

Preparação de catalisadores para reações de esterificação utilizando compostos baseados em tungstênio imobilizados em matrizes de sílica

Amanda Craveiro Geronimo (IC)^{1#}, Vannia Cristina dos Santos (PG)¹, Ângela Silva (PG)¹, Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná. # amandacraveiro@gmail.com * shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: Catálise heterogênea, porosidade, esterificação.

Introdução

Observa-se na literatura grande interesse na busca de novos compostos para serem utilizados como catalisadores estáveis, eficientes e, de preferência, sólidos recuperáveis e reutilizáveis em processos heterogêneos de obtenção de ésteres com a finalidade de produção de biocombustíveis^{1,2,3}. Dentre os catalisadores já descritos na literatura os óxidos de metais de transição vêm ganhando destaque devido a sua alta atividade catalítica². Seus resultados são ainda melhores quando imobilizados em sólidos inorgânicos como as sílicas com diferentes graus de ordenamento, por exemplo^{2,3}. Nesse trabalho é apresentada a síntese de matrizes de sílica com diferentes porosidades e a imobilização de compostos baseados em tungstênio resultando em catalisadores promissores para reações de esterificação.

Resultados e Discussão

As sílicas foram preparadas na ausência e na presença de agentes direcionadores de estrutura, conforme metodologia conhecida^{3,4,5}. Os sólidos produzidos receberam as seguintes denominações: SA, HMS e SBA-15, onde o sólido SA foi preparado na ausência de agente direcionador de estrutura e as espécies de tungstênio foram imobilizadas pelo método *in situ*, o sólido HMS foi preparado na presença de dodecilamina (agente direcionador de estrutura) e o sólido SBA-15 foi preparado usando o agente direcionador Pluronic P123. Para os dois últimos sólidos as espécies de tungstênio foram imobilizadas pelo método da impregnação em meio aquoso. Após a preparação, os três sólidos, foram caracterizados por diversas técnicas. Por meio da difratometria de raios X de pó (DRX) observou-se somente a presença de um halo-amorfo na região de 20 a 30° (2θ) para o sólido SA, indicando a obtenção de sólido amorfo. Os sólidos HMS e SBA-15 mostraram picos de difração relacionados à presença das espécies de tungstênio. A análise textural dos sólidos HMS e SBA-15 mostrou valores de área superficial muito superiores se comparados ao sólido SA, 1072 m²/g, 1016 m²/g e 370 m²/g, respectivamente. Os sólidos HMS e SBA-15 apresentaram uma estreita distribuição do tamanho de poros, centrado num valor de diâmetro de poro típico de materiais mesoporosos. Além disso, 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

observou-se homogeneidade na porosidade dos materiais HMS e SBA-15 o que os torna promissores para o emprego em catálise heterogênea. De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível observar a formação de matrizes de sílica bastante homogêneas para os três sólidos e com estruturas claramente ordenadas para os sólidos HMS e SBA-15. Os sólidos foram testados quanto à sua atividade catalítica frente à reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, nas seguintes condições de reação: razão molar ácido:álcool (1:12), concentração mássica do sólido catalítico (10%), 120 °C, 6 h e condições solvotérmicas. Os sólidos contendo compostos de tungstênio quando imobilizados em HMS e SBA-15 apresentaram valores de conversão superiores ao sólido SA, estando na ordem de 60%. Tal observação sugere que a morfologia e textura dos sólidos de sílica HMS e SBA-15 podem promover uma maior difusão dos reagentes, bem como o acesso aos sítios catalíticos se comparados ao sólido de SA contendo tungstênio.

Conclusões

Uma nova classe de catalisadores para processos heterogêneos de catálise em reações esterificação é apresentada pela interação de matrizes de sílica com diferentes porosidades e compostos baseados em tungstênio. Depois de caracterizados os sólidos mostraram-se ativos na reação de esterificação de ácido palmítico 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 à quantidade e tipo, e os resultados catalíticos obtidos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR, UFPR.

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

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

³Ecornier, M. A.; Lee A. F.; Wilson, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 80, 301.

⁴Buckley, A. M.; Greenblatt, M. J. *Chem. Educ.* **1994**, 71, 599.

⁵Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N. Fredickson, J. H.; Chmelka, B. F.; Stuck, G. D. *Science* **1998**, 279, 548.