]$.

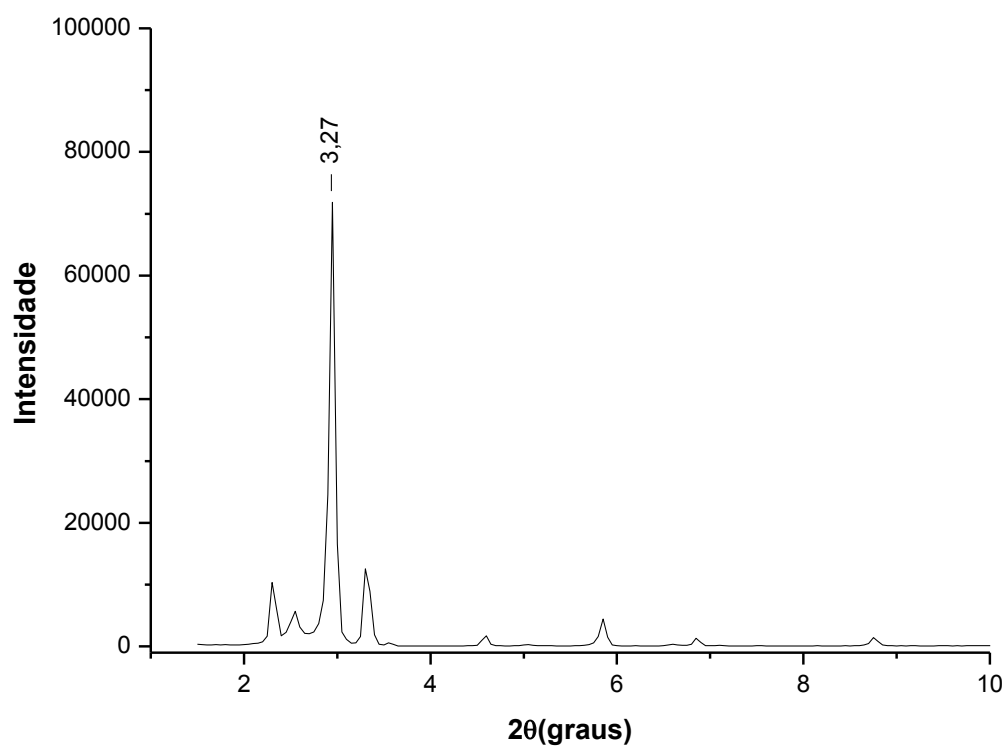


Figura 9 - Padrão de DRX do $[\text{Al}(\text{DS})_3]$.

A diferença observada entre os espaçamentos interlamelares de cada material pode ser justificada pela diferença entre os raios iônicos de cada cátion, onde o elemento com menor raio atômico (alumínio) apresenta o menor valor de d . Portanto a ordem crescente de raios iônicos para o Al^{3+} (67,5 pm), Ce^{3+} (115,0 pm) e La^{3+} (117,2 pm) corresponde à mesma ordem encontrada de espaçamento interlamelar. O material de zircônio é uma exceção, devido à formação de um *cluster* tetrâmero (Figura 5) com dimensões de 8,9 x 8,9 Å, apresentando assim o maior cátion e, conseqüentemente, o maior valor de d . As estruturas dos materiais preparados podem ser associadas com o arranjo lamelar bidimensional do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda encontrado para o SDS (Figura 10), onde as moléculas de dodecilsulfato estão empacotadas e alternam regiões polares e apolares.

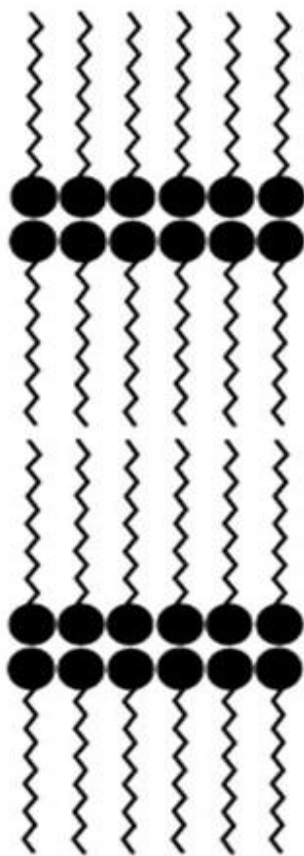


Figura 10 - Arranjo lamelar bidimensional do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda do SDS.

5.1.3 Análise Espectroscópica (FTIR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) das amostras $[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$, $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ mostraram bandas relativas aos modos de vibração da cadeia de alquila e do grupo $-\text{OSO}_3^-$ do surfactante dodecilsulfato, como mostrado nas Figuras 11, 12, 13 e 14, respectivamente. Foi observado em todos os espectros degenerescências de algumas bandas de estiramento referentes ao grupo $-\text{OSO}_3^-$. As amostras $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ apresentaram uma geometria local do grupo $-\text{OSO}_3^-$ bastante assimétrica e semelhante aos espectros encontrados em complexos bidentados contendo o ligante SO_4^{2-} . [30] Essa degenerescência pode ser remetida a uma maior interação do grupo sulfato com os metais Ce^{3+} , La^{3+} e Al^{3+} quando comparados com o *cluster* tetrâmero de zircônio(IV). [31]

