

VANNIA CRISTINA DOS SANTOS

ESTUDO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A OBTENÇÃO DE  
ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS  
VEGETAIS

CURITIBA

2010

VANNIA CRISTINA DOS SANTOS

ESTUDO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A OBTENÇÃO DE  
ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS  
VEGETAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2010

## TERMO DE APROVAÇÃO

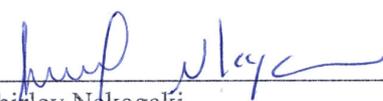
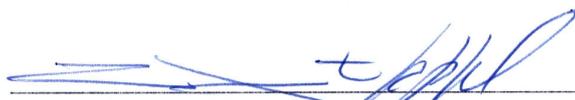
**ESTUDO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES  
METÁLICOS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

por

**VANNIA CRISTINA DOS SANTOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: \_\_\_\_\_

  
Profª Drª Shirley Nakagaki  
Dep. de Química – UFPR  
Profª Drª Lucia Gorenstin Appel  
Divisão de Catálise e Processos Químicos - INT  
Profª Drª Sueli Maria Drechesel  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 03 de agosto de 2010.

*“A mente que se abre a uma nova  
idéia jamais volta  
a seu tamanho original”.*

Albert Einstein

### **Dedicatória**

Dedico este trabalho á minha mãe Maria e a meu pai Antônio, que nunca mediram esforços para a realização dos meus sonhos e objetivos, sempre me incentivando e apoiando de todas as formas em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de um novo aprendizado em todos os sentidos.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki pela oportunidade em desenvolver este trabalho sob sua orientação, pela confiança, pelas discussões e sugestões e pelos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pela co-orientação.

Ao Programa de Pós-Graduação pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio Perez de Araújo por ter aceitado participar da banca de qualificação e pelas sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro por ter aceitado participar da banca de qualificação e pelas sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sueli Dreschel por ter aceitado participar da banca de defesa de dissertação e pelas sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

A Dr<sup>a</sup> Lúcia Forenstin Appel por ter aceitado participar da banca de defesa de dissertação e pelas sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

Ao Doutorando Alesandro Bail por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho, pela sua disposição em ajudar, pela convivência e pelas inúmeras conversas jogadas fora.

A Doutoranda Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro pela ajuda, pela convivência e por estar sempre disposta a ajudar.

Aos alunos e ex-alunos do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise: Guilherme Sippel Machado, Geani Maria Ucoski Alberti, Pedro Braga Groszewicz, Camila Anchau Wegermann, Kamila Seki Kioshima, Carolina Correa, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Ricardo Ferraz da Silva, Thais Evangelista Ferreira e em especial aos alunos e ex-alunos Marianne Roque de Freitas, Henrique de Oliveira Okada (Chan), João Paulo de Oliveira Souza e Victor Hugo Rodrigues de Souza.

Ao Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR) pelas análises de Fluorescência de raios X.

Ao Laboratório de Análises Ambientais - DQUI-UFPR- PETROBRAS, ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi por permitir a realização das análises de ICP-OES e a Doutoranda Mônica Soares de Campos pela realização das análises.

Ao centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises de microscopia eletrônica.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Katia Jorge Ciuffi (Universidade de Franca) pela realização das análises de área superficial.

Aos amigos pela companhia, convivência, paciência e por todos os momentos importantes que pudemos compartilhar: Fabio Roberto Caetano, Kelly Jacqueline Campos Brambilla, Lucélia Taverna e Vânia Ribeiro Ferreira.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFPR.

Aos meus familiares por todo carinho e compreensão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo fornecimento da bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvi
RESUMO .....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1 – INTRODUÇÃO.....	01
1 – Biodiesel.....	01
1.2 – Matérias-primas para produção do biodiesel – composição química e características dos óleos e gorduras.....	03
1.3 – Produção do biodiesel através da reação de transesterificação.....	07
1.4 – Catalisadores para a reação de transesterificação.....	09
1.4.1 – Catalisadores Homogêneos.....	10
1.4.2 – Catalisadores Heterogêneos.....	12
1.5 – Processo sol-gel para a obtenção de sílica e heterogenização de catalisadores.....	15
1.6 – Compostos baseados em tungstênio.....	18
1.6.1 – Características dos compostos baseados em tungstênio.....	19
2 – OBJETIVOS.....	21
2.1 – Objetivos Gerais.....	21
2.2 – Objetivos Específicos.....	21
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 – Materiais.....	22
3.2 – Técnicas Utilizadas.....	23
3.2.1 – Cromatografia em Camada Delgada.....	23
3.2.2 – Difractometria de Raios X.....	23
3.2.3 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	24
3.2.4 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	24
3.2.5 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento.....	24
3.2.6 – Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente.....	24

3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
3.2.8 – Área Superficial.....	24
3.2.9 – Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência.....	25
3.3 – Métodos.....	26
3.3.1 – Síntese do Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .....	26
3.3.2 – Processos de heterogenização do Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico.....	26
3.3.2.1 – Metodologia sol-gel catálise básica.....	27
3.3.2.2 – Metodologia sol-gel catálise ácida.....	27
3.3.3 – Reações de metanólise do óleo de soja utilizando os catalisadores de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> livre e heterogenizado em sílica pelo processo sol-gel.....	29
3.3.3.1 – Sistema aberto.....	29
3.3.3.2 – Sistema fechado.....	30
3.3.4 – Caracterização dos ésteres metílicos.....	31
3.3.5 – Monitoramento da reciclagem dos catalisadores.....	32
3.3.6 – Avaliação da atividade catalítica da porção de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> solúvel no meio de reação.....	33
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 – Síntese e caracterização do catalisador Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .....	35
4.1.1 – Difractometria de raios X.....	35
4.1.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	36
4.2 – Processos de heterogenização do Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> em sílica pelo processo sol-gel.....	37
4.2.1 – Caracterização dos sólidos obtidos pela heterogenização do Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> em sílica pelo processo sol-gel.....	43
4.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4.2.1.2 – Difractometria de raios X.....	45
4.2.1.3 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	47
4.2.1.4 – Área Superficial.....	49
4.3 – Reações de metanólise do óleo de soja utilizando os catalisadores de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> livre e heterogenizado em sílica.....	52
4.3.1 – Reações utilizando o catalisador Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> livre.....	52

4.3.1.1 – Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência – Exclusão por Tamanho.....	55
4.3.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	56
4.3.2 – Reações utilizando os catalisadores de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> imobilizado sílica pelo processo sol-gel.....	60
4.3.2.1 – Monitoramento da possibilidade de lixiviação do Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> da matriz de sílica durante as reações de reciclagem dos sólidos.....	65
4.4 – Avaliação da atividade catalítica em meio homogêneo.....	68
4.5 – Monitoramento do catalisador Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> nos processos de reciclagem....	69
4.5.1 – Difractometria de raios X.....	69
4.5.2 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	70
4.5.3 – Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência – Fase Reversa.....	71
4.6 – Proposta de mecanismo catalítico para o Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .....	73
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	75
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
- DOU – Diário Oficial da União
- BX – Nome dado a mistura de óleo diesel do petróleo e um percentual de biodiesel
- Anfavea – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
- TEOS – Tetraetilortosilicato
- CCD – Cromatografia em Camada Delgada
- DRX – Difractometria de Raios X
- <sup>1</sup>H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- FTIR – Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho
- FRX – Fluorescência de Raios X
- ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica com fonte de plasma Acoplado Indutivamente
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- CLAE – Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência
- CET – Cromatografia de Exclusão por Tamanho
- LAMIR – Laboratório de Minerais e Rochas
- SA1 ou SA1a – Sólido obtido da heterogenização do tungstato de sódio em sílica pelo processo sol-gel hidrolítico ácido, com secagem lenta
- SA1b – Fração do sólido SA1a que passou por tratamento térmico a 900 °C
- SA2 - Sólido obtido da heterogenização do tungstato de sódio em sílica pelo processo sol-gel hidrolítico ácido, com secagem rápida
- SA3 – Sólido de sílica pura obtido através do processo sol-gel hidrolítico ácido
- SB1 - Sólido obtido da heterogenização do tungstato de sódio em sílica pelo processo sol-gel hidrolítico básico, com secagem lenta
- SB2 ou SB2a - Sólido obtido da heterogenização do tungstato de sódio em sílica pelo processo sol-gel hidrolítico básico, com secagem rápida
- SB2b - Fração do sólido SB2a que passou por tratamento térmico a 900 °C
- SB3 - Sólido de sílica pura obtido através do processo sol-gel hidrolítico básico
- SA1a-D1R – Sólido SA1a após a primeira reação
- $R_{\text{ÉSTER}}$  - Rendimento em ésteres metílicos das reações de transesterificação
- $C_{\text{ÉSTER}}$  – Conversão em ésteres metílicos das reações de transesterificação
- ME - Massa de ésteres metílicos

MO - Massa de óleo de soja

TE - Teor de ésteres

FC - Fator de correção mássico

A<sub>1</sub> - Área referente ao singlete dos átomos de hidrogênio equivalentes do grupo metóxi

A<sub>2</sub> - Área do sinal referente à ressonância dos hidrogênios do grupo metileno existente entre as duplas ligações do ácido linoléico ou linolênico.

IPA – Isopolimetálatos

THF – Tetrahidrofurano

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Estruturas representativas do (a) diesel (hexadecano) (b) do biodiesel (oleato de metila) e (c) do óleo vegetal (triacilglicerol) onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes.....	05
<b>Figura 2</b>	Estruturas dos ácidos graxos encontrados majoritariamente no óleo de soja.....	07
<b>Figura 3</b>	Representação esquemática da reação de transesterificação de um triacilglicerol por um álcool na presença de um catalisador e formação da mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes, podendo ser iguais ou diferentes e $R_4$ corresponde a cadeia carbônica do álcool.....	08
<b>Figura 4</b>	Etapas da reação de transesterificação onde $R_1$ representa a cadeia carbônica do acilglicerol.....	08
<b>Figura 5</b>	Reações secundárias e indesejáveis devido à presença de água e ácidos graxos livres no meio de uma reação de transesterificação. Reação 1: Hidrólise do triacilglicerol e Reação 2: Saponificação dos ácidos graxos livres presentes no meio.....	11
<b>Figura 6</b>	Esquema simplificado do processo sol-gel hidrolítico.....	16
<b>Figura 7</b>	Mecanismo geral da síntese de sílica pelo processo sol-gel. Etapas de Hidrólise e Condensação.....	17
<b>Figura 8</b>	Estruturas idealizadas para os íons poliméricos formados em meio ácido: (a) metatungstato $W_{12}O_{40}^{6-}$ e (b) paramolibdato $Mo_7O_{24}^{6-}$ .....	20
<b>Figura 9</b>	Esquema para condensação dos íons tungstato em solução aquosa.....	21
<b>Figura 10</b>	Sistema aberto, refluxo de metanol.....	30
<b>Figura 11</b>	Sistema fechado, reator de teflon acoplado a um vaso de aço-inox.	31
<b>Figura 12</b>	Difratogramas de raios X: (a) $WO_3$ (b) $Na_2WO_4$ Vetec e (c) $Na_2WO_4$ sintetizado.....	35

<b>Figura 13</b>	Espectro de infravermelho do sólido $\text{Na}_2\text{WO}_4$ sintetizado.....	36
<b>Figura 14</b>	Mecanismo de hidrólise e condensação ácida na formação de sílica pelo processo sol-gel.....	38
<b>Figura 15</b>	Mecanismo de hidrólise e condensação básica na formação de sílica pelo processo sol-gel.....	38
<b>Figura 16</b>	Aspecto vítreo dos sólidos de sílica preparados pelo processo sol-gel.....	39
<b>Figura 17</b>	Representação esquemática estrutural de: (a) Gel catalisado por ácido e (b) Gel catalisado por base.....	40
<b>Figura 18</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 6.000 vezes) dos sólidos obtidos na heterogenização do tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1a (b) SB2a e (c) SB2b.....	44
<b>Figura 19</b>	Difratogramas de raios X dos sólidos resultante da heterogenização do $\text{Na}_2\text{WO}_4$ em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1b (b) SB2b (c) SA1a (d) SA2 e (e) SB1a.....	45
<b>Figura 20</b>	Difratogramas de raios X de pó para os compostos: (a) SA1b e (b) SB2b.....	47
<b>Figura 21</b>	Espectros de infravermelho dos sólidos resultantes da heterogenização do $\text{Na}_2\text{WO}_4$ em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1a (b) SA2 (c) SA3 e (d) SB1 e SB2b.....	48
<b>Figura 22</b>	Detalhamento dos espectros de infravermelhos dos sólidos resultantes da heterogenização do tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1a (b) SA2 e (c) SA3.....	49
<b>Figura 23</b>	Distribuição de poros para os sólidos sintetizados pelo processo sol-gel: (a) SB1 e (b) SB1a.....	51
<b>Figura 24</b>	Cromatogramas comparativos de (a) alta conversão, condições: 54:1, 5,0 %, 5 h (reação 4, Tabela 7) e (b) conversão mediana, condições: 30:1, 5,0 %, 5 h (reação 1, Tabela 7).....	56
<b>Figura 25</b>	Prótons detectados por $^1\text{H}$ RMN (em vermelho) no andamento de uma reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol.....	57
<b>Figura 26</b>	Espectro de $^1\text{H}$ RMN de uma amostra com pequena conversão em ésteres metílicos.....	58
<b>Figura 27</b>	Espectro de $^1\text{H}$ RMN de uma amostra com alta conversão em ésteres metílicos.....	59

<b>Figura 28</b>	Resultados de conversões em ésteres metílicos, obtidos na reação de metanólise do óleo vegetal de soja, com os catalisadores sólidos resultantes da heterogenização de $\text{Na}_2\text{WO}_4$ em sílica pelo processo sol-gel. Condições de reação: sistema fechado, 54:1 (razão álcool:óleo), temperatura de 120 °C, em 24 h. Resultados obtidos por $^1\text{H}$ RMN, através da equação (3).....	61
<b>Figura 29</b>	Difratogramas de raios X do sólido $\text{Na}_2\text{WO}_4$ (a) antes da reação e (b) depois da primeira reação, recuperado e seco.....	70
<b>Figura 30</b>	Espectros de infravermelho do sólido $\text{Na}_2\text{WO}_4$ (a) antes da reação de transesterificação do óleo de soja e (b) após a reação, recuperado, lavado e seco.....	71
<b>Figura 31</b>	Cromatogramas dos ésteres metílicos obtidos durante a avaliação de capacidade de reciclagem do catalisador $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : Cromatogramas (a) até (d) correspondem aos resultados obtidos da primeira a quarta reação de transesterificação nas condições 54:1 (razão álcool:óleo), 5% de catalisador em 5 h de reação em sistema aberto, reações detalhadas na Tabela 7 reações de 4 a 7.	72
<b>Figura 32</b>	Proposta de mecanismo para a metanólise do óleo de soja catalisada por $\text{Na}_2\text{WO}_4$ anidro.....	74

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b>	Composição média de ésteres de ácidos graxos no óleo de soja refinado.....	04
<b>Tabela 2</b>	Reagentes utilizados.....	22
<b>Tabela 3</b>	Equipamentos e acessórios utilizados.....	23
<b>Tabela 4</b>	Condições de síntese para os sólidos resultantes da imobilização de tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel.....	28
<b>Tabela 5</b>	Condições de síntese para os sólidos resultantes da imobilização de tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel e teor de tungstênio obtido após imobilização.....	41
<b>Tabela 6</b>	Resultados das análises texturais (área superficial (BET), diâmetro médio de poro e volume de poro) para os sólidos preparados pelo processo sol-gel.....	50
<b>Tabela 7</b>	Resultados de rendimentos em ésteres metílicos, obtidos em diferentes condições de reação de metanólise do óleo vegetal de soja, utilizando como catalisador o $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .....	53
<b>Tabela 8</b>	Monitoramento de reciclagem e lixiviação do catalisador na matriz de sílica para os sólidos SA1a e SB1.....	65
<b>Tabela 9</b>	Teor de tungstênio presentes nos produtos de reação (ésteres e glicerina).....	67

## RESUMO

Atualmente, a maior parte da obtenção de biodiesel ocorre através de processos alcalinos homogêneos, devido principalmente a sua alta reatividade e por se tratar de um processo economicamente viável. Entretanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de várias etapas de separação e purificação dos produtos e co-produtos, gerando resíduos de difícil tratamento. No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos. Os catalisadores heterogêneos facilitam a separação e purificação dos co-produtos da reação, podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples centrifugação e também podem ser reutilizados. Baseado nestes aspectos, neste estudo foi descrito a investigação e o uso do tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) como catalisador heterogêneo para a reação de transesterificação de óleo de soja utilizando metanol. Os melhores rendimentos das reações investigadas, com valores muito próximos a 100 %, foram obtidos a uma temperatura de 80 °C, em condições de reação razoavelmente brandas, embora outras temperaturas também tenham sido investigadas. Além da vantagem da utilização de condições brandas de reação, outra grande vantagem observada, na utilização do tungstato de sódio como catalisador heterogêneo para esta classe de reação, foi a sua capacidade de reutilização: quando investigado em pelo menos quatro ciclos de reação, não foi observada redução significativa nos valores de rendimentos, chegando a 95 % num quarto ciclo de reação. Os resultados obtidos foram bastante promissores e representam um grande avanço no uso de catalisadores heterogêneos para esta classe de reações. A fim de investigar em maior profundidade este processo inovador para a produção de biodiesel, diversas reações foram realizadas sob diferentes condições experimentais. Para isso, fatores inerentes ao processo foram variados, tais como: concentração do catalisador, razão molar entre óleo vegetal e álcool no meio de reação, tempo, temperatura e atmosfera de reação. Este sólido catalisador foi também imobilizado em sílica, um suporte inorgânico, pelo processo sol-gel com o objetivo de diminuir as perdas mássicas por solubilização no meio de reação ou lixiviação da espécie catalítica, bem como favorecer a rápida recuperação e reuso dos sólidos catalíticos. A heterogenização do tungstato de sódio em matriz de sílica pelo processo sol-gel foi avaliada tanto pela rota ácida como pela rota básica. Os resultados demonstraram que a rota ácida favoreceu a imobilização do tungstato de sódio, quando comparado à rota básica. Também foi avaliado o modo de secagem dos sólidos obtidos através do processo sol-gel, os melhores resultados de imobilização foram obtidos para os sólidos que secaram lentamente a temperatura ambiente. Observou-se que os sólidos obtidos na heterogenização do tungstato de sódio em sílica também apresentaram ótimos resultados nas primeiras reações de transesterificação, mesmo para os sólidos que apresentaram baixos teores de tungstênio imobilizado. Avaliou-se a capacidade de reciclagem dos catalisadores obtidos a partir da heterogenização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em sílica e observou-se que os rendimentos sofreram decréscimos com a reutilização. Baseado nisto, realizou-se uma avaliação da lixiviação do sal de tungstato de sódio do suporte de sílica através da técnica de espectrometria de emissão óptica para alguns dos sólidos preparados. Após o uso do catalisador, observou-se que a lixiviação realmente ocorreu, o que pode ter levado a um decréscimo nos valores de rendimento das reações de reutilização. Várias técnicas analíticas foram empregadas na caracterização dos sólidos e dos ésteres metílicos obtidos, tais como difratometria de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, cromatografia a líquido de alta eficiência, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , fluorescência de raios X, espectrometria de emissão óptica, microscopia eletrônica de varredura e área superficial.

## ABSTRACT

Currently, the majority of biodiesel produced is obtained through homogeneous alkaline processes, had mainly its high reactivity and for if dealing with an economically viable process. However, this process presents some disadvantages, as the necessities of some separation stages and purification of products and co-products, generating residues of difficult treatment. In the direction to minimize the problems associates to homogeneous process, heterogeneous catalytic systems have been considered. These heterogeneous catalysts facilitated the separation and purification of reaction co-products, can easily been separate at the end of reaction by simply centrifugation and also can be reused. Based in these aspects, in this study was described the investigation and the use of sodium tungstate ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) as heterogeneous catalyst for transesterification reactions of soybean oil using methanol. The best yields of the investigated reactions (very next of 100 %) were obtained in a temperature of 80 °C, under relatively mild reaction conditions, even so other temperatures also have been investigated. Beyond the advantage of the use of mild conditions, another great observed advantage in the use of sodium tungstate as heterogeneous catalyst was it's the solid re-use capacity with similar catalytic performance. When investigated in at least four cycles of reaction, significant reduction in the values of yields wasn't observed, arriving 95 % in the fourth reaction cycle. The results are promising and represent a great advance in the use of heterogeneous catalysts for this class of reactions. With the objective of investigating in bigger depth this innovative process for biodiesel production, a lot of reactions had been carried through under different experimental conditions. For this, reactions were carried out at different temperatures, times, catalyst concentrations, methanol:oil molar ratios and atmosphere of reaction. This catalytic solid was also immobilized in silica (an inorganic support) by sol-gel process, with the objective to reduce losses of mass by solubilization in the reaction middle or leaching of the catalytic species, as well favoring the fast recovery and reuses of catalytic solids. The heterogenization of sodium tungstate in silica matrix by sol-gel process was evaluated in an acid route and in a basic route. The results had demonstrated that the acid route favored the immobilization of sodium tungstate, when compared the basic route. Also was investigated the drying method for the solids obtained by sol-gel process, the best results for immobilization were obtained for the solids with the low dry in room temperature. It was observed that the obtained solids also presented excellent results in the reactions of transesterification, even though for the solids that had presented very low immobilized contents of tungsten. It was evaluated the recycling capacity of the obtained catalysts from the heterogenization of the  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in silica and was observed that the yields decreases with the reutilization. Based on this, an evaluation of tungstate slat leaching from the silica support was carried through the technique of optic emission spectrometry for some of prepared solids. After the catalyst use, was observed that the leaching really occurs, what can be taken the reduction in the yields values. Several analytical techniques had been used in the characterization of the solids and the methyl esters, such as X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, high performance liquid chromatography, hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy  $^1\text{H}$ , X-ray fluorescence, inductively coupled plasma, optical emission spectrometry and scanning electron microscope and specific surface area.

## 1- INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia tem aumentado significativamente nas últimas décadas devido, principalmente, a preocupações com a diminuição gradativa das reservas de petróleo e das conseqüências ambientais como a emissão de poluentes na atmosfera causadas pela utilização de combustíveis fósseis. Dentro deste contexto, os biocombustíveis aparecem como uma boa alternativa de substituição dos combustíveis fósseis por outros derivados da biomassa [1].

Algumas vantagens da utilização dos biocombustíveis estão relacionadas a uma menor emissão de poluentes na atmosfera, pelo fato de serem biodegradáveis e menos tóxicos quando comparados aos combustíveis a base de petróleo, e ainda por se tratar de combustíveis obtidos através de fontes renováveis de energia. Dentro da classe dos biocombustíveis, o biodiesel vem atraindo atenção crescente por ser considerado um substituto parcial ou integral ao diesel de petróleo, ou seja, por se tratar de um biocombustível que possui grande adaptabilidade em motores a combustão interna (motores do ciclo diesel) [2].

### 1.1 - Biodiesel

De acordo com a Resolução ANP Nº 7/2008 o biodiesel é definido como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil [3]. Quimicamente é definido como uma mistura de ésteres alquílicos ou ésteres de ácidos graxos, derivados de lipídeos de ocorrência natural como o óleo vegetal ou a gordura animal. Como uma fonte alternativa de combustível, o biodiesel pode ser usado na sua forma pura ou misturado ao diesel derivado do petróleo [2].

Embora estas sejam as definições mais amplamente aceitas desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema biodiesel, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) craqueamento ou pirólise dos óleos vegetais, nesta reação a quebra das moléculas dos triacilgliceróis leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido

de carbono e água; (c) microemulsões, que envolvem a mistura dos óleos vegetais, com um éster e um dispersante (co-solvente), ou com óleos vegetais, um álcool e um surfactante, com ou sem diesel de petróleo e (d) a transesterificação e a esterificação. Na transesterificação a mistura de ésteres alquílicos é produzida a partir de óleos ou gorduras e na esterificação os ésteres são produzidos a partir de ácidos graxos, por isso é o processo preferido quando as matérias-primas são ricas em ácidos graxos livres, como por exemplo, em óleos vegetais residuais. A transesterificação, também chamada de alcoólise é o método mais comum para a produção do biodiesel e assim como a esterificação pode ser considerado como um método que promove as transformações químicas adequadas, para a redução da viscosidade dos óleos e gorduras. Entre todas as alternativas, pode ser considerada a melhor porque as características dos ésteres produzidos são muito próximas às do diesel do petróleo com um processo relativamente simples, quando comparado aos outros processos [2, 4, 5]. De acordo com a ANP, para ser um combustível compatível com os motores a diesel, o método de produção do biodiesel deve ocorrer através do processo de transesterificação [6].

O uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás, requerem adaptações na tecnologia dos motores para que o desempenho seja mantido, enquanto que o uso do biodiesel dispensa tais adaptações. Baseado nisso seu uso pode ser considerado como uma alternativa tecnicamente viável para atender toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo [4].

O Biodiesel no Brasil possui um marco regulatório, de 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097. Esta lei visou introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX) [6].

Mais recentemente, ficou estabelecido que desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter 5% de biodiesel. O presidente do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), ministro Edison Lobão, decidiu antecipar em três anos a adição de 5% de biodiesel ao diesel consumido no país. O B5, como é chamado, estava previsto em lei para começar a vigorar em 2013. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política

Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A venda de diesel BX (nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual de biodiesel) é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A nova mistura B5 deve elevar a produção de biodiesel para 2,4 bilhões de litros em 2010, reforçando a posição do Brasil na liderança mundial em energias renováveis em escala comercial. O CNPE já havia aprovado a elevação do percentual de mistura de 2% para 3%, em julho de 2008, e de 3% para 4%, a partir de julho de 2009. Segundo o Ministério de Minas e Energia, essas medidas possibilitaram o desenvolvimento dessa nova indústria que está se consolidando no país de acordo com os objetivos da Política Energética Nacional [7].

A adição de até 5% de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente testada, dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). Segundo a ANP os resultados demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura [6].

Todos esses dados indicam que a produção de biodiesel em nosso país está aumentando gradativamente, tendo em vista isto, a tecnologia também deve acompanhar essa perspectiva. Desta forma, o estudo da viabilização de melhorias técnicas na produção do biodiesel é de suma importância, neste contexto, o estudo de catalisadores mais eficientes e ambientalmente corretos se faz amplamente necessário e relevante.

## **1.2 – Matérias-primas para produção do biodiesel - Composição química e características dos óleos e gorduras**

Nos últimos anos, as principais matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção do biodiesel, foram cerca de 82,4 % de óleo de soja, 12,1 % de sebo bovino, 2,3 % de óleo de algodão, 0,2 % de óleo de palma, 0,1 % de óleo de fritura e cerca de 2,1 % de outros materiais graxos [3]. Além dos já citados, outros exemplos de óleos que têm sido investigados são: o óleo de girassol, de canola, de babaçu, de pinhão manso, dentre outros [5].

O óleo de soja, assim como todos os óleos vegetais, apresenta uma composição baseada em diferentes tipos de ácidos graxos ligados ao glicerol, formando a molécula do triacilglicerol, além dos componentes minoritários, tais como, esteróis, tocoferóis, vitaminas e fosfatídeos [8]. Para o caso específico do óleo de soja refinado, a composição da mistura de ésteres é baseada nos cinco ácidos graxos majoritários encontrados (Tabela 1).

**Tabela 1:** Composição média de ésteres de ácidos graxos no óleo de soja refinado [9].

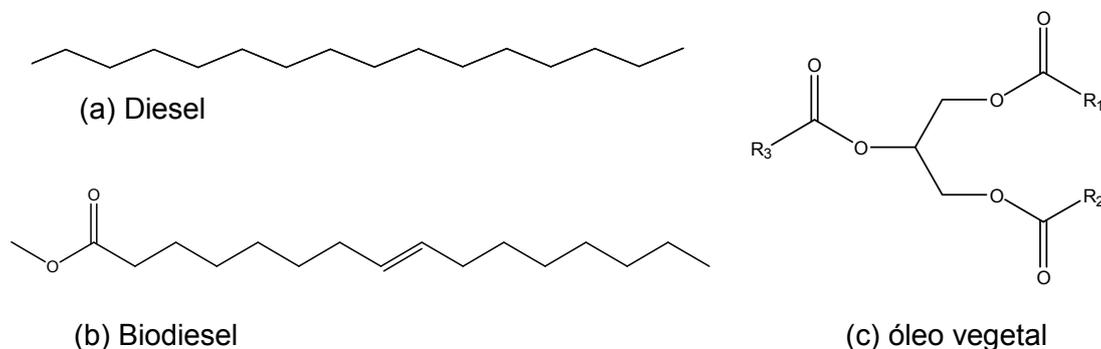
Ácido graxo	Nº de carbonos: nº de insaturações	Concentração (%)
Palmítico	16:0	11,29
Estearico	18:0	3,54
Oléico	18:1	22,45
Linoléico	18:2	54,62
Linolênico	18:3	8,11

A qualidade do biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação está relacionada com a qualidade da matéria-prima (composição e características físico-químicas) que lhe deu origem. Os maiores componentes de óleos vegetais e gordura animal são os triacilgliceróis, um tri-éster, formado pela ligação de três moléculas de ácidos graxos com o glicerol. Os ácidos graxos ligados ao glicerol podem ser idênticos ou diferentes [10].

Os óleos e as gorduras se diferenciam pelo grau de insaturações em seus componentes. Os triacilgliceróis líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo que o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados é elevado, os sólidos ou pastosos a temperatura ambiente são referidos como gorduras e há predominância de ácidos graxos saturados [11].

O fato dos óleos vegetais, gorduras animais e seus derivados de ésteres de alquila serem considerados como uma alternativa para utilização em motores diesel está relacionado a similaridades entre seus componentes. As propriedades que demonstram esta compatibilidade são: o número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade, estabilidade à oxidação e a lubrificidade [4]. Estas propriedades estão correlacionadas com as estruturas químicas dos seus componentes, enquanto o diesel é composto principalmente de hidrocarbonetos, o biodiesel é representado por

um éster etílico ou metílico e os óleos vegetais e gorduras animais são compostos principalmente por triacilgliceróis (Figura 1).



**Figura 1:** Estruturas representativas do (a) diesel (hexadecano) (b) do biodiesel (oleato de metila) e (c) do óleo vegetal (triacilglicerol) onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes.

A presença de átomos de oxigênio nas moléculas dos ésteres (Figura 1) oferece como vantagem, uma combustão mais eficiente, conseqüentemente, leva a uma redução na emissão de gases de combustão incompleta (monóxido de carbono). Em um processo ideal de combustão todo o carbono presente na composição química do combustível é convertido em CO<sub>2</sub>, no entanto, no processo real de combustão parte do carbono permanece como hidrocarbonetos ou como monóxido de carbono (CO). Uma vantagem que o biodiesel oferece em relação a isto, é que parte do CO<sub>2</sub> liberado na combustão pode ser absorvido pelas plantas oleaginosas durante a fotossíntese. Outra grande vantagem observada é que os óleos vegetais são isentos de enxofre, conseqüentemente não há a geração de gases de SO<sub>x</sub> na queima destes combustíveis [12].

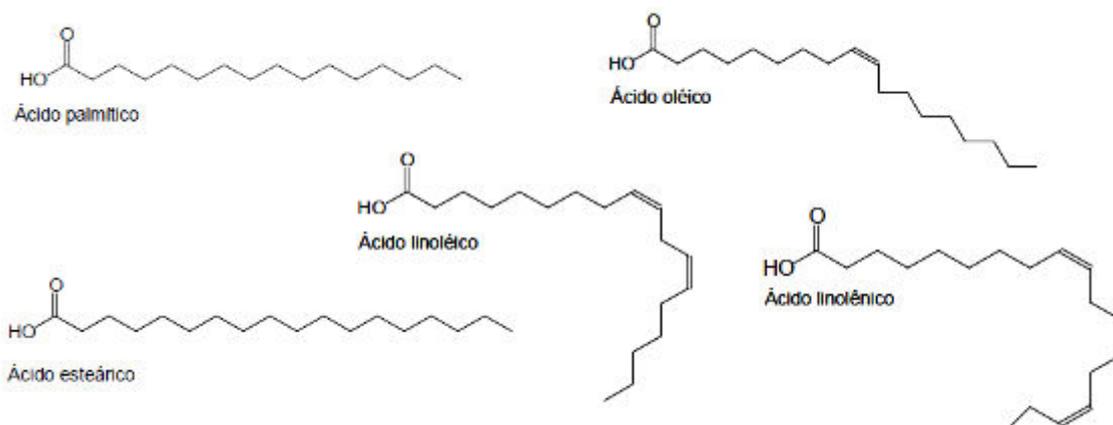
A viscosidade da mistura de ésteres (na faixa de 4–5 mm<sup>2</sup>/s) é similar à do diesel derivado do petróleo que apresenta valores da ordem de 1,8-3,0 mm<sup>2</sup>/s (óleos vegetais estão na faixa de 27-35 mm<sup>2</sup>/s).

O número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível e tem influência na partida do motor e no seu funcionamento. O número de cetano, que está relacionado com o tamanho da cadeia carbônica saturada na mistura de ésteres é mais elevado se comparado ao diesel, uma vez que essa mistura é composta principalmente de cadeias de 16 a 18 carbonos, cadeias carbônicas, maiores que os componentes do diesel. Combustíveis com maior número de cetano têm períodos de

ignição mais curtos. Baixos valores para este número podem causar uma operação de ignição ineficiente, tornando a partida difícil, podendo aumentar os depósitos de carbono nos motores, resultando em mais fumaça, maior emissão de gases de exaustão e maior desgaste dos motores.

Sabe-se que quanto menor o número de insaturações nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, porém a presença das insaturações oferece como vantagem um ponto de névoa ou fluidez menor [4, 13]. Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido à oxidação, degradação e polimerização do combustível, se inadequadamente armazenado ou transportado. Isso quer dizer que tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os de poli-insaturados (linoléico, linolênico) (Figura 2) possuem alguns inconvenientes, dependendo do modo de uso. Assim, biodiesel com predominância de ácidos graxos combinados mono-insaturados como o oléico, são os que apresentam os melhores resultados [1].

O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, também é uma importante característica a ser avaliada. O desempenho dos ésteres de ácidos graxos como biocombustíveis tem fortes influências do ponto de fusão, especialmente em regiões onde se registram baixas temperaturas. O ponto de fusão dos ácidos graxos está diretamente relacionado com o número de átomos de carbono – quanto menor o número de átomos de carbono, menor será o ponto de fusão. O ponto de fusão também sofre influência do número de ligações insaturadas – a existência de insaturações diminui o ponto de fusão dos ácidos graxos comparativamente aos ácidos sem insaturações e com o mesmo número de átomos de carbono [4, 13].



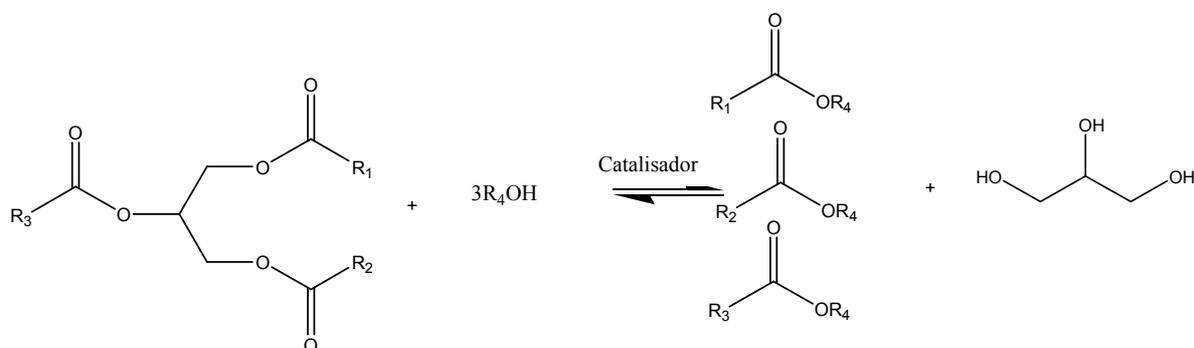
**Figura 2:** Estruturas dos ácidos graxos encontrados majoritariamente no óleo de soja.

O uso direto de óleos vegetais (triacilgliceróis) como combustível é considerado uma outra alternativa de substituição dos combustíveis fósseis, porém, apresenta alguns inconvenientes relacionados a: a) alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel); b) combustão incompleta que leva à formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção; c) diminuição da eficiência de lubrificação; d) obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, conseqüentemente leva a um comprometimento da durabilidade do motor; e) formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol e f) um aumento considerável nos custos de manutenção [4, 14]. Baseado nisso, a maior razão para efetuar a conversão de óleos vegetais e gorduras animais em ésteres de alquila, antes que estes possam ser usados como combustível, é a busca pela adequação das suas propriedades, principalmente com relação à viscosidade.

### 1.3 - Produção do biodiesel através da reação de transesterificação

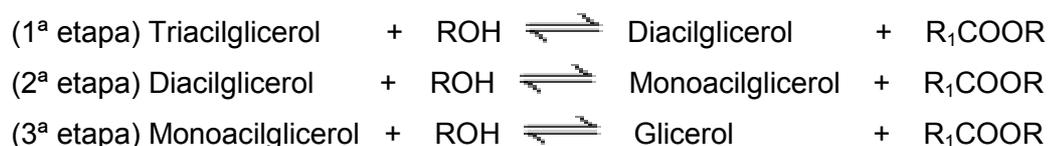
Do ponto de vista químico, para que o biodiesel seja obtido, óleos vegetais e gorduras animais podem ser submetidos a uma reação química denominada transesterificação (Figura 3), onde os óleos e gorduras reagem com um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol, na presença de um catalisador que pode ser homogêneo (ácido ou básico), heterogêneo ou enzimático, para produzir os ésteres de alquila (ésteres de ácidos graxos) correspondentes (no caso do metanol, os ésteres metílicos) [15].

Além disso, nesta reação glicerina também é obtida como co-produto, uma grande vantagem que pode agregar valor ao processo, pois, existem importantes aplicações comerciais para seu uso nas indústrias química, farmacêutica e cosméticos (Figura 3) [16].



**Figura 3:** Representação esquemática da reação de transesterificação de um triacilglicerol por um álcool na presença de um catalisador e formação da mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes, podendo ser iguais ou diferentes e R<sub>4</sub> corresponde a cadeia carbônica do álcool.

A transesterificação consiste de uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis (Figura 4) onde diacilgliceróis os e os monoacilgliceróis são produzidos em etapas intermediárias da reação. A estequiometria da reação requer 3 mol de álcool e 1 mol de triacilglicerol para formar 3 mol de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. No entanto, na prática, um excesso de álcool é requerido para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos [2, 15].



**Figura 4:** Etapas da reação de transesterificação onde R<sub>1</sub> representa a cadeia carbônica do acilglicerol.

Alguns parâmetros como o tipo de catalisador (ácido ou básico), razão molar (álcool:óleo), temperatura, pressão, e a concentração de impurezas como água e ácidos graxos livres influenciam fortemente a reação de transesterificação e determinam a cinética e a qualidade do produto final.

A razão molar álcool:óleo, ou seja, um excesso de álcool se faz necessário, visto que a reação de transesterificação é reversível, logo um excesso de álcool desloca o equilíbrio da reação para a formação dos ésteres e glicerina.

A utilização de altas temperaturas e altas pressões pode facilitar o contato entre os reagentes, promovendo melhores resultados de rendimento.

O tipo de catalisador também influi na velocidade e no equilíbrio da reação [5, 15, 17, 18].

A presença de água e ácidos graxos livres pode levar à formação de reações secundárias de formação de sabões, que contaminam os produtos e dificultam sua separação, além de diminuir os rendimentos da reação.

Com relação aos alcoóis de cadeia curta mais utilizados nas reações de transesterificação, destacam-se o álcool metílico e o álcool etílico. O álcool etílico é bastante adequado principalmente do ponto de vista ambiental por ser obtido da biomassa, tornando o processo de obtenção de biodiesel verdadeiramente renovável, além de ser mais barato, no caso do Brasil. Entretanto, o metanol é preferível em muitos outros aspectos principalmente por apresentar vantagens físico-químicas, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e menor tempo de reação. A reatividade do etanol sendo inferior à do metanol, exige o emprego de um maior excesso de álcool em relação à massa de óleo e a realização do processo na ausência quase que absoluta de água, tanto nos reagentes quanto nas etapas de purificação do produto [2].

Outro fator bastante relevante que faz com que o metanol seja o álcool mais amplamente utilizado na produção de biodiesel é que através dos processos de destilação consegue-se obter um álcool praticamente isento de água, diferentemente do etanol, que mesmo após este processo pode ainda apresentar pequenas quantidades de água. A presença de água no álcool pode promover uma reação indesejada que é a de formação de sabões, que dificulta a separação dos produtos [5].

A composição da mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos na reação de transesterificação depende do tipo de óleo vegetal ou gordura animal utilizada.

#### **1.4 - Catalisadores para reação de transesterificação**

A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies ácidas, básicas e enzimáticas, em processo homogêneo ou heterogêneo. A catálise

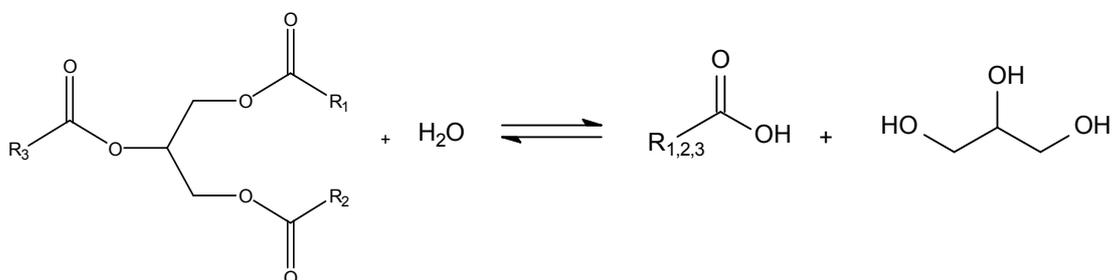
homogênea envolve o emprego de ácidos e bases como os ácidos sulfúrico, sulfônico, clorídrico e os hidróxidos e alcóxidos de sódio e potássio [2, 15].

#### 1.4.1 – Catalisadores homogêneos

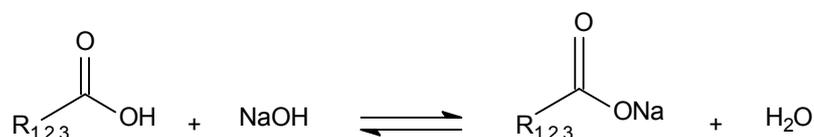
Atualmente, a maioria do biodiesel produzido é obtido através de processos homogêneos utilizando as bases NaOH e KOH, por se tratar de um processo economicamente viável. Estas bases produzem o íon alcóxido *in situ* que é o responsável pela catálise. Este processo é mais econômico porque os catalisadores são de baixo custo e ele é geralmente realizado sob condições ambientes de temperatura e pressão, não necessita de grandes excessos de álcool, geralmente utiliza razões molares álcool:óleo na faixa de 6:1 a 12:1 e apresenta uma taxa de conversão elevada sem etapas intermediárias [17, 18, 19].

Por outro lado, os catalisadores homogêneos alcalinos podem absorver água com facilidade, durante o armazenamento. A presença de água e ácidos graxos livres interfere fortemente no equilíbrio da reação, pois, pode levar à formação de sabões, uma reação secundária e indesejável (Figura 5), que além de consumir parte do catalisador, reduz os rendimentos das reações, dificulta a separação dos ésteres e glicerina, sendo necessária a realização de várias etapas de separação e purificação dos produtos. Estes fatos somados podem encarecer o processo de obtenção do biodiesel e geralmente envolvem a geração de grandes volumes de resíduos, de difícil tratamento, oriundos das etapas de lavagem, deixando de ser interessantes do ponto de vista ambiental [19, 20, 21].

Reação 1:



Reação 2:



**Figura 5:** Reações secundárias e indesejáveis devido à presença de água e ácidos graxos livres no meio de uma reação de transesterificação. Reação 1: Hidrólise do triacilglicerol e Reação 2: Saponificação dos ácidos graxos livres presentes no meio.

Na catálise homogênea ácida os catalisadores mais utilizados são ácidos concentrados como os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico. Esta via catalítica apresenta a vantagem de promover ao mesmo tempo reações de esterificação e transesterificação, sendo interessante em óleos com elevadas quantidades de ácidos graxos livres.

As desvantagens apresentadas na catálise ácida fazem com que esta não ganhe muita atenção em processos industriais. Dentre elas podem ser citadas: uma cinética de reação mais lenta, sendo necessário o uso de temperaturas mais elevadas, geralmente acima de 100 °C e maiores quantidades de álcool para promover a reação com eficiência, como razões molares álcool:óleo numa faixa de 30:1 a 150:1. Além disso, os catalisadores ácidos homogêneos em geral são corrosivos podendo promover o desgaste de equipamentos metálicos com concomitante contaminação do meio de reação além de exigir etapas de neutralização e purificação dos produtos [17, 20, 22].

Baseados nestes aspectos, a catálise homogênea convencional, por um lado pode ser um processo economicamente mais viável, porém por outro lado, não é interessante do ponto de vista ambiental, pois mesmo produzindo um biocombustível

ambientalmente correto, promove a geração de grandes volumes de resíduos de dispendioso tratamento.

#### **1.4.2 - Catalisadores heterogêneos**

Com o intuito de minimizar os problemas relacionados aos processos convencionais (homogêneos), muitos sistemas envolvendo catálise heterogênea para a reação de transesterificação têm sido investigados nos últimos anos [21, 23]

Os principais fatores que viabilizam a utilização de catalisadores heterogêneos nesta reação estão relacionados à redução de etapas de lavagem e purificação dos produtos, ou seja, redução de geração de resíduos; facilidade de separação do catalisador ao final da reação e ainda capacidade de ser reutilizado em novas reações [20]. Ou seja, essa classe de catalisadores oferece vantagens tanto do ponto de vista técnico como do ponto de vista ambiental, fatores bastante relevantes na escolha de um processo de produção.

Uma desvantagem da utilização de catalisadores heterogêneos sólidos é a menor velocidade das reações quando comparada à catálise homogênea que faz uso de catalisadores básicos. Tal fator é inerente ao sistema trifásico deste processo catalítico demandando geralmente temperaturas e tempos de reação mais elevados, fatores que encarecem o processo de maneira geral [20]. No entanto, tais fatores podem ser minimizados pela possibilidade de reciclagem que estes catalisadores podem apresentar.

Em geral os catalisadores heterogêneos investigados na literatura consistem de:

- a) sólidos com características ácidas ou básicas (como zeólitas ácidas ou básicas, sílicas e aluminas [24, 25];
- b) sólidos inertes que se tornam ativos na catálise pela impregnação de algum composto de comprovada atividade catalítica [26, 27] e c) sólidos inertes impregnados por compostos inertes que resultam em um sólido ativo na catálise após impregnação ou após tratamento térmico [28].

Entre os vários tipos de catalisadores heterogêneos, as zeólitas são muito empregadas na indústria petroquímica como catalisadores heterogêneos em reações de hidroisomerização, craqueamento catalítico, isomerização de hidrocarbonetos aromáticos e produção de aromáticos a partir de alcanos leves [29, 30]

Vários catalisadores heterogêneos vêm sendo propostos para a reação de transesterificação, alguns exemplos serão expostos a seguir.

Zeólitas do tipo faujasitas NaX, um aluminosilicato e ETS-10 uma rede tridimensional composta por óxidos de silício e titânio, ambos submetidos a um processo de troca iônica pelos cátions K e Cs foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Observou-se que após a troca iônica com cátions mais eletropositivos houve um aumento na basicidade da zeólita, conseqüentemente um aumento nos rendimentos das reações. Os melhores resultados de rendimento foram para a zeólita ETS-10, alcançando rendimentos na faixa de 80 %, utilizando razões molares álcool:óleo de 6:1, com 10 % (m/v) de catalisador em relação à massa de óleo e temperaturas de 60, 120 e 150 °C foram empregados [31].

Nitrato de potássio impregnado em óxido de alumínio foi avaliado como catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de soja. Diferentes concentrações de nitrato de potássio suportado em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foram avaliadas. Os resultados indicaram que a espécie catalítica era o  $\text{K}_2\text{O}$ , formado após decomposição térmica do  $\text{KNO}_3$ . Os melhores rendimentos encontrados chegaram a aproximadamente 87 %, utilizando-se razões molares metanol:óleo de 15:1 em 7 h de reação sob refluxo de metanol e utilizando 6,5 % de catalisador contendo 35 % de  $\text{KNO}_3$  [32].

