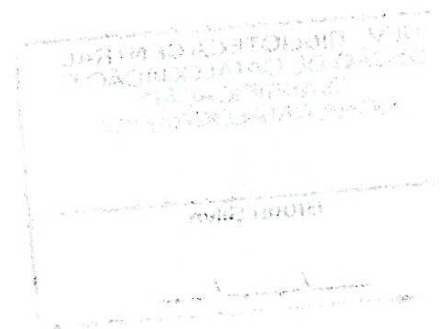


ABINEY LEMOS CARDOSO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE
HETEROPOLIÁCIDOS E ESTANHO PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011**



**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C258c
2011

Cardoso, Abiney Lemos, 1976-
Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e
estanho para produção de biodiesel / Abiney Lemos Cardoso.
– Viçosa, MG, 2011.
xv, 106f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Catálise heterogênea. 3. Cinética química.
4. Esterificação. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22. ed. 662.88

ABINEY LEMOS CARDOSO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE
HETEROPOLIÁCIDOS E ESTANHO PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 24 de agosto de 2011.




Prof. Sergio Antonio Fernandes
(Coorientador)



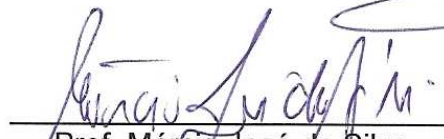
Prof. Márcio Arêdes Martins



Prof. Patricia Alejandra Robles Dutenhofner



Prof. José Roberto da Silveira Maia



Prof. Márcio José da Silva
(Orientador)

Aos meus pais, Abílio Lemos (*em memória*) e Maria Aparecida,
Aos meus irmãos Abilinei, Abiliezer, Paulo de Tarso, Antônio Carlos, Jovane,
Abiliana, Abílio Junior, Abilaine, Abilene.
Aos meus sobrinhos Pedro, Eloane, Matheus e Elisiane,
A minha esposa Diana,
Ao meu filho Abílio Neto,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por fazer chegar a mim sempre que necessário palavras que confortam e fortalecem.

À capes/reuni pela bolsa de estudos concedida.

Ao Professor Márcio José da Silva pela orientação e amizade durante a realização do trabalho.

Aos Coorientadores Luiz Carlos Alves de Oliveira e Sergio Antonio Fernandes, pela ajuda indispensável, principalmente com os estudos cinéticos por RMN de ^1H .

À dona Onezina pelo apoio.

À professora Célia Regina Álvares Maltha.

À minha esposa Diana pelas conversas, que muitas vezes renovaram as minhas forças.

Ao Jorge, secretário de pós-graduação, pela amizade e pela preocupação com os alunos da pós-graduação.

À minha família pelo apoio incondicional.

Aos amigos do laboratório 309 do DEQ, em especial, à Aline, Fernanda, Letícia, César, que me ajudaram nos testes catalíticos. À amiga Lígia, Lílian e Raquel pela ajuda na correção dos textos, e a amizade de sempre.

Por fim agradeço ao meu filho, por ser o motivo maior de qualquer luta que possa travar em minha vida.

ÍNDICE

RESUMO	xiv
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Catálise	1
1.2. Biodiesel	3
1.3. Heteropoliácidos	6
1.3.1. Aspectos gerais dos Heteropoliácidos	7
1.3.2. Aplicação dos heteropoliácidos como catalisadores	9
1.3.3. Aplicação dos heteropoliácidos suportados como catalisadores	9
1.3.4. Aplicação dos sais de heteropoliácidos como catalisadores	9
1.4. Cloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	10
2. REFERÊNCIAS	11
CAPÍTULO II	14
Síntese e aplicação de heteropoliácidos suportados em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel	14
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. EXPERIMENTAL	16
2.1. Materiais	16
2.2. Preparação dos heteropoliácidos suportados	16
2.3. Técnicas de caracterização dos catalisadores	18
2.3.1. Medidas de Infravermelho (FTIR)	18

2.4.	Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações	18
2.5.	Recuperação e reutilização dos catalisadores	19
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1.	Caracterização dos HPW suportados	20
3.1.1	<i>Espectros FTIR dos catalisadores heteropoliácidos suportados: $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ e $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$.....</i>	20
3.1.2.	<i>Espectros de UV-Vis dos catalisadores de heteropoliácidos suportados: $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ e $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$.....</i>	24
3.2.	Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações	24
3.2.1.	<i>Efeito da temperatura</i>	25
3.2.2.	<i>O efeito de Quantidade de $H_3PW_{12}O_{40}$ na atividade catalítica.....</i>	29
3.2.3.	<i>O efeito da natureza do suporte na atividade catalítica de compósitos $H_3PW_{12}O_{40}$.....</i>	35
3.2.4.	<i>Avaliação da lixiviação do catalisador</i>	39
3.2.5.	<i>Recuperação e reutilização do catalisador</i>	46
3.2.6.	<i>Mecanismos propostos para a ação do catalisador</i>	47
4.	CONCLUSÕES.....	50
5.	REFERÊNCIAS	51
	CAPÍTULO III	52
	Um estudo cinético das reações de metanólise do ácido oleico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ monitoradas via RMN de 1H	52
	RESUMO	52
	ABSTRACT	53
1.	INTRODUÇÃO.....	53
2.	EXPERIMENTAL.....	55
2.1	Reagentes químicos.....	55
2.2	Estudo cinético	55

2.3	Identificação dos produtos	56
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1	Aspectos gerais	56
3.2.	Estudo cinético	58
3.3.	Estudo termodinâmico.....	65
4.	CONCLUSÕES.....	68
5.	REFERÊNCIAS	69
CAPÍTULO IV		71
Estanho suportado em matrizes de sílica, nióbio e zircônia: Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel		71
RESUMO		71
ABSTRACT		72
1.	INTRODUÇÃO.....	73
2.	EXPERIMENTAL.....	74
2.1.	Reagentes	74
2.2.	Preparo do SnCl ₂ .2H ₂ O suportado	74
2.3.	Caracterização dos materiais.....	74
2.3.1	Absorção atômica.....	74
2.4.	Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações	75
2.5.	Recuperação e reutilização dos catalisadores heterogêneos.....	76
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
3.1.	Aspectos gerais	76
3.2.	Efeito da temperatura	78
3.3.	O efeito da natureza do suporte na atividade catalítica de compósitos SnCl ₂ . 82	
3.4.	Avaliação da lixiviação do catalisador	85

3.5. Recuperação e reutilização do catalisador	91
3.6. Mecanismo proposto para a reação de esterificação catalisada por compósitos de estanho.	92
4. CONCLUSÕES.....	94
5. REFERÊNCIAS	95
ANEXO.....	97
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	98

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 01: Principais estruturas dos polioxometalatos08

CAPÍTULO III

Tabela 1: Equação linear ($\ln([\text{ácido oleico}]/[\text{ácido oleico}])$) em função do tempo (em segundos) com os respectivos valores de correlação obtidos através da figura 5..... 62

Tabela 2: Dados de equilíbrio para a metanólise do ácido oleico.....66

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para a reação de esterificação do ácido oleico..... 68

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 01:** Equação da reação de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel04
- Figura 02:** Equação da reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.....04
- Figura 03:** Classificação dos polioxometalatos.....07
- Figura 04:** A estrutura do heteropoliânion Keggin representadas no poliedro 12 (A), átomos ligados (B) e espaços preenchidos (C).....08
- Figura 05:** Proposta de modelo estrutural para $Cs_3PW_{12}O_{40}$10

CAPÍTULO II

- Equação 01:** Equação de esterificação de ácido oleico.....16
- Figura 01:** Preparação do HPW suportados em diferentes matrizes.....17
- Figura 02:** Cromatograma típico obtido para as reações de esterificação de ácido oleico com etanol.19
- Figura 03:** a) O grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin b) A estrutura de Keggin dos heteropoliácidos.....20
- Figura 04:** Espectros de IV do (a)- Nb_2O_5 ; (b)- HPW30%/ Nb_2O_5 -100°C; (c) - HPW30%/ Nb_2O_5 -200°C; (d) - HPW30%/ Nb_2O_5 -300°C; (e) - HPW.....21
- Figura 05:** Espectros de FTIR do (a) - SiO_2 ; (b) - HPW30%/ SiO_2 -100°C; (c) - HPW30%/ SiO_2 -200°C; (d) - HPW30%/ SiO_2 -300°C (e) - HPW.....22
- Figura 06:** Espectros de FTIR do (a)- ZrO_2 ; (b)- HPW30%/ ZrO_2 -100°C; (c) - HPW30%/ ZrO_2 -200°C; (d) - HPW30%/ ZrO_2 -300°C (e) - HPW.....23
- Figura 07:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por H50/ Nb_2O_526

Figura 08: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por H50/ZrO ₂	27
Figura 09: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por H50/SiO ₂	28
Figura 10: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW suportados em nióbia em diferentes concentrações de HPW (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 300°C.....	31
Figura 11: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW suportados em ZrO ₂ em diferentes concentrações de HPW (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 300°C.....	33
Figura 12: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW suportados em SiO ₂ em diferentes concentrações de HPW (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 300°C.....	35
Figura 13: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW 50 % m/m em diferentes suportes a 100°C.....	36
Figura 14: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW 50% m/m em diferentes suportes a 200°C.....	37
Figura 15: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW 50 % m/m em diferentes suportes a 300°C.....	38
Figura 16: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisada por (a) H50/Nb ₂ O ₅ – 100, (b) H50/Nb ₂ O ₅ - 200 e (c) H50/Nb ₂ O ₅ – 300.....	41
Figura 17: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisada por (a) H50/ZrO ₂ - 100 (b) H50/ZrO ₂ - 200 e (c) H50/ZrO ₂ – 300	43
Figura 18: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisada por (a) H50/SiO ₂ - 100 (b) H50/SiO ₂ - 200 e (c) H50/SiO ₂ - 300	45
Figura 19: Recuperação e rendimentos do catalisador de H50/Nb ₂ O ₅ – 200, obtido por filtração ^{a, b, c} . Procedimentos e taxas de conversão de ácido oleico obtidos a partir de sua esterificação com etanol	46
Figura 20: Equilíbrio de ionização parcial do catalisador HPW/suporte na solução de etanol.....	48

Figura 21: Mecanismo de formação de éster catalisada pelo íon H^+ em solução..... 48

Figura 22: Proposta de um mecanismo alternativo de formação de éster catalisada pelo íon H^+ em catalisadores sólidos em solução.....49

CAPÍTULO III

Figura 1: Reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel..... 57

Figura 2: Espectros de RMN de 1H (300.069. CD_3OD , $55^\circ C$ de temperatura) obtidos após a esterificação parcial do ácido oleico em oleato de metila deuterado catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ 58

Figura 3: Dados cinéticos obtidos por RMN de 1H através do monitoramento da reação de metanólise de ácido oleico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ em diferentes temperaturas 59

Figura 4: Dados cinéticos obtidos por RMN de 1H através do monitoramento da reação de metanólise do ácido oleico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ em diferentes temperaturas nas primeiras duas horas 60

Figura 5: Variação de $\ln[\text{ácido oleico}]/[\text{ácido oleico}]$ inicial em função do tempo obtido em diferentes temperaturas para as reações de metanólise catalisadas por $H_3PW_{12}O_{40}$ e monitoradas por RMN de 1H 61

Figura 6: Curva da equação de Arrhenius para a metanólise do ácido oleico catalisada $H_3PW_{12}O_{40}$ 63

Figura 7: Conversão em função do tempo para a esterificação de ácido oleico catalisada pelo HPW 64

Figura 8: Ordem de reação com relação à concentração do catalisador.....65

Figura 9: Gráfico linear de $\ln K_{eq}$ versus $1/T(K)$ para metanólise do ácido oleico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ 67

CAPÍTULO IV

- Figura 01:** Esquema utilizado nas reações de esterificação de ácido oleico catalisadas em catalise heterogênea 76
- Figura 02:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila para diferentes catalisadores à base de estanho 77
- Figura 03:** Intermediário da reação proposto onde o Sn^{2+} é tetra-coordenado 78
- Figura 04:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por Sn 50% m/m em Nb_2O_5 79
- Figura 05:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por Sn50/ ZrO_2 80
- Figura 06:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por SnCl_2 50 % m/m em SiO_2 81
- Figura 7:** Fotos cloreto de estanho, óxido de estanho II, Oxido de estanho IV, Oxido de Zirconiom e dos compósitos de SnCl_2 50/ ZrO_2 - 100°C, SnCl_2 50/ ZrO_2 - 200°C e SnCl_2 50/ ZrO_2 - 300°C respectivamente.....82
- Figura 08:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por Sn 50% m/m em diferentes suportes a 100°C..... 83
- Figura 09:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por SnCl_2 50 % m/m em diferentes suportes a 200°C..... .84
- Figura 10:** Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por SnCl_2 50 % m/m em diferentes suportes a 300°C85
- Figura 11:** Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisadas por (a) SnCl_2 50% Nb_2O_5 100°C (b) SnCl_2 50% Nb_2O_5 200°C87
- Figura 12:** Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisadas por (a) SnCl_2 50% ZrO_2 100°C (b) SnCl_2 50% ZrO_2 200°C.88
- Figura 13:** Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisadas por (a) SnCl_2 50% SiO_2 100°C (b) SnCl_2 50% SiO_2 200°C.....90

Figura 14: recuperação e rendimentos do catalisador de Sn50/SiO₂ 200°C, obtido por filtração^{a, b, c} procedimentos e taxas de conversão de ácido oleico obtidos a partir de sua esterificação com etanol..... 91

Figura 15: Proposta de um mecanismo alternativo da formação de éster catalisada por SnCl₂/MxOy (M = Si, Zr ou Nb; x= 1 ou 2; y = 2 ou 5) nas reações de esterificação de ácido oleico para formação de oleato de etila..93

RESUMO

CARDOSO, Abiney Lemos D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2011. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientadores: Sergio Antonio Fernandes e Luiz Carlos Alves de Oliveira.

A obtenção de biodiesel via reações de esterificação vem se tornando cada dia mais viável, pois existe uma grande quantidade de ácidos graxos livres presentes em rejeitos industriais, domésticos ou gorduras animais. Entretanto é necessária a busca por novos catalisadores que promovam as reações de esterificação. Neste sentido, a utilização de heteropoliácidos livres ou suportados tem se mostrado uma alternativa viável para reação homogênea e heterogênea em condições brandas (baixa temperatura e pressão). Neste trabalho descrevemos o uso de HPW e cloreto de estanho suportado para tais reações. Os HPW e SnCl_2 suportados foram preparados pelo método de impregnação utilizando-se como matrizes SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 . A temperatura de calcinação dos compósitos foi uma variável estudada, sendo que foram testados os tratamentos térmico a 100 °C, 200 °C e a 300 °C por 4 horas com diferentes quantidades de HPW e SnCl_2 10, 30 e 50 % m/m. Os resultados de infravermelho para os HPW mostram que a estrutura dos HPW foi conservada mesmo no tratamento mais drástico (300°C). Os Compósitos de HPW e SnCl_2 foram testados em reações de esterificação do ácido oleico com etanol. Foram realizados testes de lixiviação para todos os compostos com 50 % m/m. os resultados mostram que além da temperatura de calcinação também o tipo de matriz é um fator determinante na estabilidade do catalisador. Foi realizado um teste de recuperação e reutilização para o compósito de HPW50/ Nb_2O_5 - 200 e para SnCl_2 50/ SiO_2 -200 °C. Um detalhado estudo cinético foi realizado utilizando-se RMN de ^1H , assim foram determinadas propriedades cinéticas como energia de ativação e as constantes cinéticas, e propriedades termodinâmicas tais como constantes de equilíbrio, entalpia entropia e energia livre de Gibbs para as reações catalisadas pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em fase homogênea.

ABSTRACT

CARDOSO, Abiney Lemos D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2011. **Heterogeneous catalysts based on heteropolyacids and tin for biodiesel production.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-Advisers: Sergio Antonio Fernandes and Luiz Carlos Alves de Oliveira.

The biodiesel obtaining through esterification reactions comes if turning every viable day, because a great amount of acids present free fatty exists in rejeitos industrial, domestic or animal fats. However it is necessary the search for new catalysts that promote the esterification reactions. In this sense, the use of free heteropolyacids or supported has if shown a viable alternative for homogeneous and heterogeneous reaction in soft conditions. In this work we described the use of HPW and tin chloride supported for such reactions. HPW and supported SnCl_2 were prepared by the impregnation method being used as head offices SiO_2 , Nb_2O_5 and ZrO_2 . The temperature of calcination of the composites was a studied variable, and the thermal treatments were tested to 100°C , 200°C and to 300°C for 4 hours with different amounts of HPW and SnCl_2 10, 30 and 50% m/m. The results of infrared for HPW show that the structure of HPW was conserved even in the most drastic treatment (300°C). The Composites of HPW and SnCl_2 were tested in reactions of esterification of the acids oleico with etanol. leaching tests were accomplished for all the composed with 50% m/m. the results show that besides the calcination temperature the head office type is also a decisive factor in the stability of the catalyst. It was accomplished a recovery test and reutilização for the composite of $\text{HPW}_{50}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 200°C and for SnCl_2 / $50/\text{SiO}_2$ - 200°C . A detailed kinetic study was accomplished being used RMN 1:00, were like this certain kinetic properties as activation energy and the kinetic constants, and such thermodynamic properties as balance constants, entalpia entropy and energy free from Gibbs for the reactions catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in homogeneous phase.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de catalisadores eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e que sejam ativos nas reações de produção de biodiesel vem merecendo destaque recentemente não só por razões econômicas, mas também por questões ambientais. Nesse sentido, um grande esforço vem sendo feito para a síntese de catalisadores para “processos catalíticos verdes”, que produzam menos efluentes, sejam recicláveis e reutilizáveis. Sem dúvida, este desenvolvimento pode contribuir para o sucesso do Programa Nacional de Produção de Biocombustíveis no Brasil.

Neste contexto, como alternativa aos tradicionais catalisadores homogêneos, surgem os catalisadores heterogêneos, os quais podem ser obtidos na forma de sais insolúveis ou suportados em matrizes de maior área superficial, empregando diferentes técnicas como os processos sol-gel ou impregnação. Estes materiais devem apresentar propriedades químicas e físicas adequadas para serem usados nas reações de produção de biodiesel em escala industrial, tais como estabilidade no meio reacional, facilmente recuperáveis e reutilizáveis sem perda de atividade catalítica.

1.1. Catálise

As reações de interesse industrial devem ocorrer com uma velocidade apreciável e com seletividade controlada; normalmente isto ocorre na presença de catalisadores. A escolha criteriosa do catalisador pode determinar o sucesso de todo o processo. O uso de catalisadores é considerado como uma das variáveis de reação, além da temperatura,

pressão, composição e tempo de contato, que permitem controlar a velocidade e a seletividade de uma reação química.¹

No Brasil, é surpreendente constatar que apesar da catálise estar presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química, somente no início dos anos de 1970 começaram a surgir as primeiras atividades de pesquisa em catálise no país. Essas atividades, realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, em níveis acadêmicos e industriais, estavam ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos. Essa característica se mantém até hoje como a principal atividade na área de catálise.²

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador e o reagente formam uma mistura homogênea. Nesse caso, o catalisador participa efetivamente da reação, mas não é consumido ao final do processo. Sistemas catalíticos heterogêneos são aqueles onde o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Este é um dos fatores que limitam a velocidade da reação. Por isto, é importante compreender e conhecer aspectos como a química na superfície do catalisador bem como a sua dispersão. Estas certamente são as áreas mais importantes em catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes.

Como a catálise ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área superficial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa; o sólido contém muitos poros de diâmetro pequeno e a superfície desses poros fornece a área necessária que pode resultar em uma alta velocidade de reação. A área de alguns materiais porosos é

surpreendentemente grande. Para se ter uma idéia, a sílica-alumina um catalisador típico utilizado em craqueamento possui um volume de poros de 0,6 cm³/g e um raio médio de poro de 4 nm. A área superficial correspondente é de 300 m²/g.³

1.2. Biodiesel

A biomassa é considerada como uma das principais fontes de energia renovável para a nossa sociedade devido ao seu elevado potencial, viabilidade econômica e os vários benefícios sociais e ambientais. Além disso, o inevitável esgotamento das reservas de petróleo em todo o mundo tem estimulado a busca por fontes alternativas de combustível à base de petróleo, incluindo combustíveis para motores a diesel. Devido a estas razões, o uso de biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos; FAME) foi iniciado em todo o mundo.⁴

A mistura de monoésteres e óleo diesel mineral é também comumente denominada de *biodiesel*. Esta mistura, quando empregada na combustão de motores diesel, deve minimizar os efeitos nocivos ao meio ambiente.⁵ Estas misturas binárias de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura. A Lei brasileira 11097 de 13 de janeiro de 2005 previu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (Biodiesel B2) até 2008. Para atingir essa meta foram necessários aproximadamente 800 milhões de litros anuais de biodiesel. Além disso, as misturas de 5 a 20% (B5-B20) devem se tornar obrigatórias até 2013.⁶

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e menos poluente que o óleo diesel mineral. É constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação (Figura 01) de qualquer triglicerídeo, ou esterificação (figura 02) de ácidos graxos livres, com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol).⁷ A principal vantagem desse tipo de combustível é ser de fonte

renovável. Hoje o biodiesel é uma das principais fontes alternativas de bicomcombustível que podem ser utilizada pura ou em misturas.

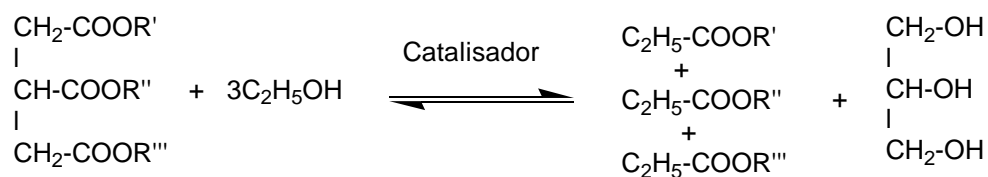


Figura 01: Equação da reação de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.

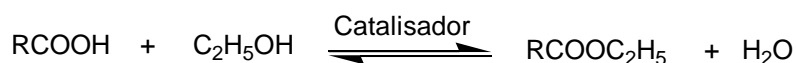


Figura 02: Equação da reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel

Certamente o grande benefício de se utilizar o biodiesel está relacionado a uma menor emissão de gases causadores do efeito estufa. Porém, os processos convencionais usados na produção de biodiesel são baseados em catalisadores alcalinos homogêneos, estes processos geram grandes quantidades de resíduos de neutralização e efluentes sendo, então, agressivos ao meio ambiente.⁸

Atualmente, a maior parte do biodiesel consumido é produzido pela transesterificação de óleos vegetais de uso alimentar, os quais são responsáveis por 65% do preço final.⁹ Embora matérias primas de menor custo como resíduos e gorduras vegetais possam também ser usadas para produzir biodiesel, a formação de sabões, as dificuldades de separação dos produtos, associadas aos baixos rendimentos destes processos são desafios que ainda impedem o uso destas matérias primas; conseqüentemente o biodiesel continua mais caro que o combustível derivado de petróleo.¹⁰

Uma alternativa para solucionar os problemas apresentados acima está relacionada ao emprego de catalisadores ácidos, sendo que esta

opção é aplicada tanto para reações de esterificação de ácidos graxos quanto para a transesterificação de óleos com grande teor de ácidos graxos livres. Normalmente os ácidos minerais como H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ou orgânicos, como CH_3SO_2OH e seus derivados são empregados. O grande problema do uso destes catalisadores para produção de biodiesel reside em seu alto poder de corrosão. Outro problema do uso de catalisadores ácidos está relacionado ao tratamento dos resíduos após reação; sais e efluentes são gerados em uma grande quantidade e normalmente, são depositados no meio ambiente gerando problemas ambientais consideráveis.

Sendo assim, a força motriz em busca de novos catalisadores sólidos e reutilizáveis está associada à diretamente a redução de rejeitos ambientalmente indesejáveis. Esta redução irá minimizar o impacto ambiental dos processos, diminuir os custos de produção com ampliação do leque de matérias primas, este fator é crucial na busca de desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel.¹¹

Uma alternativa que nos últimos tempos tem chamado a atenção dos pesquisadores é a tentativa de substituição dos catalisadores ácidos convencionais por catalisadores alternativos como sólidos ácidos ou ácidos de Lewis, para atender a demanda por tecnologias de produção mais limpa.¹²⁻¹⁵ Vários trabalhos descrevem a utilização dos heteropoliácidos¹⁶ e seus sais,¹⁷ óxidos metálicos,¹⁸ complexos metálicos,^{19,20} complexos metálicos ancorados em líquidos iônicos²¹ e resinas sulfônicas,²² além de resinas de troca iônica,²³ como catalisadores alternativos na produção de biodiesel.

Um dos compostos que está sendo aplicado como catalisador para as reações de esterificação são os heteropoliácidos (HPAs). Estes compostos apresentam em sua forma protônica baixo valor de área superficial ($1-10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Esta pequena área limita sua aplicação em fase sólido-líquido, principalmente envolvendo substratos não polares. Embora moléculas polares sejam capazes de penetrar na estrutura destes sólidos,

acessando os espaços entre cátion e ânions, reações envolvendo estas moléculas são quase sempre dificultadas por problemas de difusão.²⁴

A dispersão de HPAs em suportes sólidos com elevada área superficial tem sido um artifício bastante utilizado para se aumentar a superfície do sólido acessível às moléculas dos reagentes, tornando-o mais eficiente nos processos envolvendo catálise em fase pseudo-líquida. A atividade catalítica dos HPAs suportados depende principalmente da quantidade utilizada, das condições de pré-tratamento e do tipo de suporte.²⁵

Muitos tipos de catalisadores heterogêneos têm sido testados na produção de biodiesel, seja por processos de esterificação e/ou transesterificação. Neste trabalho investigamos o uso de catalisadores HPAs e ácidos de Lewis (Sn(II)), suportados em matrizes de SiO₂, Nb₂O₅ e ZrO₂.

1.3. Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são substâncias químicas que fazem parte da classe dos polioxometalatos (POMs). Os POMs são de grande representatividade e tiveram seus estudos iniciados em 1826 por Jöns Jakob Berzelius, quando descreveu a formação de um precipitado de coloração amarela após adicionar molibdato de amônio a ácido fosfórico. O composto é conhecido como 12-molibdofosfato de amônio (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]. A partir daí foi grande o interesse de vários pesquisadores na síntese desse tipo de composto. Em 1910, já havia sido reportado cerca de 60 diferentes tipos de heteropoliânions, possibilitando a produção de 100 tipos de heteropolissais.²⁶

Os POMs são distinguidos com base na sua composição química em isopoliânions e heteropoliânions, os quais devem ser representados pelas fórmulas gerais:



Onde M é o poliátomo e X o heteroátomo, localizado no centro do poliânion. De modo geral, M pode ser tungstênio, molibdênio, vanádio, nióbio ou misturas desses elementos nos mais altos estados de oxidação e X pode ser um elemento dos grupos 1 ao 17 da tabela periódica.

A Figura 3 mostra um diagrama de classificações dos polioxometalatos. Esta classe de compostos pode ser dividida em duas subclasses, isopoliânion, são substâncias que não apresentam heteroátomos, e heteropoliânion substância que apresenta heteroátomo. Esta última classe por sua vez, pode ser dividida em heteropoliácidos (forma ácida comumente representada por HPAs) e os heteropolissais.

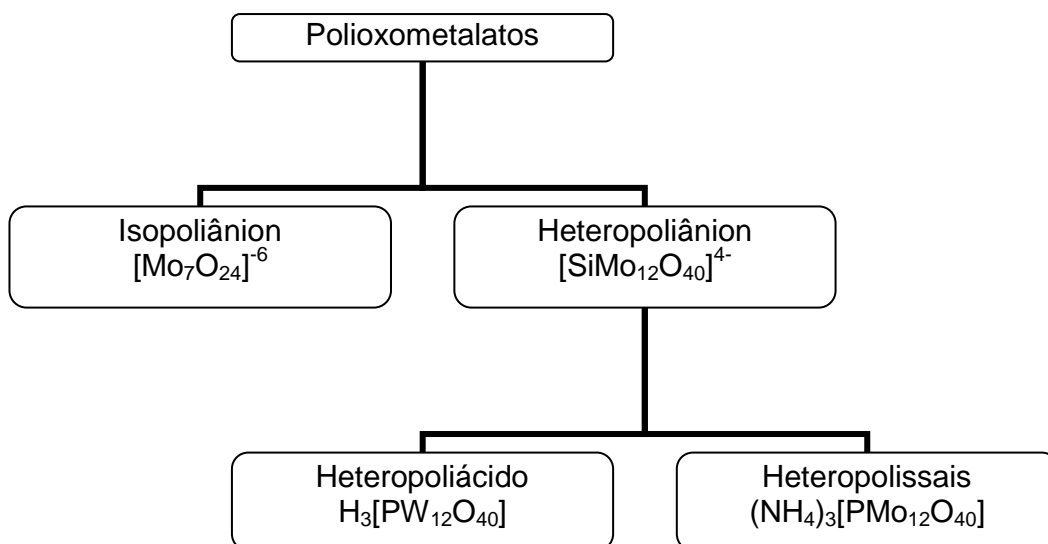


Figura 03: Classificação dos polioxometalatos.

1.3.1. Aspectos gerais dos Heteropoliácidos

Existem diferentes estruturas dos polioxometalatos, com diferentes fórmulas. Entre estas estruturas destacam-se as estruturas de Keggin, Dawson, Waugh, Anderson e Silverton. Estes compostos podem ser classificados em relação a sua estrutura e composição (Tabela 1).

Tabela 01: Principais estruturas dos polioxometalatos ²⁷

Tipo	Formula Molecular	Razão X/M	Unidade	Grupo central
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	1:12	M_3O_{13}	XO_4
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	2:18	M_3O_{13}	XO_4
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	1:6	M_2O_{10}	XO_6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	1:9	M_3O_{13}	XO_6
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	1:12	M_2O_9	XO_{12}

Heteropoliácidos e isopoliânions podem ser preparados tanto em soluções aquosas como em soluções não aquosas. Em alguns casos, sais de poliânions solúveis podem ser preparados em água embora geralmente este procedimento conduza a uma infinidade de poliânions ou misturas estruturais de óxidos.²⁶

A Figura 04 apresenta a estrutura do ânion de Keggin em diferentes formas de representação.

