

Síntese, Caracterização e Reatividade de Dodecilsulfatos de Mg, Ca, Sr e Ba em Reações de Transesterificação e Esterificação.

Ana B. do A. Cotrim (IC), Jolina A. da S. de Souza (IC), Flávia C. G. de Mattos (IC), Grace F. Ghesti (PG)*, Julio L. de Macedo (PQ), José A. Dias (PQ), Sílvia C. L. Dias (PQ)*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, CEP 70910-900, Brasília-DF, Brasil. Tel.: (55 61) 3799-4547, email: grace@unb.br e scdias@unb.br, homepage: <http://www.unb.br/ig/labcatalse>.

Palavras Chave: Biodiesel, dodecilsulfato, alcalinos terrosos, caracterização, transesterificação, esterificação.

Introdução

O desenvolvimento e uso de novos catalisadores estão aumentando em decorrência das leis ambientais aplicadas a processos industriais. Neste trabalho, centros metálicos combinados a moléculas surfactantes foram sintetizados, caracterizados e aplicados em reações de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel.

Resultados e Discussão

Os catalisadores tris-dodecilsulfato de metais alcalinos terrosos ($M[DS]_2$) foram sintetizados seguindo o procedimento da literatura¹. A análise elementar dos catalisadores mostrou que o conteúdo de carbono, hidrogênio e alcalino-terroso foi coerente com os valores esperados para as fórmulas $Mg[DS]_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, $Ca[DS]_2 \cdot \frac{1}{8}H_2O$, $Sr[DS]_2 \cdot \frac{1}{8}H_2O$ e $Ba[DS]_2 \cdot 1H_2O$ (Tabela 1).

Tabela 1. Análise elementar dos catalisadores determinada por CHN e análises térmicas.

Catalisador	%C ^a	%H ^a	%M ^{a,b}
$Mg[DS]_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	51,07 (51,10)	9,40 (9,11)	4,62 (4,31)
$Ca[DS]_2 \cdot \frac{1}{8}H_2O$	50,94 (50,30)	9,23 (8,84)	6,74 (6,99)
$Sr[DS]_2 \cdot \frac{1}{8}H_2O$	46,40 (46,45)	8,21 (8,16)	14,01 (14,12)
$Ba[DS]_2 \cdot 1H_2O$	41,75 (42,01)	7,53 (7,64)	21,13 (20,02)

^aOs valores teóricos estão entre parênteses.

^bCalculado a partir dos dados de análise térmica.

Os padrões de DRX dos $M[DS]_2$ são característicos de arranjos lamelares e mostram reflexões fortes a baixos ângulos de difração. O espaço interplanar (d_{hkl}) obtido dos picos de difração mostra uma periodicidade de 2,30; 3,41; 4,02 e 3,93 nm para os catalisadores $Mg[DS]_2$, $Ca[DS]_2$, $Sr[DS]_2$ e $Ba[DS]_2$, respectivamente.

Os espectros de FTIR dos $M[DS]_2$ mostraram bandas correspondentes a: (i) modos de vibração relacionados a estiramentos e deformações angulares da cadeia alquila; e (ii) modos de vibração relacionados a estiramentos e deformações

angulares do grupo aniônico entre 460 e 630 cm^{-1} ($\delta_{as} OSO_3$); em ~850 cm^{-1} ($\nu_s S-OC$); em ~970 cm^{-1} ($\nu_{as} S-OC$); entre 1080 e 1110 cm^{-1} ($\nu_s OSO_3$); e entre 1170 e 1260 cm^{-1} ($\nu_{as} OSO_3$)².

TG/DTG/DTA foram utilizadas para estudar o comportamento térmico dos catalisadores $M[DS]_2$. Todos os materiais apresentaram perfis de decomposição similares. A decomposição em ar sintético ocorre em três etapas: (I) a perda inicial de massa entre a temperatura ambiente e ~150 °C está relacionada a eliminação de moléculas de água e formação do $M[DS]_2$ anidro; (II) de ~150 °C a ~300 °C, a perda de massa observada corresponde a dessorção endotérmica das longas cadeias carbônicas e SO_3 ; e (III) em ~450 °C ocorre a combustão da matéria orgânica residual. As massas do resíduo após análises térmicas corresponderam aos cálculos teóricos para a formação das espécies MSO_4 , exceto para o catalisador de Mg, onde em temperaturas acima de 800 °C ocorre a formação de MgO.

Os resultados obtidos com os catalisadores de alcalinos-terrosos na produção de ésteres de etila, usando uma razão molar 1:6 a 100 °C e 10% m/m de catalisador por 1 h mostraram rendimentos entre 65 e 70% para a transesterificação, exceto o de Mg que não foi ativo nesta reação, e entre 77 e 85% para a esterificação.

Conclusões

Os resultados mostraram que os catalisadores preparados foram ativos nas reações estudadas. Conversões maiores que 65% foram atingidas na transesterificação do óleo de soja. Além disso, a esterificação do ácido oléico demonstrou que os catalisadores são capazes de produzir ésteres na presença de água (conversões maiores que 77%).

Agradecimentos

MCT/CNPq, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, FINATEC e UnB-IQ.

¹Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *Appl. Catal. A* **2009**, 355, 139.

²K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1970.