Uma série de catalisadores heterogêneos foi investigada na transesterificação do óleo vegetal. Os melhores resultados quanto à atividade catalítica e durabilidade do catalisador foram para os sólidos  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{CaO-CeO}_2$ , ambos mantiveram sua atividade catalítica em 5 e 7 ciclos, respectivamente, com rendimentos em ésteres metílicos na faixa de 80 %, em 10 h a 60 °C, numa razão molar álcool:óleo 6:1 [33]. Os resultados não evidenciam claramente a taxa de lixiviação do CaO, que pode contaminar os ésteres e, principalmente, a glicerina pelo seu caráter polar. Tal lixiviação de fato pode contribuir para o rendimento da reação através de uma via catalítica homogênea devido à possibilidade de formação da espécie metóxido de cálcio no meio de reação [34], conseqüentemente, os catalisadores não são totalmente heterogêneos.

O uso de hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio com diferentes relações de Mg/Al foram investigados na transesterificação de óleo de soja, chegando a conversões em ésteres metílicos de 90 %, em reator fechado à temperatura de 230 °C, numa razão álcool:óleo de 13:1, utilizando 5 % de catalisador. A reutilização do

catalisador foi avaliada e pode-se perceber que os rendimentos diminuíram chegando a 60 % numa terceira reciclagem, com a lavagem e o tratamento térmico após cada reação. Foi observado que a estrutura do sólido lamelar sofreu modificações e como consequência a força básica medida sofreu decréscimo, fato que pode ter contribuído para a diminuição nos rendimentos [35].

O catalisador superácido  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4$  foi sintetizado pelo processo sol-gel com diferentes concentrações de ácido sulfúrico como fonte de sulfato e foram testados na transesterificação de óleo de soja. Os sólidos foram avaliados quanto à relação de sítios ácidos de Brønsted/sítios ácidos de Lewis, e os melhores resultados mostraram conversões de ésteres metílicos de 40 %, em 1 h de reação em reator fechado a 120 °C e estes resultados indicaram que as conversões foram maiores para o sólido que apresentou maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted (maior quantidade de sulfato protonado na superfície do sólido) [36].

A metanólise do óleo de soja foi testada usando o óxido misto  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnado com tungstênio, óxido de estanho sulfatado e o óxido misto  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfatado como catalisadores heterogêneos ácidos. O sólido  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnado com tungstênio foi o mais efetivo. Depois de 20 h, este alcançou conversão maior que 90 % à temperatura de 250 °C [37].

Resinas trocadoras de íons também foram testadas na transesterificação do óleo de soja, utilizando a resina de poliestireno linear sulfonada. Obtiveram-se rendimentos na faixa de 94 %, em 12 h de reação a 60 °C, numa razão molar álcool:óleo de 100:1 com 40 % de catalisador [26].

O uso do molibdato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) foi recentemente investigado em nosso grupo de pesquisa como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação. Observou-se rendimento de 96,80 % de ésteres metílicos em condições relativamente brandas de reação em sistema aberto, a temperatura de refluxo de metanol (65 °C) em 3 h de reação, com razão álcool:óleo 54:1. O sólido foi avaliado quanto à capacidade de reciclagem em pelo menos 3 ciclos de reação e se mostrou capaz de promover a reação sem modificação da estrutura inicial do catalisador. Foi realizado também um estudo para avaliar se a fração solúvel poderia promover a catálise homogênea, e foi constatado que uma pequena parte pode se solubilizar no metanol, mas esta não foi capaz de promover a catálise homogênea da reação [38].

A atividade catalítica de compostos como o molibdato de sódio pode ser atribuída à presença de sítios ácidos de Lewis, pelo fato de se tratar de compostos

contendo íons metálicos em alto estado de oxidação. O molibdênio neste composto apresenta carga 6+, como consequência de sua relação carga/raio, uma elevada acidez de Lewis é esperada o que provavelmente pode polarizar a ligação do O-H do álcool, facilitando a sua quebra e reação.

O uso de enzimas imobilizadas também tem sido observado em estudos como catalisadores em reações de transesterificação. O uso de enzimas imobilizadas como catalisadores para transesterificação foi investigado a partir das enzimas comerciais Lipozyme® TL IM e Novozym® 435. Várias condições de reação foram avaliadas, sendo que os melhores resultados obtidos mostraram conversões na faixa de 81 e 86 % respectivamente, utilizando a razão molar álcool:óleo 6:1 e 18:1 para Lipozyme® TL IM e Novozym® 435, respectivamente. As concentrações do catalisador imobilizado utilizadas foram entre 5 e 10 % (considerando um *loading* de 50 % m/m), numa temperatura de 25 °C, em 24 h. [39].

Utilizando catalisadores heterogêneos, alguns problemas relacionados à perda parcial da massa por solubilização, após cada reação, devem ser solucionados, pois a fração dissolvida representa, além da necessidade de reposição da massa do catalisador em cada novo ciclo, contaminação dos ésteres e glicerina formados.

Frente ao problema da solubilização ou lixiviação da espécie catalítica em catalisadores heterogêneos, muitos estudos têm sido descritos na literatura com o objetivo de investigar meios de se evitar as perdas mássicas a partir da imobilização dos catalisadores em suportes inertes.

Dentre os métodos mais conhecidos de imobilização e heterogenização de espécies catalíticas em sólidos destacam-se a intercalação ou ancoragem superficial em diferentes sólidos porosos ou lamelares e a heterogenização de espécies catalíticas em matrizes amorfas como, por exemplo, sílica preparada pelo processo sol-gel.

### **1.5 – Processo sol-gel para a obtenção de sílica e heterogenização de catalisadores**

O processo sol-gel nas rotas hidrolítica e não-hidrolítica, tem sido muito utilizado nas últimas décadas com sucesso, para a preparação de catalisadores heterogêneos e outros materiais [40, 41].

Este processo tem despertado grande interesse, pois promove a síntese de óxidos de alta pureza em condições brandas de reação, com temperaturas próximas à

ambiente, além de fornecer uma maneira relativamente simples para a incorporação e imobilização de uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos, biomoléculas, microorganismos, etc. Por este motivo, cada vez mais se observa a utilização desta metodologia para a preparação e obtenção deste suporte para a imobilização de catalisadores.

O processo de sol-gel envolve uma rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel* (Figura 6). O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais sólidas (dimensão entre 1 e 100 nm) em um líquido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios, ou seja, uma matriz sólida globalmente conectada. Após a secagem do gel, um xerogel é formado. As reações que ocorrem durante as fases: sol, gel e xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final. [42, 43].



**Figura 6:** Esquema simplificado do processo sol-gel hidrolítico.

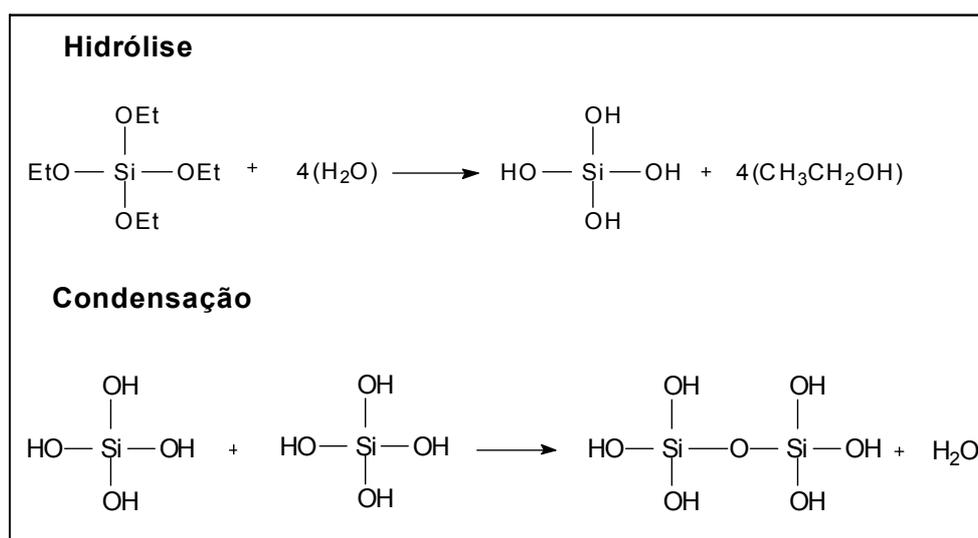
Dentre os compostos de constituição simples, utilizados para a preparação de materiais via processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos, sendo mais particularmente conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, largamente empregados. O mais simples uso deste alcóxido genérico,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , pode ser ilustrado na síntese da sílica,  $\text{SiO}_2$ , que consiste numa rota preparativa com controle cinético da poli-condensação hidrolítica em torno do átomo de silício, através da substituição dos grupos alcóxidos, pela ação nucleófila da molécula de água, para formar o correspondente álcool ROH. No complexo mecanismo forma-se, como espécie intermediária, o grupo siloxano Si-O-Si, que é conduzido à forma final da sílica amorfa [44, 45].

As etapas envolvidas na síntese da sílica pelo processo sol-gel podem ser descritas como:

- 1) hidrólise, sendo que a maioria dos alcóxidos não é miscível em água, por isso geralmente usa-se um álcool para promover a homogeneização da solução; geralmente a reação de hidrólise leva à formação de grupos silanóis (Figura 7), com a necessidade de se utilizar catalisadores, que podem ser ácidos ou básicos;
- 2) policondensação, que conduz à formação da rede de sílica;
- 3) secagem e
- 4) envelhecimento.

O controle adequado de cada uma destas etapas pode conduzir a propriedades físico-químicas diferenciadas e mais ou menos adequadas às funções desejadas para o material [42].

As etapas de hidrólise e condensação (Figura 7) podem acontecer simultaneamente e a adição de outros compostos durante essas etapas podem promover sua imobilização na rede de sílica formada.



**Figura 7:** Mecanismo geral da síntese de sílica pelo processo sol-gel. Etapas de Hidrólise e Condensação.

A imobilização de catalisadores em sílica preparada pelo processo sol-gel vem sendo investigada, já há algum tempo em nosso grupo de pesquisa, mais especificamente, a imobilização de metaloporfirinas, com o objetivo de se estudar a possibilidade de uso de tais sólidos como catalisadores em reações de oxidação de vários substratos orgânicos [46, 47, 48]. No entanto, a imobilização de catalisadores em sílica, para a avaliação da atividade em reações de transesterificação ainda é pouco investigada [49], inclusive na literatura em geral. Estes fatores estimulam a

investigação deste processo para imobilização de catalisadores que possam atuar nas reações de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos.

Atualmente existe uma grande quantidade de trabalhos, utilizando propostas de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais, em muitos casos ocorre a descrição satisfatória sobre a natureza química dos catalisadores e também a respeito do seu comportamento frente à variação de alguns fatores, como temperatura, tempo, razão álcool:óleo e concentração do catalisador. No entanto, poucos são os relatados mostrando catalisadores heterogêneos que possuam, ao mesmo tempo, atividade catalítica apreciável e capacidade de serem recuperados do meio de reação e reutilizados após um procedimento de lavagem.

O custo relacionado à manutenção das necessidades inerentes ao uso de catalisadores heterogêneos, como temperatura elevada, demanda de grandes relações mássicas entre os reagentes e a baixa reciclabilidade do catalisador, certamente acarretam aumento no preço final do biocombustível. Tais conjunções de fatores estimulam constantemente a pesquisa de novos catalisadores heterogêneos que possam atuar eficientemente nesta área e que, sobretudo possuam características que conduzam a processos menos danosos ao meio ambiente.

### **1.6 - Compostos baseados em tungstênio**

Compostos baseados em tungstênio são conhecidos como bons catalisadores em várias reações orgânicas, como o  $WO_3$  suportado ou não suportado são conhecidos como catalisadores ácidos para a isomerização de olefinas [50], oxidação de alcanos cíclicos [51] e desidratação de alcoóis [52].

Compostos contendo espécies de tungstênio como o  $WO_3$  ou derivados, quando suportado em matrizes inorgânicas como  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e  $SiO_2$ , apresentam a vantagem de apresentar além da forte acidez de Lewis, que ocorre em átomos metálicos coordenativamente insaturados que aceitam um par eletrônico para estabilizar a espécie química, como também a acidez de Brønsted, que ocorre em sítios que podem doar um próton a uma base. Em algumas reações a acidez de Brønsted exerce um papel bastante importante na catálise [53, 36].

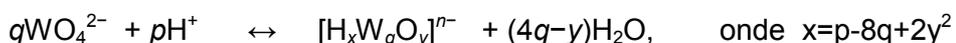
### 1.6.1 – Características dos compostos baseados em tungstênio

O óxido de tungstênio, assim como o de molibdênio são óxidos de características ácidas dissolvendo-se em soluções alcalinas levando a formação de sais contendo oxoânions  $\text{MO}_4^{2-}$  tetraédricos, que podem ser cristalizados como  $\text{Na}_2\text{MO}_4$ .

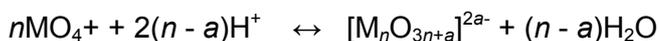
O trióxido de tungstênio  $\text{WO}_3$  apresenta como característica vários compostos polimórficos conhecidos, podendo passar por numerosas transições de fase em temperaturas próximas: fase monoclinica de  $-43\text{ }^\circ\text{C}$  e em temperatura ambiente, ortorrômbica em  $325\text{ }^\circ\text{C}$  e fases tetragonais em  $725\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1225\text{ }^\circ\text{C}$  [54].

O estado de oxidação hexavalente é o mais comum entre os compostos de tungstênio ( $\text{WO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), assim como para o molibdênio (configuração eletrônica  $4d^0$ ). No entanto, são conhecidos compostos com estados de oxidação que podem variar de  $6^+$  a  $2^-$  [54].

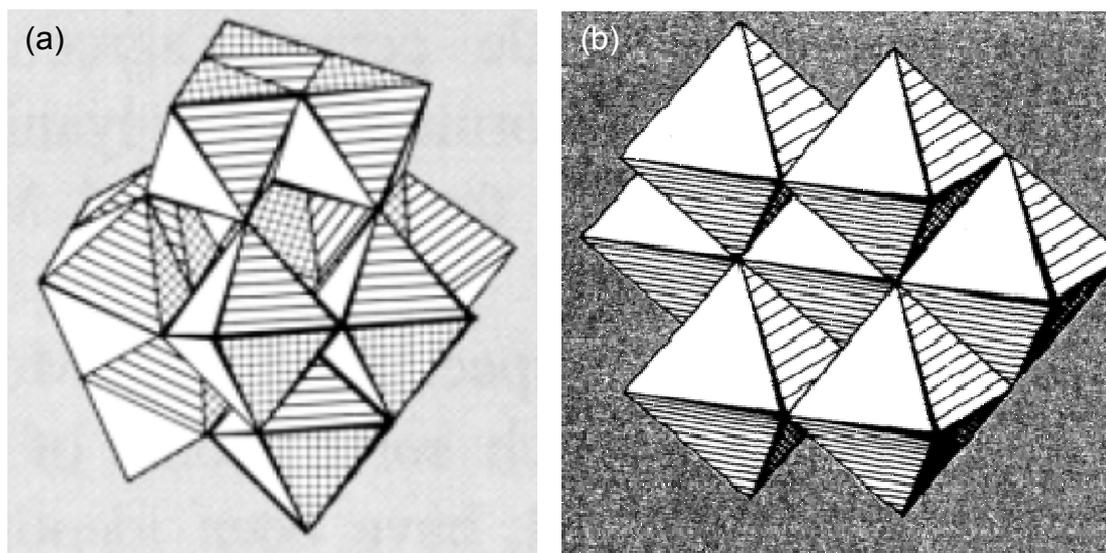
O tungstênio e o molibdênio, assim como outros elementos, apresentam a característica de formarem compostos poliméricos, denominados de isopolimetallatos (IPA), em soluções aquosas com valores de pH baixos, conforme as equações descritas a seguir [55]:



ou



Existe um limite de concentração de  $\text{H}^+$  na solução para a formação dos ânions poliméricos constituídos de octaedros  $\text{MO}_6$  (Figura 8). Em concentrações muito altas de  $\text{H}^+$  ocorre a precipitação dos ácidos hidratados. A diferença nos sistemas de molibdênio e de tungstênio em solução aquosa está relacionada aos equilíbrios das espécies presentes em solução. Enquanto que para o molibdênio a formação dos ânions poliméricos pode ocorrer em minutos, para o tungstênio pode levar semanas (Figura 9).



**Figura 8:** Estruturas idealizadas para os íons poliméricos formados em meio ácido: (a) metatungstato  $W_{12}O_{40}^{6-}$  e (b) paramolibdato  $Mo_7O_{24}^{6-}$  [54].



**Figura 9:** Esquema para condensação dos íons tungstato em solução aquosa.

## 2 - OBJETIVOS

### 2.1 - Gerais

Investigar novos compostos inorgânicos de baixa solubilidade em alcoóis de cadeia curta, triacilgliceróis e glicerina, que possam atuar como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleos vegetais, de preferência utilizando materiais e métodos de baixo custo para uma rota sintética que leve a altas conversões e obtenção de ésteres de alta pureza, sem a necessidade de se utilizar os procedimentos onerosos de purificação que são comuns aos processos baseados em catálise homogênea.

### 2.2 – Específicos

1) Sintetizar, purificar e caracterizar o sólido  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  a fim de estudar seu comportamento como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação de óleos vegetais.

2) Investigar e otimizar as condições de reação para obtenção dos melhores rendimentos considerando os principais fatores envolvidos na reação de catálise, como por exemplo: tempo, concentração do catalisador, temperatura, pressão e razão molar álcool:óleo.

3) Estudar a possibilidade de heterogenização do composto  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em suportes inorgânicos a fim de facilitar a sua recuperação do meio de reação para posterior reativação e reutilização em novas etapas de reação, ou ainda, para facilitar a utilização do sólido em reatores de fluxo contínuo.

4) Estudar a possibilidade de recuperação, ativação e reuso dos sólidos catalíticos investigados.

Para que o objetivo 3 seja atingido pretende-se promover a heterogenização do tungstato de sódio em matriz de sílica através do processo sol-gel hidrolítico catalisado por ácido e por base.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Materiais

Neste trabalho, utilizou-se como matéria-prima para as reações de transesterificação o óleo de soja refinado disponível no comércio. O óleo foi estocado ao abrigo da luz, a baixa temperatura, evitando possível degradação dos componentes estudados.

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio. Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

Todos os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1 e os equipamentos utilizados estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados.

Composto	Observação
TEOS (tetraetilortosilicato) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico (HCl)	Synth – solução 36,5 %
Ácido Fluorídrico (HF)	Nuclear
Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	Vetec
Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Vetec – solução 95 %
Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	Synth – solução 28 %
Isopropanol	Synth – 98 % puro
Metanol	Carbo Erba – 99,8 % puro
Etanol	Synth – 99,5 % puro
Hexano	Vetec – 95 % puro
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Vetec – 98 % puro
Tungstato de Sódio Di-hidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Vetec – 99 % puro

**Tabela 3:** Equipamentos e acessórios utilizados

Equipamento	Observação
Centrífuga 1000 rpm	Centribio
Evaporador rotatório	Fisaton
Estufas de 50 a 200 °C	Neouni
Espectrofotômetro de FTIR	Biorad 3500 GX
Difratômetro de raios X	XRD-6000, Lab X, Shimadzu
Espectrômetro de fluorescência de raios X	Philips/Panalytical modelo PW 2400
Espectrômetro de emissão ótica	Thermo Scientific modelo iCAP 6500
Espectrômetro de ressonância magnética nuclear	Bruker 200 MHz
Cromatógrafo à líquido	Shimadzu modelo LC10AD
Analizador de área superficial	ASAP 2020, Micromeritics
Agitador Vortex	Certomat MV
Agitador magnético com chapa aquecedora	Corning PC-420D
Mufla	Quimis

### 3.2- Técnicas Utilizadas

#### 3.2.1 - Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) foi realizada em placas de sílica gel suportada em alumínio (Analtech 0,25 mm). A mistura de ésteres obtida nos procedimentos catalíticos foi eluída em uma mistura de éter etílico:hexano (1:10) e as placas foram reveladas com iodo sublimado frente a padrões de ésteres metílicos.

#### 3.2.2 - Difractometria de raios X (DRX)

Para as medidas de difratometria de raios X dos sólidos obtidos neste trabalho, uma amostra foi colocada sobre uma placa de vidro inerte. As medidas foram realizadas no modo reflexão usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  nm) à 2°/min na faixa de 3-60° em  $2\theta$ . Equipamento disponível no Departamento de Química da UFPR.

### **3.2.3 - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ RMN)**

A análise dos produtos das reações catalíticas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) foi realizada em um espectrômetro Bruker 200 MHz. Aproximadamente 5,0 mg da amostra de ésteres metílicos de ácidos graxos foi dissolvida em 1 mL de  $\text{CDCl}_3$  em um tubo de quartzo. A padronização do equipamento foi realizada com tetrametilsilano e os espectros foram registrados com 8 corridas. Equipamento disponível no Departamento de Química da UFPR.

### **3.2.4 - Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Para as análises dos sólidos sintetizados, utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho Biorad 3500 GX na faixa de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . As amostras de catalisador sólido foram preparadas na forma de pastilhas, que foram confeccionadas com KBr e amostra do catalisador na proporção 150:1 (m/m). Os espectros foram coletados com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e acumulados a partir de 32 varreduras. Equipamento disponível no Departamento de Química da UFPR.

### **3.2.5 - Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento (FRX)**

Para a análise dos sólidos foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda seqüencial Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios x (tubo) de Rh de 3 kW. Equipamento disponível no Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR).

### **3.2.6 - Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)**

Para a análise por espectrometria de emissão óptica, utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Thermo Scientific modelo iCAP 6500 com visão axial e adição de Ítrio (Y) como padrão interno

e quantificação por calibração externa com padrão de tungstênio. As amostras sólidas foram tratadas com HF, HNO<sub>3</sub> e redissolvidas em NaOH (8,3 molL<sup>-1</sup>), as amostras líquidas (éster e glicerina) foram calcinadas a 400 °C com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e re-dissolvidas em solução de NaOH (8,3 molL<sup>-1</sup>) e o pH das soluções foi neutralizado com solução de HNO<sub>3</sub> 10 %. Análise realizada no Laboratório de Análises Ambientais - DQUFPR – PETROBRAS.

### **3.2.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Análises de MEV foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100KV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura. Equipamento disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

### **3.2.8 – Área Superficial**

As análises de área superficial, volume e tamanho de poro foram realizadas utilizando o método BET, em nitrogênio como gás adsorvente, em um aparelho ASAP 2020 Micrometrics. As amostras foram previamente desaeradas por 1 h a temperatura ambiente e a baixa pressão (50 mmHg). Análise realizada na Universidade de Franca – SP.

### **3.2.9 - Cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE)**

A análise cromatográfica dos produtos de reação ocorreu em equipamento Shimadzu modelo LC10AD. Os componentes das amostras foram detectados por refratometria diferencial e os dados cromatográficos foram tratados por software CLASS LC10 da Shimadzu. O método da cromatografia a líquido de fase reversa quimicamente ligada (C-18) foi realizado em coluna Waters Spherisorb (4,6 mm x 250 mm, 5 µm), mantida a 35 °C e eluída com acetonitrila:acetona 9:1 (v/v) em eluição isocrática a 0,9 mL/min. As respectivas curvas de calibração para a análise quantitativa, por padronização externa, foram baseadas em soluções-padrão de ésteres metílicos dos ácidos linolênico, linoléico, oléico, palmítico e esteárico. O método da cromatografia a líquido de exclusão por tamanho (permeação em gel), foi

realizado no mesmo aparelho, utilizando-se THF grau CLAE (Carlo Erba) como fase móvel com taxa de fluxo de 1,0 mL/min. As colunas cromatográficas de exclusão por tamanho da marca Supelco TSK Gel G2000/G1000 Hxl 300 mm × 7,8 mm com partículas de 5 µm e tamanho de poro igual a 10 e 50 nm, respectivamente, foram conectadas em série e protegidas com uma coluna-guarda Supelco TSK Gel 400 mm x 6,0mm. Todas as análises foram realizadas na temperatura de 35 °C. Análise realizada no Centro de Pesquisa em Química Aplicada da UFPR (CEPESQ).