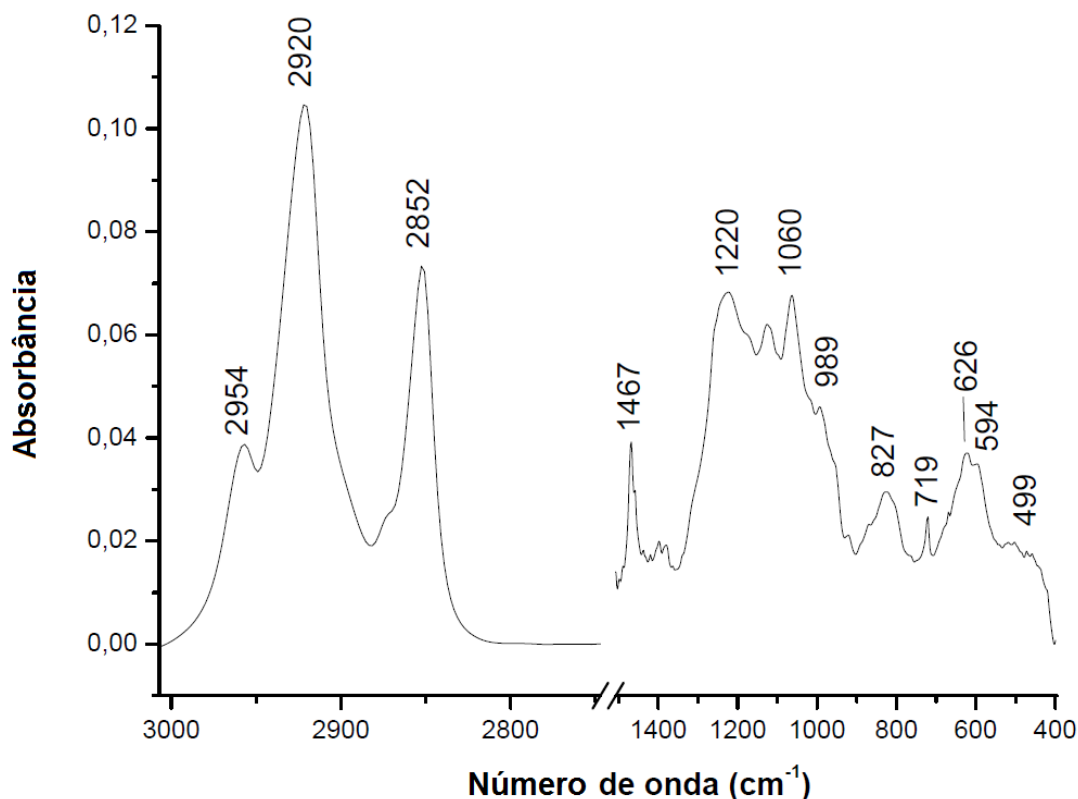


Figura 11 - Espectro de FTIR da amostra $[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$.

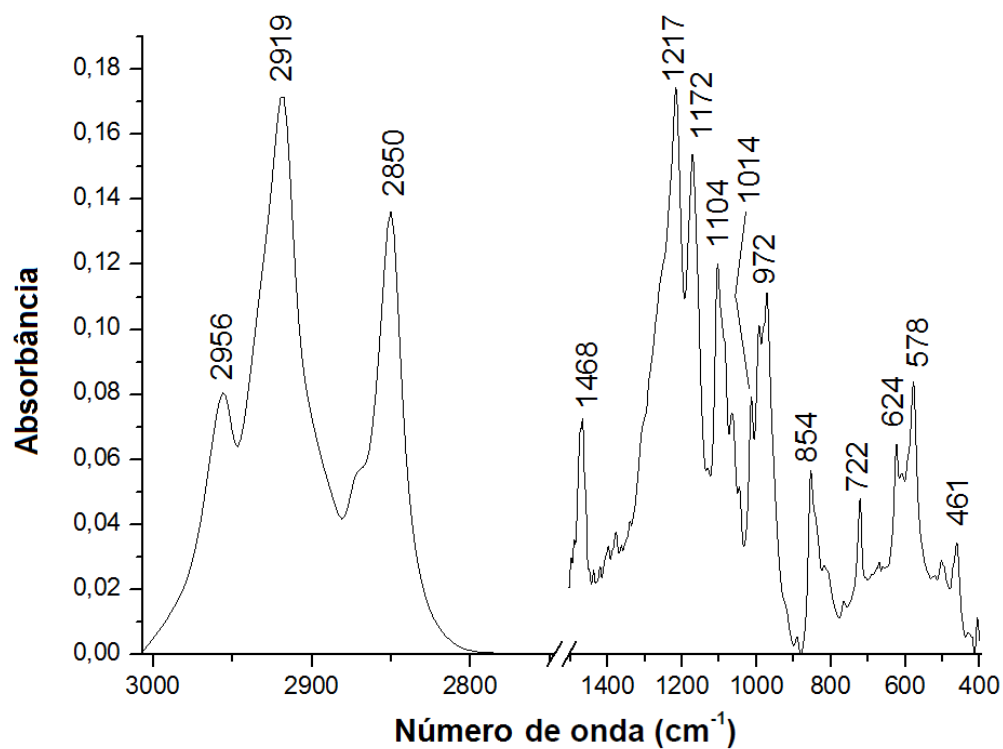


Figura 12 - Espectro de FTIR da amostra $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$.

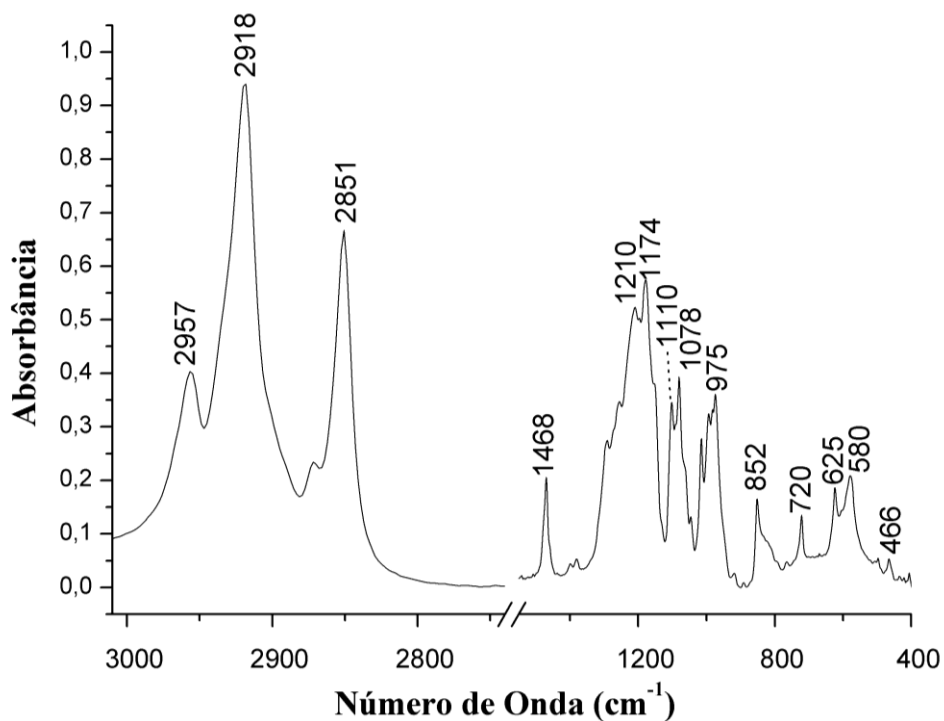


Figura 13 - Espectro de FTIR da amostra $[\text{La}(\text{DS})_3]$.

