

Desenvolvimento de sólidos baseados em sílica com potencial catalítico para reações de esterificação

Ângela Silva (PG)^{1#}, Amanda Craveiro Geronimo (IC)¹, Vannia Cristina dos Santos (PG)¹, Alesandro Bail (PQ)², Wido Herwig Schreiner (PQ)¹, Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná, Brasil. ²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, CP 271, CEP 85884-000, Medianeira, Paraná. #angela.silva@ifsc.edu.br, *shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: biodiesel, esterificação, catálise heterogênea, sólidos inorgânicos.

Introdução

O biodiesel é uma alternativa para a diversificação das fontes de energia de forma sustentável^{1,2}. Este biocombustível pode ser obtido, preferencialmente, por meio das reações de esterificação e de transesterificação, ambas podendo ser acompanhadas pela presença de catalisadores³. Dentre os processos catalíticos conhecidos, aqueles que ocorrem em meio heterogêneo oferecem algumas vantagens como possibilitar a reutilização do catalisador por vários ciclos, minimizar o gasto excessivo de água ou outros solventes e proporcionar uma melhor separação dos produtos da reação, levando a formação de produtos mais puros^{2,3}. Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo apresentar sólidos inorgânicos com potencial catalítico para reações de esterificação.

Resultados e Discussão

A sílica mesoporosa foi preparada por procedimento similar ao desenvolvido por Zhou et al.⁴. Em seguida, foi utilizado para a impregnação em meio aquoso um oxoânion MO (onde MO é um oxianion contendo um metal do bloco *d*). Foram preparados sólidos denominados de SiO₂/MO_X, sendo X igual a 5, 10 e 15 e, refere-se a diferentes concentrações do óxido empregado no processo, 5%, 10% e 15%, m/m em relação à sílica, respectivamente. Após secagem, os sólidos foram caracterizados por diversas técnicas. A cristalinidade dos óxidos metálicos MO imobilizados em sílica foi observada por difratograma de raios X de pó (DRX) com padrão cristalográfico esperado na faixa de 20-80° (2θ). Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) dos compostos SiO₂/MO₅, SiO₂/MO₁₀ e SiO₂/MO₁₅ apresentaram bandas características para sílica, nas regiões de 3460 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹, as bandas referentes à interação SiO₂/MO não foram evidenciadas claramente em nenhum dos sólidos, pois os compostos possuem modos vibracionais nas mesmas regiões que exibem bandas intensas referentes aos modos vibracionais da sílica. A presença do metal foi confirmada pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), duas regiões com energias características foram evidenciadas, comprovando a presença de MO na superfície dos sólidos no estado de oxidação (V). Estes sólidos foram investigados como catalisadores em reação de esterificação do ácido láurico. As condições experimentais preliminarmente utilizadas para

determinação da atividade catalítica foram: condições solvotérmicas, tempo de 4 h, concentração mássica de catalisador de 10 %, 150 °C e razão molar ácido:metanol de 1:x (x= 6, 12, 24). A quantidade de ácido remanescente, após cada reação, foi determinada por titulação (norma AOCS Ca-5a-40). Os resultados obtidos até o momento evidenciam que na presença dos três sólidos catalisadores preparados, a conversão do ácido ao éster é muito superior se comparado ao processo não catalítico ou apenas na presença da sílica (superior a 80%), indicando o efeito catalítico de MO nos sólidos. Além disso, o sólido SiO₂/MO₅ apresentou os melhores resultados de conversão, sugerindo que as concentrações de MO e sua distribuição no sólido de sílica afeta diretamente o desempenho catalítico do material resultante. Acredita-se que com o aumento da concentração de MO disperso na rede de sílica aumentam as fases cristalinas do óxido do metal na superfície do material e, por consequência, ocorre uma diminuição nos valores de conversão. Estes dados foram observados por meio de DRX. Além disso, as melhores taxas de conversão foram obtidas com a menor razão molar ácido:álcool (1:6), ou seja, uma menor quantidade de metanol é suficiente para a formação de ésteres metílicos com rendimentos satisfatórios.

Conclusões

Uma nova classe de catalisadores para processos heterogêneos de esterificação é apresentada pela interação de sílica mesoporosa e um óxido de metais de transição. Após caracterizados os sólidos mostraram-se ativos na reação de esterificação de ácido láurico por metanol em condições brandas. Reações de reuso dos sólidos estão em andamento além da determinação da acidez de Lewis e de Brønsted-Lorry dos sólidos, com vistas a estudar a relação da acidez, quanto a quantidade e tipo, e os resultados catalíticos obtidos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR, UFPR e Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), Chapecó – SC.

¹Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.

²Bail, A.; Santos, V. C. dos; Freitas, M. R. de; Ramos, L. P., Schreiner, W. H.; Ricci, G. P.; Ciuffi, K. J.; Nakagaki, S. *App. Catal. B: Env.* 130-131, **2013**, 314.

³Wilson, K.; Lee, A. F. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 884.

⁴Y. Zhou; X. Li; Z. Chen *Powder Tech.* **2012**, 226, 239.