### **3.3 – Métodos**

#### **3.3.1 - Síntese do Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>**

O composto Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> foi preparado utilizando metodologia semelhante a já utilizada na preparação do seu análogo de molibdênio [56]. Inicialmente o óxido WO<sub>3</sub> foi sintetizado a partir do tratamento térmico do metal tungstênio, onde o metal em pó foi submetido a tratamento a 900 °C por 3 h. O composto Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> foi sintetizado a partir do tratamento do óxido (WO<sub>3</sub>) com solução de NaOH (8,3 molL<sup>-1</sup>), sob aquecimento moderado em tempo controlado. Foi necessária uma filtração à vácuo da solução de reação, visto que foi observado uma pequena quantidade de sólido de óxido que não reagiu. Ao filtrado foi adicionado metanol sendo observada a precipitação do sólido Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. A suspensão foi filtrada à vácuo e o sólido separado foi lavado com etanol até pH neutro. O sólido foi seco em estufa a 120 °C sendo então caracterizado por difratometria de raios X. Além do sólido obtido em laboratório, posteriormente o produto comercial Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Vetec) também foi utilizado para fins comparativos. O Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> obtido nesta síntese será citado no decorrer do texto como Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> livre ou como catalisador livre, para diferenciá-lo da sua forma imobilizada em sílica como descrito a seguir.

#### **3.3.2 - Processos de heterogenização do Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico**

Os sólidos de sílica contendo Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> foram preparados através da reação de hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico e aquoso tanto básico como ácido.

Diferentes sólidos (denominados de SA1, SA2, SA3, SB1, SB2 e SB3) foram preparados pelo processo sol-gel hidrolítico, utilizando-se os procedimentos descritos a seguir [44, 57]. A sílica foi preparada na presença e ausência de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

### **3.3.2.1 - Metodologia sol-gel catálise básica**

Os sólidos SB1 e SB2 foram preparados seguindo a metodologia descrita por Stöber [44]. Neste procedimento, utilizou-se as proporções  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}:\text{álcool}:\text{NH}_4\text{OH}$  (50:1:3:40). A síntese foi realizada da seguinte forma: 20 mL de TEOS (0,11 mol) foi dissolvido em 17,26 mL de isopropanol (0,22 mol) onde adicionou-se 1,5 mL de hidróxido de amônio (0,05 mol) como catalisador. Em seguida, 2 g do sal de tungstato de sódio anidro (0,12 mol) foi dissolvido em 80,69 mL de água desionizada (5,41 mol) até total solubilização e adicionada aos demais reagentes. A mistura permaneceu sob agitação em banho de  $\text{H}_2\text{O}$  por 1 h a 40 °C, onde observou-se com a evolução da reação a formação de um sólido em suspensão. Depois de preparado o sólido SB1 em suspensão este permaneceu em envelhecimento, secando naturalmente em temperatura ambiente durante 31 dias até que todo o solvente fosse evaporado e somente o sólido seco fosse observado no recipiente enquanto que a suspensão preparada SB2 foi seca em estufa a 75 °C, por 48 h resultando em um sólido branco de aspecto amorfo, assim como o sólido SB1. Os dois sólidos resultantes SB1 e SB2 foram lavados exaustivamente com água desionizada, sendo então secos a aproximadamente 120 °C durante 3 h. Após os processos de secagem e lavagem, uma parcela do sólido SB2 foi submetida a tratamento térmico a 900 °C por 3 h, sendo denominado SB2b e o restante do sólido que não passou por este tratamento foi denominado SB2a. Para a preparação do sólido SB3 foram utilizadas as mesmas condições, porém na ausência do tungstato de sódio. Este sólido de sílica pura foi utilizado como controle nos processos catalíticos. Após a secagem do sólido em estufa a 75 °C obteve-se um sólido de aspecto vítreo.

### **3.3.2.2 - Metodologia sol-gel catálise ácida**

Os sólidos SA1 e SA2 foram preparados de acordo com o procedimento descrito a seguir: 20 mL de TEOS foram dissolvidos em 24 mL de isopropanol, foram adicionados em seguida uma solução do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( 2 g do sal dissolvidos em 23 mL de água desionizada por processo Milli-Q) e 3 gotas de HCl concentrado. Neste

procedimento utilizou-se as proporções H<sub>2</sub>O:TEOS:álcool:HCl (16:1:4:40) [57]. A solução permaneceu sob agitação em banho de H<sub>2</sub>O por 1 h a 40 °C. Com a evolução da reação observou-se a formação de um sólido em suspensão. Ao término do tempo de reação o sólido em suspensão SA1 permaneceu secando naturalmente à temperatura ambiente por 26 dias até que todo o solvente fosse evaporado e somente o sólido seco fosse observado no recipiente. O sólido em suspensão SA2 foi seco em estufa a 75 °C por 48 h. Os sólidos secos foram lavados exaustivamente com água desionizada e novamente secos a aproximadamente 120 °C durante 3 h, apresentando-se como um pó branco de aspecto amorfo. Após os processos de lavagem e secagem uma parcela do sólido SA1 foi submetida a tratamento térmico a 900 °C por 3 h, sendo então denominado SA1b e o restante do sólido, que não foi submetido a este tratamento, foi denominado SA1a. O sólido SA3 foi preparado utilizando as mesmas condições, porém na ausência do tungstato de sódio, para ser usado como sólido controle nas reações.

Um resumo geral das condições de preparação de cada sólido é apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Condições de síntese para os sólidos resultantes da imobilização de tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel.

Sólido	Catalisador	Temperatura secagem	Tempo secagem
SA1a	HCl	25 °C	26 dias
SA1b	HCl	900 °C	3 h
SA2	HCl	75 °C	2 dias
SA3	HCl	75 °C	2 dias
SB1	NH <sub>4</sub> OH	25 °C	31 dias
SB2a	NH <sub>4</sub> OH	75 °C	2 dias
SB2b	NH <sub>4</sub> OH	900 °C	3 h
SB3	NH <sub>4</sub> OH	75 °C	2 dias

A caracterização dos sólidos obtidos foi efetuada através das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e difratometria de raios X (DRX). A quantificação do tungstênio nos sólidos (*loading*) foi realizada por fluorescência de raios X (FRX) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

### **3.3.3 - Reações de Metanólise do óleo de soja utilizando os catalisadores $\text{Na}_2\text{WO}_4$ livre e heterogenizado em sílica obtida pelo processo sol-gel**

As reações foram realizadas em sistema aberto, em refluxo de metanol, e em sistema fechado, em um reator de aço inox contendo um reservatório de reação de teflon. Nos cálculos envolvidos neste trabalho considerou-se a massa molar média do óleo de soja como sendo correspondente a massa molar da trioleína ( $885,46 \text{ g mol}^{-1}$ ).

#### **3.3.3.1 - Sistema aberto**

Em um balão de fundo redondo contendo 10 g do óleo vegetal, adicionou-se o volume de metanol em proporções molares definidas. Adicionou-se em seguida a massa do catalisador tungstato de sódio na sua forma livre e heterogenizado em sílica com base na massa de óleo de soja utilizada. Após a estabilização térmica do banho na temperatura de refluxo de metanol, o balão contendo os reagentes foi colocado no sistema de refluxo (Figura 10). Após o tempo requerido da reação, o sistema foi desligado e aguardou-se o resfriamento até que o metanol não estivesse mais em ebulição. Em seguida, a mistura de reação foi centrifugada por 5 minutos e observou-se a separação de fases, com todo o catalisador depositado no fundo do tubo, seguido de uma fase constituída de glicerina e a fase superior constituída de ésteres de ácidos graxos dissolvidos no excesso de metanol. As fases líquidas foram transferidas para um balão de fundo redondo que foi levado ao evaporador rotatório para remoção do excesso de metanol, sendo o líquido novamente centrifugado para a separação e posterior quantificação dos ésteres.

O catalisador sólido foi recuperado, lavado e seco adequadamente para posterior reutilização nas mesmas condições.

As condições utilizadas nestas reações foram: a) proporções molares álcool:óleo de 30:1 e 54:1, b) tempos de reação utilizados de 3 e 5 h, c) concentração do catalisador tungstato de sódio livre de 5 % e tungstato de sódio heterogenizado de 10 % de massa de sólido de sílica em relação à massa de óleo e d) temperatura do banho de 65 e 80 °C.



**Figura 10:** Sistema aberto, refluxo de metanol.

### 3.3.3.2 - Sistema fechado

Foi utilizado um sistema fechado para operação sob pressão de vapor do metanol, constituído de um reator de teflon acoplado a um vaso de aço inox hermeticamente fechado, onde a pressão do meio de reação é referente à pressão de vapor do álcool e pode ser determinada pela Equação de Antoine [58]. As condições de reação adotadas no sistema fechado foram semelhantes às adotadas no sistema aberto e já descritas. Foi feita uma adequação das quantidades dos reagentes para uma escala menor visto ter o reator o volume útil de apenas 15 mL (Figura 11). As reações foram realizadas a partir de 2 mL de óleo, seguidas da adição do volume proporcional de metanol e do catalisador de tungstato de sódio heterogenizado em sílica.

As condições utilizadas nestas reações foram: a) proporção molar álcool:óleo de 54:1, b) quantidade de catalisador utilizada de 10 % de sólido de sílica em relação a massa de óleo, c) tempo de reação utilizado de 24 h, e d) temperatura do banho estabilizada a 120 °C e uma pressão de aproximadamente de 6,2 bar de acordo com a equação 1.

Equação de Antoine:

$$\log P = A - \left( \frac{B}{T + C} \right) \quad (1)$$

Onde: P = pressão de vapor do líquido, T = temperatura do líquido e A, B e C = constantes de Antoine para o líquido.

Para o sólido  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  livre todas as reações de metanólise foram realizadas somente em sistema aberto.



**Figura 11:** Sistema fechado, reator de teflon acoplado a um vaso de aço-inox.

### 3.3.4 - Caracterização dos ésteres metílicos

As reações de transesterificação foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD), para verificação qualitativa do grau de conversão do óleo de soja aos ésteres metílicos. As placas, visualizadas com iodo sublimado, puderam evidenciar a presença ou ausência de materiais não convertidos, indicativos de reações processadas parcialmente. A visualização foi possível a partir da revelação dos produtos com iodo sublimado contra padrões de ésteres metílicos e óleo de soja.

O cálculo do rendimento das reações de transesterificação metílica do óleo de soja, para a formação dos ésteres metílicos (biodiesel), foi realizado com base no teor

de ésteres determinado a partir da CLAE em cada uma das amostras analisadas, utilizando a equação 2 [18]:

$$R_{\text{ÉSTER}} (\%) = \frac{\text{ME} \times \text{TE}}{\text{MO} \times \text{FC}} \quad (2)$$

onde:

ME= massa de éster ou produto total obtida após separação de fases,

TE= teor de éster obtido através da CLAE,

MO= massa de óleo utilizada na reação de transesterificação e

FC= fator de conversão mássico (100,00 g de óleo produz 100,45 g de éster metílico para um FC de 1,0045).

Como técnica auxiliar utilizou-se a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN), onde as conversões do óleo de soja em ésteres metílicos foram determinadas através da equação 3 [59]:

$$C_{\text{ÉSTER}} (\%) = \frac{A_1 / 3}{A_2 / 2} \quad (3)$$

Onde:

$A_1$  = área do sinal na região de 3,66 ppm referente ao singlete dos átomos de hidrogênio equivalentes do grupo metóxi,

$A_2$  = área do sinal na região de 2,31 ppm referente à ressonância dos hidrogênios do grupo metileno existente entre as duplas ligações do ácido linoléico ou linolênico.

### 3.3.5 - Monitoramento da reciclagem dos catalisadores

Os catalisadores  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  livre e heterogenizado em sílica obtida pelo processo sol-gel foram recuperados por decantação após reações de transesterificação, lavados com uma mistura 1:3 (v/v) metanol:(hexano ou éter etílico) seco a 120 °C e submetidos a pelo menos mais duas reações de catalíticas nas mesmas condições experimentais da primeira utilização.

Para o monitoramento da ausência de impurezas oriundas das reações nos catalisadores sólidos recuperados e secos após uso em reação estes foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Para o monitoramento da integridade dos sólidos catalíticos, após recuperação, lavagem e secagem, estes foram analisados, antes e depois de cada reação por difratometria de raios X.

### **3.3.6 – Avaliação da atividade catalítica da porção de $\text{Na}_2\text{WO}_4$ solúvel no meio de reação**

Visando investigar se o tungstato de sódio, aqui investigado como catalisador heterogêneo, era parcialmente solúvel no meio da reação heterogênea e se esta parte solúvel apresentava atividade catalítica, os seguintes procedimentos experimentais foram adotados:

**Experimento 1:** em um balão de fundo redondo, foi adicionado 25 mL de metanol e 0,50 g de tungstato de sódio. Estas quantidades foram escolhidas, pois se referem às quantidades utilizadas nas reações de catálise heterogênea adotadas para uma reação de transesterificação utilizando a proporção de 54:1 (álcool:óleo) e 5 % de catalisador em relação a massa de óleo (reação heterogênea típica onde observou-se os melhores resultados catalíticos). A suspensão metanol/sal catalisador foi levada a refluxo com banho de silicone estabilizado em 80 °C, onde permaneceu por 1 h. Após resfriar, centrifugou-se a suspensão e a fase líquida foi removida quantitativamente, sendo então seca completamente em evaporador rotatório num balão previamente tarado. Após a evaporação do excesso de metanol, o líquido do balão foi seco em estufa a 100 °C. Após resfriar em dessecador a massa presente no balão foi determinada (6,2 mL) sendo esta massa referente a quantidade solúvel de sal catalisador em 25 mL de metanol nas condições de reação de transesterificação adotadas aqui.

A partir do conhecimento da fração de sal catalisador solúvel no metanol nas condições de reação (concentração, tempo e temperatura), realizou-se uma reação de transesterificação de óleo de soja utilizando como catalisador a quantidade solúvel referente ao volume de metanol usado. Utilizaram-se os reagentes óleo e álcool na proporção 54:1 (álcool:óleo). A reação permaneceu em refluxo de metanol por 5 h de

maneira semelhante à reação de catálise heterogênea. Procedeu-se então na avaliação do resultado catalítico.

**Experimento 2:** em um balão de fundo redondo, de maneira semelhante ao experimento anterior, foram adicionados 25 mL de metanol e 0,50 g de tungstato de sódio. A suspensão metanol/sal foi levada a refluxo com banho de silicone estabilizado em 80 °C, onde permaneceu por 1 h. Após resfriar, centrifugou-se a suspensão e o sobrenadante foi coletado em uma proveta para determinação de seu volume. O metanol contendo a massa do catalisador dissolvido foi transferido para um balão de fundo redondo. Em seguida, foi adicionado a massa de óleo de soja na proporção 54:1 (álcool:óleo) em relação à massa de metanol recuperada e procedeu-se com uma reação típica. A reação permaneceu em refluxo de metanol por 5 h de maneira semelhante à reação de catálise heterogênea. Procedeu-se então na avaliação do resultado catalítico.

Neste experimento a quantidade de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solúvel no metanol nestas condições foi previamente determinada pela técnica de espectrometria de emissão óptica.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Síntese e caracterização do catalisador $\text{Na}_2\text{WO}_4$

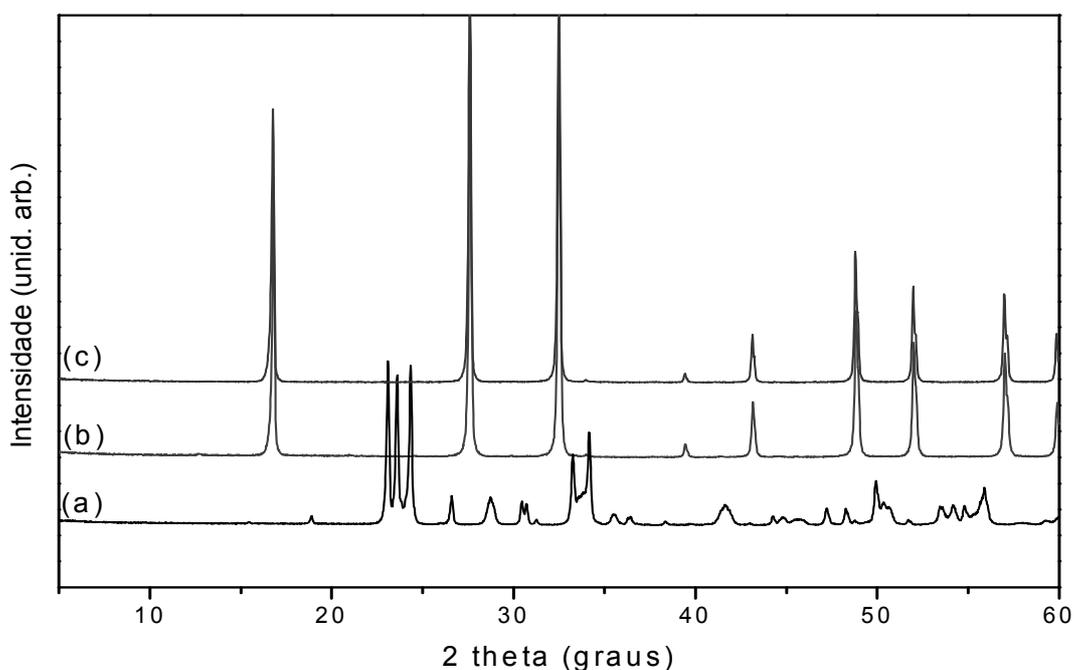
#### 4.1.1 – Difractometria de raios X de pó

A Figura 12 (b e c) apresenta os difratogramas de raios X de pó (DRX) para o sólido  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sintetizado e o produto comercial Vetec, utilizados na metanólise do óleo de soja.

De acordo com o método de síntese utilizado esperava-se obter o catalisador tungstato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) que pode ser confirmado pela caracterização através da difratometria de raios X utilizando como referência o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e o  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comercial tratado a 150 °C durante 3 h.

Ambos os sólidos de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  apresentaram seus principais picos de difração de raios X em 16,80°, 27,62°, 32,50°, 39,42°, 43,16°, 48,84°, 52,06°, 57,02° e 59,90° (valores de  $2\theta$ ), referentes aos planos de difração 111, 220, 311, 400, 331, 422, 511, 440 e 531, resultado de um sistema cristalino cúbico com parâmetro de cela isométrico  $a = 9,133 \text{ \AA}$  [60, 61].

O difratograma do  $\text{WO}_3$  (Figura 12 a) apresenta característica de estrutura monoclinica para o óxido [62, 63].



**Figura 12:** Difratomogramas de raios X: (a)  $\text{WO}_3$  (b)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  Vetec e (c)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sintetizado.

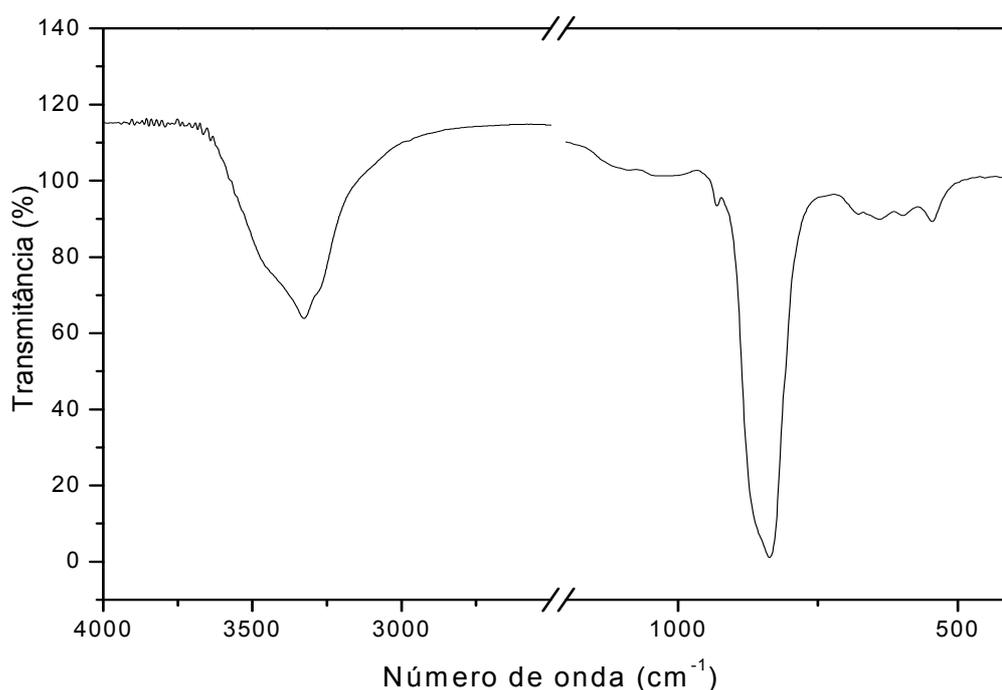
Através da observação dos difratogramas pode-se afirmar que o sólido sintetizado foi realmente o tungstato de sódio anidro.

#### 4.1.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 13 apresenta o espectro de infravermelho do sólido  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sintetizado e utilizado na metanólise do óleo de soja.

Observa-se somente bandas na região de menor intensidade ( $1000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) mais especificamente na região de  $833\text{ cm}^{-1}$  e na faixa de  $536$  e  $690\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas aos modos vibracionais das ligações W-O do grupo  $[\text{WO}_4^{2-}]$  [64], além de bandas largas e intensas em, aproximadamente,  $3325\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao modo de estiramento vibracional  $\nu\text{OH}$  e ao modo de deformação angular  $\delta\text{OH}$  das moléculas de água oriundas da umidade absorvida [65].

Através da observação do espectro de infravermelho e difratogramas de raios X pode-se afirmar que o sólido sintetizado foi realmente o tungstato de sódio.



**Figura 13:** Espectro de infravermelho do sólido  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sintetizado.

## 4.2 - Processos de heterogenização do $\text{Na}_2\text{WO}_4$ em sílica obtida pelo processo sol-gel

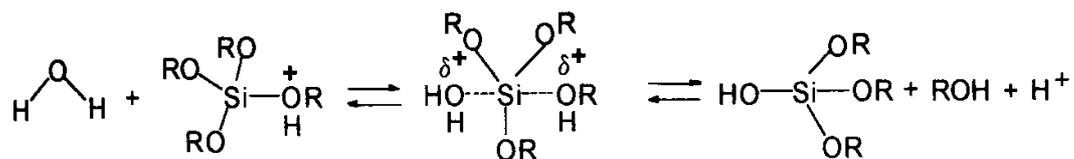
O processo sol-gel hidrolítico envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol) seguida da gelação, do sol para a formação do gel (uma matriz sólida globalmente conectada), com posterior secagem formando o estado “gel seco” (xerogel). As reações que ocorrem durante as fases: sol, gel e xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [42, 43].

A preparação de sílica pelo processo sol-gel utilizada aqui ocorre através das reações de hidrólise e condensação. O reagente TEOS (tetraetilortosilicato) foi utilizado como fonte de silício. Através da hidrólise deste composto na presença de água e solvente isopropanol a sílica é produzida numa reação envolvendo catálise ácida ou básica.

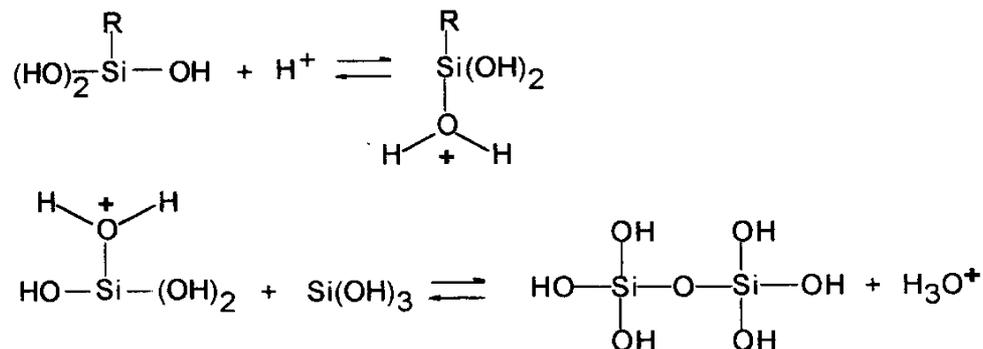
As reações de hidrólise seguida de condensação ocorrem através do mecanismo de substituição nucleofílica que pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas.

Como pode ser observada no mecanismo proposto para a formação da rede de sílica (Figura 14), a etapa de hidrólise do TEOS, sob condições ácidas, envolve a protonação do grupo alcóxido do TEOS, seguida pelo ataque nucleofílico da água, formando um intermediário penta-coordenado de silício. Isto ocorre porque a densidade eletrônica é retirada do silício, tornando-o mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque da água. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um melhor caráter de grupo de saída (*leaving group*) [57, 66-68].