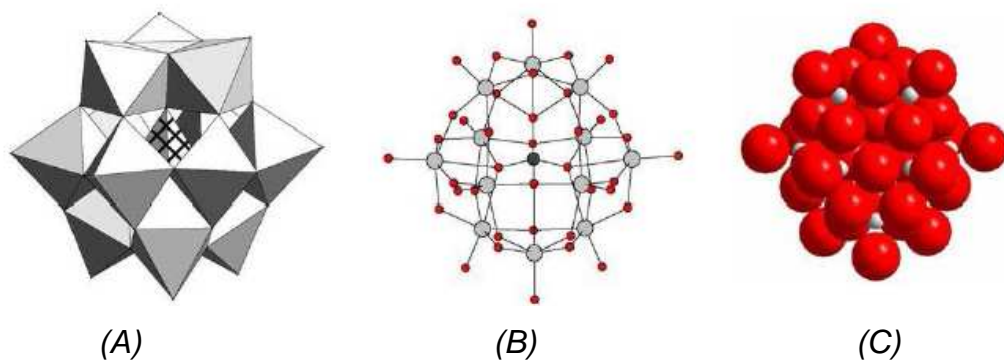


Figura 04. A estrutura do heteropoliânion Keggin representadas no poliedro 12 (A), átomos ligados (B) e espaços preenchidos (C).²⁷

Os heteropoliácidos de tipo Keggin são os mais utilizados em catálise ácida, por isso os escolhemos como alvo neste trabalho. O ácido 12-tungstofosfórico, $H_3PW_{12}O_{40}$ ou HPW.

1.3.2. Aplicação dos heteropoliácidos como catalisadores

Os ácidos heteropolioxometalatos e seus sais são eficientes catalisadores para a síntese orgânica. Tais reações são muitas vezes realizadas em fase líquida, por exemplo, em solução aquosa ou solvente orgânico polar, onde os HPAs são facilmente solúveis. Processos eficazes, envolvendo o uso de HPAs em fase heterogênea e homogênea em quatro tipos de reações catalisadas por ácidos foram bem descritos por Misono et.al.²⁷

1.3.3. Aplicação dos heteropoliácidos suportados como catalisadores

A atividade catalítica do HPAs suportados depende principalmente da quantidade utilizada, das condições de pré-tratamento e do tipo de suporte. Em geral, fortes interações entre os HPAs e os suportes são observadas em sólidos com baixos teores de HPAs e as propriedades intrínsecas dos HPAs somente prevalecem em teores mais elevados dos ácidos.²⁸ Suportes ácidos ou neutros como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , MCM-41, carbono ativado, resina de troca iônica e TiO_2 são bastante utilizados. Por outro lado, suportes com propriedades básicas, como Al_2O_3 e MgO , tendem a decompor os HPAs.²⁹

1.3.4. Aplicação dos sais de heteropoliácidos como catalisadores

Para condições heterogêneas de reação o desenvolvimento de catalisadores à base de HPAs insolúveis são desejáveis. Até agora, sais de HPAs de césio como o $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 05) e sólidos ácidos têm se mostrado eficientes catalisadores para as reações em fase líquida. Outros sais de HPAs também têm sido aplicados em reações de esterificação.¹⁶

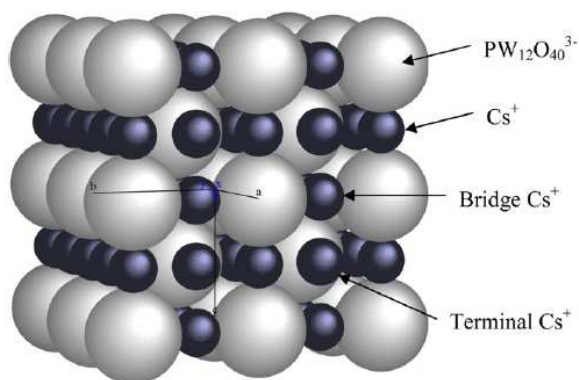


Figura 05. Proposta de modelo estrutural para $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.¹⁶

1.4. Cloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Vários compostos de estanho tais como SnO , SnO_2 e compostos organoestânicos ($\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{SnCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) foram testados como catalisadores nas reações de esterificação em condições drásticas.^{19,30} Também foi descrito o uso de complexos de estanho como catalisadores nas reações de metanólise do óleo de soja em condições homogêneas e bons rendimentos foram obtidos,¹⁹ embora estes catalisadores tenham se apresentado eficientes para a metanólise de ácido oleico, o uso destes na produção de biodiesel se torna restrita pelo seu alto custo, resultado de um processo de síntese trabalhoso.³¹

Assim, foi proposto o uso do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador nas reações de esterificação porque é um sólido, comercialmente disponível e de fácil manuseio. Além disso, esta substância apresenta uma notável resistência à água, é economicamente viável, e pode ser usado em processos reutilizáveis.³² Este catalisador foi alvo de vários estudos e sua atividade catalítica foi avaliada em processos homogêneos para esterificação de ácido oleico em etanol.³³ Foi avaliada também a sua capacidade catalítica na presença de vários outros alcoóis em condições homogêneas de reação.³⁴⁻³⁷

2. REFERÊNCIAS

1. Scroccaro, I.K.; *Dissertação de mestrado*, UFP, Curitiba, **2009**.
2. Dupont, J.; *Quím. Nova.*, **2002**, 25, 12.
3. Smith, G.V.; Notheisz, F.; *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*, Academic Press, New York, **1999**.
4. Minami, E.; Saka, S.; *Fuel*, **2006**, 85, 2479.
5. Parente, E. de Sá; *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*, Tecbio, Fortaleza, **2003**.
6. Cardoso, A.L.; *Dissertação de Mestrado*, UFV, Viçosa, **2008**.
7. Demyrbas A.; *Energ. Convers. Manage.*, **2008**, 49, 125.
8. Haas M.J.; Scott K.M.; Marmer W.N.; Foglia T.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2004**, 81, 83.
9. Michael J.H.; *Fuel Process Technol.*, **2005**, 86, 1087.
10. Corma, A.; H. Garcia.; *Chem. Ver.*, **2003**, 103, 4307.
11. Abreu, F.R., Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2003**, 80, 601.
12. Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Silva, E.C.; Lima, G.E.S.; Coimbra, M.A.; Soletti, J.I.; Carvalho, S.H.V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, 83, 819.
13. Michel, J.; Verhoef A.; Patrícia, J.; Kooyman B., Joop A.; Peters A.; Herman, van; Bekkum A.; *Micro. and Meso. Materials*, **1999**, 27, 365.
14. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 25353.
15. Cardoso, A. L.; Augusti, R.; Da Silva, M. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2008**, 85, 555.
16. Narasimharao, K.; Brown, D.R.; Lee, A.F.; Newman, A.D.; Siril, P.F.; Tavener, S.J.; Wilson, K.; *Journal of Catal.*, **2007**, 248, 226.
17. Li, E.; Rudolph, V.; *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 145.

18. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Mol. Catal.*, **2004**, 209, 29.
19. Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Macêdo, C.C.S.; Zara, L.F.; Suarez, P.A.Z.; *J. Mol. Catal.*, **2005**, 27, 263.
20. Caliman, E.; *Tese de doutorado*, UNB, Brasília, **2005**.
21. da Silva, M.J.; Grossi, C.; Lago, R.M.; Jardim, E.O.; Barbosa, L.C.A.; Cardoso, A.L.; *XXI Simpósio Iberoamericano*, **2008**.
22. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Fuel*, **2007**, 86, 906.
23. Macleod, C.S.; Harvey, A.P.; Lee, A.F.; Wilson, K.; *Chem. Eng. J.*; **2008**, 135, 63.
24. Moffat, J.B.; *Metal–Oxygen Cluster Compounds: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
25. Pope, M.T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
26. Grüttner, B.; Jander, G.; *Handbuch der Präparativen organischen Chemie*, G.Brauer Ed., EnkeVerlag, Stuttgart, 2nd ed., **1962**.
27. Misono, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 1.
28. Dias, J.A.; Osegovic, J. P.; Drago, R.S.; *J. Catal.*, **1999**, 183, 83.
29. Tanabe, K.; Yamaguchi, T.; *Catal. Today*, **1998**, 20, 185.
30. Chan, S.C.; Dong, T.K.; Heung-Jin, C.; Tae-Jeong K.; Sang, C.S. *Korean Chem. Soc.* **2002**, 23, 539.
31. Ferreira, D.A.C.; Meneghetti, M.R.; Meneghetti, S.M.P.; Wolf, C.R. *Appl. Catal.* **2007**, 317, 58
32. Da Silva, M.L.; Figueiredo, A.P., Cardoso, A.L.; Natalino, R.; da Silva, M.J. *J Am Oil Chem Soc.* **2011**, 88, 1431
33. Cardoso, A.L.; Neves, S.C.G.; da Silva, M.J.; *Energies.*, **2008**, 1, 79.
34. Cardoso, A.L.; Neves, S.C.G.; da Silva, M.J. *Energy & Fuels.*, **2009**, 23, 1718.
- 35.

36. Kozhevnikov I.V.; *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 171.
37. Kozhevnikov, I.V.; *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, ed.; Wiley, Chichester, England, **2002**, v. 2.
38. Kozhevnikov, I.V.; *J. Mol. Catal. A*, **2009**, 305,104.

CAPÍTULO II

Síntese e aplicação de heteropoliácidos suportados em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel

RESUMO

Nesta parte do trabalho descreve-se o uso de HPW suportados para tais reações. Os HPW suportados foram preparados pelo método de impregnação utilizando-se como matrizes SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 . A temperatura de calcinação dos compósitos de HPW foi uma variável estudada, sendo que foram testados HPW suportados com tratamento térmico a 100°C , 200°C e a 300°C por 4 horas com diferentes quantidades de HPW (10, 30 e 50% m/m). Os resultados de infravermelho mostram que a estrutura dos HPW foi conservada mesmo no tratamento térmico mais drástico (300°C). Os HPW suportados foram testados em reações de esterificação dos ácidos oleico com etanol. Foram realizados testes de lixiviação para todos os compostos com 50% m/m os resultados mostram que além da temperatura de calcinação também o tipo de matriz é um fator determinante na estabilidade do catalisador. Foram realizados testes de recuperação e reutilização para o compósito de HPW50/ Nb_2O_5 - 200.

Palavras chave: heteropoliácidos; esterificação catalítica; biodiesel; ácidos graxos.

ABSTRACT

Herein we have described the use of HPW supported for such reactions. The supported HPW were prepared by impregnation method using arrays as SiO_2 , Nb_2O_5 and ZrO_2 . The calcination temperature of the composite HPW was a variable studied, and were tested HPW supported with thermal treatment at 100°C , 200°C and 300°C for 4 hours with different amounts of HPW (ca. 10, 30 and 50% w/w). The FTIR spectra results showed that the structure of the HPW composites was conserved even in more drastic treatment. Supported HPW catalysts were tested in reactions of esterification of fatty acids with ethanol. Leaching tests were performed for all compounds with 50% w/w; it was found that besides the calcinations temperature also the type of solid matrix is a factor that affects the stability of the catalyst. Recovery and reuse procedures it was performed with HPW50/ Nb_2O_5 - 200°C composite catalyst.

Key-Words: heteropolyacids; catalytic esterification; biodiesel; acids fatty.

1. INTRODUÇÃO

Com as perspectivas da busca de novos catalisadores, o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ foi avaliado nas reações de esterificação de ácido oleico em fase homogênea e heterogênea. Estas reações (Figura 1) são de extrema importância quando se trata de estratégias para produção de bicombustíveis, visto que serão aplicadas em grande parte a materiais de baixo custo.



Equação 01. Equação de esterificação de ácido oleico.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Todos os reagentes e solventes foram obtidos de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. Óxido de Nióbio (II) (Nb_2O_5), óxido de silício (IV) (SiO_2), óxido cloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ e o etanol 99,9% foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido oleico foi obtido da Química Moderna (São Paulo, SP, Brasil).

2.2. Preparação dos heteropoliácidos suportados

As matrizes utilizadas como suporte foram aplicadas como obtidas comercialmente, exceto a matriz de ZrO_2 , que foi obtido pela reação de $ZrClO$ com NH_3 (10 mol/L) conforme descrito por Devassy et.al¹.

Para preparar os catalisadores suportados utilizou-se o ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Os catalisadores HPW suportados foram preparados pelo método de impregnação como descrito por Calimam². Foram preparadas soluções aquosas de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em HCl 0,1 mol/L (para evitar a hidrólise dos HPW). Foram preparados 10 mL de solução por grama do catalisador suportado, contendo a massa adequada do dopante, obtendo assim 10%, 30% e 50% m/m de HPW (e.g., HPW10/ Nb_2O_5 = 100,0 mg de HPW + 900,0 mg de Nb_2O_5).

O suporte (Nb_2O_5 , SiO_2 ou ZrO_2) foi adicionado à solução formando uma suspensão. A suspensão foi mantida sob agitação constante e evaporada a 80°C até que o material fosse totalmente seco. Em seguida o sólido obtido foi pulverizado e foi levado a estufa a 100 °C por 12 horas. As amostras de HPW suportadas foram divididas em três partes: uma porção foi armazenada sem tratamento em mufla e as outras duas porções calcinadas 200°C e a 300°C por 4 horas. O processo é apresentada do resumidamente na figura 01.

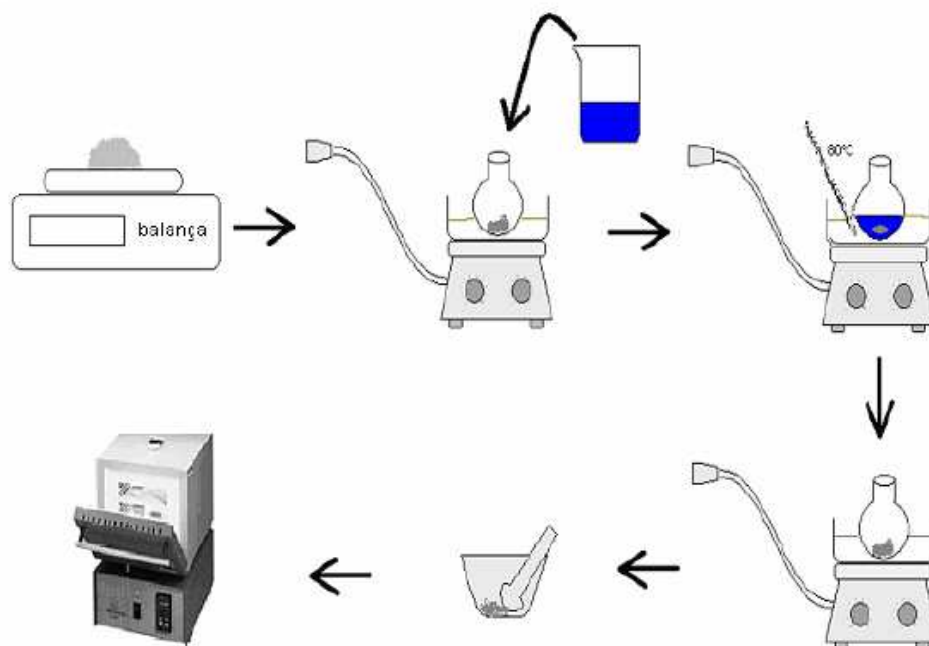


Figura 1. Preparação do HPW suportados em diferentes matrizes³.

2.3. Técnicas de caracterização dos catalisadores.

2.3.1 Medidas de Infravermelho (FTIR)

Foram obtidos espectros de IV do material produzido; os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução de 4 cm^{-1} com 16 acumulações). As análises foram realizadas em um equipamento FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconsfield Bucks, Inglaterra) em pastilhas de KBr (2,0 mg de amostra para 98 mg de KBr).

2.4. Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações

As reações de esterificação foram conduzidas em um reator de vidro tritubulado de 30 mL, com agitação magnética e condensador. Em um experimento típico uma quantidade de 284,5 mg de ácido esteárico, 10 mL de etanol, foi aquecida até a temperatura de (60°C)⁴, logo após foi adicionado 50,0 mg do catalisador. O progresso da reação foi avaliado continuamente coletando-se alíquotas em intervalos regulares e analisando-se por CG.

Os produtos obtidos foram identificados por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-EM), cromatógrafo Shimadzu GC17A e o espectrômetro de massas um MS-QP 5050A com uma coluna capilar DB5 (30 m de comprimento, 0,25 mm i.d., 0,25 m). O gás de arraste foi o hélio com velocidade de 2mL/min. As condições de análise foram: 80°C durante 1 min, depois um acréscimo de 10 °C/min até 250 °C. O detector de EM foi operado no modo de EI a 70 eV.

Na Figura 02 é mostrado um cromatograma típico obtido na análise dos produtos da esterificação do ácido oleico.

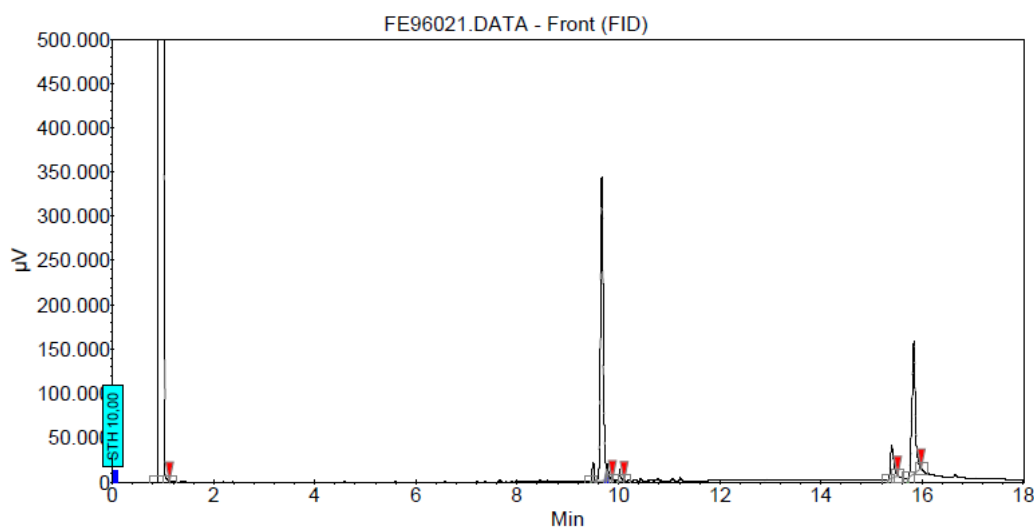


Figura 2: Cromatograma típico obtido para as reações de esterificação de ácido oleico com etanol.

A quantificação dos produtos de reação foi realizada empregando-se cromatografia gasosa associada à detecção por ionização de chamas (CG-FID). O equipamento empregado foi um cromatógrafo a gás modelo Varian 450 com FID, sendo H_2 o gás de arraste com velocidade de 1 mL/min. A temperatura sofreu as seguintes variações: 150°C durante 3 min, depois um acréscimo de 10°C/ min até 240°C.

Para quantificar os constituintes presentes na mistura reacional, foram realizadas integrações das áreas obtidas, utilizando-se tolueno como padrão interno, e calculadas pelo programa presente no próprio computador conectado ao CG-FID, sendo os resultados expressos em percentual proporcional a esta área.

2.5. Recuperação e reutilização dos catalisadores

Para os catalisadores de HPW suportados o procedimento consistiu em decantação, lavagem e secagem dos catalisadores. Logo

depois foi realizada a reutilização dos catalisadores recuperados em reações posteriores.

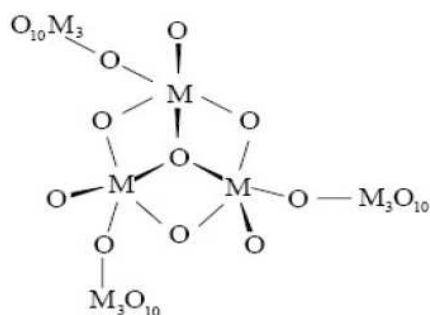
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos HPW suportados.

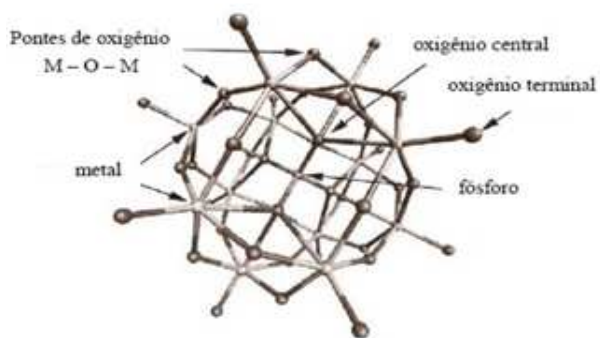
3.1.1 Espectros FTIR dos catalisadores heteropoliácidos suportados: $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ e $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$

As amostras de HPW suportados foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (IV), pois esta é uma das técnicas mais importantes para confirmar a presença do ânion de Keggin nas matrizes sólidas. A estrutura do íon de Keggin ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) é bem conhecida e é composta por um de tetraedro central PO_4 rodeado por 12 octaedros WO_6 organizados em quatro grupos de três octaedros com arestas comum, W_3O_{13} . Esses grupos são unidos por compartilhamento recíproco de vértice e têm um oxigênio em comum com o vértice do heteroátomo central. Esta estrutura dá origem a quatro bandas características diferentes relacionadas às diferentes posições dos átomos de oxigênio na estrutura (figura 3). Mesmo em amostras suportadas estas estruturas apresentam bandas características e intensas na região de impressão digital do íon de Keggin que ocorre entre 700 e 1200 cm^{-1} .

As bandas de absorção características apresentadas pelos heteropoliácidos (HPW) são ($\nu_{as}(P-O) = 1080\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(W=O_b) = 983\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(W-O_c-W) = 898\text{cm}^{-1}$, $\nu_{as}(W-O_e-W) = 797\text{cm}^{-1}$).



(a)



(b)

Figura 3: a) O grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin b) A estrutura de Keggin dos heteropoliácidos.⁵

No caso dos HPW 10% m/m suportados em nióbia não foi possível concluir que houve a impregnação, pois não foram observadas as bandas características com intensidade suficiente nos espectros obtidos. Tais resultados indicam que deve haver uma grande dispersão do HPW na amostra ou a formação de uma forte interação com o suporte, o que impede sua identificação por IV. Entretanto, quando se obtém os espectros dos materiais compósitos contendo HPW 30% m/m suportados em Nióbia, podemos verificar a presença da banda em torno de 1080 cm^{-1} (Figura 04) relativa ao estiramento $\nu_{as}(P-O)$. Todas as outras bandas foram sobrepostas pois o Nb_2O_5 apresenta uma forte banda na região de $500 - 1000\text{ cm}^{-1}$, dificultando assim a observação das bandas características do HPW.

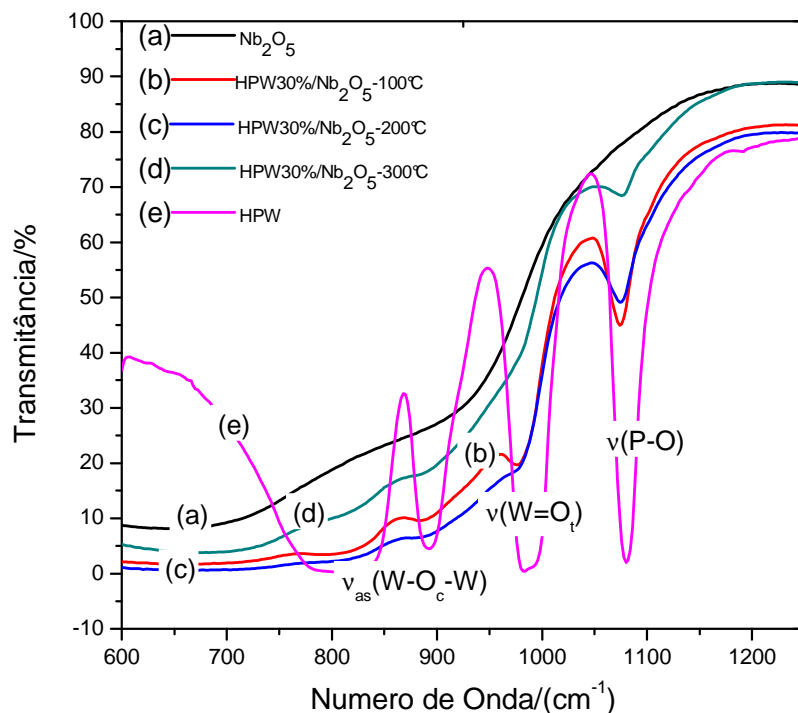


Figura 4: Espectros de IV do (a) - Nb_2O_5 ; (b) - $\text{HPW30}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -100°C; (c) - $\text{HPW30}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -200°C; (d) - $\text{HPW30}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -300°C; (e) - HPW .

Quando analisamos os IV das amostras onde se tem HPW 10% m/m suportado em SiO_2 não foi possível concluir se houve impregnação. Entretanto, nas amostras onde temos HPW 30% suportado em SiO_2 foi possível observar as bandas características do HPW ($\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_b) = 983\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W}) = 898\text{cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_e-\text{W}) = 797\text{cm}^{-1}$). As bandas de absorção são preservadas como pode ser visto na Figura 05. Esta observação confirma que a estrutura de Keggin dos HPW foi mantida; também pode ser observado que as bandas de absorção do $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_e-\text{W})$ que se encontram na faixa de 797cm^{-1} e $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}) = 1080\text{cm}^{-1}$ são encobertas por uma banda de absorção bastante intensa da sílica em torno de 800cm^{-1} e 1100cm^{-1} .

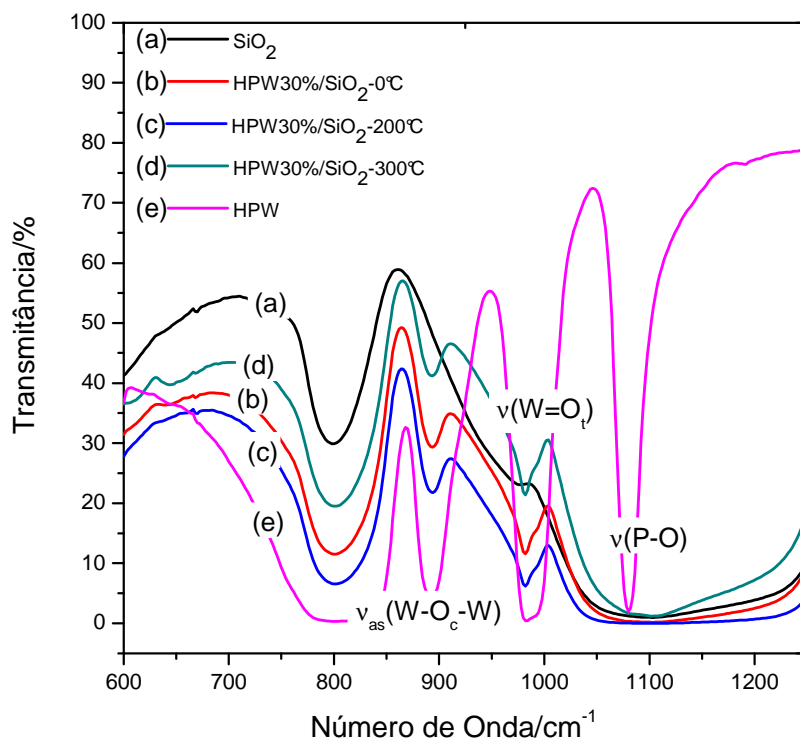


Figura 05: Espectros de FTIR do (a) - SiO_2 ; (b) - $\text{HPW30}/\text{SiO}_2$ -100°C; (c) - $\text{HPW30}/\text{SiO}_2$ -200°C; (d) - $\text{HPW30}/\text{SiO}_2$ -300°C (e) - HPW .

Para as amostras onde o HPW foi suportado em ZrO_2 também foi possível observar as bandas características do HPW ($\nu_{as}(P-O) = 1080\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(W=O_b) = 983\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(W-O_c-W) = 898\text{ cm}^{-1}$). Estes resultados mostram que o método usado para preparar esse tipo de catalisador suportado por impregnação em meio ácido conserva a estrutura de Keggin, mesmo em diferentes suportes.

Outro fato importante a ser observado é que até a temperatura de calcinação de $300\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorre alteração nas bandas de absorção, confirmando assim que a estrutura de Keggin se mantém intacta até esta temperatura. Quando se utilizou ZrO_2 como suporte a banda do $\nu_{as}(W-O_e-W)$ foi mascarada pela vibração de deformação das $\nu(O-Zr-O)$ como pode ser visto na Figura 06. O número de onda correspondente a 797 cm^{-1} e referente a uma das ligações mais fracas da estrutura de Keggin³. Para o ZrO_2 mesmo em concentração de 10% do HPW foi possível identificar as bandas características. Porém aqui também são apresentados os espectros de IV com HPW 30% m/m.