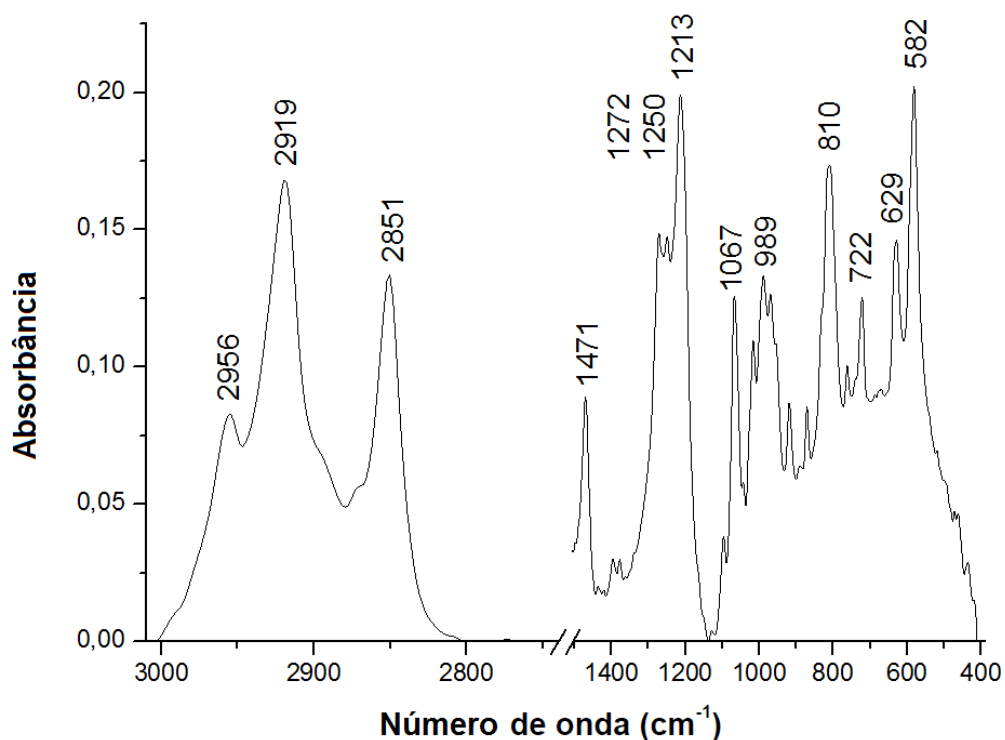


Figura 14 - Espectro de FTIR da amostra $[Al(DS)_3]$.

A Tabela 3 mostra as principais bandas para diversos tipos de ligação com seus respectivos modos de vibração, para todos os catalisadores sintetizados.

Tabela 3 - Identificação das bandas presentes nos espectros de FTIR das amostras $[Zr_4(DS)_4]$, $[Ce(DS)_3]$, $[La(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$. [30,32,33]

Número de onda (cm^{-1})				Modos de vibração e tipos de ligação
$[Al(DS)_3]$	$[Zr(DS)_4]$	$[Ce(DS)_3]$	$[La(DS)_3]$	
2956	2954	2956	2957	$\nu^*(CH_3)$
2919	2920	2919	2918	$\nu(CH_2)$
2851	2852	2850	2851	$\delta^*(CH_2)$
1471	1467	1468	1468	$\delta(CH_3)$
1272, 1250, 1213	1220	1217, 1172	1210, 1174	$\nu(OSO_3^-)$ assimétrico degenerado
1067	1060	1104, 1014	1110, 1078	$\nu(OSO_3^-)$ simétrico degenerado

989	989	972	975	$\nu(\text{S-OC})$ assimétrico
810	827	854	852	$\nu(\text{S-OC})$ simétrico
722	719	722	720	CH_2 deformação angular
629	626	624	625, 580	$\delta(\text{OSO}_3^-)$ assimétrico degenerado
499	499	461	466	$\delta(\text{OSO}_3^-)$ simétrico

* ν : estiramento δ : deformação angular

5.2. Estudo da Atividade Catalítica

A atividade catalítica dos materiais preparados foi realizada através da reação de esterificação do ácido acético com o álcool benzílico. Inicialmente, foi realizado um estudo variando os principais parâmetros de reação (razão molar, temperatura e quantidade de catalisador) para comparar os resultados de conversão dos materiais preparados e determinar o melhor catalisador e as melhores condições de reação, sendo todos os testes catalíticos realizadas por 90 min. Em seguida, os melhores catalisadores foram investigados variando-se o tempo de reação. Os resultados obtidos foram organizados em três gráficos, a Figura 15 mostra o efeito da variação da razão molar (1:1 e 2:1, ácido:álcool) nos valores de conversão para um tempo reacional de 90 min, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador em relação ao ácido acético.

Os resultados obtidos com os catalisadores $[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$, $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ nas duas razões molares estudadas, evidenciaram que a conversão em acetato de benzila aumentou com o aumento da concentração do ácido acético no meio reacional. O mesmo comportamento foi observado para outros catalisadores na literatura [22], indicando que a interação do ácido carboxílico com o sítio ácido é etapa essencial na reação de esterificação, confirmando o mecanismo proposto na Figura 2.