Etapa de hidrólise:



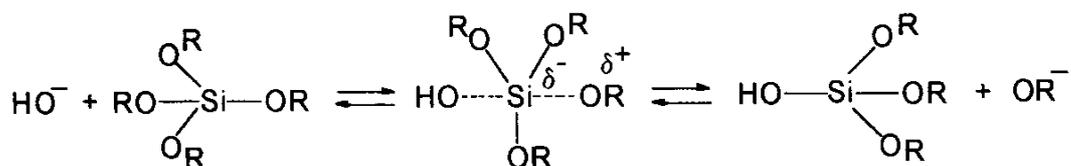
Etapa de condensação:



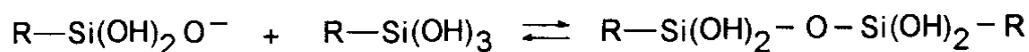
**Figura 14:** Mecanismo de hidrólise e condensação ácida na formação de sílica pelo processo sol-gel [69].

Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico diretamente sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido (Figura 15).

Etapa de hidrólise:



Etapa de condensação:



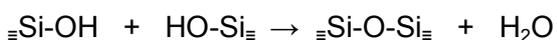
**Figura 15:** Mecanismo de hidrólise e condensação básica na formação de sílica pelo processo sol-gel [69].

Nas etapas de hidrólise (tanto em meio ácido quanto em meio básico) há a formação de grupos silanóis Si-OH, que após a etapa de condensação levam à formação da rede de sílica (-O-Si-O-Si-O-). Moléculas de água e álcool são eliminadas durante essas etapas, conforme as reações descritas a seguir [64]:

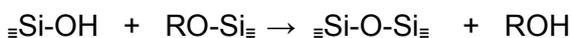
Etapa de hidrólise:



Etapa de condensação:



ou



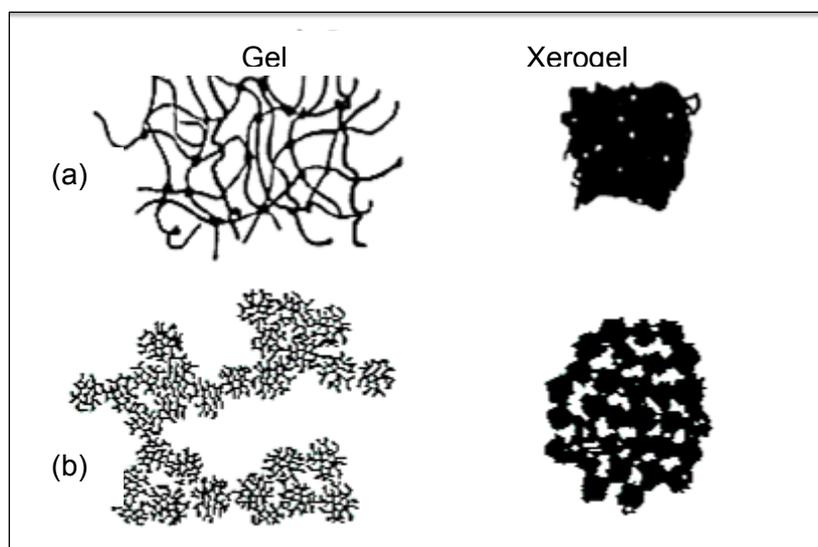
A escolha entre a catálise ácida e básica para a preparação de sílica pelo processo sol-gel hidrolítico pode muitas vezes influenciar as características dos sólidos produzidos [46]. As reações de hidrólise e de condensação podem acontecer simultaneamente e a adição de outros compostos durante os processos podem levar à imobilização destes na matriz de sílica formada.

Sólidos de sílica preparados pelo método sol-gel possuem a característica de apresentarem aspecto vítreo [57], porém, aqui neste trabalho, esse aspecto só foi observado nos sólidos sintetizados na ausência do tungstato de sódio (Figura 16). Todos os sólidos preparados na presença do tungstato de sódio levaram à formação de um pó branco de aspecto amorfo.



**Figura 16:** Aspecto vítreo dos sólidos de sílica preparados pelo processo sol-gel.

Utilizando-se da catálise ácida observa-se a tendência de formação de géis de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas (Figura 17), as quais, após secagem levam a formação de xerogéis microporosos. A catálise básica leva à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade [43, 57].



**Figura 17:** Representação esquemática estrutural de: (a) Gel catalisado por ácido e (b) Gel catalisado por base [43].

A relação  $H_2O/Si$  também pode influenciar as características finais dos sólidos formados. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixa relação  $H_2O/Si$  produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altas relações  $H_2O/Si$  produzem materiais mais porosos [46, 66]. Condições intermediárias conduzem a estruturas intermediárias entre os dois extremos citados [43].

Na síntese de sílica pelo processo sol-gel em meio básico na presença de metaloporfirinas foi observado que baixas relações  $H_2O/Si$  levaram a formação de partículas agregadas, sem forma definida. Quando esta relação de  $H_2O/Si$  foi aumentada observou-se uma tendência para formação de partículas esféricas e quando aumentou-se a relação  $H_2O/Si$  de maneira mais significativa observou-se a formação de partículas esféricas e mais homogêneas [70].

Na preparação dos sólidos resultantes da imobilização de tungstato de sódio em sílica foi observada uma forte dependência entre a rota sintética (ácida ou básica) e o teor de imobilização de compostos na matriz de sílica formada, como pode ser observado através dos valores de teores de imobilização do tungstato de sódio nos diferentes sólidos sintetizados (Tabela 5).

**Tabela 5:** Condições de síntese para os sólidos resultantes da imobilização de tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel e teor de tungstênio obtido após imobilização.

Sólido	Condição de reação	Tratamento térmico	Tempo secagem	Relação H <sub>2</sub> O/Si <sup>a</sup>	W (%) <sup>b</sup>	Loading (mol de W / g de sólido)
SA1a	HCl	25 °C	26 dias	16	10,51 ± 0,19	5,7x10 <sup>-4</sup>
SA1b	HCl	900 °C	3 h	16	-	-
SA2	HCl	75 °C	2 dias	16	5,63 ± 0,85 <sup>c</sup>	3,1x10 <sup>-4</sup>
SA3	HCl	75 °C	2 dias	16	controle	-
SB1	NH <sub>4</sub> OH	25 °C	31 dias	50	0,47 ± 0,03	2,5x10 <sup>-5</sup>
SB2a	NH <sub>4</sub> OH	75 °C	2 dias	50	0,30 ± 0,04	1,6x10 <sup>-5</sup>
SB2b	NH <sub>4</sub> OH	900 °C	3 h	50	-	-
SB3	NH <sub>4</sub> OH	75 °C	2 dias	50	controle	-

a: relação em quantidade de matéria, b: resultado obtido pela técnica de fluorescência de raios X e c: resultado obtido pela técnica de espectrometria de emissão óptica. Para os sólidos SA1b e SB2b espera-se que estes apresentem os mesmos valores de W (%) e Loading que os sólidos de partida SA1a e SB2a respectivamente.

Através dos valores obtidos de porcentagem de tungstênio em sílica (Tabela 5) pode-se perceber a grande diferença de tungstênio imobilizado nos sólidos preparados pela rota ácida (SA1 e SA2) se comparado a rota alcalina (SB1 e SB2).

Dentre as possíveis explicações para o fato, uma delas pode estar relacionada à presença dos intermediários de reação formados durante a etapa de hidrólise do TEOS. Como mencionado anteriormente durante o mecanismo de hidrólise ácida há a formação de um intermediário carregado positivamente, que pode ter influenciado fortemente na imobilização do tungstato de sódio na matriz de sílica, visto ser esta uma espécie aniônica. Baseado nisso, possivelmente o ânion tungstato WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode ter se comportado de diferentes formas quanto a sua presença no meio de reação de formação da sílica pela catálise ácida: 1) pode ter interferido no mecanismo de reação, desestabilizando o intermediário positivo, podendo, desta forma, fazer parte da rede de sílica formada, gerando espécies do tipo Si-O-W-O-Si; 2) pode ter se comportado de forma inerte ao meio em que ocorrem os processos de hidrólise e condensação do TEOS, podendo ficar retido no interior da sílica, não fazendo parte da estrutura da

rede formada e 3) pode ter ficado aderido na superfície da sílica por atração eletrostática.

Sob condições básicas há a formação de um intermediário carregado negativamente, que não exerce atração sobre o ânion tungstato de maneira a dificultar sua imobilização na rede de sílica formada nestas condições.

Outra possível explicação para o fato da catálise ácida levar a um sólido de sílica com maior teor de tungstênio pode estar relacionada às características físicas do material que são fortemente dependentes dos parâmetros utilizados no processo sol-gel. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas, que leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam materiais densos. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade [57,66]. Nesse sentido, a formação da estrutura de sílica em meio ácido, provavelmente, facilitou a incorporação das espécies de tungstênio.

Não se pode descartar também que a síntese em meio ácido possa ter levado à formação de espécies de isopolimetallatos que são formadas em solução aquosa ácida. Na síntese em questão, o pH médio sempre esteve próximo a 1 e, possivelmente, durante o processo de envelhecimento, onde o meio de reação perde solvente, possa ter se tornado ácido o suficiente para levar à formação de polímeros de tungstênio e oxigênio, ou mesmo ao ácido tungstico ( $H_2WO_4$  ou  $WO_3 \cdot H_2O$ ), como já mencionado anteriormente [54]. No entanto, a presença dos polímeros não pode ser evidenciada pelas técnicas utilizadas na caracterização dos materiais (discussão a seguir).

Sólidos de sílica preparados pelo processo sol-gel através da rota básica, segundo o método de Stöber, tendem a formar partículas esféricas. A formação de tais partículas pode ter dificultado a entrada do tungstato de sódio na estrutura do sólido o que justificaria um menor teor de imobilização na matriz durante sua formação.

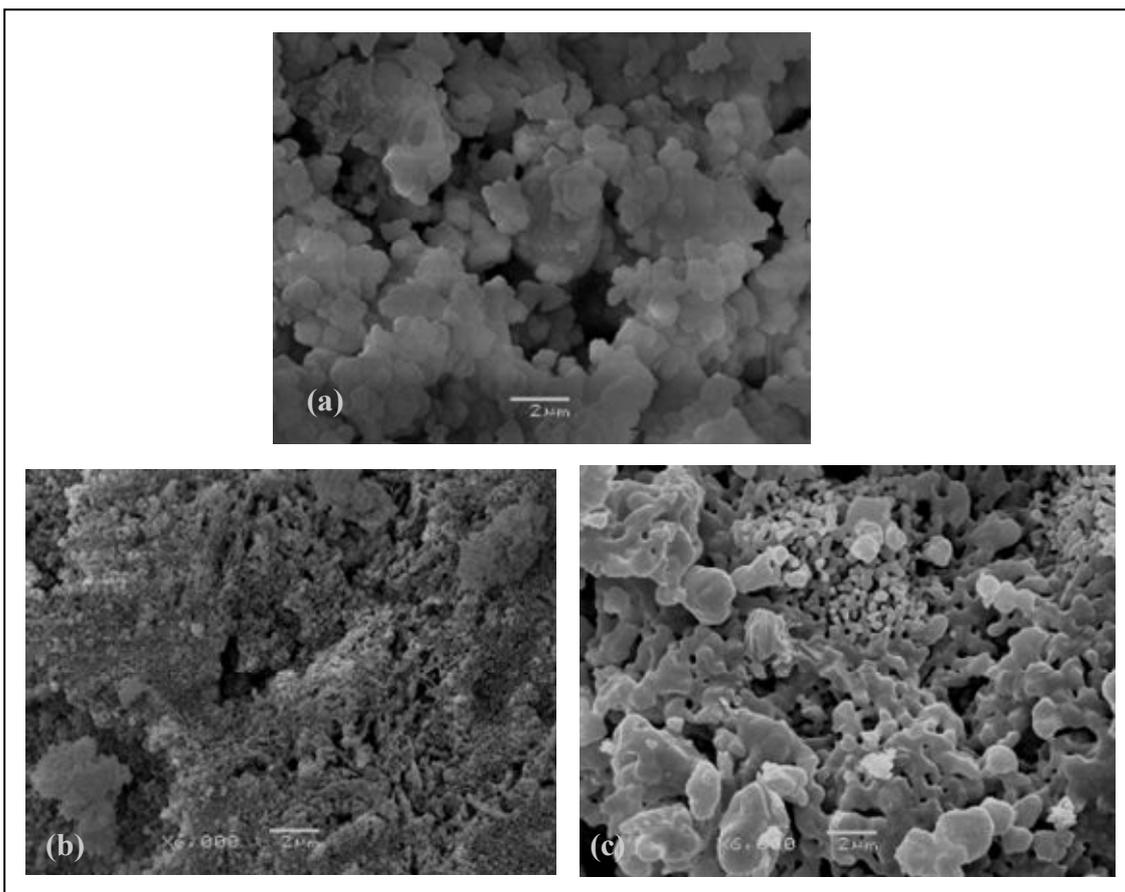
Foram utilizadas duas formas de secagem para a sílica obtida pelo processo sol-gel, tanto a rota ácida quanto a básica, a fim de se verificar se esta variável influenciava no teor de imobilização do tungstato de sódio na matriz de sílica, pois sabe-se que o processo de policondensação continua ocorrendo mesmo durante o tempo de repouso [71].

Pode ser observado (Tabela 5) que esta diferença de secagem realmente influenciou no teor de imobilização. Os sólidos SA1 e SB1 que passaram pelo processo de secagem lenta apresentaram teores de imobilização maiores que os sólidos SA2 e SB2 que foram secos mais bruscamente em estufa a 75 °C. Provavelmente, o sólido em formação exposto a maior tempo onde ainda ocorre a etapa de condensação pode promover com maior facilidade a imobilização do tungstato na matriz de sílica formada.

#### **4.2.1 - Caracterização dos sólidos obtidos pela heterogenização do $\text{Na}_2\text{WO}_4$ em sílica obtida pelo processo sol-gel**

##### **4.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura**

Alguns dos sólidos preparados pela imobilização de tungstato de sólido em sílica obtida pelo processo sol-gel foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, que possibilitou fazer uma avaliação quanto a sua morfologia.



**Figura 18:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 6.000 vezes) dos sólidos obtidos na heterogenização do tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1a (b) SB2a e (c) SB2b.

De acordo com as imagens de MEV, observa-se que em geral o sólido obtido pela rota ácida em secagem lenta (26 dias) a temperatura ambiente (SA1a, Figura 18a) apresenta aglomerados de partículas de tamanhos variados superiores a 2 micrometros, sugerindo que o maior tempo de secagem possa ter propiciado o crescimento das partículas no meio de reação e podendo inclusive ter contribuído para o maior aprisionamento de espécies do sal na estrutura do sólido.

Para o sólido derivado da rota básica e seco rapidamente em estufa a 75 °C durante dois dias (SB2a) observa-se aglomerados de tamanhos muito inferiores aos observados no sólido derivado da rota ácida sugerindo a influência das condições de envelhecimento do sólido na morfologia do material obtido.

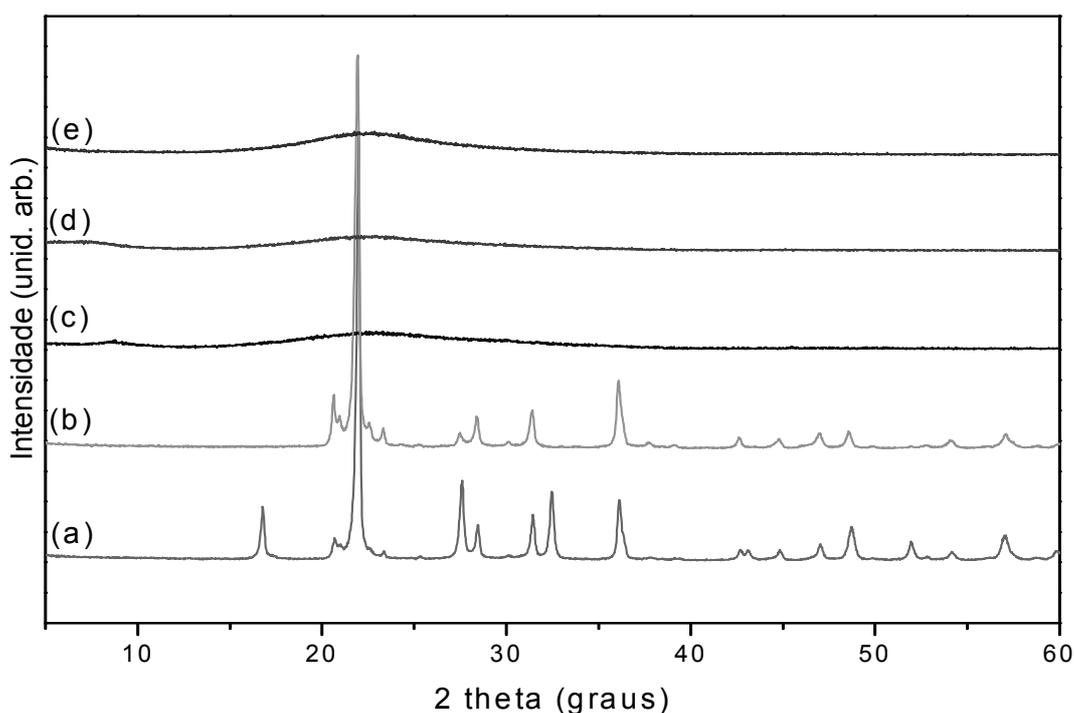
A diferença de tamanho das partículas do sólido SB2a comparado ao sólido SA1a pode levar a sólidos com diferentes valores de área superficial.

A microscopia eletrônica referente ao sólido SB2b (Figura 18c) mostra também a influência do tratamento térmico a 900 °C pelo qual o sólido SB2b foi submetido na

morfologia das partículas resultantes. Para este sólido observa-se a formação de aglomerados de partículas de aspecto sintetizado de tamanhos superiores a 2 micrometros.

#### 4.2.1.2 – Difractometria de raios X de pó

O difratograma de raios X (pó) dos sólidos preparados pode ser ilustrado na (Figura 19). Todos os sólidos preparados apresentam (antes de tratamento térmico) o mesmo perfil de difratograma contendo um halo característico de materiais amorfos na região de 20 a 30° em  $2\theta$  (Figura 19c, d e e). Este halo característico é resultado da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas estruturais (silicatos) que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino.



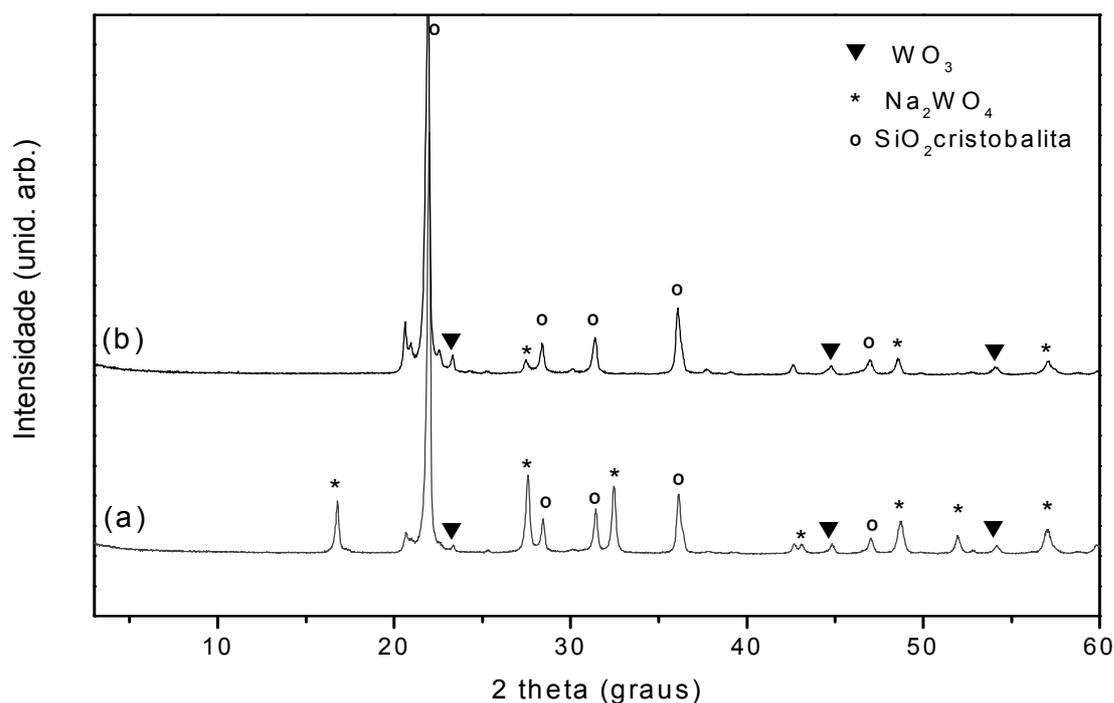
**Figura 19:** Difratomogramas de raios X dos sólidos resultante da heterogenização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1b (b) SB2b (c) SA1a (d) SA2 e (e) SB1a.

Os difratogramas de raios X dos sólidos SA1b e SB2b apresentam características de compostos com cristalinidade (Figura 19a e 19b). Tal comportamento de difração, diferente do sólido não tratado, sugere que o sólido sofreu

uma reorganização estrutural provavelmente promovida pela fusão seguida de resfriamento. Com o tratamento térmico a 900 °C, aplicado aos sólidos de sílica contendo o sal de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , espera-se que o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  se funda, resultando em uma mistura de óxidos de tungstênio e sódio, que podem atuar como fundentes da sílica, colocando todas as espécies em contato na fase líquida, que quando resfriada, sofreria uma reestruturação, formando um tipo de óxido misto contendo  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  [72].

Foi observado neste trabalho que sólidos de sílica pura que passaram por tratamento a 900 °C continuaram a apresentar perfil de material amorfo observado através da difratometria de raios X (difratograma não apresentado). Este fato fortemente sugere o papel fundente do sal de tungstato de sódio durante o tratamento térmico.

O perfil dos difratogramas dos sólidos SA1b e SB2b (Figura 20) apresentaram perfil muito semelhante à fase cristobalita da  $\text{SiO}_2$ , com um pico de difração bastante intenso em 21,9° em valores de  $2\theta$ , referente ao plano de difração 101, além dos picos indicados pelo símbolo °, resultado de uma geometria tetragonal [73]. Além do perfil semelhante à cristobalita, pode-se notar também no difratograma da Figura 20 a e b, picos que sugerem a presença do tungstato de sódio, pois ambos os sólidos (principalmente SA1b) apresentam alguns picos de difração semelhantes ao tungstato de sódio, picos indicados pelo símbolo \* [60]. Alguns picos de difração também podem ser atribuídos ao trióxido de tungstênio, picos indicados pelo símbolo ▼.

