

Preparação de um sal de metal de transição (MS1) e avaliação da sua capacidade como catalisador heterogêneo em reações de esterificação

Marianne Roque de Freitas (IC)*, Alesandro Bail (PG), Vannia C.Santos (PG), Shirley Nakagaki (PQ)#.

Grupo de Bioinorgânica e Catálise, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990 Curitiba, Paraná, Brasil. *marianne@ufpr.br e #shirleyn@ufpr.br

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

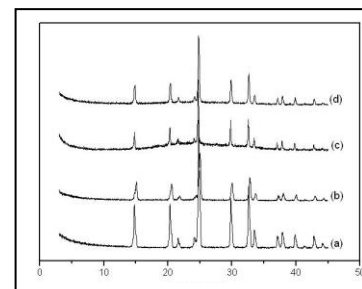
Introdução

O esgotamento das fontes de combustíveis fósseis e o aumento do consumo geram a necessidade de fontes alternativas de energia de caráter renovável. Nesta perspectiva, o biodiesel aparece como um substituto parcial ou total ao diesel de petróleo [1]. A esterificação catalítica de ácidos graxos, como por exemplo, o ácido láurico é uma rota alternativa de obtenção do biodiesel. Catalisadores homogêneos são os mais utilizados devido a sua alta atividade catalítica e sua viabilidade econômica [2], no entanto, apresentam algumas desvantagens, como não serem recicláveis e a necessidade de separação e purificação dos produtos da reação. Com o intuito de minimizar essas desvantagens, sólidos catalíticos passíveis de reutilização e com alto desempenho catalítico são investigados (rota heterogênea). Descrevemos aqui a capacidade catalítica e de reuso de um sal de metal de transição, aqui denominado de MS1, visto ser objeto de patente, estável e insolúvel no meio de reação de esterificação de ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$).

Resultados e Discussão

MS1 foi preparado segundo metodologia disponível na literatura. O sólido amarelo, amorfo, resistente a água e oxigênio, foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). O sólido mostrou pouco ou nenhuma solubilidade em diversos solventes (água, metanol, etanol, clorofórmio, acetona, acetonitrila, tolueno, éter etílico, diclorometano e H_2SO_4 conc.) a temp. amb. ou sob aquecimento nas mesmas condições da reação catalítica a ser investigada. A atividade catalítica na reação de esterificação do ácido láurico e metanol (condições solvotérmicas em cápsula de teflon inserida em vaso de aço inoxidável) foi avaliada. Através de um planejamento fatorial 2^4 , foram avaliadas as condições ideais desta reação quanto a quantidade de catalisador (1 ou 10% m/m em relação ao ácido), temperatura do banho (90 ou 120°C), ácido láurico:metanol (1:3 ou 1:12) e tempo (1 ou 3 h). Após a reação, o excesso de álcool foi removido e a conversão do ácido ao éster determinada pela titulação do excesso de reagente com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Após cada

reação a estrutura do sólido catalítico foi avaliada por DRX. O espectro de FTIR do MS1 apresentou as bandas esperadas para os grupos presente na molécula. Os resultados das análises da DRX (Figura) mostram em (a) o difratograma de MS1 produzido, o qual se mostrou semelhante ao descrito na literatura, com uma estrutura cristalina de conformação romboédrica de face centrada. Os difratogramas dos sólidos após as reações, que diferem nas condições em que foram realizadas, demonstram que a estrutura original, apresentada em (a), foi mantida em (b), (c) e (d). Na esterificação do ácido láurico observou-se, dependendo das condições de reação, a decomposição do catalisador, conforme descrito na literatura, em dois sólidos diferentes, de fácil separação do produto da reação. Quando aquecido sob vácuo, ou em alta pressão, observou-se a oxidação do metal, formando assim um sólido de outra cor, facilmente identificável. Sob as condições controladas as reações apresentaram altos valores de conversão (96%), e alta recuperação do catalisador (98%). Além disso, a reciclagem do catalisador mostrou-se viável, sendo reutilizado por pelo menos mais dois ciclos (quantidade investigada até o momento).



Conclusões

Os resultados catalíticos obtidos para o MS1 frente a reações de esterificação do ácido láurico mostraram-se satisfatórios, com alta conversão ao respectivo éster. Conseguiu-se também recuperar o catalisador após cada reação, não havendo nenhuma solubilização aparente no meio de reação nas condições investigadas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR e UFPR.

¹A. Demirbas, En. Convers. Manag. 2009, 50, 14. ²M.K.Lam, K.T.Lee, A.R.Mohamed, Biotechnology Advances. 2010, 28, 500.