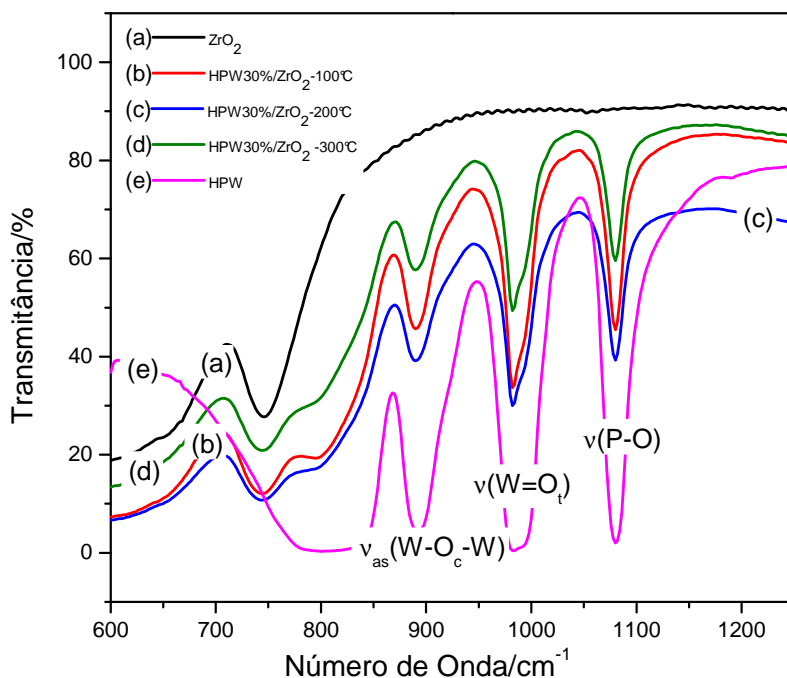


Figura 06: Espectros de FTIR do (a) ZrO_2 ; (b) HPW30/ ZrO_2 -100°C; (c) HPW30/ ZrO_2 -200°C; (d) HPW30/ ZrO_2 -300°C (e) HPW.

Os compósitos contendo HPW 50% m/m suportados em Nb_2O_5 , SiO_2 e ZrO_2 confirmam esta tendência apresentada apenas as bandas com maior intensidade certamente pelo aumento na quantidade de HPW nos compósitos.

3.1.2. Espectros de UV-Vis dos catalisadores de heteropoliácidos suportados: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$

A concentração de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nos compósitos foi medida por espectroscopia UV-Vis antes e depois de 6 horas de adsorção. A quantidade de HPW no sólido foi determinada pela EAA. Em todos os compósitos foram alcançados rendimentos de impregnação superior de 95%⁶.

3.2. Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações

A baixa área superficial do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($1\text{-}10\text{m}^2\text{g}^{-1}$) indica que existe uma pequena quantidade de íons H^+ disponíveis na superfície. Para contornar esses problemas, foram escolhidos suportes com maior área superficial. Foram selecionados o ZrO_2 com área superficial de ($60\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)⁶; Nb_2O_5 ($30\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)⁷ e SiO_2 ($392\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)⁸.

Na preparação de catalisadores heterogêneos importantes aspectos devem ser observados tais como o tratamento térmico, o método de síntese, a natureza do suporte, além da quantidade de catalisador; todos estes fatores podem afetar a eficiência do catalisador⁹.

Outro aspecto importante que pode afetar a eficiência do catalisador é o teor de água no suporte. Assim, todos os suportes sólidos foram completamente secos (ca. 120°C) antes da síntese de compósitos de HPW. Resultados de análise termogravimétrica descrita na literatura¹⁰ revelaram que para o zircônio contendo HPW, após o tratamento térmico em

120°C ocorre uma perda parcial de água de cristalização; entretanto, seis mols de água por mols íon de Keggin são mantidos na estrutura. Após a ativação em 200°C, HPW ainda mantém algumas moléculas de água de cristalização¹¹. Um tratamento a 300°C retira totalmente as águas de hidratação. Todavia, á temperaturas maiores que 400°C, a estrutura começa a ser destruída.

Neste trabalho o tratamento térmico empregado foi o mesmo para todos os catalisadores e suportes portanto, é razoável concluir que embora não quantitativamente determinado, o efeito da quantidade de água é o mesmo em todos os casos.

3.2.1. Efeito da temperatura

A temperatura do tratamento térmico foi um dos parâmetros selecionados para uma comparação entre as atividades catalíticas de compósitos HPW diferentes. De maneira geral, menores temperaturas de tratamento (100°C) podem favorecer o processo de lixiviação quando os dopantes são dispersos no suporte pelo método de impregnação.

A redução da área de superfície pode ser favorecida pela temperatura mais alta (300°C). Nas figura 07, 08 e 9 são apresentados os efeitos dos tratamentos térmicos para os cada suporte escolhido Nb₂O₅, ZrO₂ e SiO₂. Em cada caso também são apresentados os resultados da reação com solvente/substrato sem catalisador, utilizando o suporte como catalisador, e com o catalisador HPW em fase homogênea.

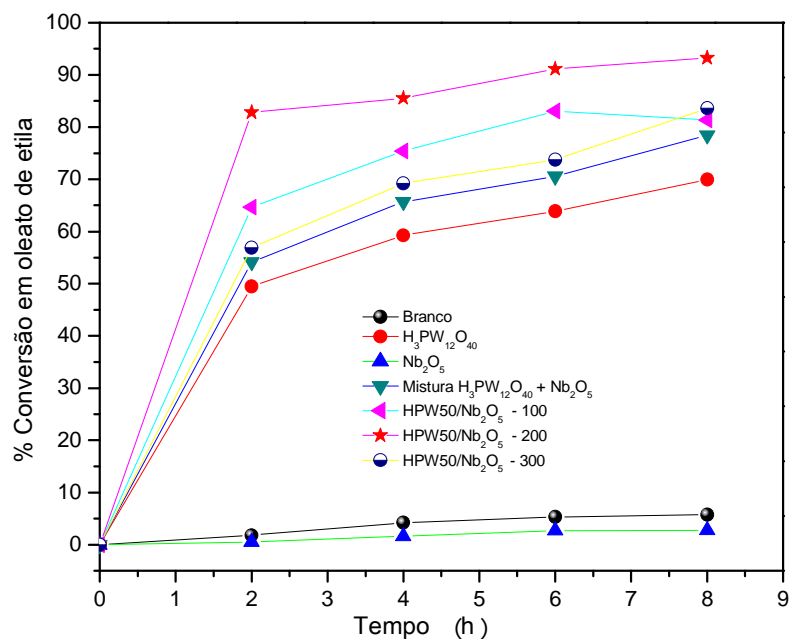


Figura 07: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW50/Nb₂O₅. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Apesar da elevada razão molar entre ácido oleico/etanol 1:155, a esterificação de ácido oleico com etanol realizado na ausência dos catalisadores ácidos (HPW) produziu baixos rendimentos. Por exemplo, foi obtida uma conversão de aproximadamente 10% após 8 horas de reação. Além disso, apesar da acidez de Lewis do suporte, quando esta reação foi realizada nas mesmas condições na presença também não se obteve bons rendimentos mesmo após 8h de reação (ca. 9%).

Quando analisamos as reações catalisadas por H₃PW₁₂O₄₀ puro ou pela mistura mecânica H₃PW₁₂O₄₀ e Nb₂O₅, observamos que altas conversões são alcançadas em 8 h de reação (ca. 86%). Que pode ser atribuído em ambos os casos a atuação do HPW como catalisador homogêneo. Quando partimos para a análise do material suportado,

podemos verificar que também obtivemos boas conversões após 8 horas de reação (ca. 66%).

Em uma análise mais detalhada, podemos perceber que o desempenho de $H_3PW_{12}O_{40}$ em Nb_2O_5 sofre uma forte influência do tratamento térmico, sendo que os melhores resultados foram observados em $200^\circ C$. Por outro lado, os piores resultados foram obtidos para o tratamento térmico a $300^\circ C$. Este fato pode estar relacionado com uma possível lixiviação do catalisador, ou com a redução da área superficial provocada pelo tratamento térmico.

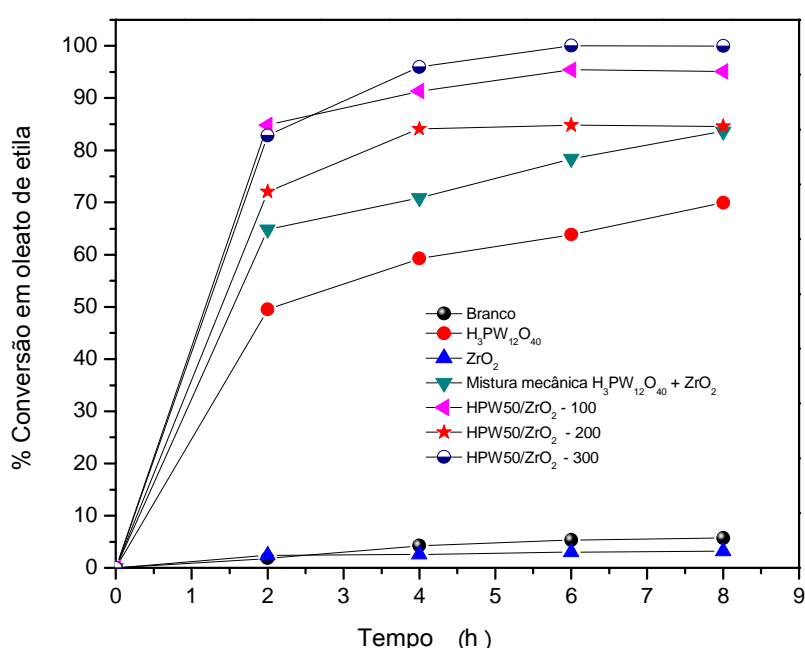


Figura 08: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW50/ ZrO_2 . *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW); $60^\circ C$.

Quando analisamos os resultados obtidos na reação catalisada pela mistura mecânica $H_3PW_{12}O_{40}$ e ZrO_2 , observa-se que nesta houve um desempenho melhor do que quando se usa somente o $H_3PW_{12}O_{40}$. Possivelmente isto pode ser atribuído à ação do ácido de Lewis (ZrO_2)

associada ao ácido de Brønsted $H_3PW_{12}O_{40}$. Estes resultados também podem estar relacionados com a capacidade de cada material ser lixiviado. Aqui já se percebe claramente a influência do suporte no preparo do catalisador, pois, no caso do suporte Nb_2O_5 , os resultados foram bem diferentes. Esta diferença também pode estar relacionada ao comportamento do suporte em relação à variação da área superficial com o tratamento térmico.

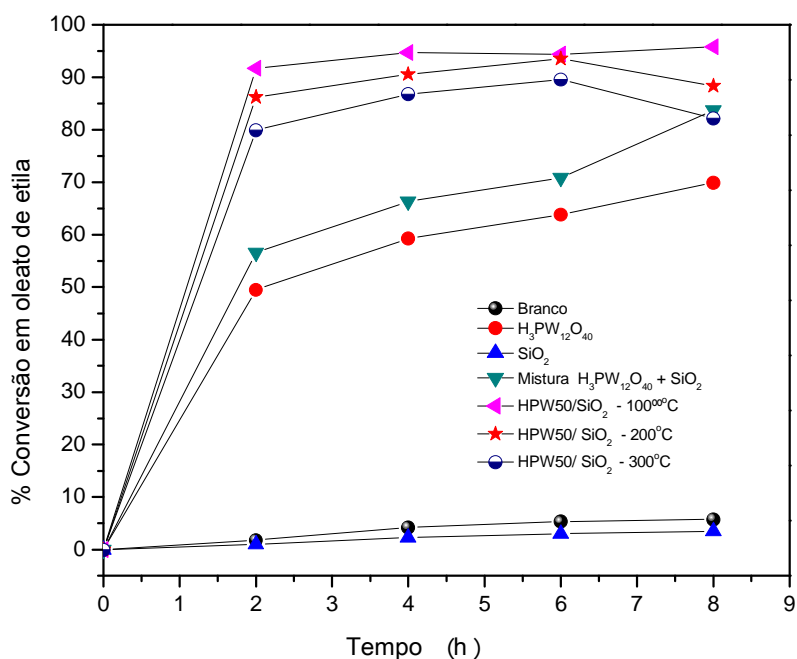


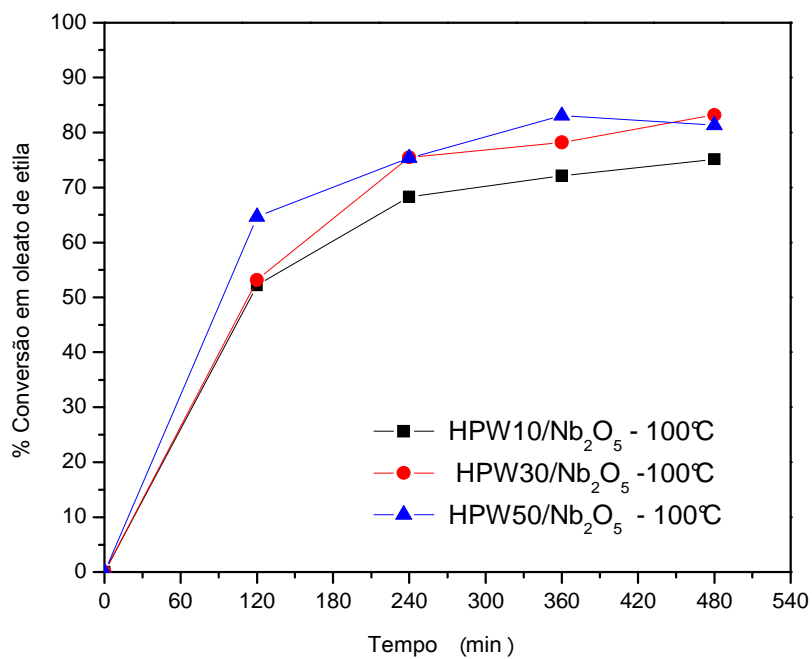
Figura 9: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW50/ SiO_2 . *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60^oC.

A mistura mecânica se apresentou mais eficiente que o $H_3PW_{12}O_{40}$ e que todos os materiais suportados, indicando que existe um efeito somatório dos heteropoliácidos e do SiO_2 . Porém, quando se analisa os resultados para o $H_3PW_{12}O_{40}$ suportados em SiO_2 existe um decréscimo

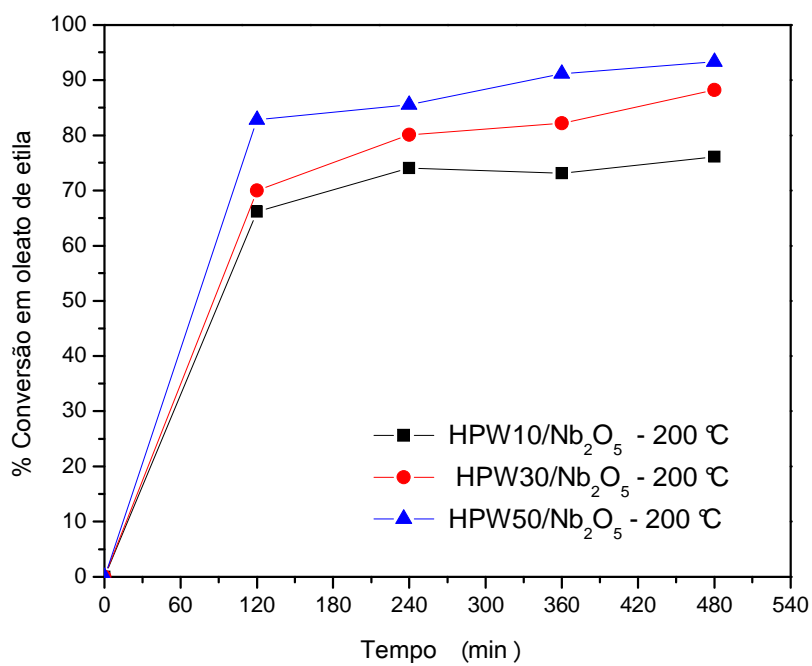
na conversão sendo que o compósito que sofreu o menor tratamento térmico, apresentou uma menor conversão. Diferente do comportamento apresentado pelo óxido de zircônio e nióbio. Em todos os casos para se ter uma melhor idéia do que está acontecendo precisamos ainda analisar os testes de lixiviação apresentados em seções posteriores.

3.2.2. O efeito de Quantidade de $H_3PW_{12}O_{40}$ na atividade catalítica.

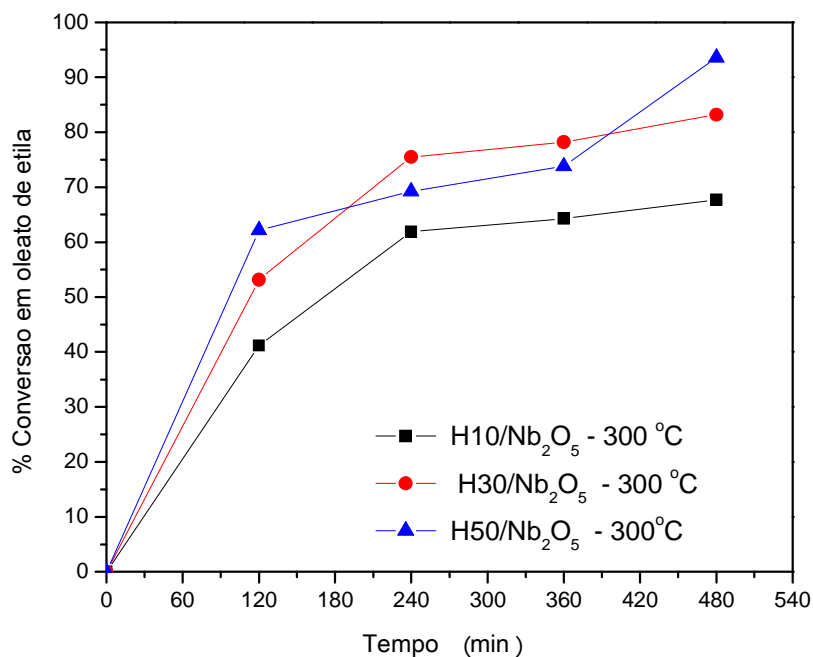
Dentre os muitos casos, existem abordagens óbvias para melhorar e otimizar o rendimento das reações catalíticas. Entre eles, é destacado um aumento na quantidade dos reagentes e do catalisador. Como a quantidade do catalisador pode afetar notavelmente a eficácia das reações curvas cinéticas foram obtidas respectivamente para as reações de esterificação catalisadas por HPW/ Nb_2O_5 com quantidades de HPW igual a 10, 30 e 50% m/m, que são apresentadas na Figura 10. Neste caso são apresentados os resultados para as três temperaturas de tratamento térmico já que este é um parâmetro a ser analisado.



(a)



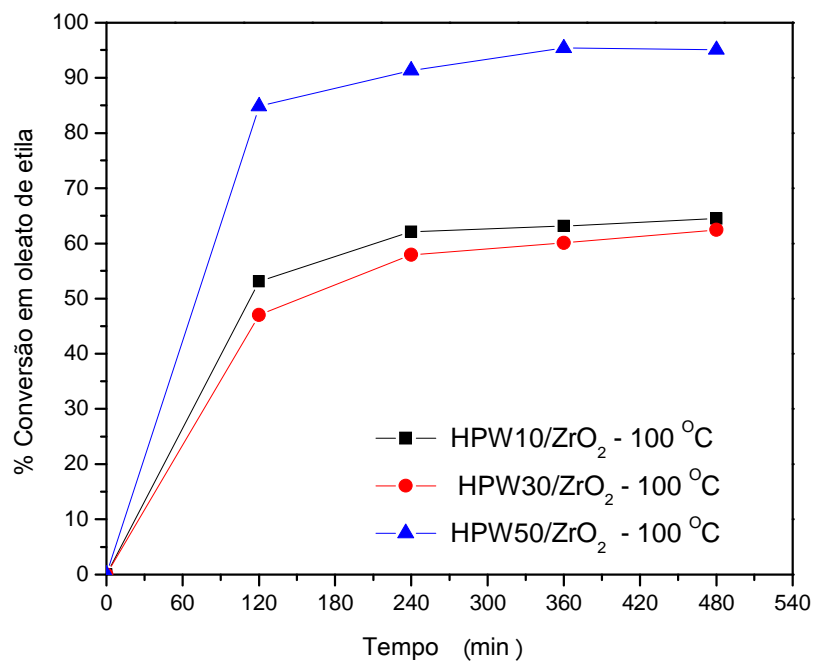
(b)



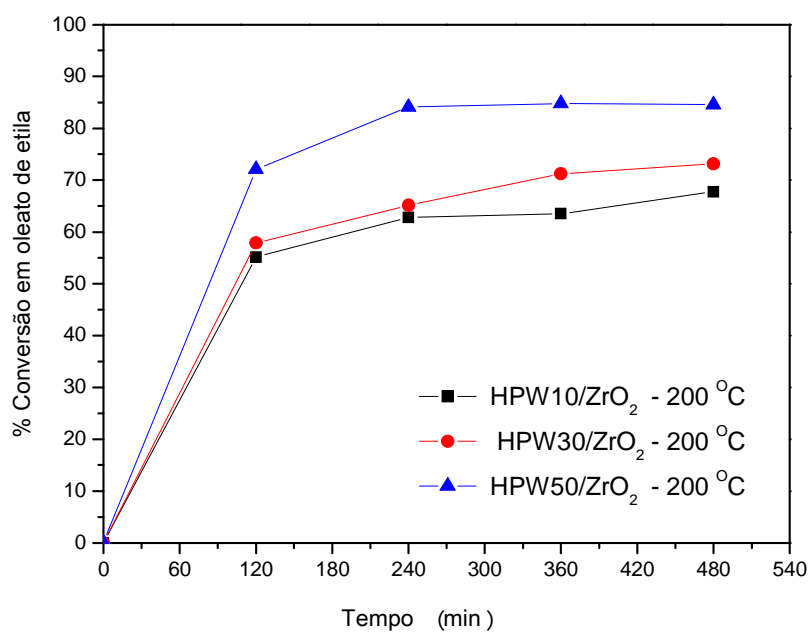
(c)

Figura 10. Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW suportados em nióbia em diferentes concentrações de HPW (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 300°C. Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa/massa de HPW); 60°C.

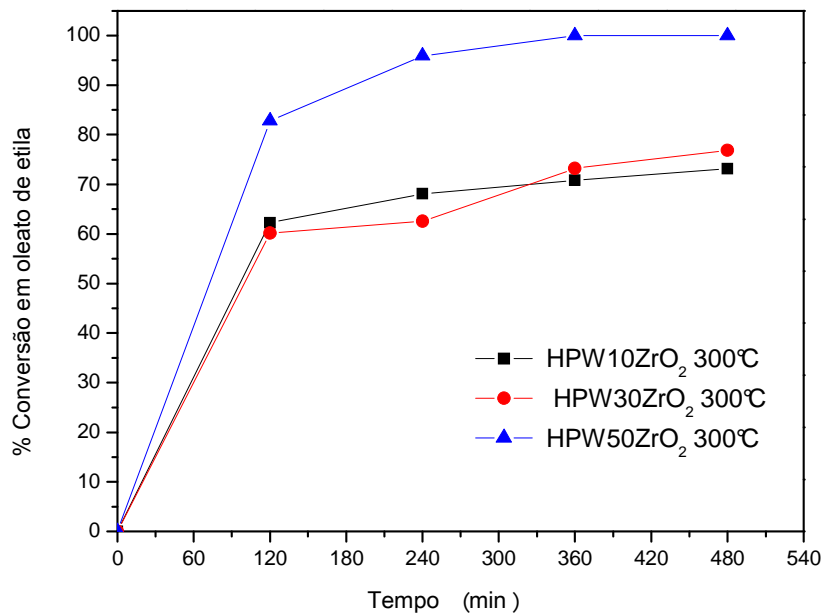
Na Figura 11 (a-c) é apresentado o efeito do aumento da massa do catalisador em compósitos de HPW/ZrO₂ preparados em diferentes temperaturas. Pode-se perceber claramente a influência da quantidade de HPW na amostra. Quando se tem compósitos com quantidades de 10 e 30% em todas as temperaturas, temos conversões inferiores aos apresentados pelos compósitos com concentrações de 50%. Este comportamento é minimizado quando se trata dos compósitos obtidos com tratamento térmico a 200°C.



(a)



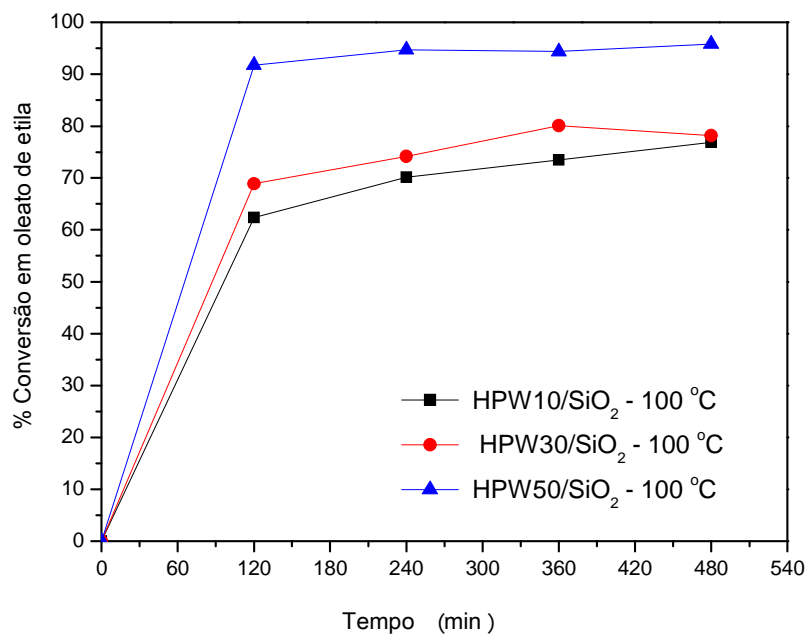
(b)



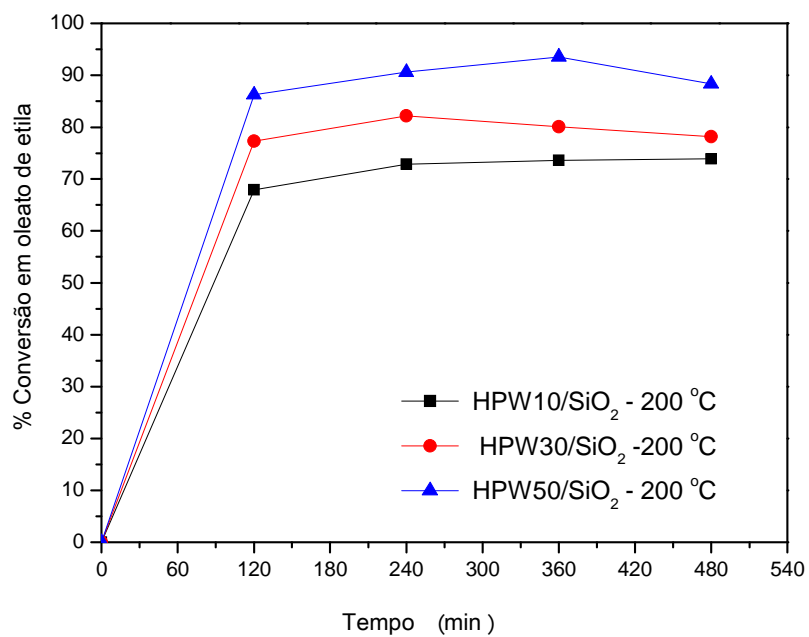
(c)

Figura 11: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW suportados em ZrO₂ em diferentes concentrações de HPW (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 300°C. Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

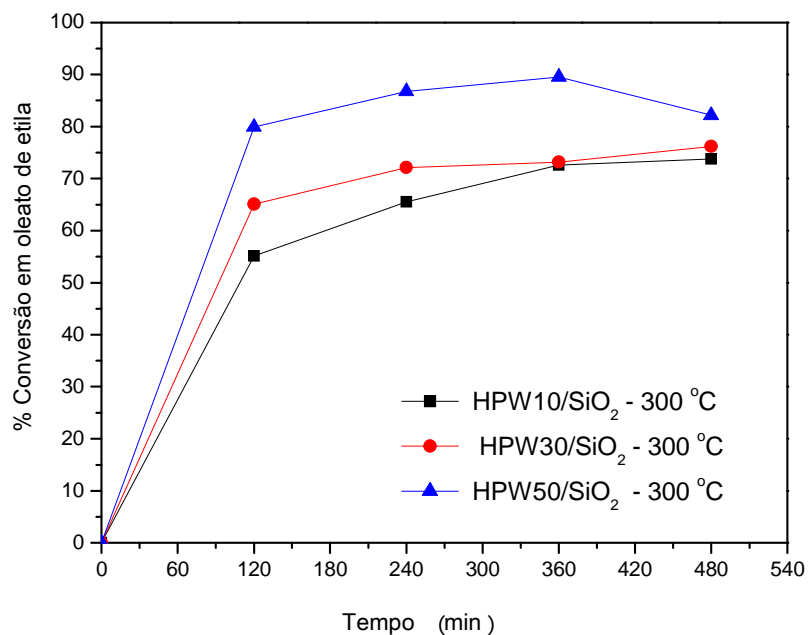
Na Figura 12 (a-c) é apresentado o efeito do aumento da massa de catalisador em diferentes temperaturas para o SiO₂.



(a)



(b)



(c)

Figura 12: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW suportados em SiO₂ em diferentes concentrações de HPW (a) 100°C, (b) 200°C e (c) 300°C. Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Na figura 12 é apresentado o efeito do aumento da massa de catalisador em compósitos de HPW/SiO₂ preparados em diferentes temperaturas. O comportamento dos compósitos de HPW/SiO₂ são bem parecidos com os comportamentos observados para os compósitos de HPW/Nb₂O₅ e HPW/ZrO₂.

3.2.3. O efeito da natureza do suporte na atividade catalítica de compósitos H₃PW₁₂O₄₀

Na Figura 13 é apresentado o estudo cinético para as reações de esterificação do ácido oleico suportados em diferentes matrizes a 100°C.