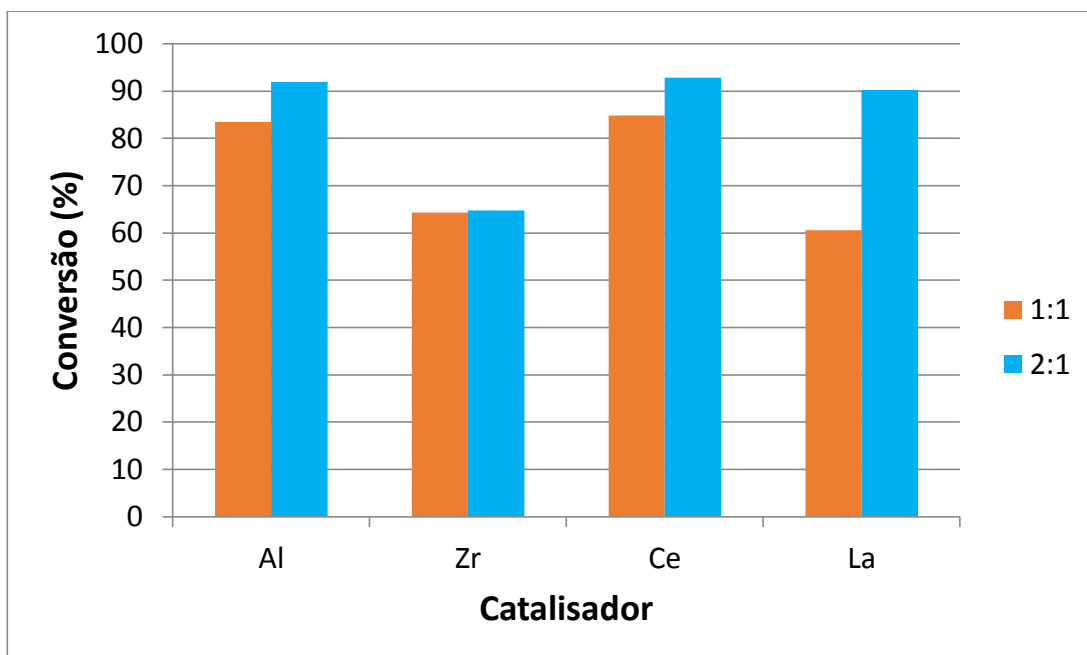


Figura 15 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação da razão molar (1:1 e 2:1, ácido:álcool) para o tempo de 90 min, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador.

Como pode ser observado na Figura 15 e Tabela 4, os catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ apresentaram valores similares de conversão (~90%) quando foi utilizado uma razão molar 2:1 de ácido:álcool, enquanto que o material $[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$ mostrou uma conversão de ~65%. Desse modo, nos estudos catalíticos subsequentes foi mantida a proporção 2:1 de ácido:álcool.

Tabela 4 - Conversão dos catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{Al}(\text{DS})_3]$, $[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$ e $[\text{La}(\text{DS})_3]$ nas razões molares 1:1 e 2:1 (ácido:álcool) para 90 min de reação, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador.

Razão Molar	Conversão (%)			
	$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	$[\text{Al}(\text{DS})_3]$	$[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$	$[\text{La}(\text{DS})_3]$
1:1	84,8	83,5	64,3	60,6
2:1	92,9	92,0	64,8	90,3

A Figura 16 apresenta o efeito da variação de temperatura (40, 60 e 80 °C) para razão molar de 2:1 (ácido:álcool), 10% de catalisador e 90 min de reação.

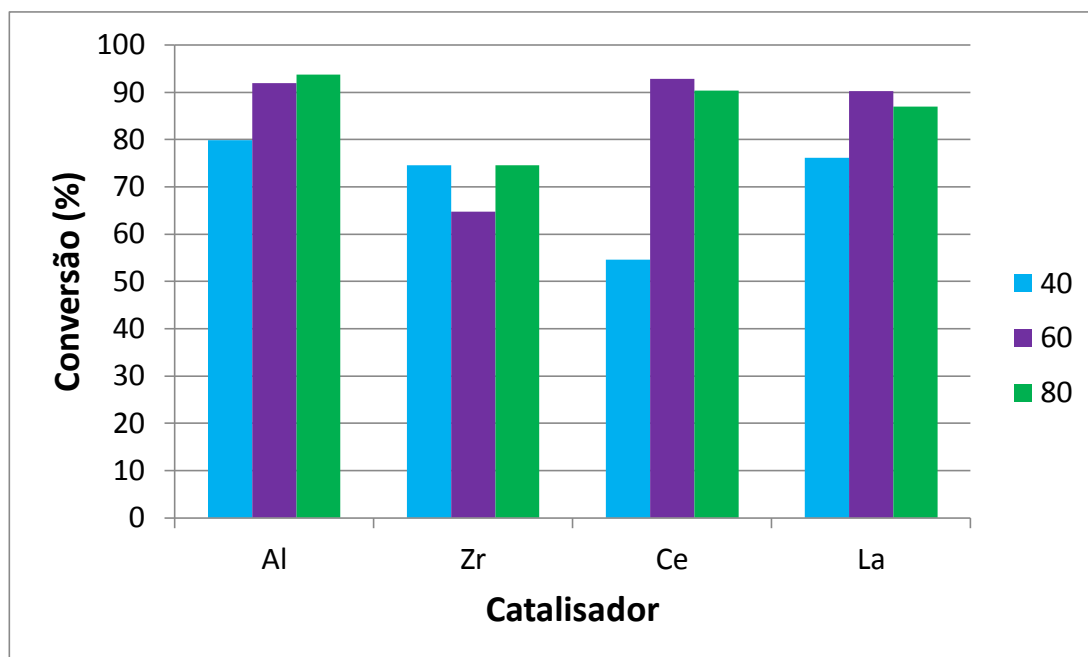


Figura 16 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação da temperatura (40, 60 e 80 °C) para o tempo de 90 min, razão molar 2:1 (ácido:álcool) e 10% de catalisador.

Os resultados mostraram que para o catalisador $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ há um aumento da conversão com o aumento da temperatura. Já para os catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ e $[\text{La}(\text{DS})_3]$ houve um aumento na conversão quando a temperatura foi de 40 para 60 °C e uma pequena redução foi observada quando a temperatura subiu para 80 °C. Embora os materiais de alumínio(III) e lantânio(III) tenham apresentado bons resultados a baixa temperatura (40 °C), os melhores valores de conversão (> 90%) foram obtidos na temperatura de 60 °C, vide Tabela 5. O catalisador de zircônio(IV) apresentou um comportamento anômalo com o aumento da temperatura, apresentando uma redução no valor de conversão a 60 °C. No entanto, o teste catalítico a 40 °C apresentou problemas no controle de temperatura durante a reação, indicando que o

valor obtido a 40 °C e menor que o reportado. Essa reação será repetida quando oportuno.