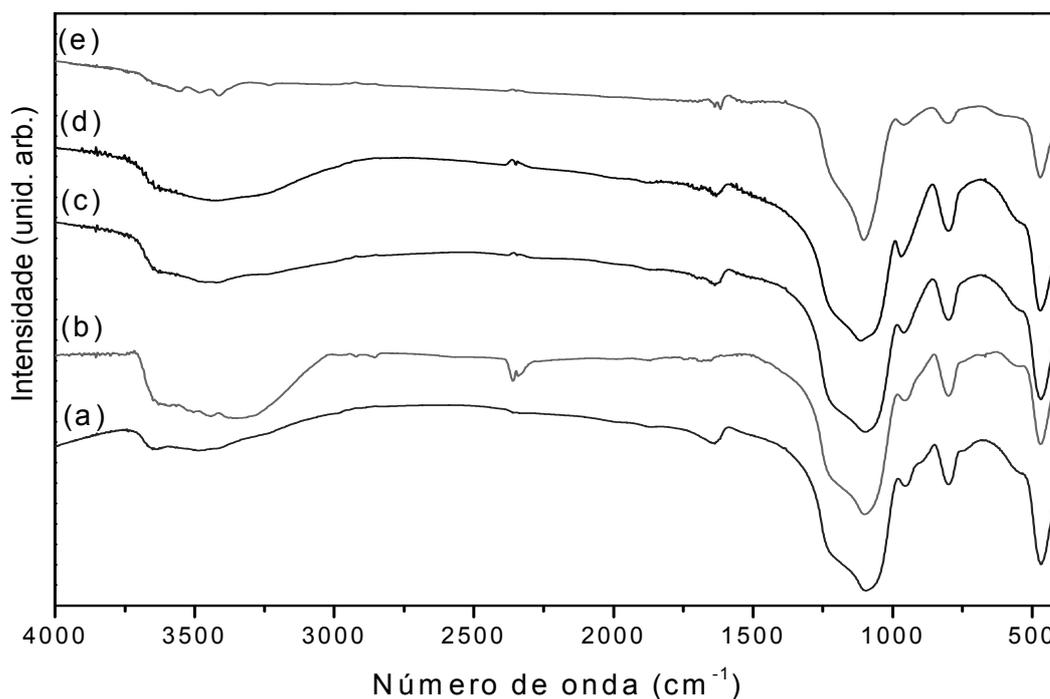


**Figura 20:** Difratogramas de raios X de pó para os compostos: (a) SA1b e (b) SB2b.

#### 4.2.1.3 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

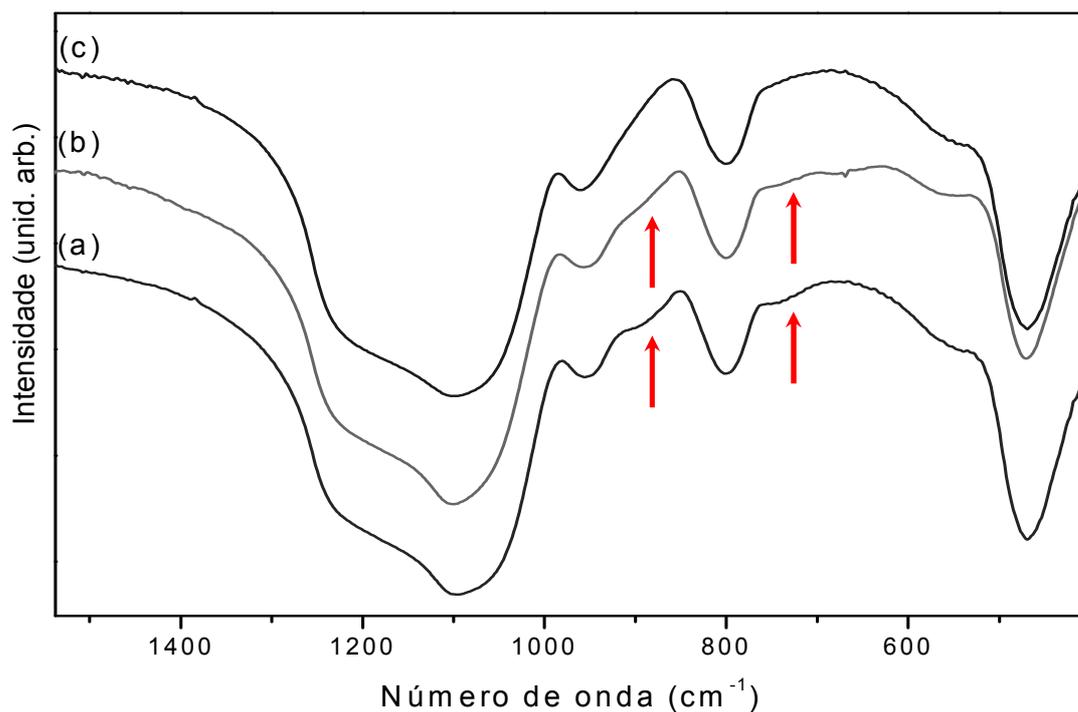
A espectroscopia de FTIR foi utilizada como uma ferramenta para caracterização dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel (Figura 21).

Em todos os espectros dos sólidos de sílica (Figura 21) observam-se várias bandas típicas de sólidos de sílica: uma banda intensa e larga em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , característica das vibrações de deformação axial dos grupos O-H, presentes na superfície da sílica; a banda larga em  $1630\text{ cm}^{-1}$  referente às moléculas de água adsorvidas/absorvidas na sílica [71], a banda na região de  $1080\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento anti-simétrico Si-O-Si, a banda presente em  $960\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração Si-OH, a banda em  $800\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento simétrico Si-O-Si, e em  $470\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de deformação angular Si-O-Si [46, 71]. Resultados semelhantes foram observados para os sólidos SA1b, SB2a e SB3 (figuras não apresentadas).



**Figura 21:** Espectros de infravermelho dos sólidos resultantes da heterogenização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1a (b) SA2 (c) SA3 e (d) SB1 e SB2b.

A presença do composto  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , nos sólidos de sílica analisados por esta técnica, não pôde ser identificada claramente, pois além deste composto apresentar modos vibracionais típicos na região de  $790\text{ cm}^{-1}$  a  $940\text{ cm}^{-1}$ , mesmas regiões que exibem diversas bandas de grande intensidade referentes aos modos vibracionais da sílica [74, 75], provavelmente sua baixa concentração no sólido não permite uma caracterização efetiva. No entanto, fazendo-se uma análise mais detalhada pode-se observar uma sutil diferença nos espectros dos sólidos SA1a e SA2 em relação aos outros sólidos (Figura 22). Na região  $940$  e  $790\text{ cm}^{-1}$  observam-se ombros que podem ser atribuídos aos modos vibracionais das ligações W-O do  $\text{WO}_4^{2-}$ . Estes resultados estão de acordo com os teores de tungstênio imobilizado, pois, os dois sólidos em questão são os que apresentaram maiores teores de metal como já discutido previamente (Tabela 5).



**Figura 22:** Detalhamento dos espectros de infravermelhos dos sólidos resultantes da heterogenização do tungstato de sódio em sílica obtida pelo processo sol-gel: (a) SA1a (b) SA2 e (c) SA3.

#### 4.2.1.4 – Área Superficial

Os resultados das análises texturais (área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros) para os sólidos de sílica obtidos pelo processo sol-gel são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultados das análises texturais (área superficial (BET), diâmetro médio de poro e volume de poro) para os sólidos preparados pelo processo sol-gel.

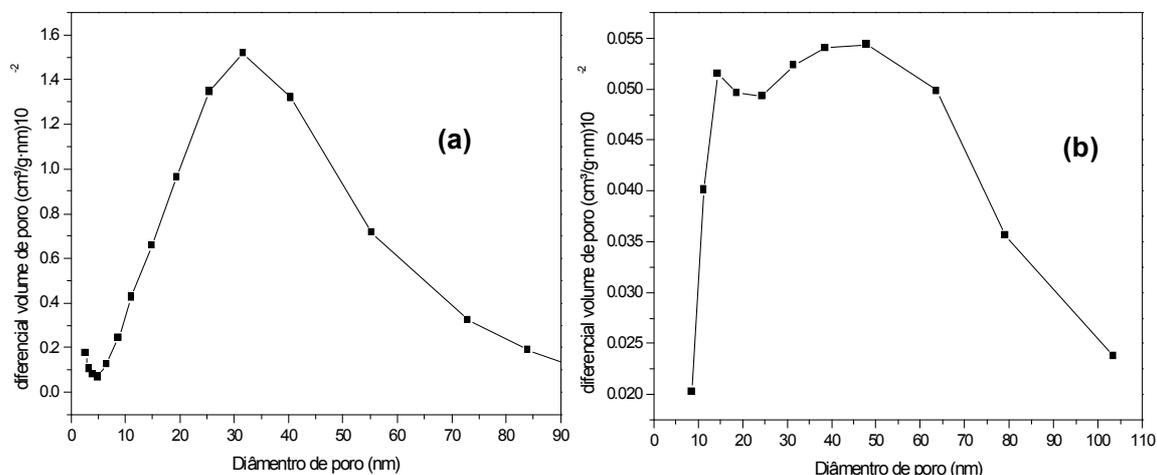
Catalisador	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)
SA1a	5	44,9	0,05
SA1b	-	-	-
SA2	15	27,4	0,1
SA3	370	2,2	0,2
SB1	92	29,0	0,7
SB2a	93	28,3	0,7
SB2b	-	-	-
SB3	400	5,1	0,5

De maneira geral observa-se através dos valores apresentados na Tabela 6, que as características físicas dos sólidos sintetizados foram fortemente influenciadas pelo teor de tungstênio imobilizado e pouco influenciadas pela rota sintética (ácida ou básica) que foi utilizado no processo de heterogenização.

Os sólidos controle, preparados na ausência do sal de tungstênio (SA3 e SB3), apresentaram valores muito semelhantes tanto na catálise ácida quanto na básica. Foram obtidos os maiores valores de área superficial e baixos valores de tamanho e volume de poro. Estes resultados sugerem que, para os sólidos obtidos na ausência do sal de tungstênio, o tipo de catalisador não afeta predominantemente o sólido obtido. No entanto, na presença deste sal, a catálise básica leva a sólidos bem diferentes dos sólidos obtidos em meio ácido.

De acordo com os valores de diâmetro médio de poros, todos os sólidos sintetizados, exceto os sólidos SA1b e SB2b, podem ser classificados como materiais mesoporosos, pois segundo a classificação para as faixas de tamanho, considerando as propriedades de adsorção, têm-se: materiais microporosos apresentam (< 2 nm); mesoporosos (2 nm – 50 nm) e macroporosos (> 50 nm) [76]. No entanto, através da observação dos gráficos de distribuição de poro (Figura 23), observa-se que para os sólidos SB1 e SA1a, existe tanto contribuições de micro, meso e macroporos na estrutura dos sólidos. Pode-se observar que as condições de síntese de SB1 (Figura 23a) levaram a uma maior homogeneidade na distribuição de poros com

predominância para mesoporos em contraste com SA1a (Figura 23b) que levou a um sólido mais heterogêneo com relação ao tamanho de poros.



**Figura 23:** Distribuição de poros para os sólidos sintetizados pelo processo sol-gel: (a) SB1 e (b) SB1a.

Comparando o sólido de sílica pura SA3 e SB3, observa-se que com a heterogenização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  pelo processo sol-gel, houve uma evidente redução na área superficial e um aumento no diâmetro médio dos poros, o que sugere que o tungstato de sódio pode ter sido englobado pela matriz polimérica de sílica, aumentando a porosidade do sólido, enquanto outras moléculas podem ter ficado aderidas à superfície da sílica, contribuindo para diminuir a área superficial.

Para os sólidos obtidos pelo processo sol-gel em meio ácido (SA1a e SA2) observa-se uma redução muito mais evidente da área superficial e no volume de poro e um grande aumento no diâmetro médio de poro, sugerindo que também tenha ocorrido a adsorção de moléculas na superfície fazendo com que a área superficial tenha sofrido uma redução bastante significativa. Por outro lado, o grande aumento no diâmetro médio de poro para SA1a sugere a possível presença de isopoliânions de tungstênio, muito maiores que os íons simples de tungstato, que podem ter sido englobados pela matriz de sílica, ou ainda que pequenos poros tenham sido fechados pela adsorção de espécies de isopoliânions, visto que este sólido passou pelo processo de secagem lenta, que possivelmente tenha favorecido à formação dos isopoliânions. Para SA2 observa-se um valor de diâmetro médio de poro similar aos sólidos obtidos pela rota básica, sugerindo que possivelmente ânions tungstato simples tenham sido englobados pela matriz de sílica e não os isopoliânions. Sabe-se

que a formação destes compostos em meio ácido podem levar de dias a semanas, e provavelmente os dois dias de secagem para SA2 não foram suficientes para levar à sua formação. Assim para SA2, SB1 e SB2a, que foram sintetizados sob condições que não são adequados para a formação de isopoliânions, as únicas espécies presentes seriam os ânions tungstato simples, explicando por que tanto SB1 e sólidos SB2a têm área superficial e diâmetro de poros maiores do que aquelas observadas no sólido SA1a, que foram sintetizados em condições ácidas, como mencionado acima.

Os sólidos SA1b e SB2b foram analisados, porém os resultados foram inconclusivos pelo método BET. No entanto, esperava-se que ambos os sólidos apresentassem valores de área superficial menores quando comparados com os mesmos sólidos que não foram submetidos ao tratamento térmico a 900 °C, pois geralmente o tratamento a temperaturas muito altas provocam uma redução nos valores de área superficial [77].

Com base nestas observações pode-se dizer que para os sólidos sintetizados neste trabalho, que o teor de tungstênio imobilizado exerceu uma forte influência nos valores de área superficial e que a rota sintética (ácida ou básica) influenciou na homogeneidade com relação à porosidade dos sólidos.

### **4.3 – Reações de Metanólise do óleo de soja utilizando o catalisador $\text{Na}_2\text{WO}_4$ livre e heterogenizado em sílica**

Todos os resultados obtidos a partir da reação catalítica (catálise heterogênea) de metanólise do óleo de soja utilizando tanto o tungstato de sódio livre quanto heterogenizado em sílica, são apresentados nas Tabelas 7 e Figura 28, sendo que os ésteres metílicos obtidos foram caracterizados por cromatografia a líquido de alta eficiência e por  $^1\text{H}$  RMN.

#### **4.3.1 – Reações utilizando o catalisador $\text{Na}_2\text{WO}_4$ livre**

A determinação quantitativa de todos os produtos das reações cujos resultados são apresentados na Tabela 4 foi realizada por CLAE com fase reversa (C-18) ou por  $^1\text{H}$  RMN. A avaliação qualitativa foi realizada com o auxílio das técnicas de cromatografia em camada delgada (CCD) e por cromatografia de exclusão por tamanho (CET) que foram utilizadas para auxiliar na constatação da ausência de intermediários de reação.

Uma avaliação da influência da variação de algumas condições de reação (razão álcool:óleo, concentração de catalisador e tempo de reação) foi realizada sendo também levado em consideração estudos realizados anteriormente pelo grupo [38].

Embora a CLAE de fase reversa (C-18) e  $^1\text{H}$  RMN tenham sido utilizadas como principais técnicas na quantificação dos ésteres metílicos produzidos a partir da transesterificação do óleo de soja, foi com o uso da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) que se pode avaliar o perfil geral dos produtos da reação, avaliando a presença de tri, di, monoacilgliceróis de maneira qualitativa.

**Tabela 7:** Resultados de rendimentos em ésteres metílicos, obtidos em diferentes condições de reação de metanólise do óleo vegetal de soja, utilizando como catalisador o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Reação	Catalisador	Condições de reação				Rendimento (%)
		Razão molar	Concentração	Tempo	Temperatura	
		Metanol:óleo	de catalisador (%)	(h)	Banho (°C)	
1	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	30:1	5	5	80	37,7 <sup>1</sup>
2	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	54:1	5	5	65	41,2 <sup>1</sup>
3	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	54:1	5	3	80	32,2 <sup>1</sup>
4	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (a)	54:1	5	5	80	99,6 <sup>1</sup>
5	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (b)	54:1	5	5	80	98,8 <sup>1</sup>
6	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (c)	54:1	5	5	80	96,7 <sup>1</sup>
7	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (d)	54:1	5	5	80	95,4 <sup>1</sup>
8	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (vetec) (a)	54:1	5	5	80	90,0 <sup>2</sup>
9	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (vetec) (b)	54:1	5	5	80	89,8 <sup>2</sup>
10	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (vetec) (c)	54:1	5	5	80	81,3 <sup>2</sup>
11	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (vetec) (d)	54:1	5	5	80	75,3 <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Resultados a partir de CLAE utilizando a equação (2) e <sup>2</sup>resultados por  $^1\text{H}$  RMN utilizando a equação (3). a, b, c e d, referem-se aos quatro ciclos de reação de uma mesma quantidade inicial do catalisador  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Todas as reações foram realizadas em sistema aberto.

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram que os rendimentos das reações de metanólise do óleo de soja são influenciados por vários fatores como, razão molar álcool:óleo, concentração do catalisador, tempo e temperatura da reação, como já observado na literatura [38].

Através dos valores de rendimento para as reações 1, 2 e 3 (Tabela 7), pode-se perceber estas dependências. Na reação 1 (Tabela 7), pode-se observar que a proporção 30:1 álcool:óleo, leva a reação a um bom rendimento (reação 1, cerca de 38%). No entanto, quando utilizou-se uma proporção maior de 54:1 o rendimento foi significativamente aumentado (reação 4, 99,6%). Provavelmente, com o aumento da quantidade de matéria de álcool de 30 para 54 há um maior deslocamento do equilíbrio da reação para o sentido da formação dos produtos, ou seja, dos ésteres metílicos e o glicerol.

Com relação ao tempo de reação pode-se observar através dos valores de rendimento para a reação 3, que em apenas 3 h houve um rendimento próximo a 30 %, mas quando este tempo foi aumentado para 5 h de reação, houve um aumento no valor do rendimento que chegou próximo a 100 % (reação 4, Tabela 7).

Todas as reações foram realizadas a temperatura de banho de 80 °C, exceto na reação 2. No entanto, acredita-se que a temperatura do meio de reação permaneceu estável a cerca de 65° C, temperatura de refluxo do metanol. Pode-se notar que, quando a temperatura do banho de silicone permaneceu a 80 °C, houve um acréscimo de mais de 50 % na conversão (reações 4). Este fato pode ser atribuído a uma agitação mais eficiente, devido à ebulição mais violenta do metanol, promovendo um maior contato entre as espécies reagentes além da maior eficiência da reação causada por uma temperatura mais homogênea de refluxo dentro do balão de reação devido à minimização das perdas de calor para o ambiente. Em catálise heterogênea a agitação do meio de reação é fundamental para o contato efetivo entre os reagentes [38].

As reações realizadas nas melhores condições estabelecidas (54:1, 5,0 %, 5 h e refluxo de metanol – reações 4, 5, 6 e 7, Tabela 4) apresentaram altos rendimentos com nenhuma ou, no máximo, pequena quantidade de material não convertido ou espécies intermediárias de reação.

Os catalisadores utilizados nas reações 4 e 8 foram recuperados no final da reação e reutilizados em novas reações em três ciclos de reuso (sólido da reação 4 utilizado nas reações 5 a 7 e sólido da reação 8 utilizado nas reações de 9 a 11). Pode-se observar, pelos valores de conversão obtidos na seqüência de reação 4 a 7, que os rendimentos não sofreram redução significativa na reciclagem do catalisador. No entanto nas reações de 8 a 11 observou-se ligeira diminuição nos valores de rendimento. Tal diferença pode estar relacionada à origem dos sólidos, sendo que as reações de 8 a 11 dizem respeito ao uso do produto comercial, que pode apresentar

características físico-químicas diferentes do sólido sintetizado, o que resultou na diminuição de rendimento ao longo da reciclagem.

Baseado nas condições estabelecidas como ideais para o uso do sal de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  como catalisador de reações de transesterificação, os resultados obtidos mostram que este composto é dependente de razões molares álcool:óleo mais altas quando comparado a catalisadores homogêneos básicos, tais como, NaOH e KOH, que geralmente necessitam de razões molares na faixa de 6:1 a 12:1 [17], entretanto, quando comparado a catalisadores homogêneos ácidos convencionais, tais como, ácido sulfúrico, ácido sulfônico e ácido clorídrico, que geralmente, necessitam de razões molares álcool:óleo na faixa de 30:1 a 150:1 [20, 32], observa-se que a faixa da razão molar álcool:óleo ideal é bem semelhante (54:1).

Em relação a outros catalisadores heterogêneos, a razão molar álcool:óleo 54:1, bem como temperatura de 80 °C e o tempo de 5 h, condições necessárias para a obtenção de conversões máximas no uso do sólido de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  aqui estudado, também não se apresentou demasiadamente elevada, pois sistemas semelhantes descritos na literatura tais como, o fosfato de vanadila ( $\text{VOPO}_4$ ), necessitaram de razões molares álcool:óleo na faixa de 12:1 a 30:1, atuando sob pressão de vapor do metanol numa faixa de 120 a 180 °C [78]. Todas as reações utilizando o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foram realizadas em sistema aberto, evidenciando um melhor desempenho deste catalisador quando comparado ao sistema pressurizado do fosfato de vanadila ( $\text{VOPO}_4$ ).

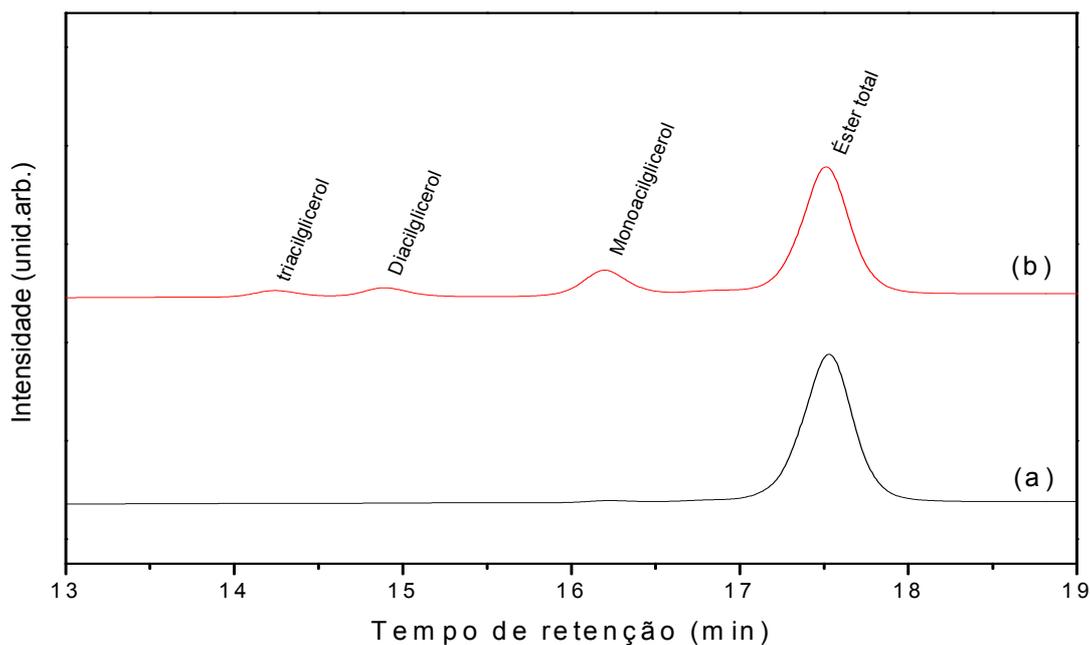
Outros exemplos de catalisadores heterogêneos com estrutura cristalina semelhante ao  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , tais como,  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{CaCeO}_3$  [33] também se mostram eficientes na conversão de óleos vegetais em tempos de reação igual a 10 h.

Um composto de características bastante similares ao  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foi investigado recentemente em nosso grupo de pesquisa, o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [38]. Observou-se para este composto que as condições ideais para o melhor desempenho catalítico foram muito semelhantes às descritas neste trabalho: razão álcool:óleo 54:1, 3 h de reação, em sistema aberto, em temperatura de refluxo de metanol (65 °C).

#### **4.3.1.1 – Cromatografia à Líquido de Alta Eficiência - Exclusão por Tamanho**

Na análise dos produtos resultantes das reações de transesterificação por cromatografia a líquido de alta eficiência (Figura 24) o cromatograma (a) apresenta quatro picos bem distintos: em 14,2 min, 14,9 min, 16,2 min e 17,5 min, atribuídos a tri,

di, monoacilgliceróis e ésteres totais, respectivamente. Fica evidente que, sob as condições desta reação (30:1, 5 h, 5 %, 80 °C – reação 1 – Tabela 7), ou utilizando um tempo menor de reação como no exemplo 54:1, 3 h, 5 %, 80 °C (reação 3 – Tabela 7, não foi possível atingir um alto rendimento quando a razão molar álcool:óleo é próxima de 30:1, ou utilizando apenas 3 h de reação não são suficientes para obtenção de conversões totais dos triacilgliceróis em ésteres metílicos.



**Figura 24:** Cromatogramas comparativos de (a) alta conversão, condições: 54:1, 5,0 %, 5 h (reação 4, Tabela 7) e (b) conversão mediana, condições: 30:1, 5,0 %, 5 h (reação 1, Tabela 7).

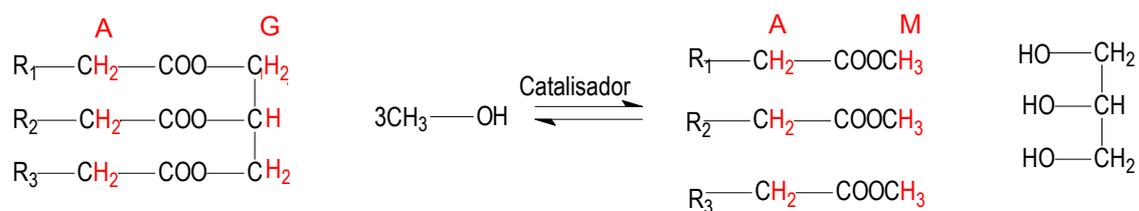
#### 4.3.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A técnica de  $^1\text{H}$  RMN também foi utilizada para avaliar os resultados de conversão das reações de metanólise, para os catalisadores descritos neste trabalho. A técnica foi muito útil no sentido de facilitar a caracterização preliminar dos produtos da reação, pois é uma técnica, quando disponível, que pode ser operada com velocidade e relativo baixo custo, além de permitir uma boa caracterização das espécies presentes no final da reação, bastando para isso serem solúveis no solvente deuterado adequado.