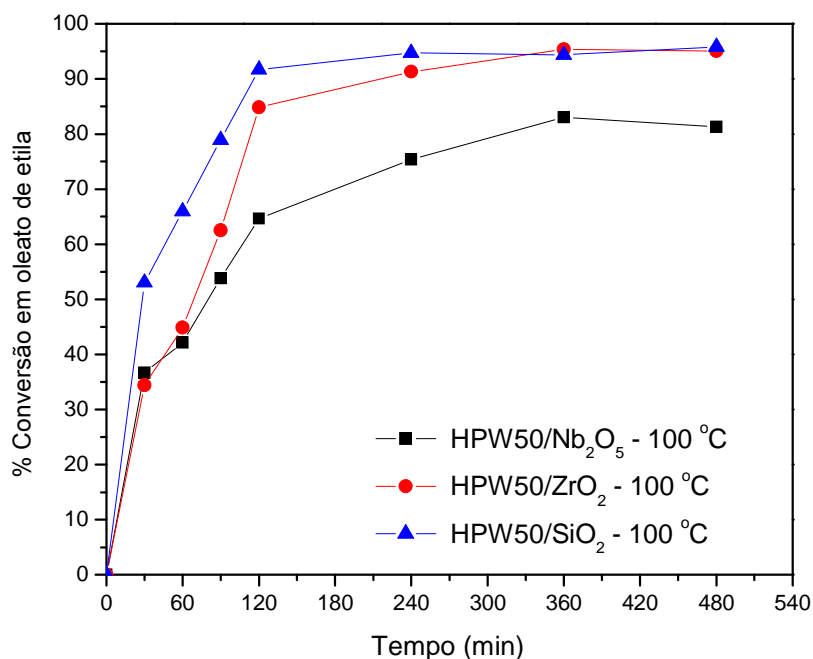


Figura 13: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW 50 % m/m em diferentes suportes a 100°C. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Analisando as curvas podemos perceber claramente que o HPW50/Nb₂O₅ apresenta um menor conversão se comparado com HPW50/SiO₂ e HPW50/ZrO₂. Em uma primeira análise pode-se concluir que os compósitos obtidos com suportes de SiO₂ e ZrO₂ são mais eficientes que os compósitos obtidos com Nb₂O₅. Porém, como trata-se de catálise heterogênea, além do rendimento da reação deve-se também observar a estabilidade do catalisador. Para concluir definitivamente sobre a eficiência do catalisador heterogêneo, deve-se considerar sua estabilidade a sua de ser reutilizado.

Na Figura 14 é apresentado o estudo cinético para as reações de esterificação do ácido oleico suportado em diferentes matrizes a 200°C.

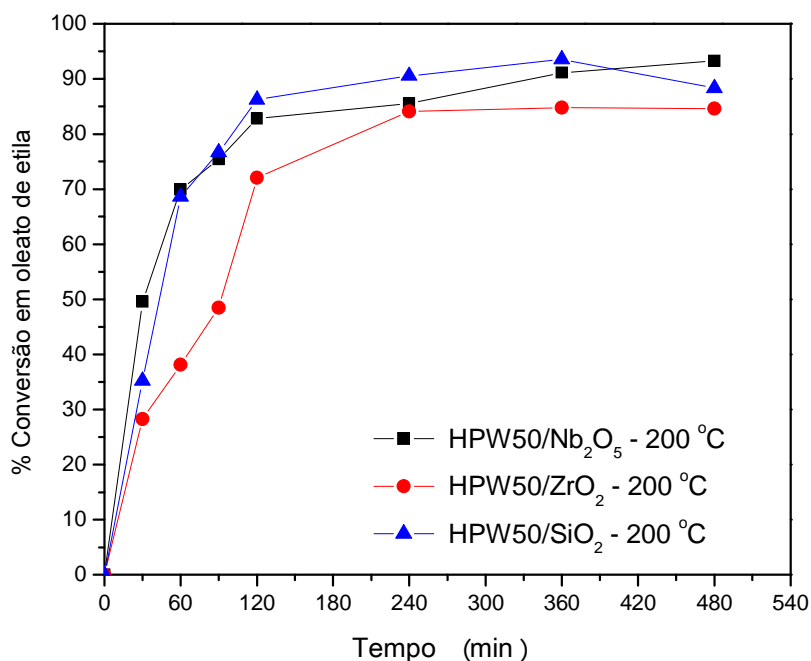


Figura 14: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW 50% m/m em diferentes suportes a 200°C. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Neste caso os três compósitos apresentaram boas conversões após 8 horas de reação, sendo que o compósito de Nb₂O₅ apresentou uma melhor conversão. Algo não verificado nos compósitos com tratamento térmico a 100°C, o que o indicio que houve uma lixi viação dos compósitos HPW50/SiO₂ – 100 e HPW50ZrO₂ - 100.

Na Figura 15 é apresentado o estudo cinético para as reações de esterificação do ácido oleico suportado em diferentes matrizes a 300°C.

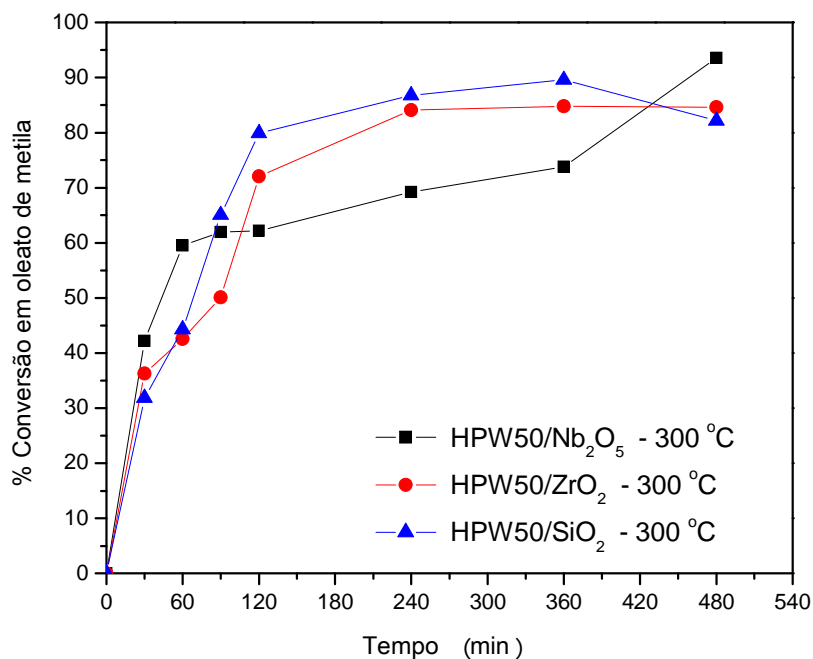


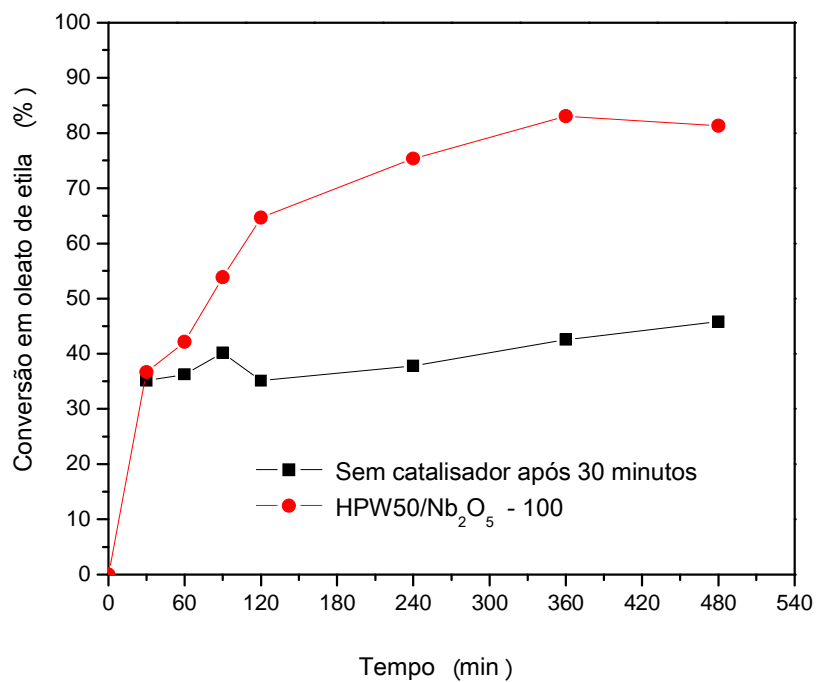
Figura 15: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por HPW 50 % m/m em diferentes suportes a 300°C. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmols); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Aqui também os três compósitos apresentaram bons resultados de conversão após 8 horas de reação, sendo que o compósito de Nb₂O₅ apresentou um melhor rendimento confirmando que nos tratamentos térmicos a 100°C houve possivelmente lixiviação dos compósitos H50SiO₂ e H50ZrO₂.

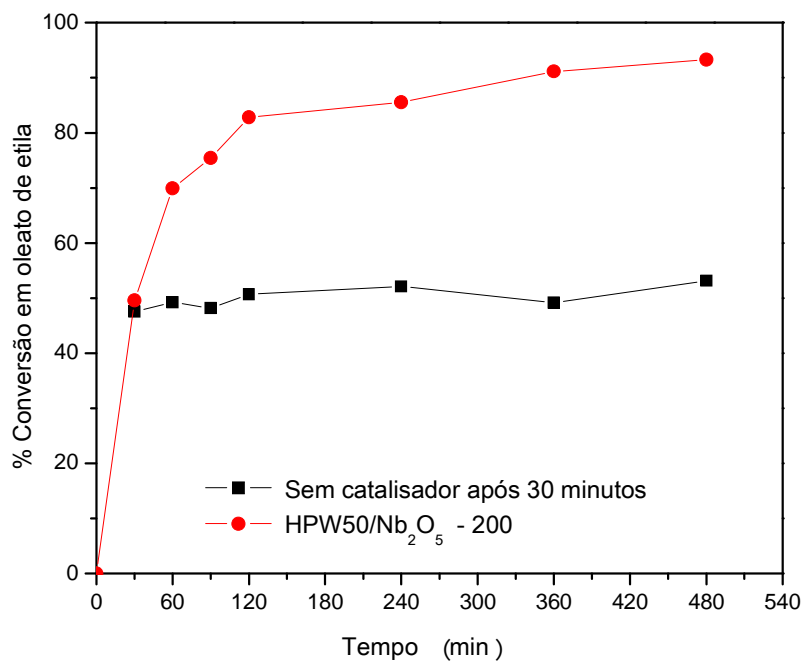
3.2.4. Avaliação da lixiviação do catalisador

Conceitualmente, lixiviação de catalisador é geralmente associada com sua mudança de fase. Por exemplo, o componente ativo de um catalisador sólido ácido insolúvel pode lixiviar lentamente em solução por algum mecanismo, talvez envolvendo quebra de ligações. A lixiviação de um catalisador pode afetar sua reutilização e a sustentabilidade ambiental, inviabilizando assim a sua aplicação industrial¹². Quando o catalisador lixivia e migra para a fase dos reagentes e produtos, o sistema sem catalisador sólido deve apresentar alguma atividade catalítica. Assim, um processo eficiente que permite avaliar se há qualquer lixiviação é remover o catalisador da reação e continuar a reação em sua ausência.

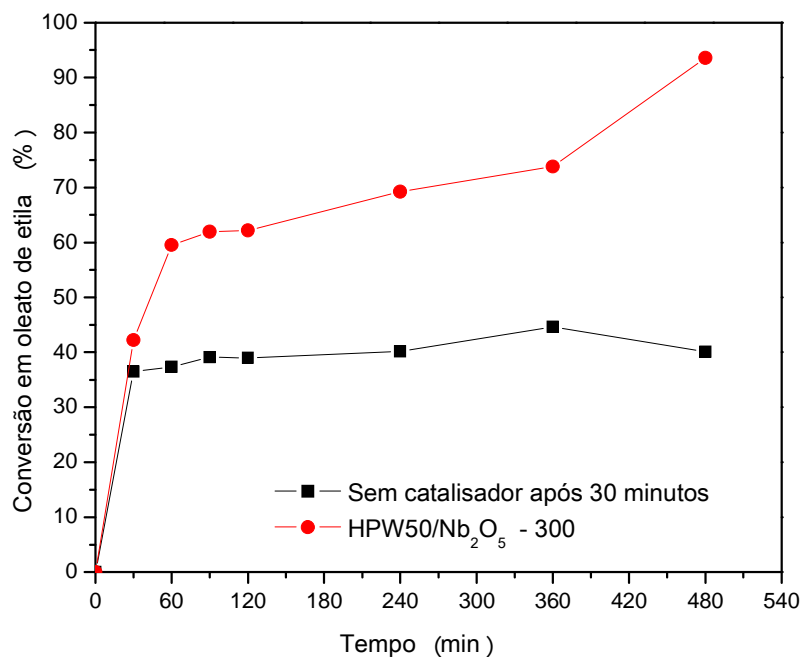
Nas Figuras 16 a 18 são exibidas as curvas cinéticas das reações catalisadas por compósitos de HPW em diferentes suportes antes e depois da remoção do catalisador. Como já foi dito, esta é uma maneira eficiente para determinar se o catalisador sofreu ou não lixiviação.



(a)



(b)

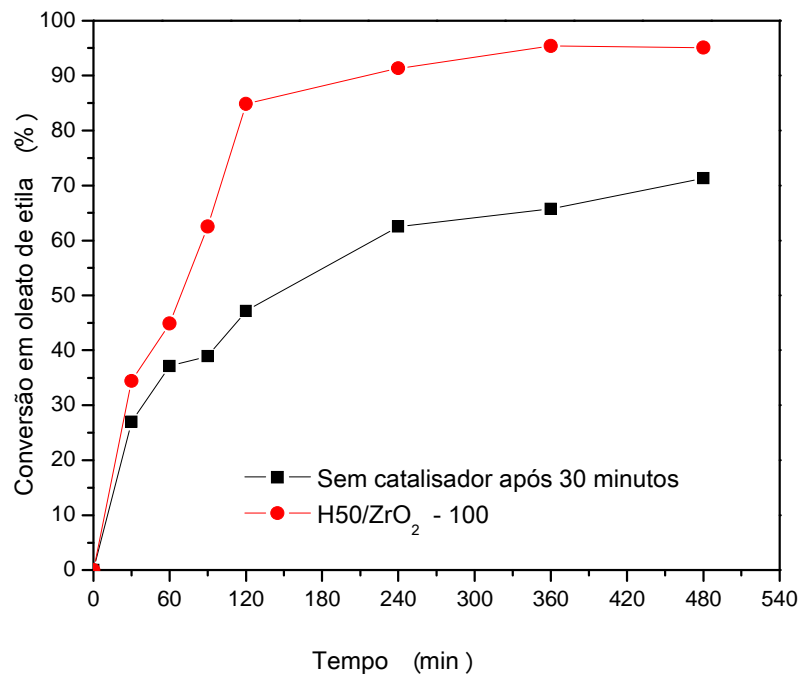


(c)

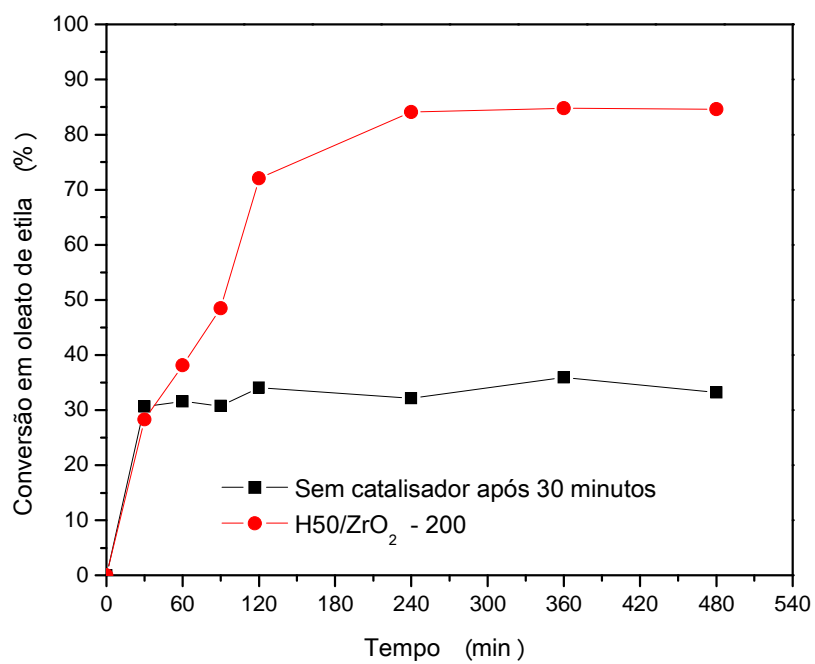
Figura 16: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisada por (a) HPW50/Nb₂O₅ - 100 (b) HPW50/Nb₂O₅ - 200 e (c) HPW50/Nb₂O₅ - 300.

Verificou-se que os compostos obtidos nas temperaturas de 200°C ou 300°C, parecem ser mais estáveis nas condições reacionais e, podemos perceber que depois de remover o catalisador, a conversão de ácido oleico em oleato de etila permanece constante. No entanto, quando o catalisador foi sintetizado a 100°C, houve um pequeno aumento na conversão de ácido oleico, sugerindo que possivelmente uma parte do HPW pode ter lixiviado para a solução da reação. Estes resultados sugerem que a 100°C as interações formadas entre o HPW e o suporte são fracas sendo possivelmente quebradas pelo contato do catalisador com o meio reacional.

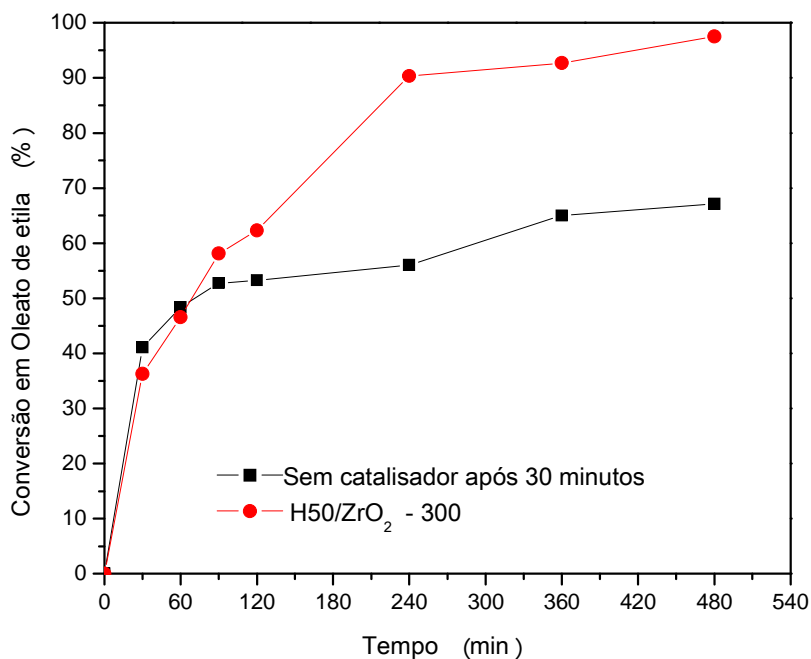
Na Figura 17 são apresentados os resultados para o HPW suportado em óxido de zircônia.



(a)



(b)

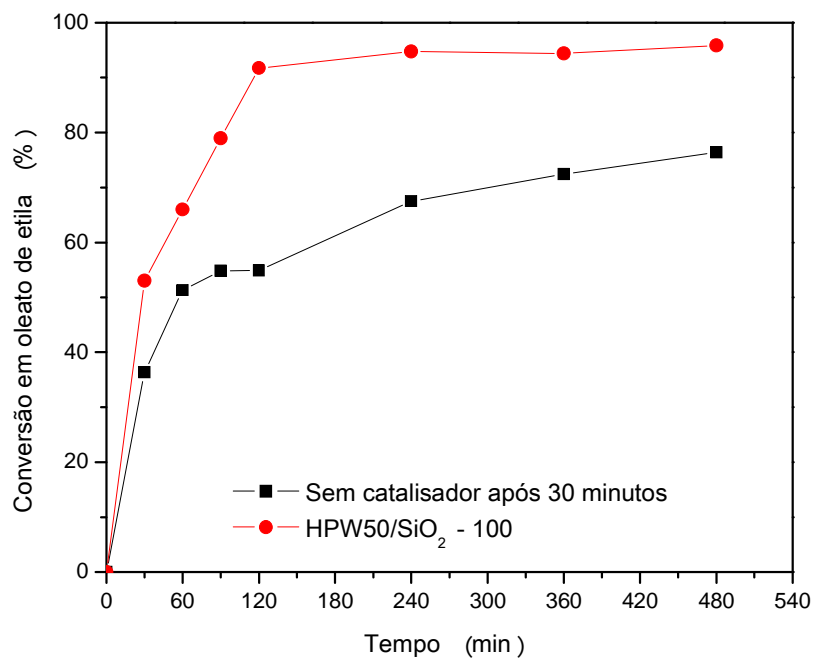


(c)

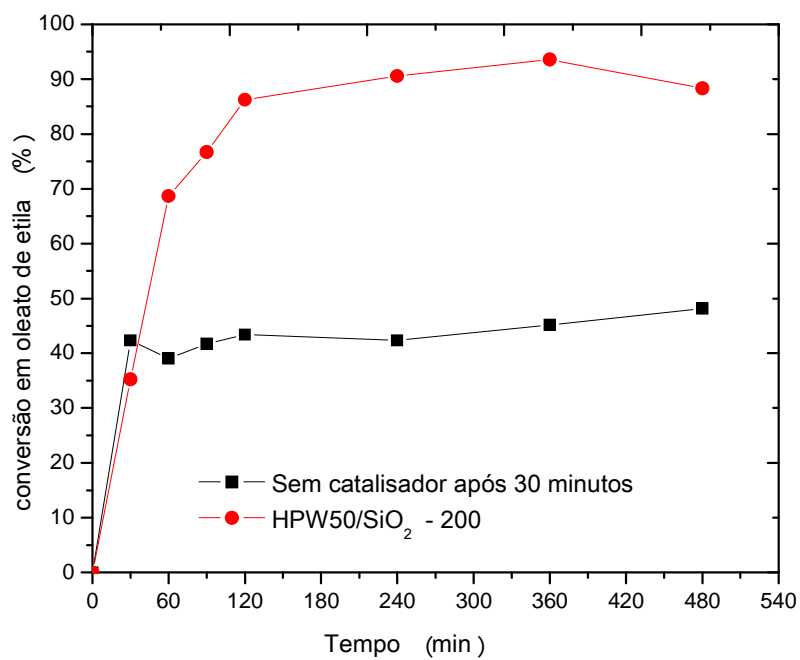
Figura 17: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisada por (a) HPW50/ZrO₂ - 100 (b) HPW50/ZrO₂ - 200 e (c) HPW50/ZrO₂ - 300..*Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Quando analisamos os testes de lixiviação para a zircônia, podemos perceber que apenas o tratamento térmico a 200°C tem resultado satisfatório quando se trata da estabilidade do material no meio reação. Quando produzimos compósitos com os tratamentos térmicos a 100°C e 300°C a conversão do ácido oleico em oleato de etila se processa mesmo depois da retirada do catalisador, isto mostra que uma boa parte do HPW migrou para a solução. Uma explicação pode estar relacionada com a desidratação do HPW dificultando a interação do mesmo com o suporte.

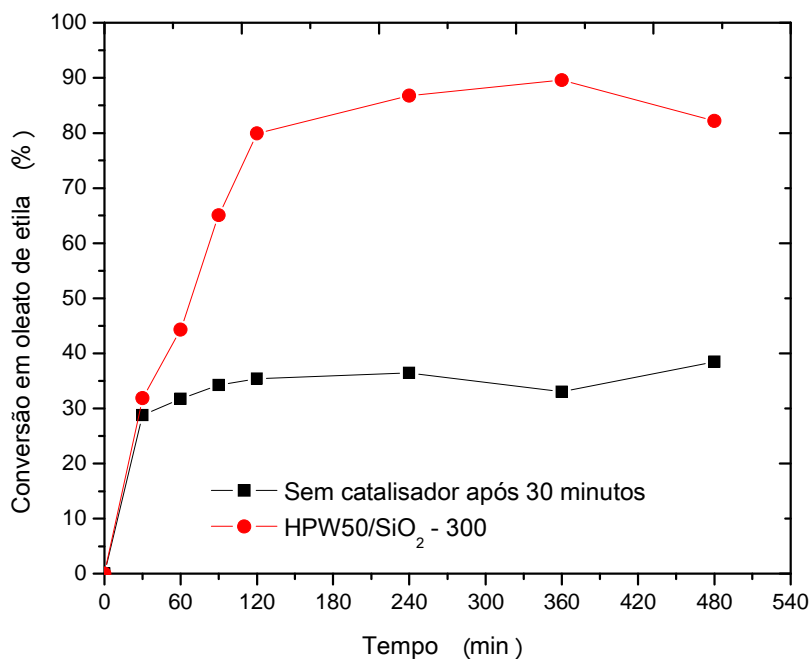
Na Figura 18 são apresentados os resultados para o HPW suportado em óxido de silício.



(a)



(b)



(c)

Figura 18: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisada por (a) HPW50/SiO₂ - 100 (b) HPW50/SiO₂ - 200 e (c) HPW50/SiO₂ - 300. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155 mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW); 60°C.

Os testes de lixiviação para os compósitos de HPW em SiO₂ obtidos em diferentes temperaturas mostram que para o tratamento térmico a 100°C, uma boa parte do catalisador lixiviou. Para o tratamento a 200°C, uma parte do catalisador lixiviou e para o tratamento térmico a 300°C não ocorreu lixiviação. Percebe-se assim que no caso do SiO₂ o tratamento térmico pode favorecer a fixação do HPW no suporte.

Um fato importante é que os resultados da eficiência do catalisador não dependem somente da temperatura, pois se verifica que a natureza do catalisador é extremamente importante quanto ao processo de impregnação no suporte.

Outro procedimento que permite dizer em termos qualitativos se ocorreu a lixiviação é um teste com a solução resultante da reação de esterificação. Este teste consiste na análise do teor de HPW pela redução do íon de Keggin com ácido ascórbico e formação de um complexo azul do heteropoliácido. Isto permitiu confirmar os resultados de lixiviação.

3.2.5. *Recuperação e reutilização do catalisador*

A maior vantagem dos catalisadores heterogêneos sobre os homogêneos está relacionada ao tempo de vida prolongado do catalisador sólido para a produção de ésteres de etila. No entanto, a lixiviação do componente ativo do catalisador pode causar sua desativação. Então, testes de recuperação e reutilização devem ser realizados somente para catalisadores que não lixiviam com facilidade. Pela estabilidade apresentada foi escolhido o HPW50/Nb₂O₅-200°C para o processo de recuperação/reutilização. Os resultados são apresentados na figura 20.

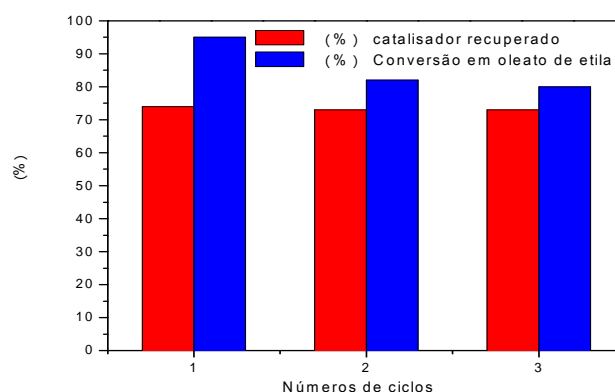


Figura 19: Recuperação e rendimentos do catalisador de HPW50/Nb₂O₅ - 200, obtido por filtração ^{a, b, c}. Procedimentos e taxas de conversão de ácido oleico obtidos a partir de sua esterificação com etanol. ^aCondições de reação: ácido oleico (1.0 mmol); catalisador (50,0 mg); 60°C e etanol (155.0 mmol). ^b As taxas de recuperação calculadas no catalisador inicial massa. ^c. Em todas as execuções catalisador fresco foi adicionado para atingir a massa de 50,0 mg.

Os resultados mostram que a atividade catalítica do HPW50/Nb₂O₅ -200°C sofreu um leve declínio com os ciclos de recuperação/reaproveitamento. No entanto, estes resultados são promissores, pois na indústria utiliza-se com frequência a reposição dos catalisadores no meio reacional.

A taxa de recuperação do catalisador manteve-se constante (ca. 72-75%) porém, como já vimos, o HPW50/Nb₂O₅ - 200°C não sofre um processo de lixiviação (figura 17a). Pode-se concluir que, provavelmente, o procedimento utilizado na recuperação do catalisador não é tão eficiente como desejado.

O procedimento utilizado para recuperação do catalisador envolve sua separação de reação por filtração, lavagem com hexano, secagem a 100°C e, em seguida, o catalisador tem sua massa de terminada. Perdas de massa através destas várias etapas podem estar ocorrendo. Um tratamento mais detalhado do processo de recuperação do catalisador pode levar a métodos eficientes que podem atingir taxas de recuperação mais altas melhorando assim a eficiência do método. Ainda estão sendo realizados outros testes nesta direção.

3.2.6. *Mecanismos propostos para a ação do catalisador*

O ácido 12-tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀) é o heteropoliácido mais forte da série de Keggin sendo completamente ionizável na água. Medições de pKa em solventes orgânicos mostraram que seu pKa é de 100 unidades mais ácido que o ácido sulfúrico¹³; por conseguinte, é bastante provável que sua ionização em etanol ocorre em maior extensão. Assim, é possível que catalisadores HPW em matrizes diversas passem pelo menos por uma ionização parcial ao longo de reação de esterificação de ácido oleico em etanol, conforme descrito pelo equilíbrio mostrado na Figura 20.¹⁴

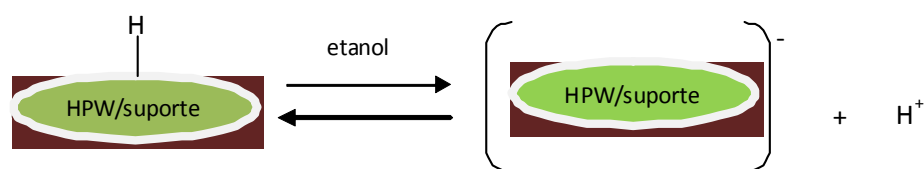


Figura 20: Equilíbrio de ionização parcial do catalisador HPW/suporte na solução de etanol.