Tabela 5 - Conversão dos catalisadores $[Ce(DS)_3]$, $[Al(DS)_3]$, $[Zr_4(DS)_4]$ e $[La(DS)_3]$ nas temperaturas 40, 60 e 80 °C para 90 min de reação, razão molar 2:1 (ácido:álcool) e 10% de catalisador.

Temperatura (°C)	Conversão (%)			
	$[Ce(DS)_3]$	$[Al(DS)_3]$	$[Zr_4(DS)_4]$	$[La(DS)_3]$
40	54,6	79,9	74,6	76,1
60	92,9	92,0	64,8	90,3
80	90,4	93,7	74,6	87,0

A Figura 17 evidencia a variação da quantidade de catalisador (5 e 10%) para razão molar de 2:1, temperatura de 60 °C e 90 min de reação.

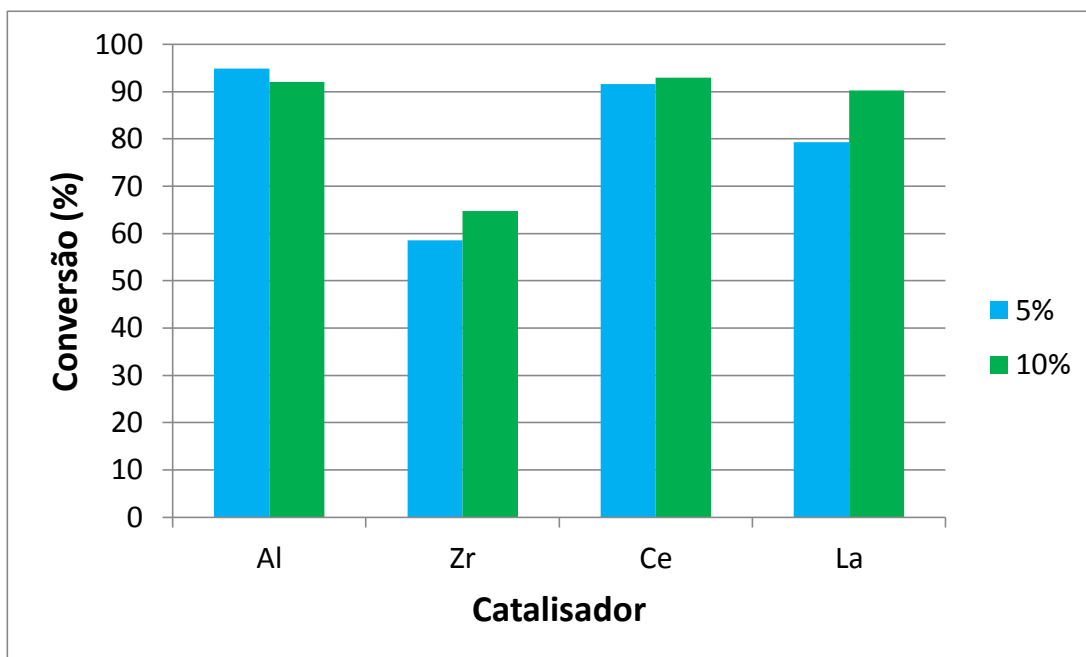


Figura 17 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação quantidade de catalisador (5 e 10%) para o tempo de 90 min, razão molar 2:1 (ácido:álcool) e temperatura de 60 °C.

A variação da quantidade de catalisador, sendo utilizado 5 e 10% (m/m) de sólido em relação à massa de ácido acético, evidenciou que houve apenas uma pequena diferença nos valores de conversão quando a massa do catalisador aumentou de 5 para 10% para os catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$, sendo mantido valores acima de 90%, vide Tabela 6. Desta forma, decidiu-se utilizar menores quantidades de catalisador no estudo cinético.

Tabela 6 - Conversão dos catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$, $[\text{La}(\text{DS})_3]$, $[\text{Zr}(\text{DS})_4]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ nas quantidades de 5 e 10% (m/m) de catalisador em relação à massa ácido acético.

Quantidade de Catalisador (%)	Conversão (%)			
	$[\text{Ce}(\text{DS})_3]$	$[\text{Al}(\text{DS})_3]$	$[\text{Zr}_4(\text{DS})_4]$	$[\text{La}(\text{DS})_3]$
5	91,6	94,9	58,5	79,3
10	92,9	92,0	64,8	90,3

Para realização da curva cinética foram escolhidos os melhores catalisadores, alumínio(III) e cério(III), e as melhores condições de reação: razão molar 2:1 (ácido:álcool), temperatura de 60°C e 5% de catalisador em relação à massa de ácido acético. A Figura 18 mostra o efeito da variação do tempo, de 30 em 30 min, nos valores de conversão dos catalisadores $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ e $[\text{Al}(\text{DS})_3]$. A comparação entre os dois catalisadores mostrou que o material de alumínio(III) apresentou melhores resultados, alcançando ~95% de conversão após 90 min. Para realizar o estudo cinético foi realizado um estudo para o tempo de até 60 min, mas com alíquotas de 15 em 15 min. De acordo com Kirumakki e colaboradores, [22] um gráfico de $-\ln(1-\text{Conversão})$ *versus* o tempo de reação (t) com tendência linear indicaria que a reação de esterificação é de primeira ordem (Figuras 19 e 20).