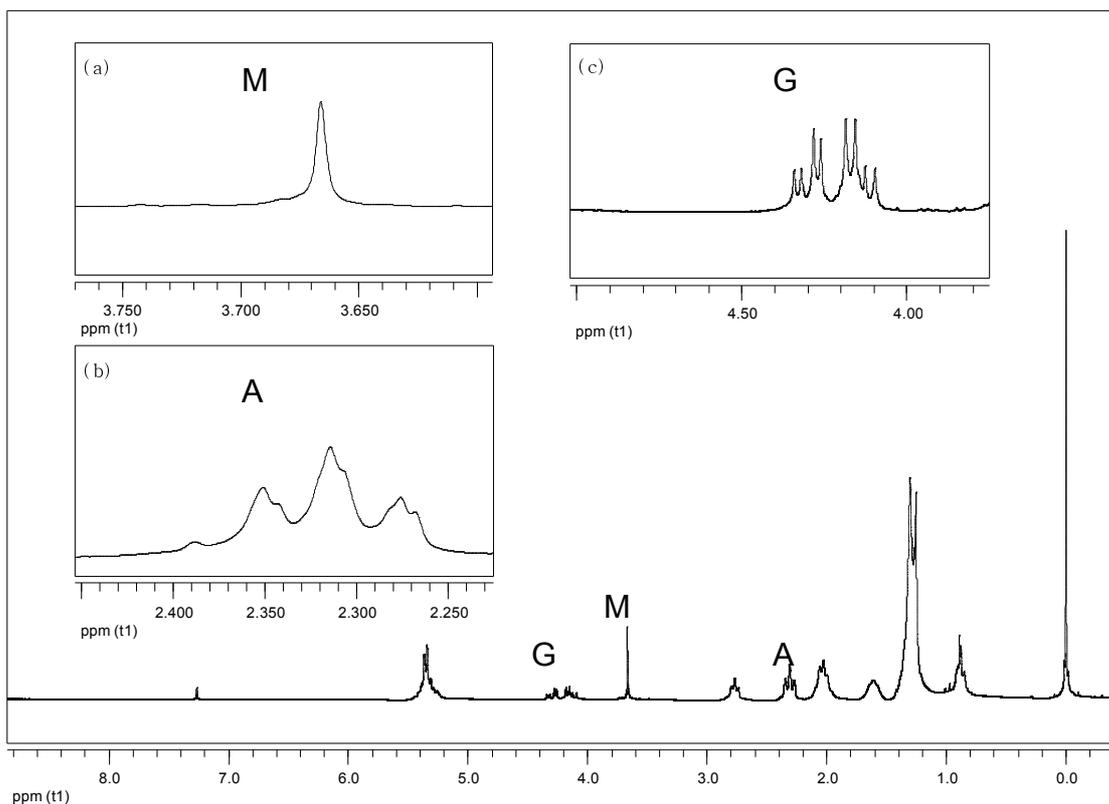
Como já foi observado [38], em geral os resultados obtidos a partir da análise dos produtos de reação utilizando a técnica de  $^1\text{H}$  RMN ficam cerca de 2 a 4 % abaixo

dos resultados obtidos pela técnica de CLAE de fase reversa. Neste sentido, espera-se que os resultados apresentados na Tabela 7 e Figura 28, sejam um pouco inferiores aos que seriam encontrados com a utilização de CLAE.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio pode ser empregada no monitoramento de uma reação de transesterificação de óleos vegetais, através da observação dos principais sinais relacionados ao andamento da reação de transesterificação (Figura 25). Através do acompanhamento dos sinais dos prótons: A – tripleto na região de 2,31 ppm (referente aos átomos de hidrogênio dos grupamentos  $\text{CH}_2$  ligado diretamente ao carbono da carbonila da estrutura do triacilglicerol), em G – multiplete na região entre 4,0 e 4,5 ppm (atribuído aos átomos de hidrogênio metilênicos do triacilglicerol) e M – singleto na região de 3,6 ppm (referente aos átomos de hidrogênio equivalentes do grupo metila do éster), pode-se obter informações tanto qualitativas quanto quantitativas [79-81]

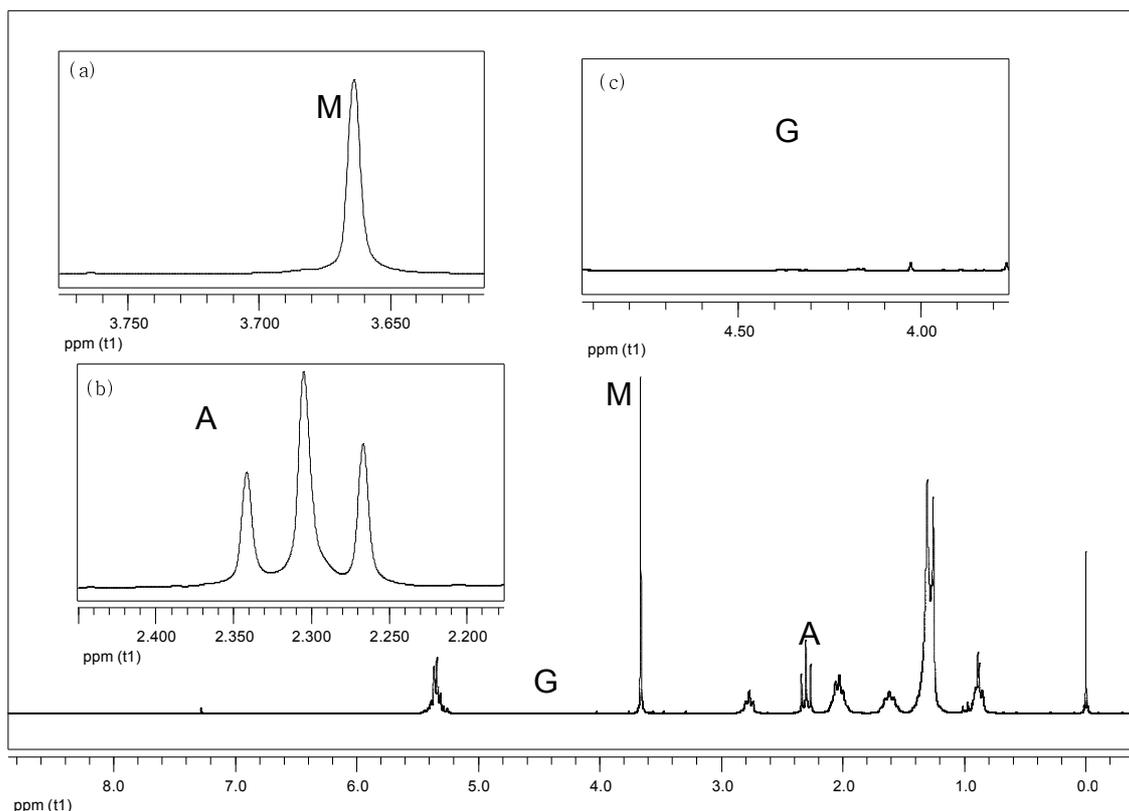


**Figura 25:** Prótons detectados por  $^1\text{H}$  RMN (em vermelho) no andamento de uma reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol.



**Figura 26:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de uma amostra com pequena conversão em ésteres metílicos.

Através da observação de um espectro de  $^1\text{H}$  RMN com pequena conversão em ésteres metílicos (Figura 26), pode-se fazer uma avaliação qualitativa dos produtos formados, observa-se na região indicada por G, sinais que indicam a presença de material não convertido, pois tais sinais estão relacionados à presença de intermediários de reação (tri-, di- e monoacilgliceróis). A região indicada por M indica a presença de éster metílico, a baixa intensidade do sinal indica baixa conversão e o sinal indicado por A apresenta um tripleto um pouco distorcido, tal distorção também é indicativo de material não convertido.



**Figura 27:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de uma amostra com alta conversão em ésteres metílicos.

Através da análise de um espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 27) de solução de reação que apresentou alta conversão em ésteres metílicos (reação 4, Tabela 7), na região indicada por G não é possível observar praticamente qualquer sinal, o que indica a ausência de material não convertido (tri-, di- ou monoalçilgliceróis). Na região indicada por M, observa-se um singlete bastante intenso que indica a presença de éster metílico. Na região denominada de A observa-se um tripleto bastante definido, outro indicativo de que grande parte do óleo sofreu reação de transesterificação justificando o alto rendimento da reação.

Além da avaliação qualitativa, uma avaliação quantitativa dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN pode levar aos valores de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, através da equação (3) que relaciona os sinais indicados por M e por A.

$$C_{\text{ÉSTER}} (\%) = \frac{A_1/3}{A_2/2}$$

Onde M está indicado na fórmula por  $A_1$  e A está indicado por  $A_2$ . Os valores das áreas em questão podem ser obtidos a partir da integração destes sinais, levando ao valor de conversão da reação de transesterificação, que no caso desta reação o

cálculo levou a um valor de 96,2 %, um valor um pouco inferior ao rendimento encontrado para a mesma reação quantificada por cromatografia a líquido de alta eficiência que apresentou um valor de 99,6 % (reação 4, Tabela 7).

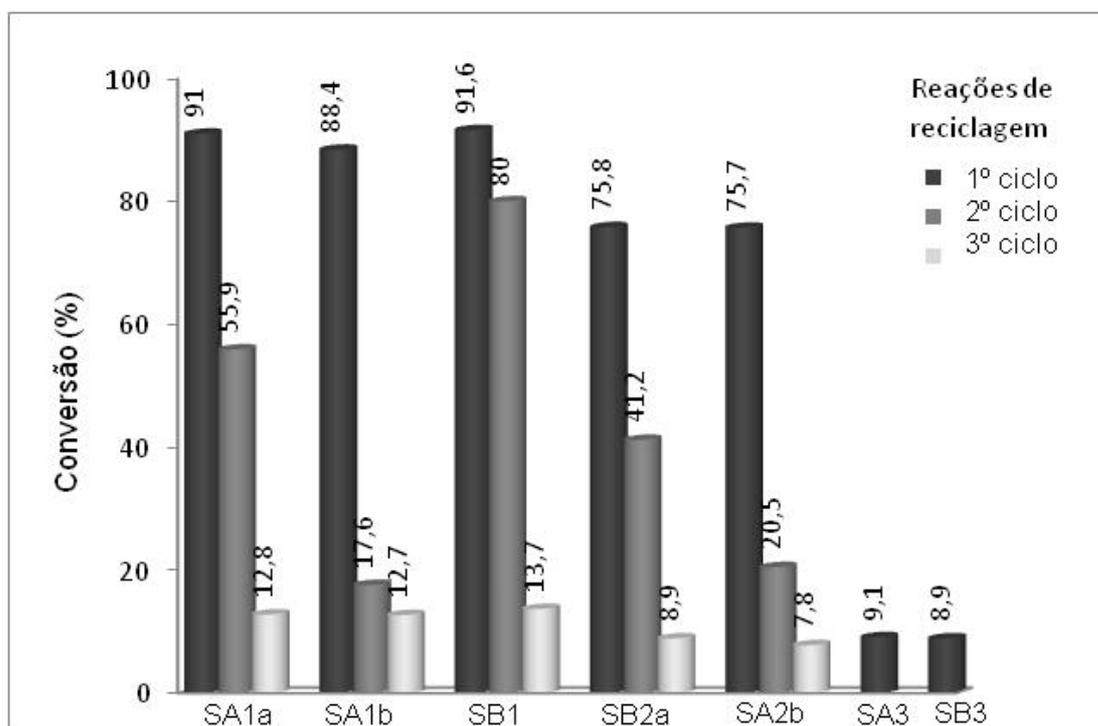
É possível perceber que a principal diferença, entre uma conversão total e uma conversão parcial em ésteres metílicos, numa reação de transesterificação, é o desaparecimento do sinal na região de 4,0-4,5 ppm, e o aparecimento de um sinal (singlete) bastante intenso na região de 3,66 ppm, [79]. Além disso, quando o grau de conversão vai aumentando com o aumento da relação entre o sinal singlete na região de 3,66 ppm e o sinal tripleto da região de 2,31 ppm.

Cada vez mais trabalhos envolvendo reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol vem fazendo uso da técnica de  $^1\text{H}$  RMN, principalmente pela facilidade e rapidez da análise, podendo ainda realizar avaliações tanto qualitativas quanto quantitativas em uma mesma análise [78-80, 82, 83].

#### **4.3.2 – Reações utilizando os catalisadores de $\text{Na}_2\text{WO}_4$ imobilizados em sílica pelo processo sol-gel**

Os resultados obtidos na investigação da atividade catalítica dos sólidos obtidos na heterogenização de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em sílica obtida pelo processo sol-gel são apresentados na Figura 28.

Os sólidos de sílica contendo o sal  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , preparados neste trabalho pelo processo sol-gel, foram avaliados a princípio em sistema aberto como foi feito para o sal  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Nestas reações não foram observadas conversões significativas. Sendo assim foi utilizado um reator fechado como recipiente de reação.



**Figura 28:** Resultados de conversões em ésteres metílicos, obtidos na reação de metanólise do óleo vegetal de soja, com os catalisadores sólidos resultantes da heterogenização de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em sílica pelo processo sol-gel. Condições de reação: sistema fechado, 54:1 (razão álcool:óleo), temperatura de 120 °C, em 24 h. Resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN, através da equação (3).

Através dos resultados de conversões em ésteres metílicos apresentados na Figura 28 pode-se observar que todos os sólidos obtidos através da heterogenização do tungstato de sódio em sílica pelo processo sol-gel apresentaram ótimos resultados na primeira reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando reator fechado: valores de 91 % para SA1a, 88,4 % para SA1b, 91,6 % para SB1, 75,8 % para SB2a e 75,7 % para SB2b.

Pode-se observar que os melhores resultados encontrados foram para os sólidos SA1a e SB1, que apresentaram conversões na faixa de 90 %. Os dois sólidos em questão passaram pelo mesmo processo de envelhecimento sendo secos lentamente em temperatura ambiente. Possivelmente um período de envelhecimento possa ter contribuído para a geração de um sólido mais homogêneo, que possa ter facilitado o contato dos reagentes com a espécie catalítica.

Pode-se observar também que os sólidos SB1, SB2a e SB2b, sólidos que apresentaram teores de tungstênio imobilizado muito inferiores aos sólidos SA1a e SA1b (na faixa de 0,5 % para os sólidos sintetizados pela rota básica em comparação ao 10 % dos sólidos sintetizados pela rota ácida) apresentaram resultados muito

semelhantes de conversão. Este fato pode também ser atribuído às características observadas na análise textural dos sólidos, pois SB1 e SB2a apresentaram valores de área superficial muito maior que SA1a. Os resultados catalíticos são freqüentemente afetados pela área superficial do sólido catalítico, visto que em geral o processo catalítico ocorre na superfície do catalisador, e uma maior área de contato entre as espécies afeta fortemente a atividade catalítica. Além disso, a catálise em sólidos porosos ocorre através dos fenômenos de difusão e transferência de massa, que depende do tamanho dos poros, em poros maiores os reagentes se difundem mais facilmente, podendo facilitar o contato entre os reagentes e a espécie ativa. Para o sólido SB1 observou-se uma maior homogeneidade com relação ao tamanho dos poros, com predominância de mesoporos, e este fato pode ter contribuído para os bons resultados catalíticos para este sólido, ou seja mesmo com teor menor de tungstênio, essa quantidade poderia estar mais acessível para realizar a catálise [36, 76].

A capacidade de reciclagem dos sólidos foi avaliada em três ciclos de reação (Figura 28). Através dos resultados pode-se observar que o grau de conversão rendimentos sofreu uma redução com a reutilização, sendo que num terceiro ciclo de reação os valores chegaram próximos aos resultados de sílica pura. Estes resultados sugerem que provavelmente possa estar ocorrendo uma lixiviação da espécie catalítica com a reutilização ou uma inativação dos sítios catalíticos durante os processos.

Comparando os valores de conversão do primeiro e segundo uso do catalisador, os melhores resultados também foram para os sólidos SA1a e SB1, que apresentaram conversões na faixa de 56 % para SA1a e 80 % para SB1. Observa-se que SB1 se mostrou mais efetivo mesmo com teor de tungstênio imobilizado muito baixo. O sólido SB2a também apresentou ótimos resultados, chegando a conversões na faixa de 41 % num segundo ciclo de reação.

Observa-se que os compostos SA1b e SB2b que foram tratados a 900 °C, apresentaram conversões em ésteres metílicos nas reações de reciclagem inferior aos mesmos sólidos antes do tratamento térmico, principalmente na reutilização. Estes resultados sugerem que: 1) a espécie catalítica, após o tratamento térmico, sofreu alterações físico-químicas ou estruturais que inviabilizam plenamente sua atividade catalítica, 2) a espécie catalítica, após o tratamento térmico, transformou-se em outra espécie cuja atividade catalítica é inferior a primeira ou, finalmente e 3) durante a etapa de fusão e resfriamento, o sólido sofreu um rearranjo, de maneira que os

átomos de W (VI), supostamente os centros ativos na catálise, não ficaram dispostos na estrutura de maneira a facilitar o contato com os reagentes; diferenciando-se do sólido que não sofreu tratamento térmico onde os sítios catalíticos de W (VI) podem estar dispostos na estrutura da sílica de maneira a ficarem mais disponíveis para a reação catalítica.

A atividade dos sólidos de sílica pura obtidos pelo processo sol-gel na ausência do catalisador  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (SA3 e SB3) foi avaliada nas mesmas condições de reação. Os valores das conversões se mostraram insignificantes, ficando na faixa de 9 % de formação de ésteres metílicos. Este resultado confirma que a atividade catalítica apresentada pelos sólidos está relacionada às espécies resultantes da heterogenização do tungstato de sódio na sílica.

Observa-se em alguns relatos na literatura, o uso de alumina como suporte para bases fortes como o NaOH, onde a impregnação aquosa da base forma sítios básicos capazes de catalisar a transesterificação do óleo de soja [84, 85]. Em outros casos, sólidos resultantes da impregnação de sais iônicos de metais alcalinos (que após tratamento térmico, formam óxidos do tipo  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$ ) foram avaliados como catalisadores na transesterificação do óleo de soja [32]. Bons resultados foram obtidos na utilização destes sólidos resultantes da imobilização em alumina. No entanto, não houve uma discussão sobre a possibilidade de estar ocorrendo lixiviação destes óxidos básicos da superfície do suporte, o que poderia levar a um processo homogêneo de catálise, uma vez que óxidos básicos de metais alcalinos são facilmente hidrolisados, formando hidróxidos, que por sua vez catalisam a reação.

A literatura apresenta também compostos imobilizados em sílicas mesoporosas para a metanólise do óleo de soja com resultados de conversão a ésteres metílicos próximo a 90 % [24].

Assim como foi sugerido para o sólido  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  puro, acredita-se que os resultados catalíticos obtidos para os sólidos de sílica sejam atribuídos à presença de sítios ativos envolvendo a presença de íons W (VI) imobilizados na superfície do suporte mesmo que em pequena concentração.

Quando se compara os resultados obtidos nas reações de catálise usando o sal  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  livre e heterogenizados em sílica, observa-se um decréscimo significativo no rendimento da reação de metanólise (Tabela 7 e Figura 28). Esta diminuição do rendimento pode estar diretamente relacionada ao modo de heterogenização do sal no suporte sílica visto que o acesso é evidentemente menor quando se usa o catalisador de sílica se comparado ao uso do sal livre. Além disso, nos cálculos da massa de

catalisador a ser usado em solução leva-se em consideração a massa de sílica e não a massa de sal presente na sílica, pois, quantidades muito grandes de sólido podem dificultar a agitação no meio. Sendo assim, possivelmente na catálise heterogênea utilizando a sílica contendo o sal tem-se utilizado uma concentração não ideal de espécies catalíticas para a reação. Além disso, não se pode deixar de considerar que o sal possa ter sofrido mudanças químicas ao ser imobilizado o que também pode ter contribuído para a diminuição da eficiência catalítica.

Em geral observa-se que com o uso de catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação existe a necessidade de condições de reação mais drásticas, como temperaturas mais elevadas [37, 86, 87]. Este fato também foi observado para o uso do sal de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  heterogenizado em sílica obtida pelo processo sol-gel, onde apenas foram observados resultados satisfatórios de conversão quando se fez uso de reator fechado e, portanto de uma certa pressão de solvente na reação.

Há relatos onde se compara a reação de metanólise em sistemas abertos e em sistemas fechados [88, 89], onde se discute as implicações termodinâmicas dos dois sistemas usados. De acordo com a termodinâmica, o calor absorvido das vizinhanças do sistema químico onde se emprega um sistema de reação fechado é traduzido em um aumento de temperatura nesse sistema químico e conseqüentemente um aumento de energia interna no mesmo. Assim as moléculas dos reagentes apresentam-se em um nível de energia superior ao seu estado de energia original [90]. Na medida em que se eleva a temperatura dentro do recipiente, aumenta-se a pressão de vapor do metanol, desta forma podendo facilitar o contato dos reagentes com o metanol na fase gasosa e este fato deve facilitar a reação de transesterificação seja por facilitar o contato dos reagentes com a espécie catalítica ou por atingir a energia necessária para que a reação ocorra.

Quando foi utilizada a base de Sn (IV) em um sistema de reação pressurizado, pode-se constatar que a taxa de conversão na metanólise do óleo de soja aumentou significativamente, quando comparado com reações em sistema aberto em refluxo de metanol [88].

#### 4.3.2.1 – Monitoramento da possibilidade de lixiviação do $\text{Na}_2\text{WO}_4$ da matriz de sílica durante as reações de reciclagem dos sólidos

Estudos para a avaliação de capacidade de reutilização dos catalisadores, bem como a possibilidade de lixiviação do composto  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  durante as reações foram realizados com o auxílio da técnica de espectrometria de emissão óptica e os resultados estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8:** Monitoramento de reciclagem e lixiviação do catalisador na matriz de sílica para os sólidos SA1a e SB1.

Reação	Sólidos	W (%)	Lixiviação de W (%)	Conversão(%)
1	SA1a	10,49 ± 0,38	-	90,1
2	SA1a-D1R	6,88 ± 1,26	34,4	30,1
3	SA1a-D2R	6,63 ± 0,17	3,6	27,7
4	SB1	0,26 ± 0,06	-	90,1
5	SB1- D2R	0,18 ± 0,007	43	87,1
6	SB1-D3R	0,12 ± 0,03	29	22,1

Através dos valores de teor de tungstênio no sólido SA1a e SB1 (Tabela 8) pode-se perceber que houve um decréscimo na quantidade de tungstênio imobilizado na matriz de sílica durante a reutilização do sólido em novas reações. No sólido de partida SA1a (reação 1) havia cerca de 10 % de tungstênio em massa imobilizado na matriz de sílica (valor muito próximo ao encontrado pela técnica de FRX) e o valor de conversão neste primeiro uso foi de cerca de 90%. Após a primeira reação de transesterificação houve a redução da quantidade de tungstênio no sólido para aproximadamente 7 % no processo de recuperação, lavagem e ativação, ou seja, houve uma lixiviação de aproximadamente 34 % do tungstênio. A reação de transesterificação com este sólido com menor teor de tungstênio e conseqüentemente com menor teor da espécie catalítica (reação 2) apresentou um valor de conversão de cerca de 30%, coerente com a diminuição da espécie catalítica no sólido catalítico. Após a segunda reação de transesterificação, houve ainda uma pequena redução no teor de tungstênio do sólido catalítico que diminuiu de 6,88% para 6,63% representando uma perda de 3,6% de tungstênio após a segunda utilização do catalisador e o processo de recuperação, lavagem e ativação para a terceira utilização, e o valor de conversão da reação com este sólido (reação 3) apresentou

cerca de 27%, ou seja, um pequeno decréscimo, também coerente com a diminuição da espécie catalítica no sólido.

Observa-se que para o sólido SB1 também ocorreu lixiviação da espécie catalítica com a reutilização, apresentou após a primeira utilização uma redução de aproximadamente 40 % de lixiviação do tungstênio na matriz de sílica, porém, a quantidade de tungstênio imobilizado, aproximadamente 0,17 % foi capaz de promover a reação de transesterificação com alta conversão, na faixa de 80 %, já num próximo ciclo de reação houve uma lixiviação significativa, na faixa de 30 % comparado com o teor de tungstênio imobilizado, chegando próximo a 0,12 %, observa-se que aparentemente esta quantidade ainda foi capaz de promover a reação com alta conversão, ficando na faixa de 22 %, valor consideravelmente inferior as primeiras reações, porém superiores ao sólido de sílica pura, que se mostrou capaz de converter apenas 9 % do óleo de soja em éster metílico (Figura 28, sólido SB3).