Conseqüentemente, se esta parte do caminho da reação é semelhante aos sistemas homogêneos, as outras etapas comumente envolvidas em reações de esterificação (por exemplo, protonação do grupo carbonila do ácido graxo, ataque da molécula de álcool ao ácido graxo protonado, eliminação de água e etc.) podem proceder conforme descrito na Figura 21.

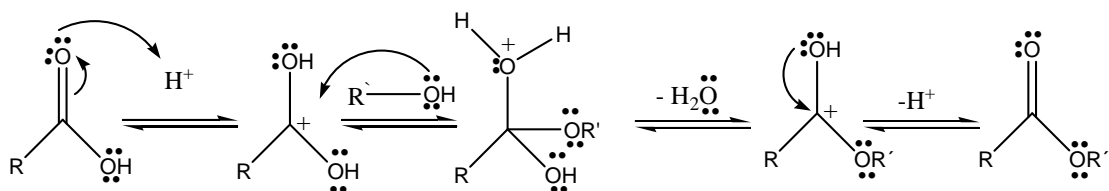


Figura 21: Mecanismo de formação de éster catalisada pelo íon H^+ em solução.

Por outro lado, também é possível que outras moléculas de ácidos graxos podem ser ativadas através de protonação na superfície do catalisador suportado. Assim, uma proposta alternativa é exibida na figura 22.

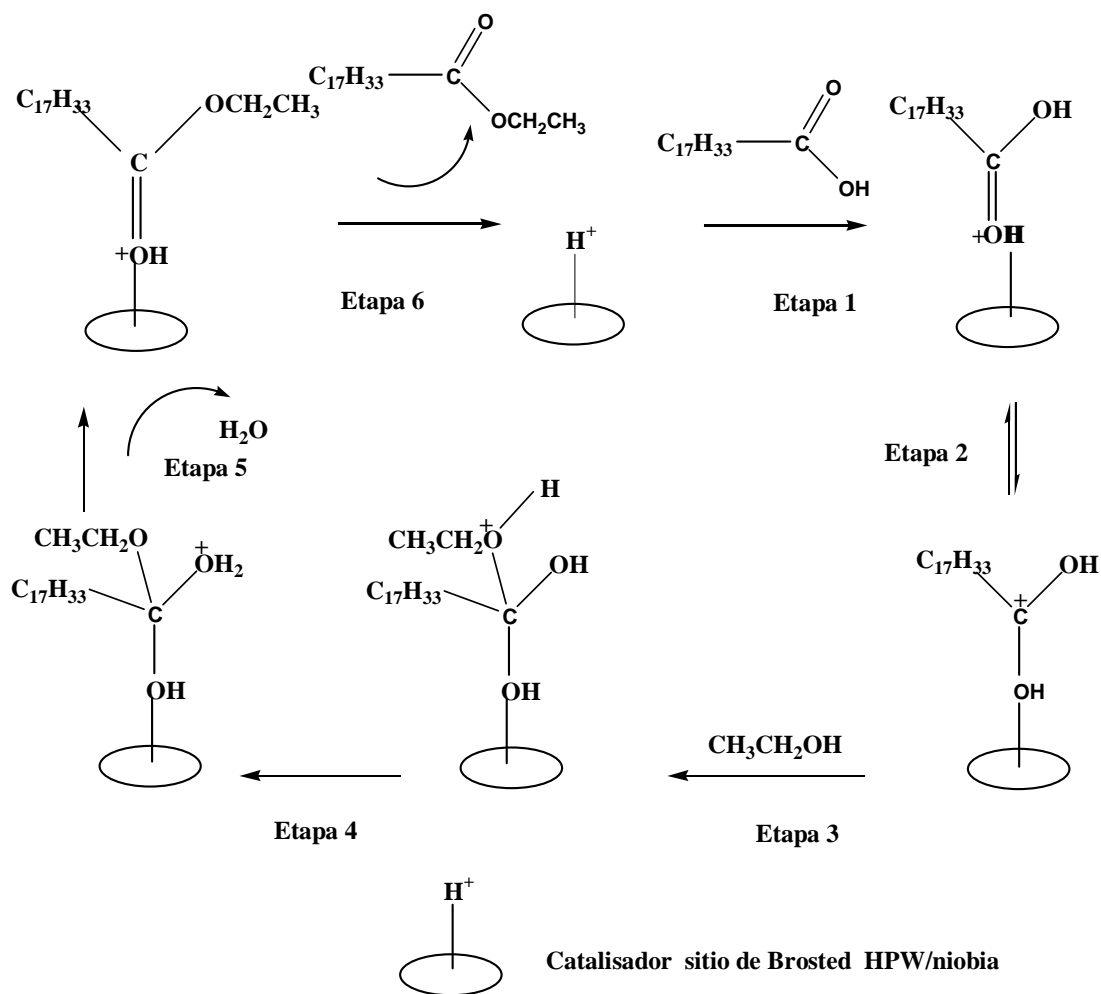


Figura 22: Proposta de um mecanismo alternativo de formação de éster catalisada pelo íon H^+ em catalisadores sólidos em solução. ^{15,16}

De acordo com este mecanismo (Figura 23), todas as etapas da reação de esterificação de ácido oleico com etanol ocorrem na superfície do catalisador HPW/suporte. No entanto, também é possível que a formação de oleato de etila possa ocorrer pelos dois caminhos de reação. Embora ambas as propostas sejam plausíveis, é importante observar que são necessários estudos *in situ* para uma descrição mais detalhada do mecanismo desta reação.

4. CONCLUSÕES

A eficiência do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ imobilizada pelo método de impregnação em óxidos de silício, zircônio e nióbio foi avaliada na esterificação de ácido oleico em etanol na temperatura de 60°C . Todos os catalisadores foram tratados nas temperaturas 100, 200 e 300°C . Observou-se como uma tendência geral, que a atividade catalítica diminui na série $\text{HPW}/\text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{HPW}/\text{ZrO}_2 > \text{HPW}/\text{SiO}_2$. Dos testes de lixiviação pode-se concluir que os catalisadores Nb_2O_5 são mais estáveis nas condições de reação estudadas, no entanto, o procedimento de recuperação utilizado deve ser reavaliado apesar de obtermos rendimentos razoáveis de recuperação (ca. 75%) com altas taxas de conversão do ácido oleico nos experimentos de reutilização. Embora ainda não terminada, a presente metodologia oferece várias vantagens tais como rendimentos elevados, procedimento simples para recuperação e reutilização do catalisador e condições brandas de reação.

5. REFERÊNCIAS

1. Biju M. D.; Halligudi, S.B. *J. of Cat.*, **2005**, 236, 313.
2. Caliman, E.; *Tese de Doutorado*, UNB, Brasília, **2005**.
3. de Oliveira, C.F.; *Dissertação de mestrado*, UNB, Brasília, **2007**.
4. da Silva, M.J.; Cardoso, A.L.; Neves, S.C.G.; *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 1718.
5. Prado, R.G.; *Dissertação de mestrado*, UFLA, Lavras, **2010**.
6. Oliveira, C.F.; Dezaneti, L.M.; Garcia, F.A. C.; Macedo, J.L.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; Alvim, K.S.P.; *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 372, 153.
7. Braga, V.S.; *Tese de Doutorado*, UNB, Brasília, **2007**.
8. dos Santos, G.L.G.; Silva, C.S.; Cardoso, L.A.M.; *Química Nova.*, **2010**, 33, 57.
9. Hideshi H.; *Topics in Catalysis*, **2010**, 53, 432.
10. Essayem, N.; Coudurier, G.; Vedrine, J.C.; Habermarcher, D.; Sommer, J.; *Journal of Catalysis*, **1999**, 183, 292.
11. Morin, P.B.; Hamad, G.; Sapaly, M.G.; Carneiro, R.; Pries, P.G.O.; Gonzalez, W.A.; Sales, A.E.; Essayem, N.; *Applied Catalysis A*, **2007**, 330, 69.
12. Di Serio, M.; Tesser, R.; Casale, L.; D'Angelo, A.; Trifuoggi, M. & Santacesaria, E., *Topics in Catalysis*, **2010**, 53, 811.
13. Kozhevnikov I.V.; *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 171.
14. Kozhevnikov, I.V.; *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, ed.; Wiley, Chichester, England, **2002**, v. 2.
15. Cordeiro, C.S.; da Silva, F.R.; Wypych, F.; Ramos, L.P.; *Quim. Nova*, **2011**, 34, 477.
16. Xu, L.; Wang, Y.; Yang, X.; Yu, X.; Guo, Y.; Clark, H. J.; *Green Chemistry*, 2008, 10, 746.

CAPÍTULO III

Um estudo cinético das reações de metanólise do ácido oleico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ monitoradas via RMN de 1H

RESUMO

Neste trabalho, as reações de esterificação do ácido oleico em metanol catalisadas por heteropoliácido ($H_3PW_{12}O_{40}$) foram investigadas através de espectroscopia de RMN 1H *in situ*. O $H_3PW_{12}O_{40}$ vem recentemente atraindo grande atenção devido ao seu potencial para aplicação na produção de biodiesel tanto em condições homogêneas quanto em heterogêneas. Embora esta reação seja conhecida há algum tempo, dados relacionados a parâmetros cinéticos e termodinâmicos ainda são pouco relatados, especialmente quando catalisadas por compostos não convencionais como o $H_3PW_{12}O_{40}$. Neste trabalho, um estudo cinético utilizando espectroscopia de RMN 1H *in situ* permitiu avaliar os efeitos da temperatura sobre a velocidade de reação e determinar a energia de ativação além das constantes termodinâmicas ΔH , ΔG , ΔS . Além disso, também foi determinada a ordem de reação em relação ao substrato e em relação ao catalisador. A espectroscopia de RMN mostrou ser um método eficiente de investigação e permite a determinação exata da taxa de reação e conseqüentemente os parâmetros termodinâmicos das reações de metanólise catalisadas por $H_3PW_{12}O_{40}$.

ABSTRACT

In this work, the $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid - catalyzed oleic acid esterification reaction with methanol was investigated via 1H NMR spectroscopy *in situ*. $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid has recently attracted significant attention due to its potential for application in the production of biodiesel, in either homogeneous or heterogeneous catalytic conditions. Although this reaction has been known for some time, data is still scarce regarding kinetic and thermodynamic parameters, especially when catalyzed by non-conventional compounds such as $H_3PW_{12}O_{40}$. Herein, a kinetic study utilizing 1H NMR spectroscopy *in situ* allows for evaluating the effects of temperature on reaction rate, and determining the activation energy along with thermodynamic constants including ΔG , ΔS and ΔH . Additionally, the order of reaction in relation to both substrate and catalyst concentrations was also determined. NMR spectroscopy showed to be an efficient method of investigation and allows for accurate measurement of the reaction rate and thermodynamic parameters of the $H_3PW_{12}O_{40}$ - catalyzed methanolysis reactions.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, o uso de heteropoliácidos (HPAs) como catalisadores na produção de biodiesel tem atraído um interesse considerável.¹ HPAs são grupos bem definidos conhecidos por sua diversidade estrutural eletrônica e molecular.^{2,3} Os catalisadores do tipo Keggin HPAs são disponíveis comercialmente, portanto se tornam atraentes. Estes compostos são menos agressivos e mais fáceis de manusear quando comparados aos ácidos minerais convencionais⁴. Além disso, eles são menos nocivos ao meio ambiente e podem ser usados na produção de

biodiesel a partir de óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres (AGL). Estes ácidos podem ser utilizados como catalisadores para produção de biodiesel em catálise homogênea e heterogênea.⁵⁻⁷

Os HPAs da série Keggin, como $H_3PW_{12}O_{40}$ (ácido 12-tungstofosfórico (HPW)) têm se mostrado mais ativos que catalisadores ácidos minerais em reações de esterificação de ácidos graxos.^{8,9} Existe uma quantidade significativa de informações sobre métodos de síntese de HPA, bem como descrições sobre sua estrutura, suas propriedades físico-químicas e catalíticas.^{10,11} Os catalisadores HPW são bem conhecidos por serem fortes ácidos de Brønsted com alta estabilidade térmica e alta solubilidade em solventes polares como água e álcoois.¹² Recentemente, a acidez destes em água foi determinada quantitativamente e comparada com a acidez de ácidos orgânicos e inorgânicos.^{13,14}

Trabalhos recentes têm comparado o desempenho do ácido sulfúrico e do HPW como catalisadores em diversas reações.¹⁵ Na literatura relata-se que se considerarmos o número efetivo de prótons em cada catalisador ácido, o $H_3PW_{12}O_{40}$ apresentou maior atividade que o H_2SO_4 .¹⁶ Recentemente Berrios e colaboradores¹⁷ apresentaram um estudo cinético da atividade catalítica do H_2SO_4 na metanólise do ácido oleico na presença de óleo de girassol. Estudos cinéticos de catalisadores homogêneos nos proporcionam uma melhor compreensão da atividade catalítica dos catalisadores heterogêneo. No entanto, embora as reações de esterificação de ácidos graxos sejam conhecidas há algum tempo, os dados são ainda escassos para parâmetros cinéticos e termodinâmicos.¹⁸⁻²⁰

Assim, este trabalho apresenta os dados obtidos a partir do estudo da cinética para a metanólise de ácido oleico acompanhada por espectroscopia de RMN de 1H *in situ*. Catalisado por $H_3PW_{12}O_{40}$, Até a realização deste trabalho não foi encontrado qualquer relato na literatura do uso de RMN de 1H para o estudo cinético de reações de esterificação catalisadas por $H_3PW_{12}O_{40}$.²¹ A ordem de reação em relação aos

catalisadores e concentração de substrato também foi avaliada bem como as constantes cinéticas e a energia de ativação. Além das propriedades termodinâmicas tais como variação da entropia (ΔS), variação da entalpia (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes químicos.

Todos os produtos químicos foram adquiridos a partir de fontes comerciais e usados como recebidos, sem purificação prévia. O ácido oleico (90% m/m), ácido graxo mais comum presente nos óleos vegetais como ácidos graxos livres (matéria prima do biodiesel) foi adquirido da Sigma-Aldrich. O ácido dodecatungstofosfórico $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ (99 % m/m) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI). Metanol deuterado (99,75% m/m) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todos os outros reagentes utilizados são de grau analítico.

2.2 Estudo cinético

Ácido oleico (0,066 mmol) e $H_3PW_{12}O_{40}$ (0,00059 mmol) foram dissolvidos em 0,6 mL de CD_3OD e aquecidos até a temperatura da reação. Os espectros de RMN de 1H foram adquiridos com pulsos de 45° , largura de varredura de 4,5 kHz (número de pontos 16 K), tempos de aquisição (at) e espera de reciclagem (d1) de 3,64 e 2,0s, respectivamente. Foram acumuladas cerca de 32-128 transientes e a resolução digital do espectro de 3,0 Hz/ponto. Os deslocamentos químicos (δ) foram registrados em ppm, tomando-se como padrões de referência interna o tetrametilsilano 0,3 % (TMS, 0,0 ppm ou o sinal CD_3OD , 3,3 ppm). As constantes de acoplamento (J) foram citadas em Hz. Os ensaios cinéticos foram realizados através da

aquisição de espectros de RMN a cada 5 minutos, posteriormente foi realizada a integração utilizando o “software” Varian existente no equipamento de RMN.

2.3 Identificação dos produtos

A principal técnica utilizada para identificação do produto foi espectroscopia de RMN. Os espectros foram adquiridos através de um Mercury-300 espectrômetro Varian operando em 300,069 MHz para ^1H .

Além disso, os produtos obtidos foram identificados por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-EM), cromatógrafo Shimadzu GC17A e o espectrômetro de massas um MS-QP 5050A com uma coluna capilar DB5 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, 0,25 μm de espessura). O hélio foi o gás de arraste com velocidade de 2mL/min. As condições de análise foram: 80°C durante 1 min, depois um acréscimo de 10°C/min até 280°C e tempo de espera de 5 min. O injetor de GC e temperaturas fonte de íons MS foram mantidas em 250 e 260°C, respectivamente. O detector de MS operou no modo EI, 70 eV, com uma gama de varredura m/z 50-450.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Aspectos gerais

Esterificação de ácidos graxos é uma típica reação reversível catalisada por ácido que produz ésteres graxos e água como um subproduto (Figura 1). Vários ácidos de Brønsted e Lewis foram empregados com sucesso nestas reações tanto para as condições homogêneas quanto para as condições heterogêneas.^{22,23}



Figura 1. Equação da reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.

Atualmente, poucos dados sobre parâmetros cinéticos e termodinâmicos são encontrados para as reações de esterificação, especialmente quando catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Sendo assim, realizou-se um estudo da cinética da reação de metanólise do ácido oleico (*in situ*) catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_4$ monitorada por espectroscopia RMN de ^1H . O ácido oleico foi escolhido como substrato para esta série de reações uma vez que ele é o ácido graxo majoritário existente na maioria dos óleos vegetais e em gorduras animais. Com o objetivo de analisar quantitativamente o progresso da reação, foram selecionados os sinais (triplete) de ressonância dos átomos de hidrogênio do grupo metileno próximo ao grupo carbonila do éster e comparado aos do ácido graxo. A intensidade dos dois sinais à direita de cada triplete é uma referência adequada para determinar a conversão do ácido oleico em oleato de metila deuterado. Na figura 2 é mostrado um espectro típico de sinais de ressonância dos grupos metileno do ácido oleico para o oleato de metila obtidos na reação de esterificação catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

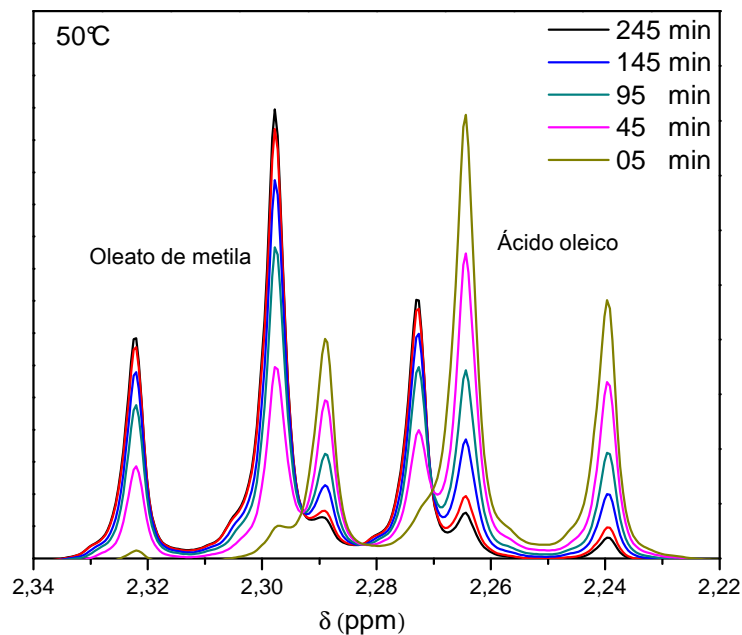


Figura 2. Espectros de RMN de ^1H (300.069. CD_3OD , 55°C de temperatura) obtidos após a esterificação parcial do ácido oleico em oleato de metila deuterado catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

3.2. Estudo cinético

Para obter a ordem de reação com relação ao catalisador e ao ácido oleico, foi construído um gráfico com concentrações variadas do ácido oleico em função do tempo. Este procedimento foi realizado em cada temperatura de trabalho (Figuras 3 e 4). A partir destes dados, os parâmetros termodinâmicos e cinéticos foram obtidos tais como, a energia de ativação (E_a), entropia (ΔS) e entalpia (ΔH). É importante notar que as condições de reação (concentração do catalisador, razão molar ácido oleico / CD_3OD) não foram otimizadas.

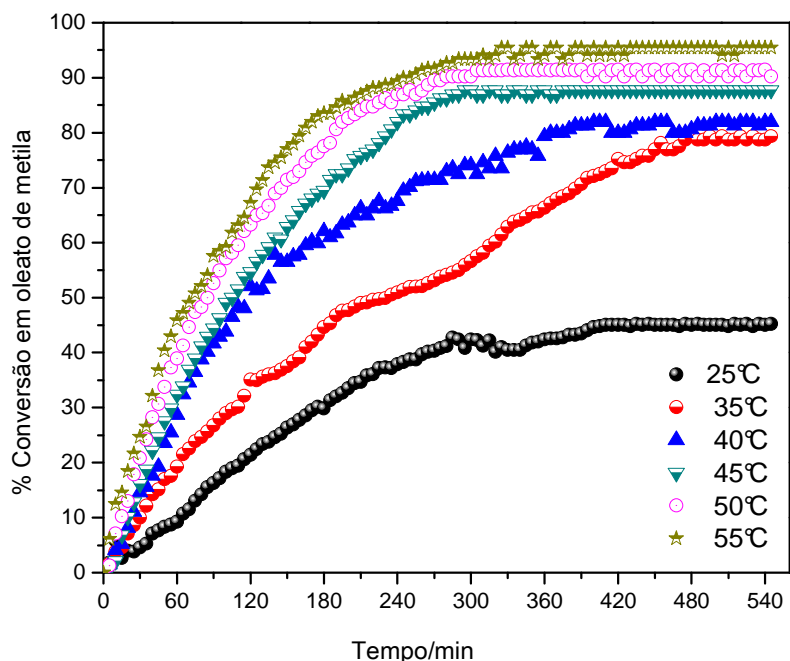


Figura 3: Dados cinéticos obtidos por RMN de ^1H através do monitoramento da reação de metanólise de ácido oleico catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em diferentes temperaturas. *Condições de Reação: 1,7 mg ($5,9 \times 10^{-4}$ mmol) de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; ácido oleico 21 μL ($6,63 \times 10^{-2}$ mmol); 0,6mL (14,82 mmol) de CD_3OD ; temperatura variando 25°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, sendo o tempo de reação de 9 horas.

Como se percebe, em temperaturas superiores a 35°C houve um aumento significativo na velocidade inicial de reação (Figura 3). As conversões também foram afetadas pelo aumento da temperatura em tempos mais longos de reação tais como 360 minutos. Todos os rendimentos em oleato de metila atingiram mais de 80% com exceção das corridas realizadas em 25°C e a 35°C. Para todas as temperaturas após sete horas de reação, a concentração em oleato de metila se manteve constante, ou seja, a reação atingiu o equilíbrio químico. A partir dos dados obtidos em cada temperatura de reação foi possível determinar as constantes cinéticas. As curvas cinéticas são mostradas mais uma vez na

figura 4 para detalhar as variações da velocidade nas duas primeiras horas de reação.

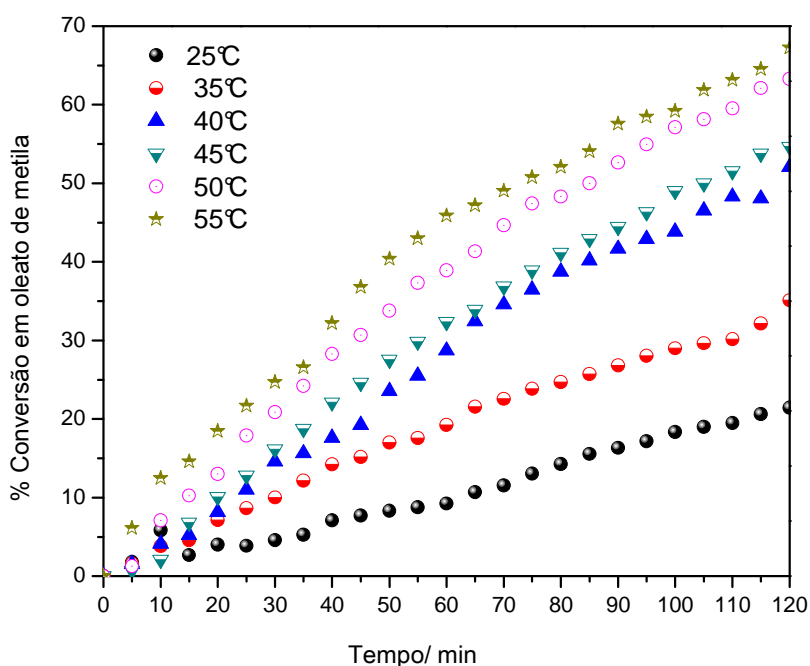


Figura 4. Dados cinéticos obtidos por RMN de ^1H através do monitoramento da reação de metanólise do ácido oleico catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em diferentes temperaturas nas primeiras duas horas.

A curva apresentada na Figura 5 foi construída a partir dos dados da Figura 4. A dependência da velocidade inicial em relação à concentração de ácido oleico foi determinada a partir de parcelas de $\ln([\text{ácido oleico}]/[\text{ácido oleico}]_{\text{inicial}})$ versus tempo de reação.

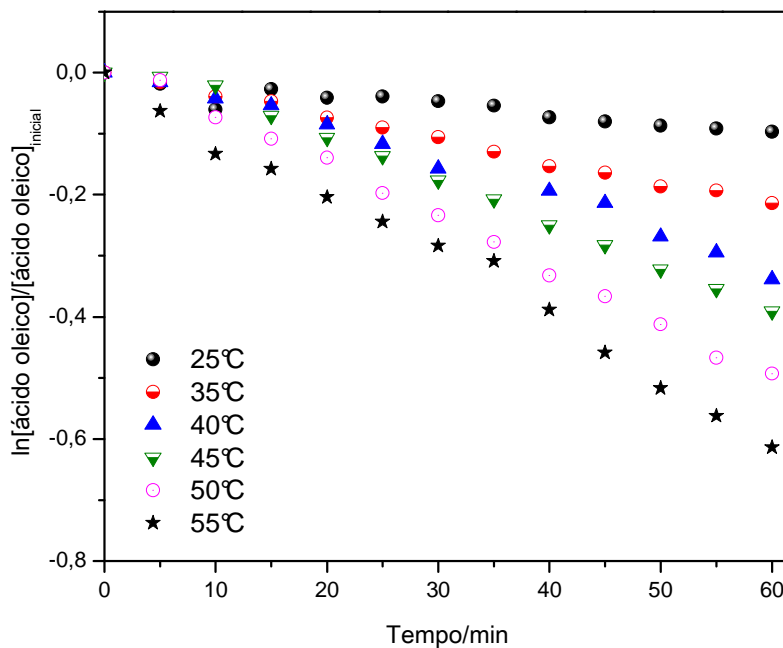


Figura 5. Variação de $\ln[\text{ácido oleico}]/[\text{ácido oleico}]_{\text{inicial}}$ em função do tempo obtido em diferentes temperaturas para as reações de metanólise catalisadas por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e monitoradas por RMN de ^1H .

Fazendo a regressão linear para as curvas da figura 5 obtém coeficientes angulares que fornecem as constantes de velocidade (k) para cada reação realizada. As equações lineares resultantes apresentam elevados coeficientes de correlação linear (r^2) conforme apresentado na tabela 1, indicando que realmente a reação é de primeira ordem em relação ao ácido oleico em qualquer temperatura. Este resultado está de acordo com dados da literatura. ^{24,25} Observar-se, os elevados valores r^2 indicam claramente a eficácia do método empregado.

A figura 6 foi construída utilizando-se as constantes de velocidade para cada temperatura em função de $1/T$.

Tabela 1: Equação linear ($\ln([\text{ácido oleico}]/[\text{ácido oleico}]_0)$) em função do tempo (em segundos) com os respectivos valores de correlação obtidos através da figura 5.

T/(K)	Valores de K^a (1/s)	Regressão Linear $\ln([\text{ácido oleico}]/[\text{ácido oleico}]_0)$	r^2
298	$2,59 \cdot 10^{-5}$	$= 0,00585 - 2,59 \cdot 10^{-5} \cdot X$	0,972
308	$6,06 \cdot 10^{-5}$	$= 0,00054 - 6,06 \cdot 10^{-5} \cdot X$	0,995
313	$9,32 \cdot 10^{-5}$	$= 0,01729 - 9,32 \cdot 10^{-5} \cdot X$	0,987
318	$11,51 \cdot 10^{-5}$	$= 0,28450 - 11,51 \cdot 10^{-5} \cdot X$	0,993
323	$14,32 \cdot 10^{-5}$	$= 0,01855 - 14,33 \cdot 10^{-5} \cdot X$	0,997
328	$16,57 \cdot 10^{-5}$	$= 0,00428 - 16,57 \cdot 10^{-5} \cdot X$	0,991

^a Constante de velocidade da reação de esterificação em cada temperatura.

A energia de ativação para a metanólise do ácido oleico em oleato de metila deuteroado pode ser obtido utilizando a equação de Arrhenius (equação 1) e a figura 6. Neste caso precisamos somente empregar o método de regressão linear e o coeficiente angular ($-E/R$) é obtido facilmente.

$$\ln K = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{equação 01})$$

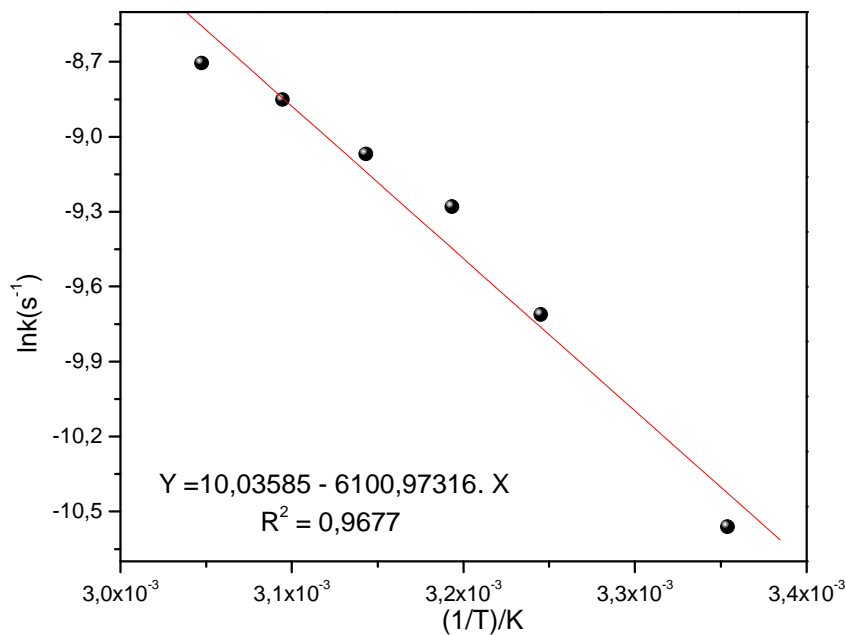


Figura 6: Curva da equação de Arrhenius para a metanólise do ácido oleico catalisada $H_3PW_{12}O_{40}$.