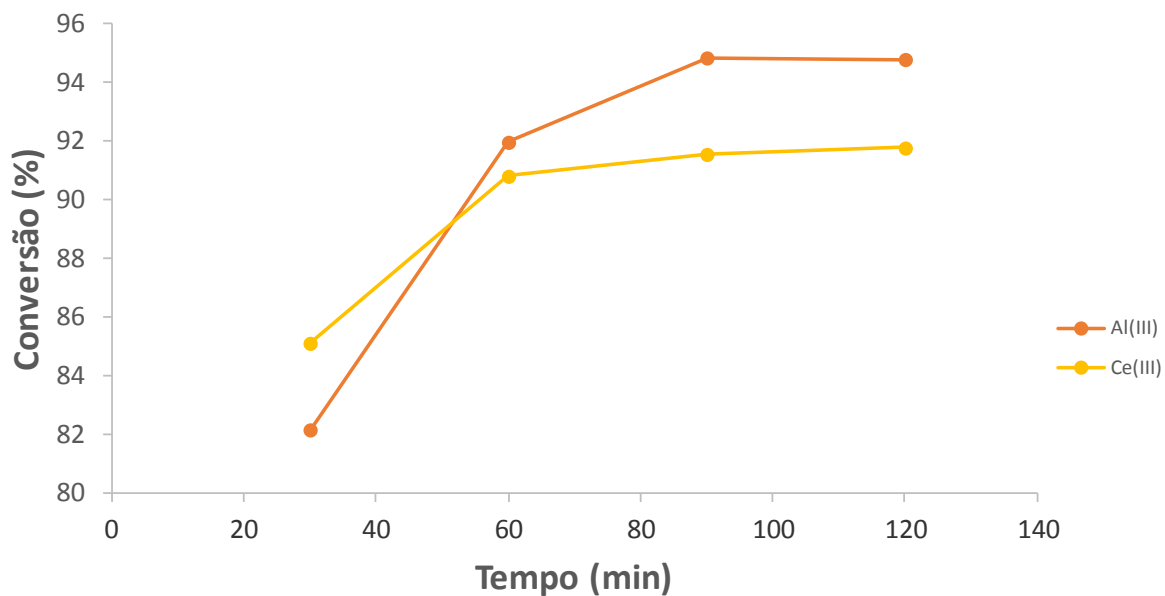


Figura 18 - Valores de conversão dos catalisadores preparados com a variação do tempo para razão molar 2:1 (ácido:álcool), temperatura de 60 °C e quantidade de catalisador (5 e 10%).

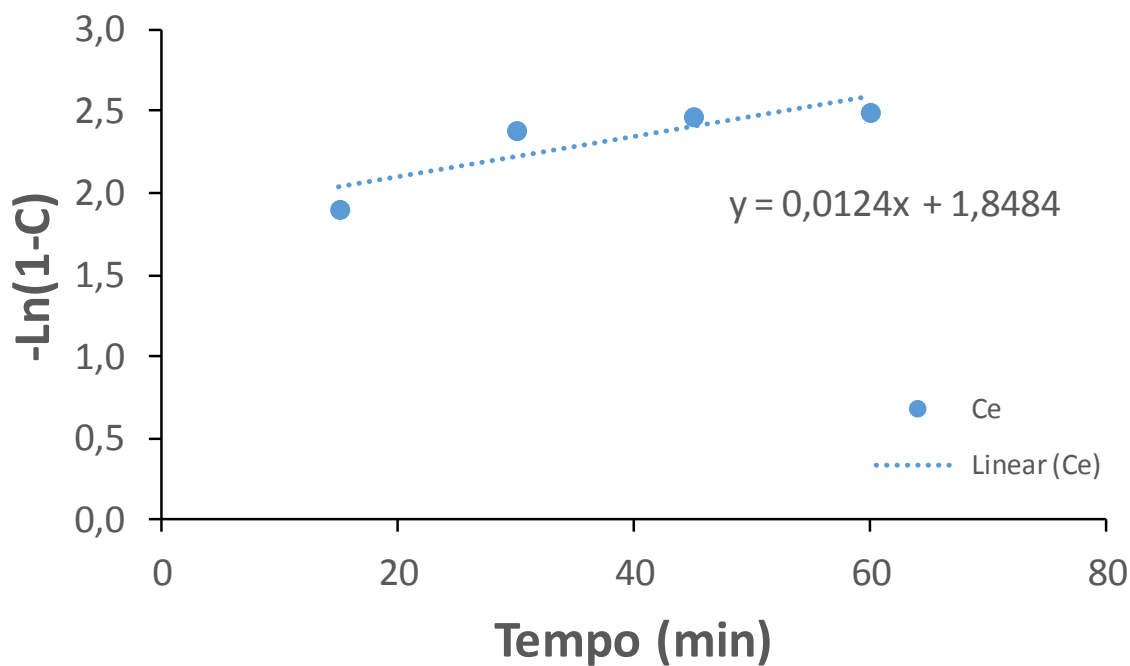


Figura 19 - Curva cinética da reação do catalisador [Ce(DS)₃]. [15]

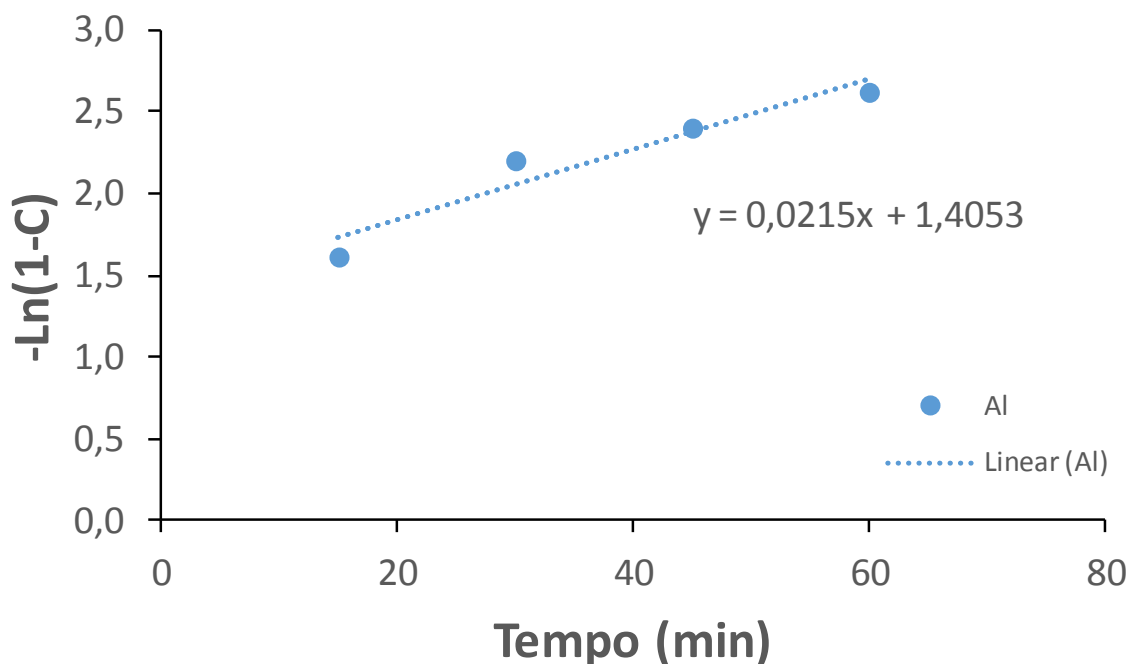


Figura 20 - Curva cinética da reação do catalisador $[Al(DS)_3]$. [15]