A energia de ativação é obtida através do coeficiente angular multiplicado pela constante dos gases ideais como mostra a equação 1. O valor encontrado foi de $50,72 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor é muito próximo ao encontrado por Berrios e colaboradores em um trabalho sobre a cinética de esterificação do ácido oleico em óleo de girassol catalisado por H_2SO_4 ¹⁷. Esses pesquisadores encontraram valores de $50,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $44,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ em reações onde as concentrações de ácido oleico foram 5% e 10% (m/m), respectivamente. As condições de reação no experimento realizado neste estudo foram diferentes daquelas descritas por Berrios tais como a razão molar metanol:ácido oleico que para esses autores foi de 60:1, enquanto neste trabalho foi empregada uma relação de 112:1. A concentração de ácido (H_2SO_4) usado na obra de Berrios foi de 15 mol% e 30 mol% em relação ao ácido oleico, enquanto aqui a concentração de $H_3PW_{12}O_{40}$

utilizada foi de 1mol%. Assim sendo, quando considera-se a ionização total dos dois catalisadores ácidos ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e H_2SO_4) se pode notar que a concentração de íons de hidrogênio nas reações catalisadas H_2SO_4 foi consideravelmente maior do que nas reações catalisadas $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Deixando claro que o catalisador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi mais eficaz que o ácido sulfúrico nas reações de metanólise do ácido oleico. Na figura 7 é apresentada a influência da concentração do HPW na velocidade da reação e metanólise do ácido oleico.

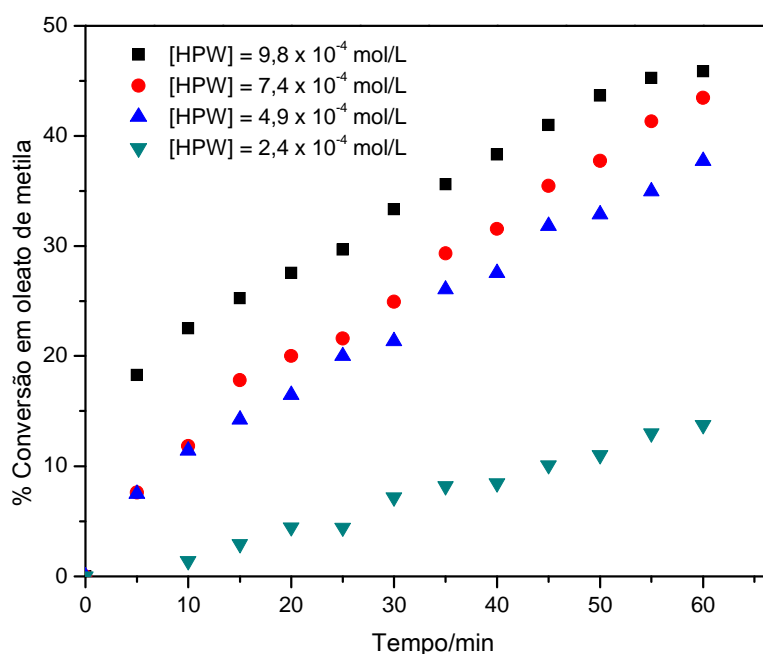


Figura 7: Conversão em função do tempo para a esterificação de ácido oleico catalisada pelo HPW. *Condições de Reação: 1,7 - 0,425 mg ($5,9 \times 10^{-4}$ - $1,475 \times 10^{-4}$ mmol) de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; ácido oleico 21 μL ($6,63 \times 10^{-2}$ mmol); 0,6mL (14,82 mmol) de CD_3OD ; temperatura de 55 °C.

Com os dados mostrados na Figura 7, foi possível realizar um tratamento para determinar a ordem da reação em relação ao catalisador.

Para este fim, foi construído um gráfico do ln da velocidade da reação x ln da concentração do catalisador e então foi feita uma regressão linear onde se comprova que a reação é de ordem zero em relação ao catalisador. Este tratamento é mostrado na Figura 8.

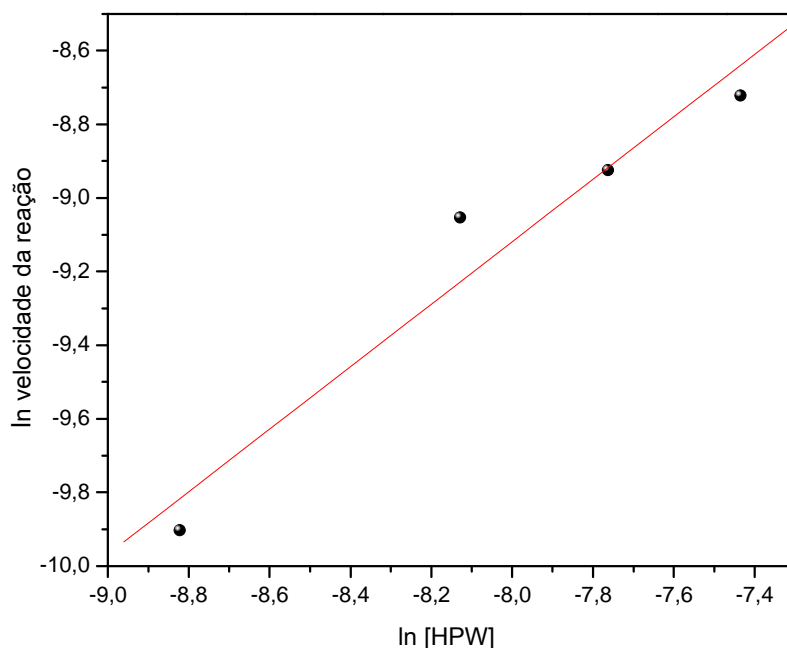


Figura 8: Ordem de reação com relação à concentração do catalisador.

A inclinação da curva da velocidade inicial de reação versus a concentração do $H_3PW_{12}O_{40}$ é de aproximadamente 0,84 ($r^2 = 0,944$) ou seja, é uma dependência linear como podemos observar na figura 8.

3.3. Estudo termodinâmico

Ao escrever a constante de equilíbrio para a reação de metanólise do ácido oleico (K_{eq}) podemos considerar em primeiro lugar que as concentrações de água e de oleato de metila são iguais, e também que a

concentração de metanol na amostra é constante pois, trabalhamos com grande excesso de metanol. Assim, a equação 2 pode ser definida como:

$$K'_{eq} = \frac{[RCOOCH_3]^2}{(0,1105 - [RCOOCH_3])(247 - [RCOOCH_3])} \quad (\text{equação 02})$$

A concentração inicial de ácido oleico é igual a 0,1105 mol L⁻¹. A tabela 2 mostra as constantes de equilíbrio para cada reação nas diferentes temperaturas estudadas.

Tabela 2: Dados de equilíbrio para a metanólise do ácido oleico.

T/(K)	1/T(K)	K_{eq}	$-R \ln K_{eq}$
308	0,00325	0,001305	55,2172
313	0,00319	0,001668	53,1785
318	0,00314	0,002804	48,8579
323	0,00309	0,004347	45,2129
328	0,00305	0,008919	39,2387

A partir dos dados apresentados na tabela 2 foi possível construir o gráfico linear de $-R \ln K'_{eq}$ versus $\ln 1/T$, (Figura 9) e utilizando-se a equação 3 é possível calcular os valores de ΔH e ΔS .

$$R \ln K'_{eq} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{equação 03})$$

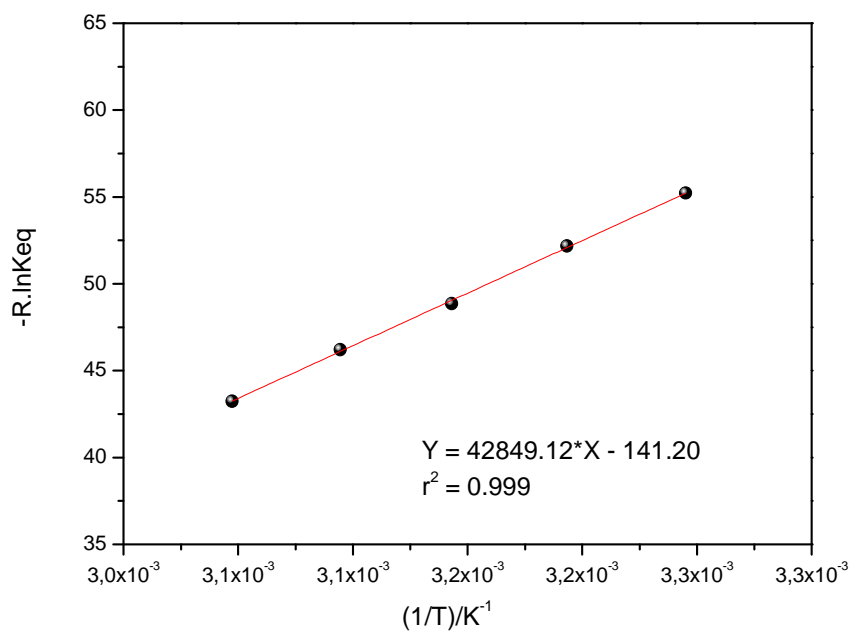


Figura 9: Gráfico linear de $\ln K_{eq}$ versus $1/T(K)$ para metanólise do ácido oleico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$.

A inclinação da curva fornece o ΔS e a interseção no eixo Y identifica valor de ΔH . Assim, as variações de entalpia e entropia foram encontradas com valores de $42,85 \text{ kJmol}^{-1}$ e $0,141 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente. A tabela 3 mostra esses valores bem como a energia livre de Gibbs obtidos para cada reação em temperaturas específicas.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para a reação de esterificação do ácido oléico

T(K)	$-R \ln K'_{eq}$	ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)
308	55,2201	-0,27		
313	53,1816	-0,97		
318	48,8611	-1,67	42,85	-0,14
323	45,2163	-2,37		
328	39,2423	-3,07		

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho as propriedades termodinâmicas e cinéticas para as reações de metanólise ácido oleico catalisadas por H₃PW₁₂O₄₀ foram obtidas através do uso de espectroscopia de RMN de ¹H *in situ*. Foi encontrada uma dependência de primeira ordem em relação à concentração de ácido oleico para todas as temperaturas de reação na faixa de 298-348 K. A ordem de reação em relação à concentração de H₃PW₁₂O₄₀ também foi determinada e encontra-se em torno de 0,84. Uma comparação entre a energia de ativação da reação de esterificação do ácido oleico catalisada por H₂SO₄ (obtidos da literatura) e as medidas obtidas aqui, sugere que este catalisador é mais eficaz que o ácido sulfúrico. Propriedades termodinâmicas, tais como ΔH e ΔS foram determinadas a partir da obtenção das constantes de equilíbrio em diferentes temperaturas. Dados cinéticos e termodinâmicos deste catalisador homogêneo, nos forneceu uma melhor compreensão da atividade deste composto.

5. REFERÊNCIAS

1. Alsalmé, A.; Kozhevnikova, E.F.; Kozhevnikov, I.V.; *Appl. Catal. A*, **2008**, 349, 170.
2. Kozhevnikov, I.V.; *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, ed.; Wiley, Chichester, England, **2002**, v. 2.
3. Timofeeva, M.N.; *Appl. Catal. A*, **2003**, 256, 19.
4. Misono, M.; Ono, I.; Koyano, G.; Aoshima, A.; *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1305.
5. Cardoso, A.L.; Augusti, R.; da Silva, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 85, 555.
6. Caetano, C.S.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E.; *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1996.
7. Morin, P.; Hamad, B.; Sapaly, G.; Rocha, M.G.C.; de Oliveira, P.G.P.; Gonzalez, W.A.; Sales, E.A.; Essayem, N.; *Appl. Catal.*, **2007**, 330, 69.
8. Zabeti, M.; Ashri, W.M.; Daud, D.; Aroua, M.K.; *Fuel Proces. Technol.*, **2009**, 90, 770.
9. Shanmugam, S.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T.K.; *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 223, 143.
10. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M.; *Adv. Catal.*, **1996**, 41, 113.
11. Mizuno, N.; Misono, M.; *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 199.
12. Dias, J.A.; Osegovic, J.P.; Drago, R.S.; *Journal of Catal.*, **1999**, 183, 83.
13. Kozhevnikov, I.V.; *J. Mol. Catal. A*, **2009**, 305, 104.
14. Hamad, B.; de Souza, R.O.L.; Sapaly, G.; Rocha, M.G.C.; de Oliveira, P.G.P.; Gonzalez, W.A.; Sales, E.A.; Essayem, N.; *Catal. Commun.*, **2008**, 10, 92.
15. Alizadeh, M.H.; Kermani, T.; Tayebee, R.; *Monatsh. Chem.*, **2007**, 138, 165.
16. Misono, M.; *Catal. Today.*, **2008**, 144, 285.
17. Berrios, M.; Siles, J.; Martín, M.M.; Martín, A.; *Fuel.*, **2007**, 86, 2383.
18. Mizuno, N.; Misono, M.; *J. Mol. Catal. A*, **1994**, 86, 319.

19. Gonçalves, J.A.; Ramos, A.L.D.; Rocha, L.L.L.; Domingos, A.K.; Monteiro, R.S.; Peres, J.S.; Furtado, N.C.; Taft, C.A.; Aranda, D.A.G.; *J. Phys. Org. Chem.*, **2010**, 1, 1.
20. Tesser, R.; Casale, L.; Verde, D.; Di Serio, M.; Santacesaria, E.; *Chem. Eng. J.*, **2010**, 157, 539.
21. Satyarthi, J.K.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; *Energ. Fuels*, **2009**, 23, 2273.
22. Sepulveda, J.H.; Yori, J.C.; Vera, C.R.; *Appl. Catal. A*, **2005**, 288, 18.
23. Pizzio, L.R.; Vázquez, P.G.; Cáceres, C.V.; Blanco, M.N.; *Appl. Catal. A*, **2003**, 256, 125.
24. Marchetti, J.M.; Errazu, A.F.; *Fuel*, **2008**, 87, 3477.
25. Cardoso, A.L.; Neves, S.G.C.; da Silva, M.J.; *Energ. Fuels*, **2009**, 23, 1718.

CAPÍTULO IV

Estanho suportado em matrizes de sílica, nióbio e zircônia: Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel

RESUMO

A busca por metodologias mais limpas tem forçando a indústria química a procurar catalisadores ácidos ambientalmente adequados. O $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um ácido de Lewis de fácil manuseio, de menor custo, e menos corrosivo, já foi alvo de intensa pesquisa na reações de esterificação, em fase homogênea. Os resultados obtidos nestes trabalhos levaram a proposta de estudos na transformação deste sistema homogêneo em sistema heterogêneo. Sendo assim aplicou se o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suportado em suportes tais como SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 . Neste caso tem-se uma reação em fase heterogênea trazendo consigo todas as vantagens pertinentes a este sistema racional como a melhor separação de produtos e reutilização do catalisador. Foi avaliados parâmetros de reação tais como temperatura de tratamento, natureza do suporte teste de lixiviação também foram realizados.

Palavras chave: esterificação; cloreto de estanho; ácidos graxos catálise heterogênea.

ABSTRACT

The search for cleaner methodologies has forcing the chemical industry to seek catalysts acid appropriate environmentally. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, an acid of Lewis of easy handling, of smaller cost, and less corrosive, it was already white of intense research in the esterification reactions, in homogeneous phase. The results obtained in these works took the proposal of studies in the transformation of this homogeneous system in heterogeneous system. Being like this $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was applied supported in such supports like SiO_2 , Nb_2O_5 and ZrO_2 . In this case a reaction is had in heterogeneous phase bringing with itself all of the pertinent advantages to this rational system as the best separation of products and reuse of the catalyst. It was appraised reaction parameters such as treatment temperature, nature of the support leaching test was also accomplished.

Words key: Esterification; tin chloride; fatty acids, heterogeneous catalysis.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, catalisadores ácidos de Lewis são usados em reações de síntese orgânica. Normalmente, são compostos de difícil manipulação e pouco tolerantes ao ar e ou a água, tais como SnCl_4 e BF_3 . Entretanto, ácidos de Lewis estáveis e fáceis de manipular como o SnCl_2 podem potencialmente ser utilizados na produção de biodiesel especialmente porque eles podem ser usados em etapas de pré esterificação dos ácidos graxos livres (AGL) e mesmo em fase homogênea podem ser recuperados e reutilizados. Desta forma, resíduos de óleos de frituras e gorduras animais podem converter-se em matéria prima para a produção de biodiesel ¹⁻³.

A substituição dos catalisadores ácidos convencionais por catalisadores alternativos como sólidos ácidos de Lewis, pode contribuir para atender a demanda por tecnologias de produção mais limpas³. Assim vários trabalhos têm sido desenvolvidos nos últimos anos sobre catalisadores ácidos de Lewis alternativos^{4,5}, tais como o uso de sais e óxidos metálicos⁶⁻⁹, complexos metálicos¹⁰⁻¹², dentre outros ¹³.

Neste trabalho destacamos o uso de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um ácido de Lewis estável, barato e menos corrosivo, e que recentemente mostrou-se altamente eficiente nas reações de esterificação de ácidos graxos livres (AGL), em fase homogênea¹⁴⁻¹⁷, como um catalisador heterogêneo suportado em matrizes sólidas. Os resultados obtidos nos trabalhos prévios levaram a investigar o uso do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suportado em SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 . Neste caso teríamos uma reação em fase heterogênea trazendo consigo todas as vantagens pertinentes aos catalisadores ácidos de Lewis como a menor corrosão e não acidificação dos produtos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes foram obtidos de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. O cloreto de estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), óxido de Nióbio (V) (Nb_2O_5), óxido de silício (IV) (SiO_2), oxi-cloreto de zircônio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido oleico foi obtido da Química Moderna (São Paulo, SP, Brasil).

2.2. Preparo do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suportado

Os catalisadores a base de estanho suportado foram preparados pelo método de impregnação. Foram preparados soluções alcoólicas de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Utilizando 10 mL de solução por grama de catalisador suportado a fim de obter uma concentração de SnCl_2 de 10%, 30% e 50% m/m. O suporte (SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2) foi adicionado à solução formando uma suspensão. A suspensão foi mantida sob agitação constante e evaporada a 80°C até a total secura. Em seguida o sólido obtido foi pulverizado e secado a 100°C em uma estufa por 12 horas. As amostras de estanho suportado foram divididas em três sendo que duas foram levadas a mufla uma parte a 200°C e outra a 300°C por 4h.

2.3. Caracterização dos materiais

2.3.1 Absorção atômica

A digestão ácida das amostras foi feita com sistema de aquecimento de microondas. O equipamento utilizado foi o Milestone Ethos Plus Labstation com HPR-1000/10S. Tipicamente, um mistura de HNO_3 (ca. 65%)/ H_2O_2 (ca. 30% m/m) foi adicionado gota a gota (0,5 gramas de

amostra). Após agitação, foi introduzida no microondas para ser aquecida. Os parâmetros de digestão foram: potência (1000 Watt) temperatura (80 °C/5 min; 10 °C min⁻¹ até 200 °C; aquecimento isotérmico por 20 min.

Os teores de Sn foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (EAA) (Spectromether Varian A 200- model). As amostras foram introduzidas diretamente na chama de acetileno-óxido nitroso (temperatura de 2700 °C). Os parâmetros usados foram λ (235,5 nm), chama de C₂H₂/N₂O, e limite de detecção (1 ppm). A curva analítica foi linear na faixa de 1 to 200 µg/mL e foi construída com solução padrão estoque de estanho (Merck, Germany) na concentração de 1 g L⁻¹.

2.4. Testes catalíticos e monitoramento cinético das reações

As reações de esterificação foram conduzidas em um reator de vidro de 20 mL, com aquecimento, agitação magnética, equipado com condensador e septo de amostragem. Em um experimento típico, 284,5 mg (1,00 mmol) de ácido oleico foi dissolvida em 10 mL (190,0 mmols) de etanol, que foi aquecida até a temperatura de refluxo do etanol (60 °C)¹⁴; logo após foi adicionado 50,0 mg do catalisador. A Figura 01 representa um esquema de reação para a esterificação em catalise heterogênea.

A reação foi avaliada continuamente coletando-se alíquotas em intervalos regulares que foram analisadas por cromatografia gasosa. Para quantificar os constituintes presentes na mistura reacional, foram realizadas integrações das áreas obtidas, utilizando-se tolueno como padrão interno, e calculadas pelo programa presente no próprio computador conectado ao CG-FID, sendo os resultados expressos em percentual proporcional de área. As taxas de conversão das reações foram calculadas comparando-se as áreas de picos de ésteres etílicos com as curvas de calibração correspondentes.

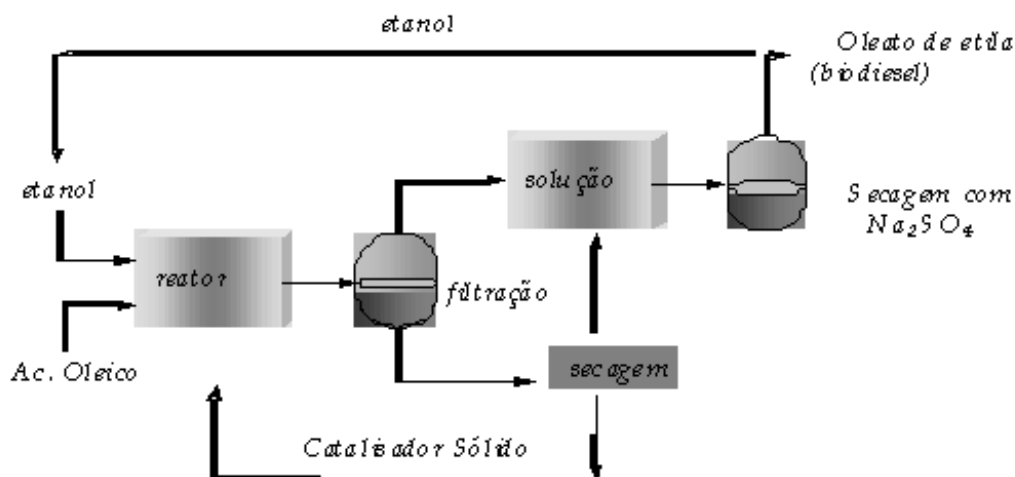


Figura 01: Esquema utilizado nas reações de esterificação de ácido oleico catalisadas em catálise heterogênea.

2.5. Recuperação e reutilização dos catalisadores heterogêneos

Para os catalisadores heterogêneos a base de estanho o procedimento consiste em filtração, lavagem e secagem dos catalisadores. Logo depois foi realizada a reutilização em reações posteriores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Aspectos gerais

Inicialmente a atividade catalítica do cloreto de estanho foi comparada com a atividade de outros catalisadores¹⁴⁻¹⁷. Pode-se observar (Figura 02) que nas condições de reação avaliadas o cloreto de estanho foi bem mais ativo que os demais compostos de estanho, justificando assim a sua utilização em catálise heterogênea.

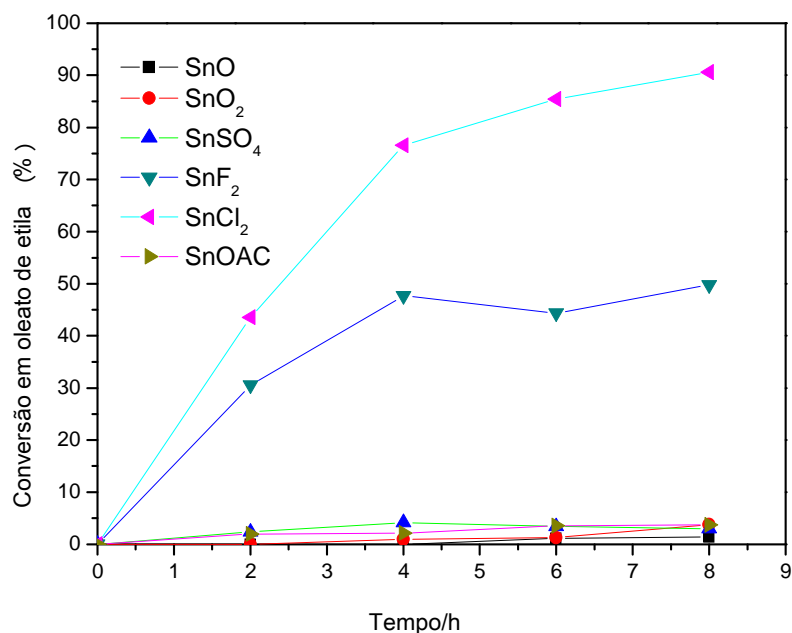


Figura 02: Conversão de ácido oleico em oleato de etila para diferentes catalisadores à base de estanho. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg; 60°C.

Com base nos resultados obtidos pode-se propor que a ação do Sn ocorra via o intermediário mostrado na Figura 03. Pode-se propor que o grupo carboxila do ácido graxo coordena-se com as valências livres do Sn^{2+} . Esta coordenação certamente é responsável pelo aumento da polarização normal da carboníla; desta forma, o carbono carbonílico fica mais susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Provavelmente, neste estágio forma-se um estado de transição tetra-coordenado.¹⁸

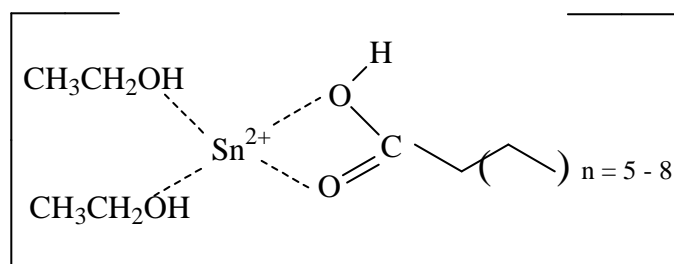


Figura 03: Intermediário da reação proposto onde o Sn^{2+} é tetra-coordenado.

A dependência de primeira ordem em relação à concentração do catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reforça a proposta deste intermediário¹⁸. Resultados semelhantes foram obtidos por Subbarayan et al em estudos de acetilação de álcoois utilizando-se Co^{2+} como catalisador.¹⁹

Assim sendo a substância que tem maior capacidade de formar este estado de transição nas condições regionais citadas é o cloreto de estanho seguido pelo fluoreto de estanho. Compostos como os óxidos de estanho e sulfato de estanho são pouco solúveis o que dificulta a formação deste intermediário.

A atividade do cloreto de estanho suportado foi investigada e os resultados de conversão do ácido oleico em oleato de etila, obtidos nas reações de esterificação, catalisadas por estanho em diferentes suportes (Nb_2O_5 , SiO_2 , ZrO_2) e temperaturas (100 °C, 200 °C e 300 °C), são apresentados nas seções a seguir.

3.2. Efeito da temperatura

A temperatura do tratamento térmico foi um dos parâmetros selecionados para uma comparação entre as atividades catalíticas de diferentes compósitos SnCl_2 . De maneira geral a baixa temperatura (100°C) de tratamento favoreceu o processo de lixiviação quando impregnados pelo método de síntese. Já altas temperaturas pode ter ocorrido à redução da

área de superfície de suporte (300 °C); e ou a transformação do cloreto de estanho em óxido de estanho.

Nas Figuras 4 a 6 estão apresentados os efeitos dos tratamentos térmicos para os cada suporte escolhido Nb_2O_5 , ZrO_2 e SiO_2 . Em cada caso também são apresentados os resultados da reação sem catalisador, só na presença do suporte e catalisada pelo SnCl_2 em fase homogênea.

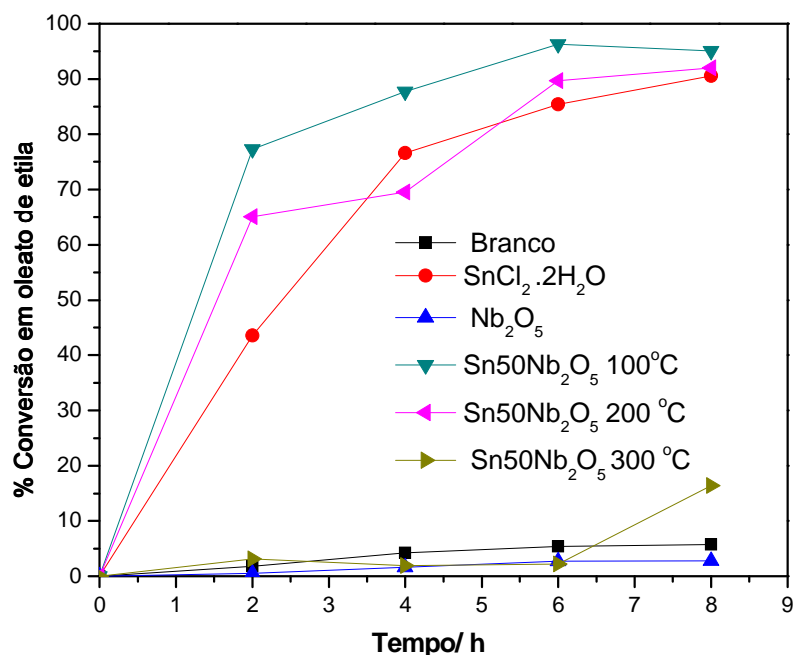


Figura 04: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por Sn 50% m/m em Nb_2O_5 . *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% em massa de SnCl_2);60°C.

Nas reações realizadas sem catalisador (Branco) obtivemos uma baixa conversão em oleato de etila. Por exemplo, foi obtido apenas um rendimento de aproximadamente 6% em 8 horas de reação, apesar de se utilizar uma elevada razão molar entre ácido oleico/etanol 1:155. Apesar da acidez de Lewis do suporte, quando esta reação foi realizada nas mesmas

condições na presença do mesmo também não se obteve boas conversões mesmos após 8h de reação (ca. 9%).

Em reações catalisadas por compósitos de Sn suportado pode-se verificar que se obteve boas conversões após 8 horas de reação (ca. 90%), exceto para os compósitos de $\text{SnCl}_2/50\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 300°C (Figura04). Nestes casos as conversões foram significativamente menores (ca. 16%). Assim pode-se verificar que o desempenho de SnCl_2 em Nb_2O_5 sofre uma forte influência do tratamento térmico, sendo que os melhores resultados foram observados para o tratamento térmico a 100°C e que os piores resultados foram obtidos para o tratamento térmico a 300°C.

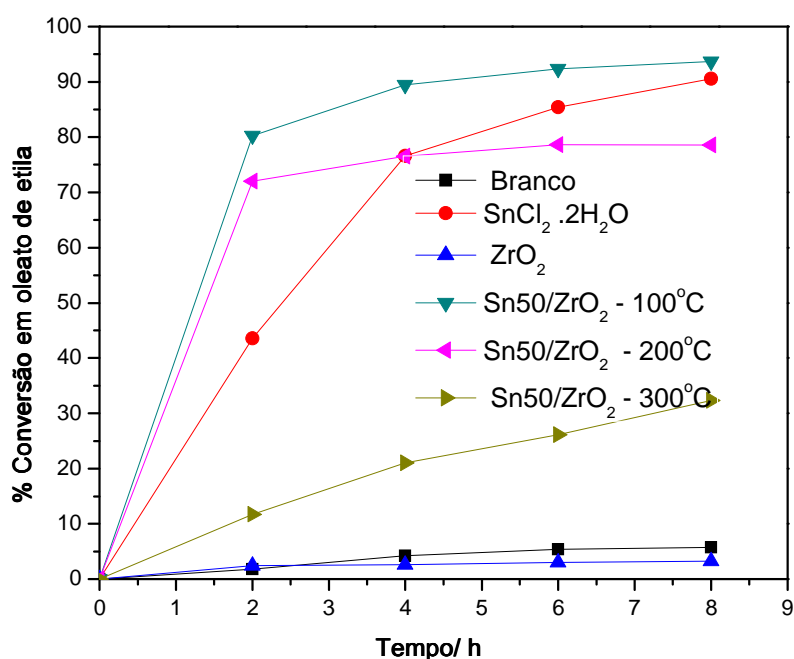


Figura 05: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por Sn50/ZrO_2 . *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% em massa de SnCl_2); 60°C.

Os resultados de Sn50/ZrO₂ (Figura 05) mostram que o tratamento térmico é um fator extremamente importante quando se trata de compósitos de SnCl₂. Assim como foi observado para o Nb₂O₅, o tratamento térmico 100°C proporcionou um melhor resultado seguido pelo tratamento térmico a 200°C. Para os compósitos com tratamento térmico a 300°C os resultados foram significativos menores (ca.30%).

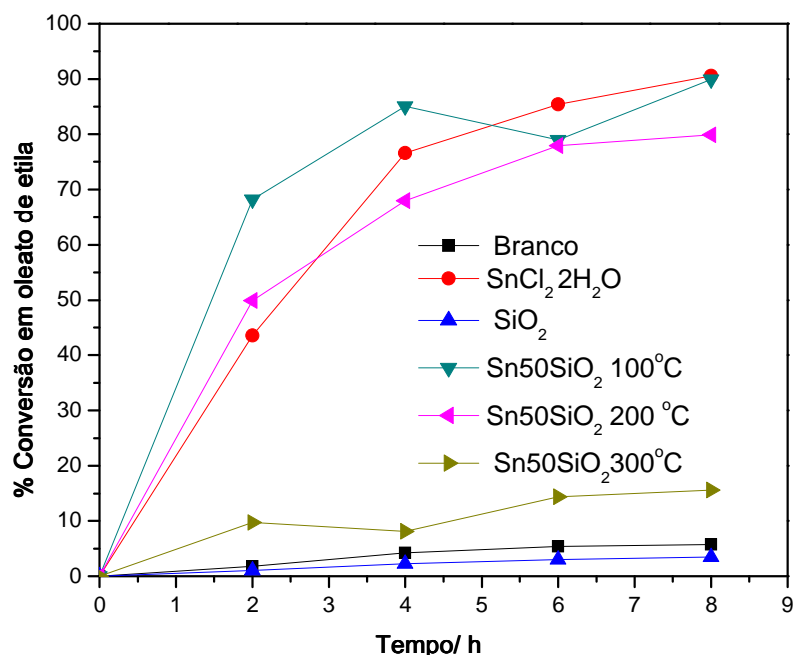


Figura 06: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por SnCl₂50 % m/m em SiO₂. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% em massa de SnCl₂);60°C.

A tendência de baixas conversões para os compósitos tratados a 300°C continua, sugerindo assim que parte do cloreto de estanho está realmente se transformando em óxido de estanho (II) ou óxido de estanho (IV). Assim, baixas conversões foram obtidas corroborando os resultados

apresentados na Figura 2. Como para os demais suportes para os compósitos de $\text{SnCl}_2\text{50/SiO}_2 - 100^\circ\text{C}$ foram obtidas maiores conversões.



Figura 7: Fotos cloreto de estanho, óxido de estanho II, Oxido de estanho IV, Oxido de Zircônio e dos compósitos de $\text{SnCl}_2\text{50/ZrO}_2 - 100^\circ\text{C}$, $\text{SnCl}_2\text{50/ZrO}_2 - 200^\circ\text{C}$ e $\text{SnCl}_2\text{50/ZrO}_2 - 300^\circ\text{C}$ respectivamente.

Como podemos ver na Figura 7 os compósitos $\text{SnCl}_2\text{50/ZrO}_2 - 100^\circ\text{C}$ que é branco com o tratamento térmico de 200°C fica mais escuro sugerindo que possivelmente há a formação de SnO que é escuro. Mas com o tratamento térmico de 300°C o compósito volta a ficar branco sugerindo que em tais compósitos prevalece a espécie SnO_2 .

3.3. O efeito da natureza do suporte na atividade catalítica de compósitos SnCl_2 .

Na Figura 08 é apresentado o estudo cinético para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por SnCl_2 suportado em diferentes matrizes à 100°C .

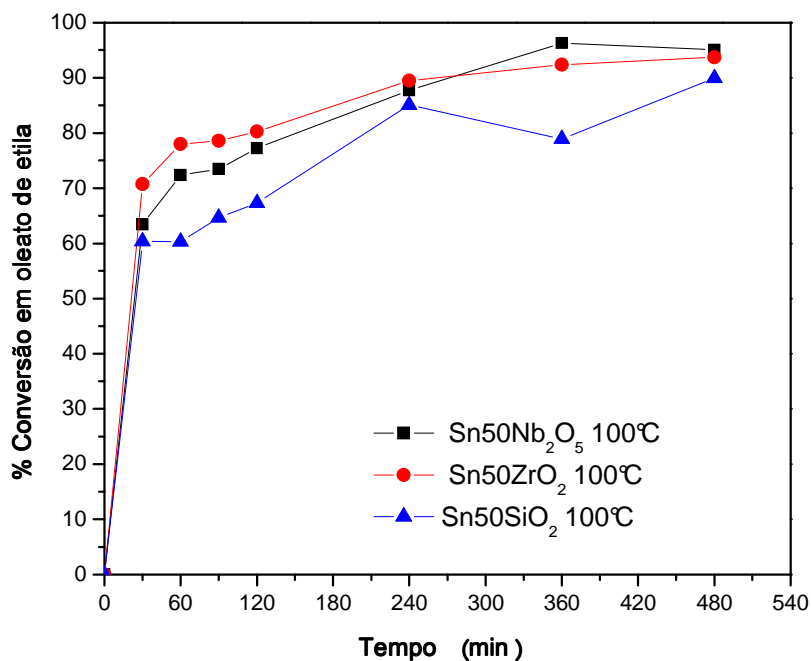


Figura 08: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por Sn 50% m/m em diferentes suportes a 100°C. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% massa Sn);60°C.

Analisando as curvas pode-se perceber claramente que o Sn50/SiO₂ apresenta uma conversão menor se comparados com Sn50/Nb₂O₅ e Sn50/ZrO₂. Assim, conclui-se que os compósitos obtidos do suporte de Nb₂O₅ e ZrO₂ são mais eficientes que os compósitos obtidos com a SiO₂.

Na Figura 09 é apresentado o estudo cinético para as reações de esterificação do ácido oleico catalisada por SnCl₂ suportado em diferentes matrizes á 200°C.

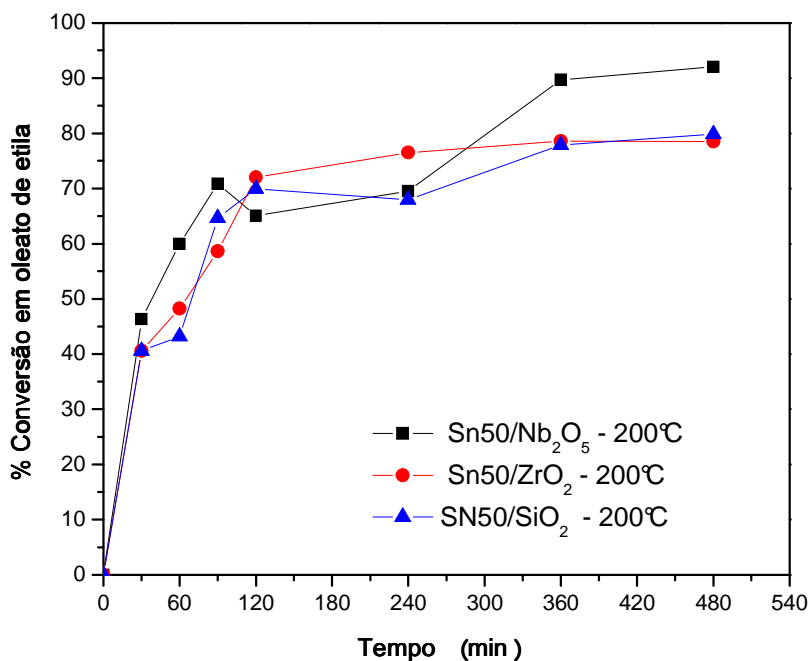


Figura 09: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por SnCl₂ 50 % m/m em diferentes suportes a 200°C. *Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% em massa de SnCl₂);60°C.

Neste caso os três compósitos apresentaram boas conversões após 8 horas de reação, sendo que o compósito de Nb₂O₅ foi o mais eficiente. Isto não ocorreu com as reações catalisadas pelos compósitos tratados a 100°C. Isto sugere que para os catalisadores obtidos a 100°C, pode ter ocorrido uma maior lixiviação dos compósitos Sn50SiO₂ e Sn50ZrO₂.

Na Figura 10 é apresentado um estudo cinético para as reações de esterificação do ácido oleico suportado em diferentes matrizes a 300°C.

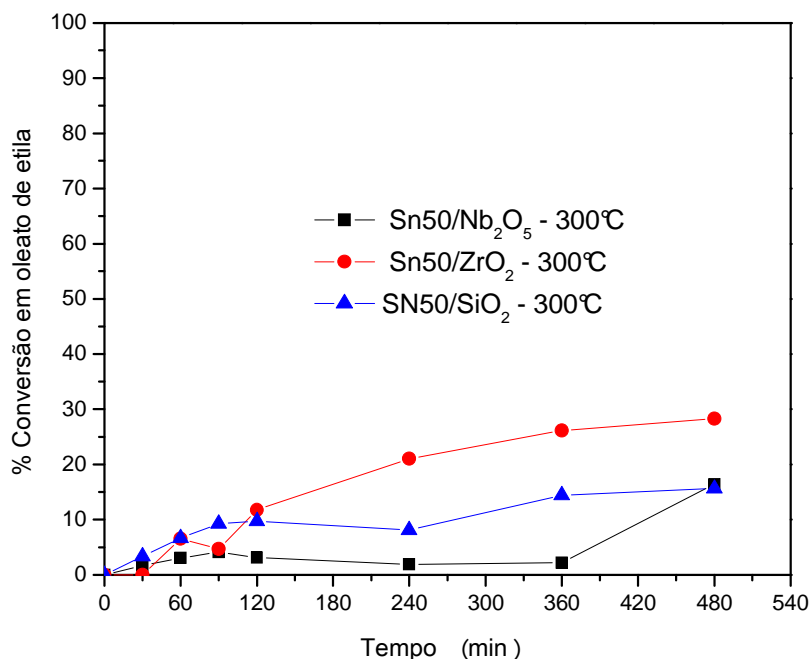


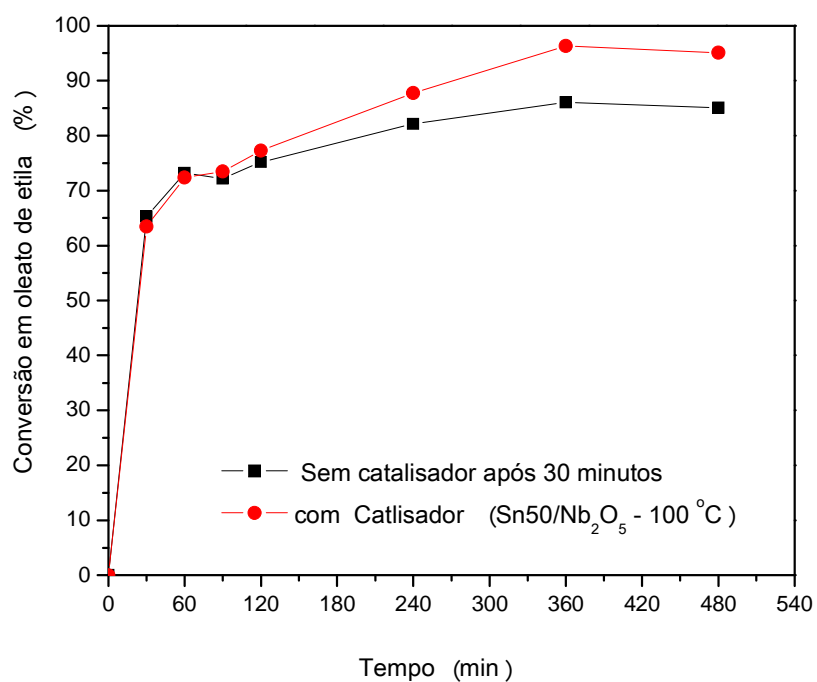
Figura 10: Conversão de ácido oleico em oleato de etila catalisada em fase heterogênea por SnCl₂ 50 % m/m em diferentes suportes a 300°C.*Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% em massa de SnCl₂);60°C.

Neste caso todos os compósitos apresentaram rendimentos abaixo de 30%. Estes resultados podem não ser exclusivamente consequência da redução da área superficial do suporte. Isto porque o mesmo não ocorreu com os compósitos de HPW nesta temperatura. Aqui é possível também supor que o cloreto de estanho ou parte dele sofreu realmente uma transformação em seus óxidos.

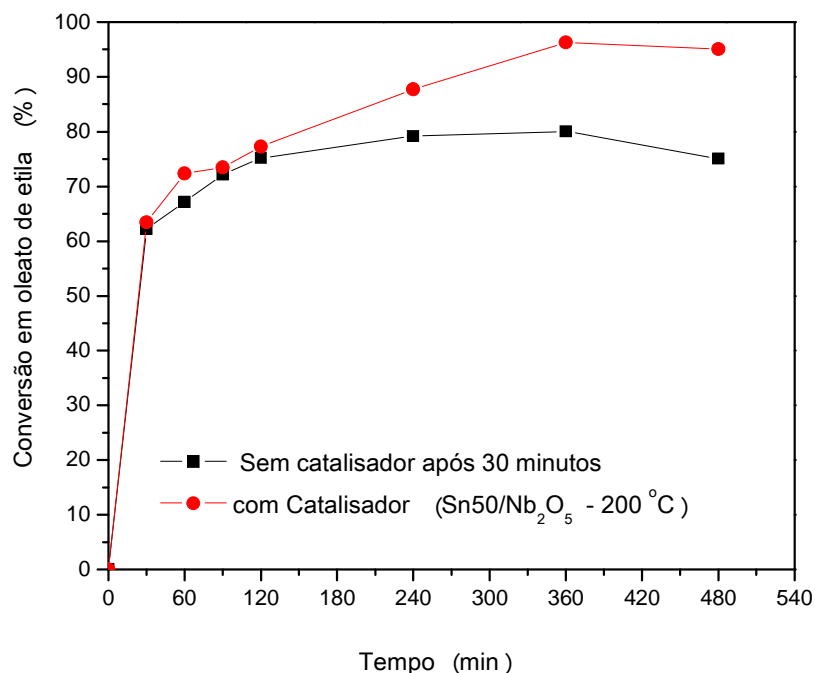
3.4. Avaliação da lixiviação do catalisador

Nas Figuras 11-13 estão exibidas as curvas cinéticas de reações catalisadas por compósitos de SnCl₂ em diferentes suportes antes e depois

de remover o catalisador. Como já foi dito esta é uma maneira eficiente para determinar se o catalisador sofreu ou não a lixiviação.



(a)

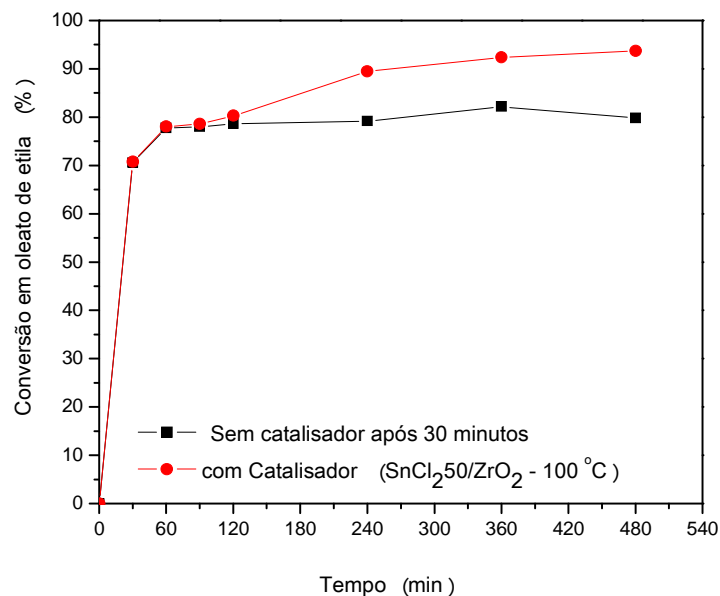


(b)

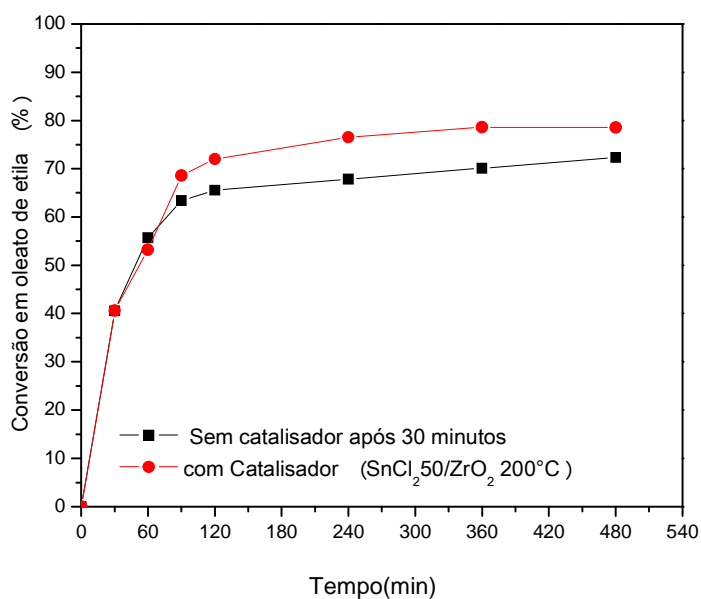
Figura 11: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisadas por (a) SnCl₂50% Nb₂O₅ 100°C (b) SnCl₂50% Nb₂O₅ 200°C.

*Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Quando se analisa as Figura 11(a) e 11(b) percebemos claramente que houve a lixiviação dos compósitos de SnCl₂ suportados em Nb₂O₅. Neste caso fica claro que não houve interação suficientemente forte entre o SnCl₂ e o suporte; assim o cloreto de estanho parece ter sido parcialmente liberado para o meio reacional, isto fica evidente a partir de 30 minutos, quando retiramos os compósitos do meio reacional e a reação continua ocorrendo tendo uma variação de 20% de conversão para os compósito a 100°C e aproximadamente 15% para os compósitos com tratamento térmico a 200°C. como em 8 horas de reação sem catalisador a conversão máxima atingida e de 6% fica claro que existe um catalisador no meio reacional a partir de 30 minutos de reação.



(a)

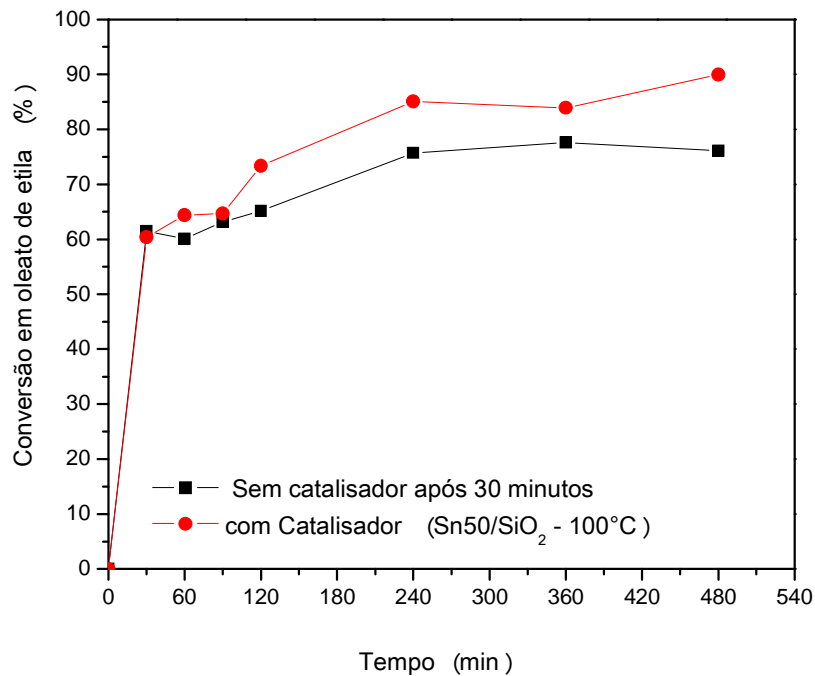


(b)

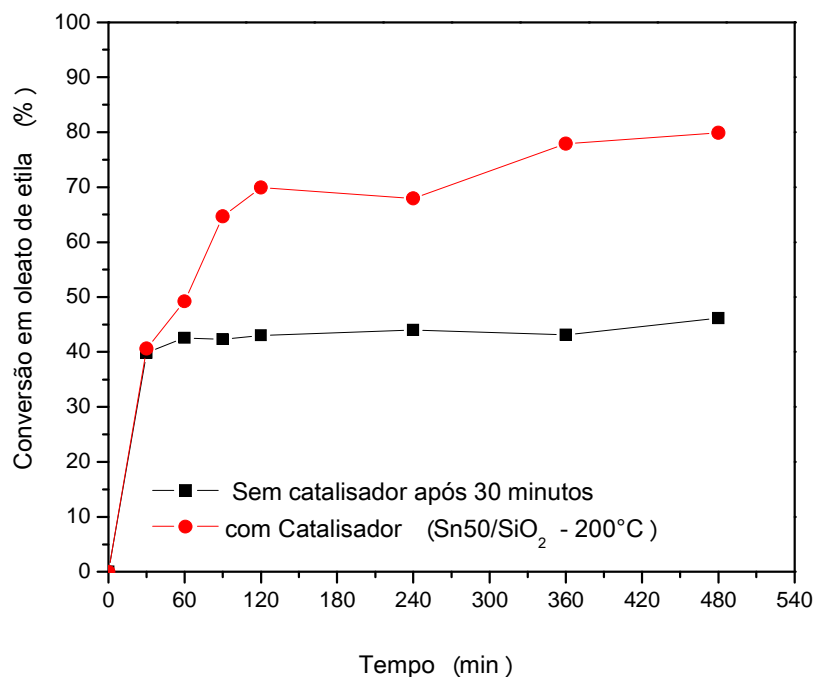
Figura 12: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisadas por (a) SnCl₂50% ZrO₂ 100°C (b) SnCl₂50% ZrO₂ 200°C.

*Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Processo semelhante ao ocorrido para os compósitos de SnCl_2 em Nb_2O_5 ocorre com os compósitos de SnCl_2 em ZrO_2 observado na Figura 12(a) e 12(b), ou seja após retirar o catalisador sólido, a reação de esterificação do ácido oleico continua a se processar. Neste caso, pode-se concluir também que os compostos a base de SnCl_2 em ZrO_2 não se mantêm estáveis no meio reacional. Para tentar solucionar este problema estudos variando a composição do meio reacional estão sendo realizados no laboratório de Catálise do DEQ/UFV.



(a)



(b)

Figura 13: Teste de lixiviação para reações de ácido oleico em oleato de etila catalisadas por (a) SnCl₂50% SiO₂ 100°C (b) SnCl₂50% SiO₂ 200°C.

*Condições de reação: ácido oleico (1,0 mmol); etanol (155mmol); catalisador 50mg (50% massa HPW);60°C.

Para os compósitos de SnCl₂ em SiO₂ mostrados na Figura 13 (a) e 13 (b), podemos ver claramente que com o tratamento térmico a 100 °C não houve interação suficientemente forte entre o suporte e o cloreto de estanho pois com este catalisador houve lixiviação. Porém quando utilizamos o tratamento térmico de 200 °C não houve lixiviação no meio reacional. Certamente nesta condição existe uma forte interação entre o suporte e o cloreto de estanho. além disto estes compositos apresentaram bons rendimentos em 8 horas de reação (Ca 80%).

3.5. Recuperação e reutilização do catalisador

Os catalisadores heterogêneos têm como principal vantagem sobre os catalisadores homogêneos o prolongado tempo de vida para produção de ésteres de etilo. No entanto, a lixiviação do componente ativo do catalisador pode causar sua desativação. Então teste de recuperação e reutilização deve ser realizado somente para catalisadores que não lixiviam com facilidade. Pela estabilidade apresentada foi escolhido o Sn50/SiO₂ - 200 °C para o processo de recuperação/reutilização. Os resultados são apresentados na Figura 13.

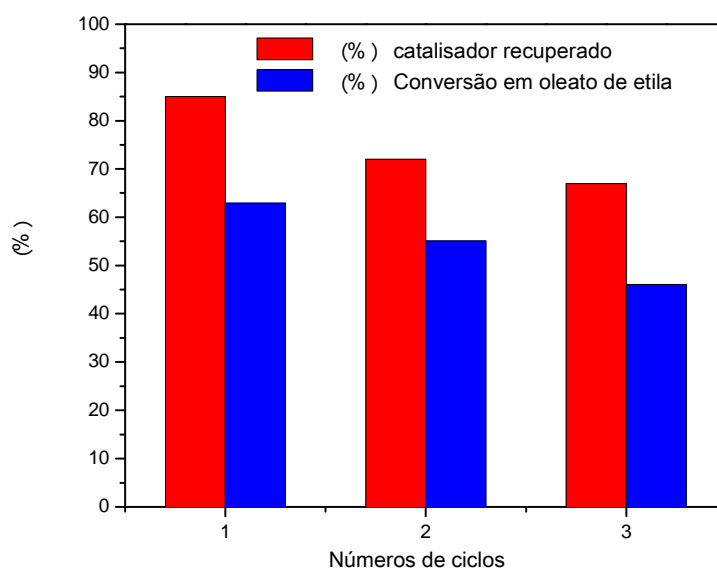


Figura 14: recuperação e rendimentos do catalisador de Sn50/SiO₂ 200°C, obtido por filtração ^{a, b, c} procedimentos e taxas de conversão de ácido oleico obtidos a partir de sua esterificação com etanol ^aCondições de reação: ácido oleico (1.0 mmol); catalisador (50,0 mg); 60 °C e etanol (155.0 mmols).^bAs taxas de recuperação calculada para a massa inicial do catalisador. ^cEm todas as execuções catalisador fresco foi adicionado para atingir a massa de 50mg.

Os resultados mostram que a atividade catalítica de Sn50/SiO₂ - 200°C sofreu um decréscimo após três ciclos de recuperação/reaproveitamento.

A taxa de recuperação do catalisador sofreu uma variação (ca. 75-65%) porém, como já vimos, o Sn50/Nb₂O₅ - 200°C não sofre um processo de lixiviação (Figura 13b) ou seja, provavelmente o procedimento utilizado na recuperação do catalisador não foi eficiente como desejado.

O procedimento utilizado para recuperação de catalisador envolve sua separação da reação por filtração, sua lavagem com etanol e secagem a 100 °C; em seguida, o catalisador tem sua massa determinada. Perdas de massa através destas várias etapas podem estar ocorrendo. Um tratamento mais detalhado do processo de recuperação do catalisador pode levar a métodos eficientes, que podem atingir taxas de recuperação mais altas melhorando assim a eficiência do método.

3.6. Mecanismo proposto para a reação de esterificação catalisada por compostos de estanho.

Por outro lado, também é possível que outras moléculas de ácidos graxos podem ser ativadas através de protonação na superfície do catalisador suportado. Assim, uma proposta alternativa é exibida na Figura 14.