As constantes de velocidade das reações com os catalisadores de cério(III) e alumínio(III) foram obtidas a partir do coeficiente angular das retas de regressão linear, mostrando valores de 0,0124 min e 0,0215 min, respectivamente. O catalisador $[Al(DS)_3]$ apresentou um valor quase duas vezes maior que o catalisador $[Ce(DS)_3]$. Essa maior atividade do material de alumínio(III) pode estar relacionada ao maior caráter duro desse cátion. Os átomos de oxigênio do grupo C=O de ácidos carboxílicos de cadeia curta são bases duras e, portanto, preferem se coordenar a ácidos duros de Lewis. [34] É importante mencionar ainda que em todos os testes catalíticos realizados a seletividade do processo foi igual a 100%.

A Tabela 7 mostra que os materiais $[Ce(DS)_3]$ e $[Al(DS)_3]$ apresentaram uma atividade catalítica superior a diversos catalisadores reportados na literatura, como as zeólitas HZSM-5, HY, HBEA e o heteropoliácido suportado 15%HSiW/ZrO₂/SBA-15. [22,23]

Tabela 7 - Conversão (C) em acetato de benzila dos materiais [Ce(DS)₃] e [Al(DS)₃] e de outros catalisadores na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.

Catalisador	C (%) ^{a, b}	Referência
Branco	5,0	[27]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (HPW)	80,5	[27]
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (HPMo)	64,9	[35]
Zeólita HZSM-5 ^c	~50,0	[22]
Zeólita HY ^c	~50,0 (~85,0)	[22]
Zeólita HBEA ^c	~60,0 (~80,0)	[22]
15%HSiW/ZrO ₂ /SBA-15 ^d	59,0	[23]
[CP][CH ₃ SO ₃] ^e	83,8	[36]
MPSA-Pt ^f	85,5	[29]
[Ce(DS) ₃]	85,9	-
[Al(DS) ₃]	84,1	-

^aConversão após 2 h de reação, com razão molar 1:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 60 °C e usando 10% m/m de catalisador em relação ao ácido. ^bOs valores em parênteses indicam a seletividade (S), quando não indicado S = 100%. ^cRazão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 110 °C e 0,5 g de catalisador. ^dConversão após 3 h, com razão molar 2:1 (ácido:álcool), numa temperatura de 100 °C e 0,15 g de catalisador. ^eConversão após 4 h de reação e 20% (mol/mol) de catalisador. ^fConversão após 5 h de reação, numa temperatura de 80 °C e 2% (m/m) de catalisador.

5.3. Estudo do Reciclo dos Catalisadores

A catálise heterogênea tem como vantagem a possibilidade de reciclo, sendo esse fator ambientalmente amigável e economicamente favorável. Por conta desses fatores, um estudo foi feito com intuito de saber quanto de catalisador poderia ser recuperado após uma reação de esterificação. Como na razão molar 2:1 (ácido:álcool) foram obtidos os melhores resultados de conversão na reação estudada. Foram realizados testes de solubilidade em ácido acético dos catalisadores preparados. A Tabela 8 apresenta a quantidade de cada catalisador que foi recuperada após 60 min à temperatura ambiente.

Tabela 8 - Teste de solubilidade do catalisadores preparados em ácido acético.

Catalisador	Catalisador Recuperado (%)
[Zr(DS) ₄]	73
[Ce(DS) ₃]	83
[La(DS) ₃]	65
[Al(DS) ₃]	52

Como visto na Tabela 8 a recuperação dos catalisadores não ocorreu da forma esperada, não sendo obtidos valores altos de massa recuperada à temperatura ambiente, indicando que o catalisador não é heterogêneo e que uma maior solubilidade seria esperada em condições de reação.

5.4. Perspectivas de Aplicação dos Catalisadores em Química Fina

A quase totalidade dos novos processos químicos recentemente comercializados são processos catalíticos, evidenciando que a importância da catálise nesta indústria está em crescimento constante. Os processos que tenderão a desenvolver-se são aqueles que atualmente correspondem a um maior consumo de catalisadores, sendo eles, hidrogenação, desidrogenação, esterificação, transesterificação, oxidação, polimerização e alquilação. [37]

Embora os catalisadores estudados tenham se mostrado solúveis no meio reacional, a utilização de catalisadores homogêneos ainda é alta e necessária na indústria química mundial. Por exemplo, catalisadores homogêneos alcalinos são utilizados para produção de biodiesel. No Brasil já existem dezenas de indústrias desse biocombustível em operação. Além disso, o resultado de solubilidade da Tabela 8, juntamente com a observação de catalisador em fase sólida após os testes catalíticos, indica que uma menor quantidade de material poderia ser utilizada para obter os mesmos resultados de conversão. Desse modo, devido aos altos valores de conversão

obtidos, principalmente para os catalisadores de cério(III) e alumínio(III), e a seletividade de 100% no processo, os catalisadores ácidos de Lewis/surfactante combinados apresentam uma grande potencialidade na química fina.

6. Conclusões

Este trabalho apresentou a síntese de catalisadores ácidos de Lewis/surfactante combinados derivados do surfactante dodecilsulfato com os cátions zircônio(IV), cério(III), alumínio(III) e lantânio (III). A reação modelo utilizada foi a esterificação do ácido acético com álcool benzílico para produção de acetato de benzila. Diversos parâmetros foram alterados para determinar as melhores condições, dentre eles, quantidade de catalisador, temperatura, razão molar e tempo. A composição química dos materiais preparados foi determinada por análise elementar e confirmada por FTIR e DRX. Dentre os materiais estudados, os catalisadores $[Al(DS)_3]$ e $[Ce(DS)_3]$ se destacaram, apresentando altos valores de conversão e seletividade. Nas condições ideais de reação (razão molar 2:1, temperatura de 60 °C e 5% de catalisador), o catalisador de alumínio(III) apresentou conversão de 94,9%, superior aos 91,6% obtidos pelo catalisador de cério(III). A maior atividade do material de alumínio(III) pode estar relacionada ao maior caráter duro desse cátion. Os resultados de reciclo não foram os esperados, indicando que os catalisadores não são heterogêneos, mesmo assim, os resultados obtidos mostraram que materiais apresentam uma grande potencialidade em química fina.