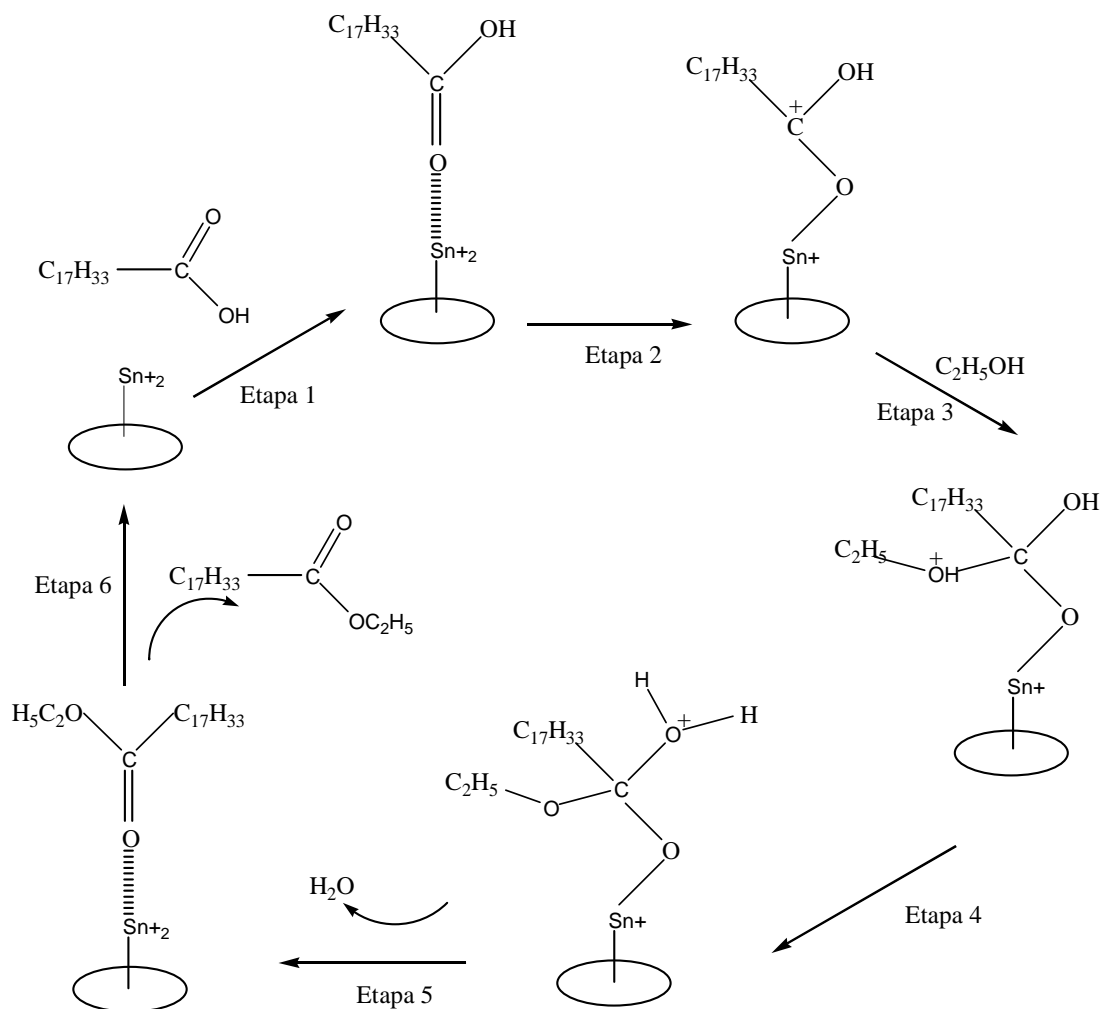


Figura 15: Proposta de um mecanismo alternativo da formação de éster catalisada por $SnCl_2/MxOy$ ($M = Si, Zr$ ou Nb ; $x = 1$ ou 2 ; $y = 2$ ou 5) nas reações de esterificação de ácido oleico para formação de oleato de etila.

20,21

De acordo com este mecanismo (Figura 15), todas as etapas da reação de esterificação de ácido oleico com etanol ocorrem na superfície do catalisador Sn /suporte. No entanto, também é possível que a formação de oleato de etilo possa ocorrer em catalise homogênea já que parte do $SnCl_2$ pode estar em solução, é importante observar que são necessários estudos *in situ* para uma descrição mais detalhada do mecanismo desta reação.

4. CONCLUSÕES

O método utilizado foi eficiente para a impregnação dos $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nos diferentes suportes, porém somente para temperaturas de tratamento térmicos iguais a 100°C e 200°C . Quando utilizou-se o tratamento térmico de 300°C , pode ter ocorrido a oxidação do SnCl_2 transformando o cloreto de estanho em óxido de estanho e conseqüentemente reduzindo sua atividade como mostraram os resultados com o próprio óxido de estanho como o catalisador. Os resultados de esterificação obtidos nas reações em fase heterogênea mostraram-se altamente promissores; no caso do $\text{Sn50/SiO}_2 - 200^\circ\text{C}$, este catalisador mostrou-se potencialmente ativa para ser usada como catalisador das reações de esterificação. Os experimentos de de lixiviação mostraram dos catalisadores eficientes nas reações de esterificação apenas o $\text{Sn50\%SiO}_2 - 200^\circ\text{C}$ não sofreu processo de lixiviação. Quando se trata de recuperação e reutilização, o processo de recuperação não se mostrou muito eficiente, necessitando, portanto de melhor a metodologia de recuperação.

5. REFERÊNCIAS

1. Kulkarni, M.G.; Gopinath, R.; Meher, L.C.; Dalai, A.K.; *Green Chem.*, **2006**, 8, 1056.
2. Zullaikah, S.; Lai, C.C; Vali, S.R.; Ju, Y.H.; *Bioresour Technol.*, **2005**, 96, 1889.
3. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 25353.
4. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2003**, 80, 601.
5. Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Silva, E.C.; Lima, G.E.S.; Coimbra, M.A.; Soletti, J.I.; Carvalho, S.H.V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, 83, 819.
6. Narasimharao, K.; Brown, D.R.; Lee, A.F.; Newman, A.D.; Siril, P.F.; Tavener, S.J.; Wilson, K.; *Journal of Catal.*, **2007**, 248, 226.
7. Macedo, C.C.S; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1291.
8. Li, E.; Rudolph, V.; *Energy & Fuels.*, **2008**, 22, 145.
9. Ferreira, D.A.C.; Meneghetti, M.R.; Meneghetti, S.M.P.; Wolf, C.R.; *Applied Catalysis A.*, **2007**, 317, 58.
10. Einloft, E.; Magalhães, T.O.; Donato, A.; Dullius, J.; Ligabue, R.; *Energy & Fuels.*, **2008**, 22, 671.
11. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C.; Suarez, P.A.Z.; *J. of Mol. Cat.*, **2004**, 209, 29.
12. Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Macêdo, C.C.S.; Zara, L.F.; Suarez, P.A.Z.; *Journal Molecular Catalysis.*, **2005**, 27, 263.
13. Rezende, M.S.; Soares, G.B.; Coutunho, F.M.B.; dos Reis, M.C.S.; Reis, G.M.; Lacheter, E.R.; Nascimento, R.V.S.; *Polímeros Ciências e tecnologia*, **2005**, 3, 186

14. da Silva, M.J.; Cardoso, A.L.; Neves, S.C.G.; *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 1718.
15. da Silva, M.J.; Cardoso, A.L.; Neves, S.C.G.; *Energies*, **2008**, 1, 79.
16. da Silva, M.J.; Cardoso, A.L.; Natalino, R.; *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2010**, 8, 12.
17. Da Silva, M.L.; Figueiredo, A.P., Cardoso, A.L.; Natalino, R.; da Silva, M.J. *J Am Oil Chem Soc.* **2011**, 88, 1431
18. Cardoso, A.L.; *Dissertação de Mestrado*, UFV, Viçosa, **2008**.
19. Subbarayan, V.; Sarbani, B.; Punnoyamurthy, T. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 2011.
20. Cordeiro, C.S.; da Silva, F.R.; Wypych, F.; Ramos, L.P.; *Quim. Nova*, **2011**, 34, 477.
21. Xu, L.; Wang, Y.; Yang, X.; Yu, X.; Guo, Y.; Clark, H. J.; *Green Chemistry*, 2008, 10, 746.

ANEXO

1.1. Artigos completos publicados em periódicos

J Am Oil Chem Soc (2011) 88:1431–1437
DOI 10.1007/s11746-011-1794-z

ORIGINAL PAPER

Effect of Water on the Ethanolysis of Waste Cooking Soybean Oil Using a Tin(II) Chloride Catalyst

Milene L. da Silva · Ana P. Figueiredo ·
Abiney L. Cardoso · Ricardo Natalino ·
Márcio J. da Silva

Received: 26 November 2010 / Revised: 1 March 2011 / Accepted: 2 March 2011 / Published online: 12 March 2011
© AOCS 2011

Abstract Biodiesel production from cheap lipid raw materials is economically welcome, but a high free fatty acids (FFA) content makes it incompatible with traditional alkaline catalysts. Although liquid mineral acids are alternatively used, serious drawbacks such as high corrosiveness and large effluent generation, as well as the impossibility of catalyst reuse compromises its application. Contrarily, solid acid catalysts appear to be an attractive option; however, the water present or generated during FFA esterification provokes the leaching and deactivation of these catalysts. Thus, in this work we have evaluated the use of tin chloride SnCl_2 , which is less corrosive, water tolerant, and a recyclable Lewis acid catalyst, on FFA ethanolysis using waste cooking oil samples (WCO). Additionally, the main kinetic parameters of the reactions were assessed. Compared to pTSA (*p*-toluenesulfonic-acid), a catalyst also evaluated, SnCl_2 efficiently promoted FFA ethanolysis even in the presence of high amounts of water (ca. 0.1–5.0% w/w). Moreover, the homogeneous SnCl_2 catalyst was easily recovered and reused successively, without loss of activity.

Keywords Catalytic esterification · Tin chloride (II) · Free fatty acids · Biodiesel

Introduction

Biodiesel is a renewable and low-polluting fuel which consists of methyl or ethyl esters, resulting from either

transesterification of glycerides or esterification of free fatty acids (FFA) [1]. However, although biodiesel provokes a lower emission of greenhouse gas, its production conventionally occurs via environmentally unfriendly processes [2]. Use of alkali or acid homogeneous catalysts generally results in the generation of large amounts of effluents and salts, which are disposed to the environment [3]. The high consumption of non-reusable catalysts, the formation of soap, as well as substantial reactor corrosion imparts negative and virtually impassable aspects of both acid or alkali-catalyzed homogeneous processes [4]. Thus, to develop efficient catalysts for the esterification of FFA is one of the challenges to be overcome and such a technology could allow the production of biodiesel with lower costs and under environmentally benign conditions [5, 6].

Therefore, acid solid-catalyzed processes are an attractive alternative to produce biodiesel directly from low-cost raw materials which generally contain high concentrations of FFA [7, 8]. Currently, efforts to develop heterogeneous catalysts for conversion of FFA into biodiesel have increased noticeably and they have been used as an alternative to avoid the serious disadvantages of homogeneous catalysts [9, 10]. However, the water present or generated in the reaction medium during conversion of FFA into biodiesel results in leaching and consecutive deactivation of most heterogeneous catalysts, as well as contaminating the products [11, 12]. With this in mind, Lewis acid salt catalysts may be an attractive alternative mainly because they may be recovered from solution by simple extraction or by solvent evaporation [13]. Recently, we described the use of SnCl_2 in the alcoholysis of pure fatty acids [14]. Although widely used in organic synthesis, Lewis acids are little used in biodiesel production [15]. Among the few examples is the use of tin complexes in soybean oil esterification [16, 17]. However, features such as the

M. L. da Silva · A. P. Figueiredo · A. L. Cardoso ·
R. Natalino · M. J. da Silva (✉)
Chemistry Department,
Federal University of Viçosa, Viçosa,
MG 36570-000, Brazil
e-mail: silvamj2003@ufv.br

INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL
REACTOR ENGINEERING

Volume 8

2010

Article A12

**Bioenergy II: Tin Catalysed Esterification of
Free Fatty Acids**

Marcio Jose da Silva*

Abiney Lemos Cardoso[†]

Ricardo Natalino[‡]

*University Federal of Viçosa, silvamj2003@ufv.br

[†]Federal University of Viçosa, abineylemos@yahoo.com.br

[‡]Federal University of Viçosa, ricardonatalino@yahoo.com.br

ISSN 1542-6580

Copyright ©2010 The Berkeley Electronic Press. All rights reserved.

Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production

Abiney L. Cardoso, Soraia C. G. Neves, and Marcio J. da Silva*

Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais 36570-000, Brazil

Received August 4, 2008. Revised Manuscript Received October 20, 2008

A valuable alternative for making the biodiesel price more competitive than petroleum-derived fuel is the use of raw materials of low cost. However, these feedstocks contain a high amount of free fatty acids (FFAs). Currently, the biodiesel production from this kind of resource is comprised in a two-step process, where an initial acid-catalyzed esterification of the FFA followed by a base-catalyzed transesterification of the triglycerides occurs. Commonly, the sulfuric acid is the catalyst on the acid step. However, some serious drawbacks, such as substantial reactor corrosion and the great generation of wastes, even of the salts formed by mineral acid neutralization, are negative aspects of these processes. In this work, the SnCl_2 -catalyzed esterification of saturated and unsaturated FFA was evaluated. High yields and selectivities were achieved on the ethanolysis of FFA, under mild conditions of reaction. The SnCl_2 catalyst has shown to be as active as the mineral acid H_2SO_4 . Their use has relevant advantages in comparison to mineral acid catalysts, such as lower corrosiveness and as well as the unnecessary neutralization after the reaction finishes. Herein, the effects of the principal parameters of the reaction have been investigated. Kinetic investigations revealed a first-order dependence upon both the oleic acid and the catalyst concentration. The energy of activation achieved for this process was approximately similar to those reported for H_2SO_4 -catalyzed FFA esterification.

Introduction

Biodiesel is a suitable substitute for petroleum-derived diesel. It is a nonpolluting fuel, which consists of methyl or ethyl esters, as a result of either transesterification of triacylglycerides (TGs) or esterification of free fatty acids (FFAs).¹ The use of biodiesel fuel is environmentally more attractive because it is obtained from vegetable oils and animal fats, which are renewable biomass sources.² Currently, most of the biodiesel comes from the transesterification of edible resources, such as animal fats, vegetable oils, and even waste cooking oils, in conditions of alkaline catalysis.^{3–5} However, the high consumption of catalysts, the formation of soaps, and the low yields make biodiesel more expensive than the petroleum-derived fuel.⁶

The common acid-catalyzed processes of biodiesel production from raw materials of low cost involve the use of mineral acids, owing to the high amount of FFA-edible resources, which are not compatible with the use of base-catalyzed methods.⁷ Two alternative approaches can be normally used: first, a two-step process, which requires an initial acid-catalyzed esterification of the FFA, followed by a base-catalyzed transesterification of glycerides present into oil and, second, a one-step process that only uses an acid catalyst that simultaneously promotes both

esterification and transesterification reactions.⁸ It must be said, however, that major drawbacks, such as reactor corrosion and substantial generation of byproduct and wastes, including the salts formed as a result of the mineral acid neutralization, which must be disposed off into the environment, comprise negative and virtually impassable aspects for the mineral acid-catalyzed process.⁹

The biodiesel manufacturing technique has to accomplish the reduction of waste pollutants provoked by conventional catalytic processes.¹⁰ Thus, the extensive demand for cleaner methodologies has forced the chemical industry to search for environmentally friendly acidic catalysts. A highlighted example is the solid acids.¹¹ These solid catalysts, which normally present Lewis acidity, are easily separated from the reaction medium and are potentially less corrosive for the reactors.^{12–15} However, the use of them usually require drastic reaction conditions, i.e., high temperature and elevated pressure. Thus, the development of alternative catalysts for the FFA esterification based on the Lewis acids over traditional Brønsted acids, which operate under mild conditions of reaction and are less corrosive, is one of the main challenges to be overcome. Moreover, this technology

* To whom correspondence should be addressed. Telephone: 55-31-38993210. Fax: 55-31-389923270. E-mail: silvamj2003@ufv.br.

- (1) Maa, F.; Hammab, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.
- (2) Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, M. A.; Mclean, D. D. *Biomass Bioenergy* **2006**, *30*, 267–272.
- (3) Chhetri, A. B.; Watts, K. C.; Islam, M. R. *Energies* **2008**, *1*, 3–18. doi: 10.3390/en1010003.
- (4) Kima, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kimb, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 315–320.
- (5) Haas, M. J.; Karen, M. S.; Marmer, W. N.; Foglia, T. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 83–89.
- (6) Haas, M. J. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1087–1096.
- (7) Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 25353–25363.

- (8) Zullaikah, S.; Lai, C. C.; Vali, S. R.; Ju, Y. H. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1889–1896.
- (9) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Ver.* **2003**, *103*, 4307–4365.
- (10) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. *Fuel* **2007**, *86*, 906–910.
- (11) Timofeeva, M. N. *Appl. Catal.* **2003**, *256*, 19–35.
- (12) Reis, S. C. M.; Lachter, E. R. R.; Nascimento, R. S. V.; Rodrigues, J. A., Jr.; Reid, M. G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 661–665.
- (13) Ferreira, D. A. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Wolf, C. R. *Appl. Catal.* **2007**, *317*, 58–61.
- (14) Alizadeh, M. H.; Kermani, T.; Tayeb, R. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 165–170.
- (15) Narasimharao, K.; Brown, D. R.; Lee, A. F.; Newman, A. D.; Siril, P. F.; Tavener, S. J.; Wilson, K. *J. Catal.* **2007**, *248*, 226–234.

Article

Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation

Abiney L. Cardoso, Soraia Cristina Gonzaga Neves and Marcio J. da Silva *

Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brazil, 36570-000.

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: silvamj2003@ufv.br

Received: 5 August 2008; in revised form: 16 September 2008 / Accepted: 17 September 2008 /

Published: 24 September 2008

Abstract: The production of biodiesel from low-cost raw materials which generally contain high amounts of free fatty acids (FFAs) is a valuable alternative that would make their production costs more competitive than petroleum-derived fuel. Currently, the production of biodiesel from this kind of raw materials comprises a two-stage process, which requires an initial acid-catalyzed esterification of the FFA, followed by a base-catalyzed transesterification of the triglycerides. Commonly, the acid H₂SO₄ is the catalyst on the first step of this process. It must be said, however, that major drawbacks such as substantial reactor corrosion and the great generation of wastes, including the salts formed due to neutralization of the mineral acid, are negative and virtually unsurmountable aspects of this protocol. In this paper, tin(II) chloride dihydrate (SnCl₂·2H₂O), an inexpensive Lewis acid, was evaluated as catalyst on the ethanolysis of oleic acid, which is the major component of several fat and vegetable oils feedstocks. Tin chloride efficiently promoted the conversion of oleic acid into ethyl oleate in ethanol solution and in soybean oil samples, under mild reaction conditions. The SnCl₂ catalyst was shown to be as active as the mineral acid H₂SO₄. Its use has relevant advantages in comparison to mineral acids catalysts, such as less corrosion of the reactors and as well as avoiding the unnecessary neutralization of products. Herein, the effect of the principal parameters of reaction on the yield and rate of ethyl oleate production has been investigated. Kinetic measurements revealed that the esterification of oleic acid catalyzed by SnCl₂·2H₂O is first-order in relation to both FFAs and catalyst concentration. Experimentally, it was verified that the energy of activation of the esterification reaction of oleic acid catalyzed by SnCl₂ was very close those reported for H₂SO₄.

1.2. Trabalhos completos em anais e eventos



XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise

Desulfurização Oxidativa de Gasolina Utilizando Catalisadores Heteropoliácidos de Molibdênio

Lidiane Faria Santos, Abiney Lemos Cardoso^a, Marcio José da Silva^{a*}

^a Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, Av. P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, MG, CEP 36570-000, Brasil

*silvamj2003@ufv.br

Resumo

A crescente preocupação com o meio ambiente está causando o surgimento de leis cada vez mais rígidas. A Europa, os Estados Unidos e o Brasil, restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Para eliminar compostos de enxofre, vários processos alternativos para Hidrodessulfurização, têm sido empregados. A Dessulfurização Oxidativa (ODS), promove uma mudança na polaridade dos compostos sulfurados, facilitando a sua separação. Os heteropoliácidos (HPAs) têm se mostrado compostos extremamente versáteis e ativos em catálise nos últimos anos, devido à sua eficiência em diversos tipos de reação. Particularmente, neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica destes compostos nos processos de ODS de uma gasolina sintética modelo (isocetano), contendo S na forma de Dibenzotiofeno. Como oxidante estequiométrico foi usado o H₂O₂ 30% m/m, um oxidante de mínimo impacto ambiental. Acetonitrila foi empregada como solvente extrator. Foram avaliados como catalisadores nas reações de ODS, o heteropoliácido da Série de Keggin ácido dodecamolibdicofosfórico (H₃PMo₁₂O₄₀) (comercial e sintetizado), e um seu derivado o sal dodecamolibdicofosfato de alumínio (AIPMO₁₂O₄₀). Para comparação, foi também avaliada atividade do MoO₃. Os catalisadores heteropolicompostos foram preparados pelo *Processo Hidrotérmico* e caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR). Surpreendentemente, o AIPMO₁₂ mostrou-se o mais ativo catalisador atingindo uma eficiência próxima de 100% na remoção do DBT.

Palavra chaves: heteropoliácidos; dessulfurização oxidativa ; dibenzotiofeno.

Abstract

The growing concern about the environment is causing the emergence of increasingly strict laws. Europe, the United States and Brazil, restrict strongly the sulphur content in petrol and diesel. To eliminate sulphur compounds, several alternative processes for desulfurization, have been employed. Oxidative desulfurization (ODS), promotes a change in polarity of sulphur compounds, facilitating their separation. Recently, The heteropolyacids (HPAs) have been shown extremely versatile and active compounds in catalysis, due to its efficiency in different types of reaction. In this work, was evaluated the catalytic activity of those compounds on ODS processes of a synthetic fuel (isocetano), containing S in the form of dibenzothiophene. Hydrogen peroxide, an oxidizing minimal environmental impact, was used as stoichiometric oxidant (30% w/w). Acetonitrile was employed as a extractive solvent. The catalytic activity of the Keggin series heteropolyacid, molybdophosphoric acid, and a derived salt (aluminum dodecamolibdophosphphoric, AIPMO₁₂O₄₀) have been evaluated on ODS reactions. For comparison, was also evaluated MoO₃ catalytic activity. The compounds heteropoly catalysts were prepared by hydrothermal treatment and characterized by infrared spectroscopy (FT-IR). Surprisingly, the AIPMO₁₂O₄₀ catalyst proved to be the higher active than other catalyst evaluated, reaching an efficiency of 100% conversion from DBT in sulphone, resulting in an almost total removal.

Key-words: heteropolyacids, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide

1

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Esterificação de óleo de soja rico em ácidos graxos livres catalisada por cloreto de Estanho

AUTORES:

Marcio Jose da Silva (PQ), Alexandre Gurgel (PQ), Milene Lopes da Silva (IC) e Abiney Lemos Cardoso (PG)

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, CEP 36570-000 (Brasil).

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.



16º CBCat
Congresso
Brasileiro
de Catálise



2 A 6 DE OUTUBRO DE 2011 - CAMPOS DO JORDÃO/ SP

Estudo cinético das reações de metanólise do ácido oleico catalisada por ácido dodecatungstosfórico via RMN de ^1H in situ

*Marcio José da Silva (PQ), Abiney Lemos Cardoso (PG), Sergio Antonio Fernandes (PQ)¹

¹Grupo de Catálise Homogênea e Heterogênea, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, Av. P.H. Rolfs, s/n, Campus Universitário, Viçosa, CEP 36570-000, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

*silvamj2003@ufv.br

Resumo-Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foi investigada a cinética das reações de metanólise do ácido oleico catalisadas pelo heteropoliácido ácido dodecatungstosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), usando a técnica de espectroscopia de RMN ^1H in situ. Recentemente, o uso do catalisador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tem atraído grande atenção devido ao seu potencial para aplicação na produção de biodiesel, tanto em condições homogêneas quanto em condições heterogêneas. Embora as reações de esterificação de ácidos graxos sejam estudadas há algum tempo, dados relacionados a parâmetros cinéticos e termodinâmicos ainda são pouco descritos, especialmente quando catalisadas por compostos não convencionais, tais como o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Neste trabalho, um estudo cinético utilizando espectroscopia de RMN de ^1H in situ permitiu avaliar os efeitos da temperatura sobre a velocidade de reação, e determinar a energia de ativação, além das constantes termodinâmicas ΔH , ΔG , e ΔS . Além disso, também foi determinada a ordem de reação em relação ao substrato e em relação ao catalisador. A espectroscopia de RMN de ^1H mostrou-se um método eficiente de investigação e possibilitou uma determinação precisa da cinética e conseqüentemente dos parâmetros termodinâmicos da metanólise catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Palavras-chave: heteropoliácido, espectroscopia de RMN; estudo cinético; esterificação.

ABSTRACT - In this work, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid-catalyzed oleic acid esterification reaction with methanol was investigated via ^1H NMR spectroscopy in situ. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid has recently attracted significant attention due to its potential for application in the production of biodiesel, in either homogeneous or heterogeneous catalysis conditions. Although reaction has been known for some time, data is still scarce regarding related to kinetic and thermodynamic parameters, especially when non-conventional compounds such as $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ are the catalysts employed. Herein, a kinetic study utilizing ^1H NMR spectroscopy in situ allows for evaluating the effects of temperature on reaction rate, and determining the activation energy along with thermodynamic constants including ΔG , ΔS and ΔH was carry out. Additionally, the order of reaction in relation to both substrate and catalyst concentrations were also determined. This work shows that NMR spectroscopy is an excellent tool for monitoring kinetic reaction, and allowed accurate measurement of the reaction rate and thermodynamic parameters of the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -catalyzed methanolysis reactions.

Keywords: heteropolyacid; NMR spectroscopy; kinetic study; esterification.

Introdução

Recentemente, o uso de heteropoliácidos (HPAs) como catalisadores na produção de biodiesel tem atraído um interesse considerável (1). HPAs são grupos bem conhecidos por sua diversidade estrutural, eletrônica e molecular (2,3). Heteropoliácidos do tipo Keggin destacam-se por serem os mais ácidos, e por serem

sólidos são mais fáceis de manusear quando comparados aos ácidos minerais líquidos convencionais (4). HPAs podem ser usados em condições homogêneas, mas quando são suportados em matrizes sólidas, são catalisadores reutilizáveis e menos agressivos ao meio ambiente. Dentre diversas reações, o uso de HPAs na produção de biodiesel vem sendo descrito tanto em reações a partir de óleos



Etanolise ácidos graxos livres presentes em óleos de soja residuais de frituras catalisados por SnCl_2 .

ABINEY L. CARDOSO, RICARDO NATALINO e *MÁRCIO J. DA SILVA[†].

Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 36570-000

55 31 3899 3210 (Telefone) 55 31 3899 3065 (fax).[†]

Resumo-Abstract

A utilização de óleos residuais de frituras (ORF) de fabrica e restaurantes é uma alternativa que poderia reduzir custos para produção de biodiesel. Porém, estas matérias-primas são incompatíveis com catálise alcalina. Este trabalho avaliou um catalisador alternativo para a etanolise de ORF rico em ácidos graxos Livre (AGL). O $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ácido de Lewis, mostrou uma alta atividade catalítica, quanto comparando ao ácido sulfúrico, e promoveu a esterificação de AGL em amostras de ORF. O efeito das principais variáveis da reação, como as quantidades iniciais do AGL, a presença de água e o efeito de concentração de catalisador foram avaliados. Adicionalmente, a efetividade de dois métodos diferentes para o recuperação e reutilização do catalisador também foi investigada. Além disso, um método para a determinação de Sn em biodiesel foi proposto e foi observado que depois de recuperar a solução, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permaneceu cataliticamente ativo sendo reutilizado em três ciclos. Este catalisador é de fácil manuseio, tem baixo custo, e é menos corrosivo, e não requer neutralização adicional que resulta em redução de custos e pode ser uma alternativa para produção de biodiesel.

The utilization of waste cooking oils (WCO) as feedstocks for the biodiesel manufacture is an alternative that might reduce production costs. However, these raw materials are incompatible with alkaline catalysis. This work evaluated an alternative catalyst with the ethanolysis of WCO rich in free fatty acids (FFA): SnCl_2 . This Lewis acid, showed high catalytic activity, comparing to sulfuric acid, and promoted the esterification of FFA in samples of WCO. The impact of the principal variables of the reaction on ethyl esters yielding, such as the initial amount of the FFA, the effect of the water and the effect of catalyst concentration were evaluated. Additionally, the effectiveness of two different protocols for the reutilization of the catalyst was also investigated. Moreover, a protocol for the determination of Sn into biodiesel was proposed and was observed that after recovering the solution, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ remained catalytically active and could be reutilized in three cycles. This catalyst is easier handled, has lower cost, is less corrosive, and does not require further neutralization, which results on waste reduction, and can be an alternative for biodiesel manufacture.

Introdução

Biodiesel, substituto natural para diesel derivado de petróleo, é um combustível renovável e não poluente que consiste em metil ou etil ésteres, sendo obtidos por transesterificação de triglicerídeos ou o esterificação de ácidos graxos Livres (AGL) [1]. Apesar do uso de biodiesel gerar uma menor emissão de gases causadores de efeito estufa, o processo convencional para produção é agressivo ao meio ambiente. Em geral, os resultados geram uma grande quantidade de resíduos e efluentes que são formados devidos os passos de neutralização do

catalisador residual que permanece nos produtos [2]. Atualmente, uma grande parte de biodiesel é produzida pela transesterificação de recursos comestíveis, como gorduras de animal e óleos vegetais, na presença de catalisador alcalinos [3,4]. Porém, o alto consumo de catalisadores, a formação de sabões associados os baixos rendimentos, torna o biodiesel mais caro que o combustível derivado de petróleo [5].

Uma alternativa é a aplicação de catalisadores ácidos, constituídos principalmente de ácidos minerais, principalmente para produzir biodiesel diretamente de

[†] Endereço atual

1.3. Capítulo de Livro

SILVA, M. J. ; Fernanda de Lima Menezes; Cardoso, Abiney L. ; Aline Mendes . Heterogeneous catalysts based on $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid for free fatty acids esterification (in press). In: Intech Open access publisher. (Org.). Biodiesel / Book 1. Rijeka, Croacia: INTECH, 2011.