7. Referências

1. CONSTANTINO, V. R. L. *et al.* Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.
2. WALTHER, C. *et al.* Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 388, p. 409-431, 2007.
3. GHESTI, G. F. **Tese de Doutorado**. Universidade de Brasília. Brasília. 2009.
4. OLIVEIRA, E. M. S. **Tese de Mestrado**. UnB. Brasília. 2012.
5. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
6. GHESTI, G. F. *et al.* Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. **Appl. Catal. A**, v. 355, p. 139-147, 2009.
7. DIMIAN, A. C. *et al.* Interrelation of chemistry and process design in biodiesel manufacturing by heterogeneous catalysis. **Top. Catal.**, v. 53, p. 1197-1201, 2010.
8. MATTOS, F. C. G. *et al.* Lewis acid/surfactant rare earth trisdodecylsulfate catalysts for biodiesel production from waste cooking oil. **Appl. Catal. A**, v. 423-424, p. 1-6, 2012.
9. MORENO, E. L. *et al.* Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quím. Nova**, v. 32, p. 538-548, 2009.
10. CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quím. Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
11. MANABE, K. *et al.* Dehydration reactions in water. Brønsted acid-surfactant-combined catalyst for ester, ether, thioether and dithioacetal formation in water. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 11971-11978, 2002.
12. HASANINNEJAD, A. *et al.* Zirconium tetrakis(dodecyl sulfate) as an efficient Lewis acid-surfactant combined catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives in aqueous media. **Synth. Comm.**, v. 39, p. 569-579, 2009.
13. KUMAR, A. *et al.* Non-ionic surfactant catalyzed synthesis of Betti base in water. **Tetrahedron Lett.**, v. 51, p. 1582-1584, 2010.
14. MANABE, K. *et al.* Dehydration reactions in water. Brønsted acid-surfactant-combined catalyst for ester, ether, thioether, and dithioacetal formation in water. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 40, p. 11971-11978, 2002.
15. PARENTE, A. G. P. **Tese de Mestrado**. Universidade de Brasília. Brasília. 2016.
16. MAAR, J. H. *et al.* Tecnologia química e química fina, conceitos não tão novos assim. **Quím. Nova**, v. 23, n. 5, p. 709, 2000.
17. OLIVEIRA, N. B. Inovação e produção na química fina. **Quím. Nova**, v. 28, p. 79-85, 2005.

18. OTERA, J.; *et al.* **Esterification: methods, reactions, and applications**. 2^a ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
19. OLIVEIRA, C. A. *et al.* Síntese de ésteres de aromas de frutas: um experimento para cursos de graduação dentro de um dos princípios da química verde. **Revista Virtual Quím.**, v. 6, n. 1, p. 152-167, 2013.
20. CAMPOS, L. A. *et al.* Utilização de armadilhas para a captura de machos de *Euglossini* (Hymenoptera, Apoidea). **Revista Bras. Zoo.**, v. 6, n. 4, p. 621-626, 1989.
21. ASSUNÇÃO, J. C. *et al.* Bioacetilação de álcoois catalisada por *Saccharum officinarum*. **Quím. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1549-1552, 2009.
22. SANKARASUBBIER, N. *et al.* A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Appl. Catal. A**, v. 273, p. 1-9, 2004.
23. SAWANT, D. *et al.* Catalytic performances of silicotungstic acid/zirconia supported SBA-15 in an esterification of benzyl alcohol with acetic acid. **J. Mol. Catal. A**, v. 276, p. 150-157, 2007.
24. ROY, R. *et al.* Kinetics of esterification of benzyl alcohol with acetic acid catalysed by cation-exchange resin (Amberlyst-15). **J. Chem. Tech. Biotech.**, v. 37, n. 1, 1987.
25. PATEL, A.; *et al.* Undecatungstophosphate anchored to MCM-41: An ecofriendly and efficient bifunctional solid catalyst for non-solvent liquid-phase oxidation as well as esterification of benzyl alcohol. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 195, p. 240-249, 2014.
26. D'SOUZA, J. *et al.* Catalytic activity of anion-modified zirconia, alumina and silica in the esterification of benzyl alcohol with acetic acid. **Indian J. Chem. Tech.**, v. 13, p. 605-613, 2006.
27. BORGES, L. D. **Tese de Doutorado**. Universidade de Brasília. Brasília. 2014.
28. HANCHENG, Z. *et al.* Effects of acidity and immiscibility of lactam-based Brønsted-acidic ionic liquids on their catalytic performance for esterification. **Green Chem.**, v. 12, p. 661-665, 2010.
29. GHOSH, A. *et al.* New mixed ligand coated platinum nanoparticles for heterogeneous catalytic applications. **Catal. Today**, v. 198, p. 77-84, 2012.
30. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4^a ed., New York: John Wiles & Sons, 1970.
31. MACHIDA, M. *et al.* Layered Pr-dodecyl sulfate mesophases as precursors of Pr₂O₂SO₄ having a large oxygen-storage capacity. **J. Mat. Chem.**, v. 16, n. 30, p. 3084-3090, 2006.
32. SILVERSTEIN, R. *et al.* **Spectrometric identification of organic compounds**. 7^a ed., New York: John Wiley & Sons, 2014.
33. DOLLISH, F. *et al.* **Characteristic Raman frequencies of organic compounds**. 7^a ed., New York: John Wiley & Sons, 1974.

34. HO, T.-L. Hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry. **Chem. Rev.**, v. 75, n. 1, p. 1-20, 1975.
35. MATIAS, A. E. B. **Tese de Doutorado**. Universidade de Brasília. Brasília. 2014.
36. ZHOU, H. *et al.* Effects of acidity and immiscibility of lactam-based Brønsted-acidic ionic liquids on their catalytic performance for esterification. **Green Chem.**, v. 12, p. 661-665, 2010.
37. VAZ, C. L.; *et al.* Aplicações Industriais da Catálise. **Revista Portuguesa de Quím.**, v. 173.