Os resultados de reutilização do catalisador SA1a indicam a ocorrência de lixiviação do tungstênio da matriz de sílica a cada ciclo de reação, porém observa-se que após o terceiro ciclo de reação, o sólido apresentava uma porcentagem bastante considerável de teor de tungstênio imobilizado, na faixa de 6 %, mas que esta quantidade de tungstênio não foi capaz de promover a reação de maneira significativa, diferentemente do sólido SB1 que mesmo apresentando teores de tungstênio muito inferiores foi capaz de promover a reação de maneira mais eficiente. Este fato sugere que para o sólido SA1a: 1) o tungstênio possivelmente poderia estar ligado na matriz de sílica tanto covalentemente como eletrostaticamente, sendo desta segunda forma possível de ser retirado da matriz de sílica devido às condições de reação utilizadas, como alta temperatura e pressão, 2) nem todo o tungstênio imobilizado na matriz de sílica poderia estar acessível no sólido para realizar a catálise e 3) o tungstênio mesmo estando acessível, como por exemplo, na superfície do sólido, poderia estar numa quantidade insuficiente para realizar a atividade catalítica de maneira eficiente.

Os outros sólidos heterogenizados na matriz de sílica também sofreram reduções nos valores de conversão com a reutilização (Figura 28), porém não foram avaliados pela técnica de espectrometria de emissão óptica, mas assim como os sólidos SA1a e SB1 espera-se que os outros sólidos também tenham um comportamento semelhante, ou seja, os rendimentos diminuiram devido principalmente à lixiviação do tungstênio na matriz de sílica.

Fazendo-se uma relação entre os resultados das reações de transesterificação (Figura 28) com os resultados de área superficial (Tabela 6) e resultados de lixiviação

(Tabela 8) pode-se dizer que provavelmente o processo catalítico ocorra na superfície dos sólidos, pois:

- 1) sólido com baixo teor de tungstênio, mas com alta área superficial e maior homogeneidade de distribuição de poros apresentou os melhores resultados;
- 2) a lixiviação foi ocorrendo com a reutilização dos sólidos, e conseqüentemente os valores de conversão sofreram reduções significativas. Acredita-se que o tungstato esteja ligado à superfície da sílica através de interações eletrostáticas ou por ligações de hidrogênio, que devido ao seu caráter de interações fracas foi sendo lixiviado durante as reações de reutilização, devido à utilização de condições mais drásticas como alta temperatura e pressão e
- 3) o sólido SA1a mesmo apresentando quantidades significativas de tungstênio imobilizado não foi capaz de promover a reação de maneira significativa nas reações de reciclagem. Neste caso, acredita-se que o restante do tungstênio que estava presente no sólido possa estar fazendo parte da rede de sílica, formando espécies do tipo W-O-Si-O-W-Si, que possivelmente não seja capaz de catalisar a reação de transesterificação.

**Tabela 9:** Teor de tungstênio presentes nos produtos de reação (ésteres e glicerina).

Produtos	W (%) <sup>1</sup>
Éster 1ª reação	< 0,0001
Éster 2ª reação	< 0,0001
Éster 3ª reação	< 0,0001
Glicerina 1ª reação	34,1

<sup>1</sup>Os teores foram calculados através da relação entre a massa de W encontrada em cada produto (ésteres e glicerina) por ICP-OES com a massa de W total que foi lixiviado do sólido em cada reação. Ex: Massa de glicerina obtida na primeira reação = 0,253 g, por ICP-OES encontrou-se um valor de 3,11 mg de W, a massa total de W lixiviado do sólido catalisador na primeira reação foi de 9,11 mg, logo a quantidade de W encontrada na glicerina corresponde a 34,1 % do total de W lixiviado da matriz de sílica.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9 pode-se perceber que grande parte do tungstênio lixiviado durante a primeira reação utilizando o sólido SA1a foi sendo solubilizado na glicerina pelas características polares do sólido e deste produto de reação. Com relação à massa de glicerina produzida na primeira reação e a massa de tungstênio lixiviada nesta mesma reação foi observada uma quantidade correspondente a 34 % do tungstênio total lixiviado do sólido catalítico sendo que os 66 % de tungstênio restantes provavelmente foram perdidos nas etapas de lavagem

para a recuperação do sólido para reutilização. Tais etapas de lavagem e seus respectivos sobrenadantes não foram monitorados para a efetiva comprovação deste fato. A quantidade de tungstênio presente nas amostras de éster foi desprezível, fato que corrobora a boa qualidade dos ésteres produzidos por esta via catalítica.

#### **4.4 - Avaliação da atividade catalítica do $\text{Na}_2\text{WO}_4$ em meio homogêneo**

A determinação da solubilidade do tungstato de sódio em metanol nas condições experimentais da reação de catálise otimizada foi feita visando determinar posteriormente se esta fração solúvel era responsável também por algum rendimento catalítico via catalise homogênea.

A determinação da solubilidade foi feita através de dois experimentos. No primeiro experimento determinou-se que quando 500 mg de tungstato de sódio são suspensos em 25,0 mL de metanol a 80 °C sob refluxo, apenas 6,2 mg do sal efetivamente permanece solúvel no solvente sendo que o restante da massa do sal permaneceu precipitada e foi recuperada. Este valor de solubilidade corresponde a 1,24 % da massa de tungstato de sódio.

A partir do conhecimento do valor da solubilidade do sal foi feita uma reação de transesterificação utilizando como catalisador somente a quantidade de sal solúvel no volume de metanol usado na reação. Para tanto, adotou-se a razão álcool:óleo de 54:1 e a temperatura de 80 °C. Nesta reação não houve qualquer grau de conversão do óleo de soja aos ésteres metílicos. Este fato mostra que a fração solúvel do catalisador (6,2 mg/25 mL de metanol, ou 248 µg/mL de metanol a 80 °C), não é capaz de promover a catálise homogênea na metanólise do óleo de soja, nas condições avaliadas neste estudo.

No segundo experimento avaliou-se a solubilidade do sal no metanol nas condições de reação através de espectrometria de emissão óptica. Neste experimento chegou-se ao valor de apenas 26,7 µg do sólido solúvel em 1 mililitro de metanol à quente. Através da reação de transesterificação com o metanol contendo a fração solúvel de tungstato de sódio não foi observado novamente algum grau de conversão do óleo de soja aos ésteres metílicos.

Embora levando a resultados diferentes de valores de solubilidade do sal em metanol, ambos os experimentos confirmaram que a fração solúvel do sal em metanol não leva a uma via catalítica homogênea de metanólise de óleo de soja. Confirmando o caráter heterogêneo do tungstato de sódio nas condições investigadas.

Alguns relatos de testes semelhantes aos descritos aqui mostraram em alguns casos o caráter heterogêneo dos catalisadores investigados. Observou-se que no caso do catalisador  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ , foram realizados uma série de testes para monitorar a lixiviação dos ânions sulfato do catalisador  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ . No caso desta classe de catalisadores impregnados, foi verificado que os ânions  $SO_4^{2-}$  foram, gradativamente, lixiviados da superfície do óxido, entretanto, como era esperado, os ânions sulfato presentes no meio de reação não atuaram como catalisador homogêneo [82].

Uma série de catalisadores foram investigados quanto à possível lixiviação das espécies catalíticas na fase metanol, e observou-se que em alguns casos as espécies solúveis no metanol promoveram uma catálise homogênea nas reações de transesterificação de óleo de soja, utilizando os sólidos  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$  e  $FeCl_3$ , porém, os sólidos  $TiO_2-SiO_2$  e VOP (fosfato de vanadila) foram considerados realmente como catalisadores heterogêneos, pois a fração solúvel não foi capaz de promover a reação de transesterificação do óleo de soja, como no caso do  $Na_2WO_4$  descrito neste trabalho [91].

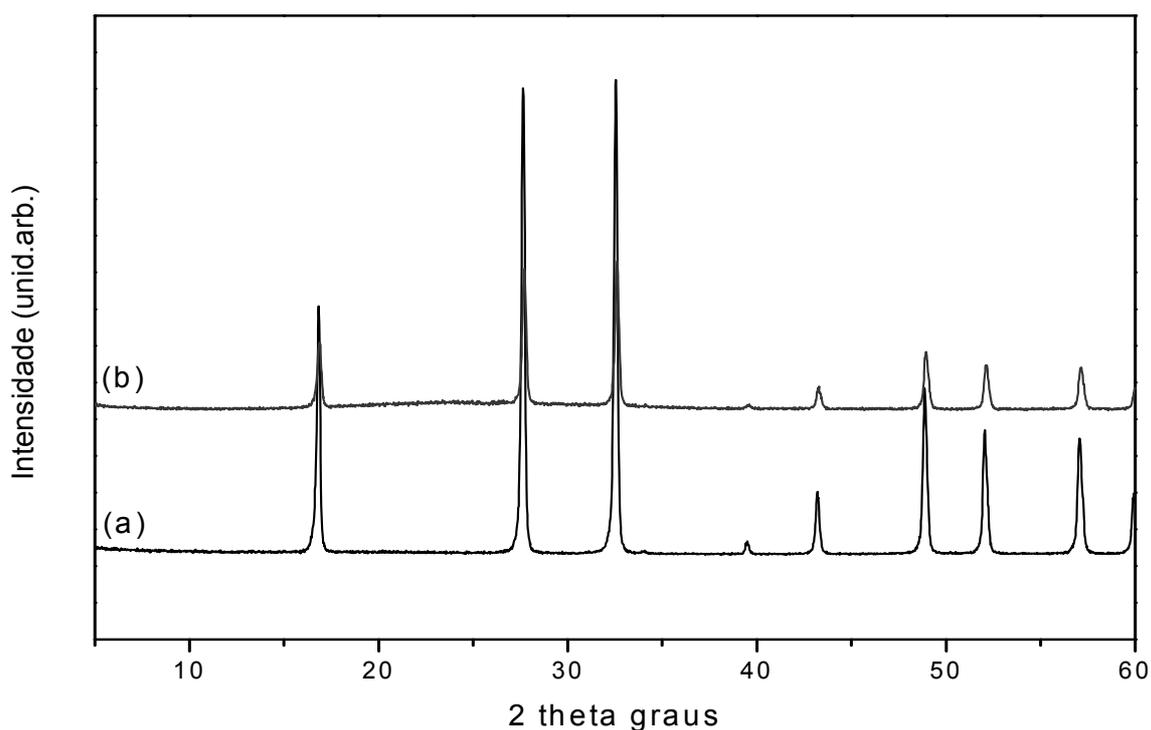
#### **4.5 - Monitoramento do catalisador $Na_2WO_4$ nos processos de reciclagem**

A espectroscopia na região do infravermelho e a difratometria de raios X foram utilizadas para analisar os catalisadores recuperados após seu uso nas reações de transesterificação. A recuperação ocorreu por processo de lavagem para remoção dos resíduos orgânicos inerentes à metanólise do óleo de soja. Os sólidos foram então reutilizados em uma nova reação após secagem.

A integridade do catalisador sob as condições dos experimentos foram analisados por difratometria de raios X de pó e espectroscopia na região do infravermelho.

##### **4.5.1 – Difratometria de raios X de pó**

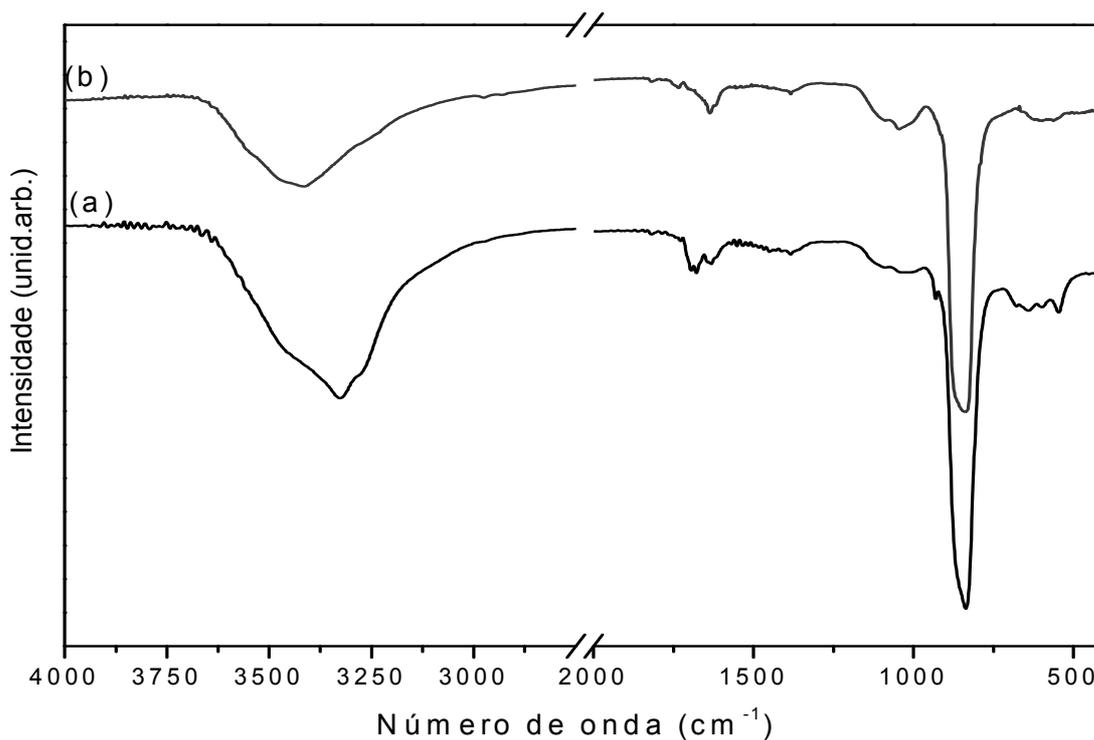
Devido as semelhanças observadas nos difratogramas antes e após o primeiro uso do tungstato de sódio (Figura 29) pode-se inferir que o sólido catalisador não sofreu modificações estruturais detectáveis após primeiro uso e recuperação.



**Figura 29:** Difratogramas de raios X do sólido Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (a) antes da reação e (b) depois da primeira reação, recuperado e seco.

#### 4.5.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de infravermelho (Figura 30b) mostra evidências de que o processo de lavagem aplicado nos processos de recuperação dos sólidos catalíticos após uso foi eficiente para recuperação do sólido catalítico. No espectro após a primeira reação (Figura 30b) não há evidências de bandas que possam ser atribuídas a compostos orgânicos que poderiam estar contaminando a superfície do sólido, como a presença de triacilgliceróis, glicerol ou ésteres metílicos. Observa-se somente bandas largas e intensas em, aproximadamente,  $3325\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao modo de estiramento vibracional  $\nu\text{OH}$  e ao modo de deformação angular  $\delta\text{OH}$  das moléculas de água oriundas da umidade absorvidas em todos os espectros apresentados [65], além das bandas referentes aos modos vibracionais referentes às ligações W-O do grupo  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , com bandas em  $833$  e na faixa de  $536$  e  $690\text{ cm}^{-1}$  [64].

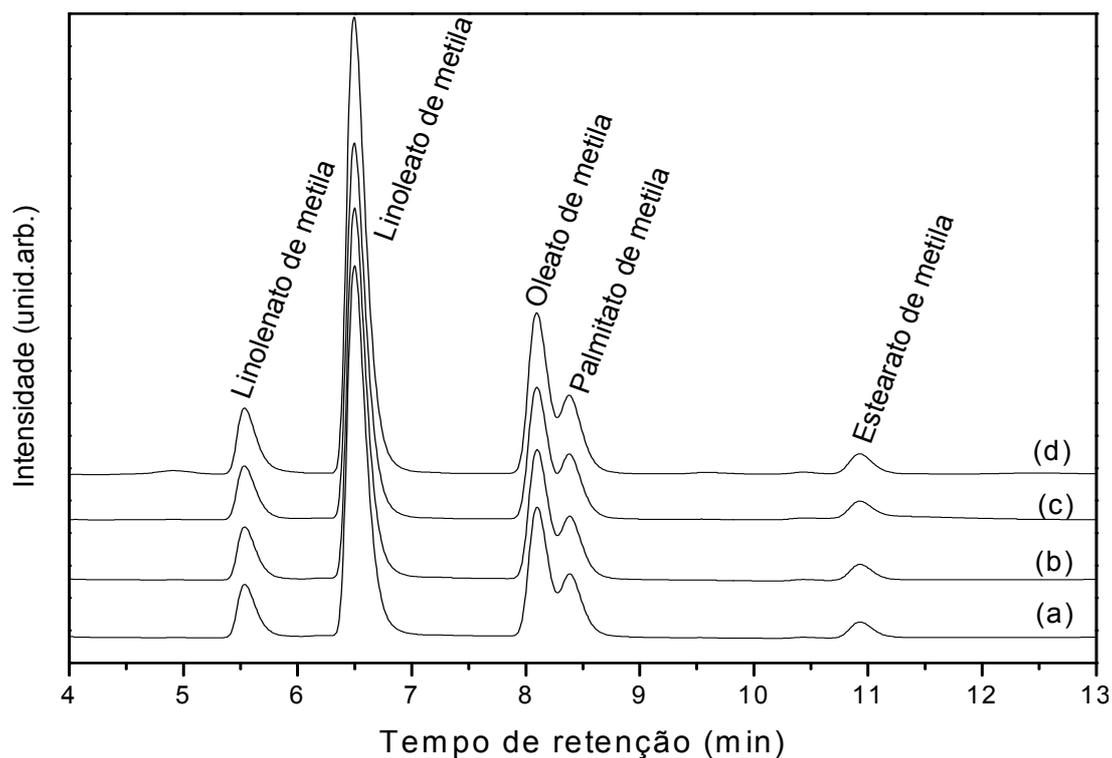


**Figura 30:** Espectros de infravermelho do sólido Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (a) antes da reação de transesterificação do óleo de soja e (b) após a reação, recuperado, lavado e seco.

#### 4.5.3 – Cromatografia a líquido de alta eficiência - fase reversa

Nas reações onde foi avaliado a capacidade de reutilização do catalisador Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> sintetizado neste trabalho (reações 4 a 7, Tabela 7), pode-se observar através da Figura 31, que todas as reações apresentaram perfil cromatográfico semelhante, ou seja, pelo menos após 4 ciclos de reação não houve diminuição significativa do rendimento e da pureza dos ésteres obtidos.

Através da observação dos valores de rendimento para a seqüência de reações, de 4 a 7, Tabela 7, pode-se inferir que durante os quatro ciclos de reação de uma mesma quantidade inicial de catalisador, não houve decréscimo significativo nos rendimentos, evidenciando a eficiência da catálise com o composto Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.



**Figura 31:** Cromatogramas dos ésteres metílicos obtidos durante a avaliação de capacidade de reciclagem do catalisador  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : Cromatogramas (a) até (d) correspondem aos resultados obtidos da primeira a quarta reação de transesterificação nas condições 54:1 (razão álcool:óleo), 5% de catalisador em 5 h de reação em sistema aberto, reações detalhadas na Tabela 7 reações de 4 a 7.

São pouquíssimos os relatos na literatura que evidenciam com clareza a reutilização de catalisadores heterogêneos nas reações de metanólise de óleo de soja.

O estudo da atividade catalítica com um composto similar, o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , já realizado em nosso grupo apresentou resultados significativos de reutilização do catalisador em pelo menos três ciclos de reação, sem apresentar decréscimos maiores do que 10 % nos valores de rendimentos [38].

Pelos valores de rendimentos das reações de reciclagem para o catalisador adquirido comercialmente (reações 8 a 11, Tabela 7), percebe-se que houve um pequeno decréscimo nos rendimentos com a reutilização do catalisador, pela quantificação por  $^1\text{H}$  RMN. Este fato pode estar associado a uma possível inativação de alguns sítios catalíticos, durante o processo de lavagem, ou também pela possibilidade deste sólido apresentar área superficial menor que o sintetizado ou ainda impurezas. O valor de área superficial para este sólido foi inconclusivo, pelo método BET.

Em termos de recuperação, percebeu-se que após o processo de lavagem e secagem a massa de catalisador correspondeu a 90% da massa de partida, ou seja, houve perda de aproximadamente 10% em massa do catalisador (perda mássica) após cada recuperação. Esta perda de massa pode estar associada a diferentes fatores ou ao seu conjunto que inclui: a) ao processo de solubilização parcial do catalisador no meio de reação (considerada mínima), b) perdas mecânicas inerentes ao processo de lavagem com solvente (que pode ser significativa diante das perdas apresentadas no item (a), mas ainda são pequenas na nossa avaliação) e c) á migração de uma fração do sólido catalítico para a fase correspondente à glicerina (mínima), uma vez que se observou uma cor pouco intensa na glicerina após a evaporação de todo o metanol e remoção da fase correspondente aos ésteres formados.

Este fato reitera o interesse de se avaliar métodos de suportar sólidos com atividade catalítica em matrizes inorgânicas, de maneira a tornar o catalisador completamente recuperável do meio de reação através de sua heterogenização em matrizes insolúveis.

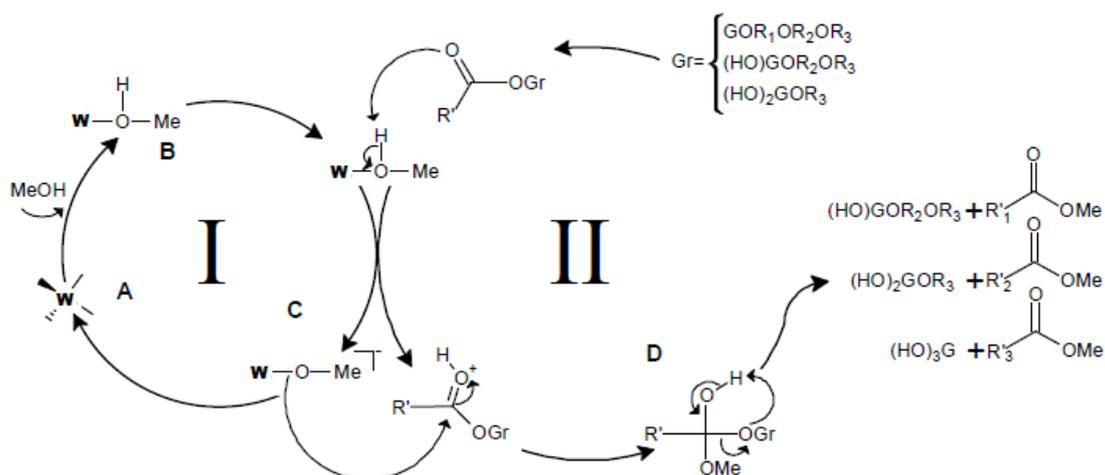
Neste estudo, nenhum tratamento de purificação dos ésteres metílicos sintetizados foi necessário, uma vez que o catalisador  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  não apresentou afinidade pela fase referente aos ésteres metílicos. Os ésteres metílicos produzidos foram apenas separados da glicerina e analisados diretamente por CLAE e  $^1\text{H}$  RMN. Este fato demonstra a versatilidade da utilização de catalisadores heterogêneos, reduzindo etapas operacionais, facilita o procedimento de análise, bem como o tempo e o investimento gasto em etapas de separação e purificação dos ésteres formados.

#### **4.6 – Proposta de mecanismo catalítico para o $\text{Na}_2\text{WO}_4$**

Devido às semelhanças estruturais, química e de reatividade observadas entre o sólido aqui investigado e o sólido  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  recentemente estudado em nosso grupo [38], podemos sugerir que o processo catalítico para o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  possa ocorrer por um mecanismo semelhante ao já proposto para o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . O mecanismo parte do pressuposto que o átomo de tungstênio assim como o molibdênio, possa atuar como um ácido de Lewis, assim como o molibdênio, visto que apresenta uma relação carga/raio elevada, no estado de oxidação  $6^+$ . Baseado nisto espera-se que estes compostos provavelmente possam polarizar a ligação do O-H do álcool, facilitando a

sua quebra e reação. Desta forma, foi proposta uma rota catalítica, considerando o caráter ácido de Lewis do átomo de W no composto  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Figura 32).

No ciclo I a espécie **A**, representa o complexo de tungstênio no estado de oxidação  $6^+$ , que por possuir uma elevada acidez de Lewis pode polarizar a ligação O-H do álcool levando a uma possível espécie **B** que, através de uma etapa de desprotonação leva à formação da uma espécie intermediária **C** que, espera-se, possua um elevado caráter nucleofílico. Um comportamento similar foi observado na transesterificação de carbonatos cíclicos utilizando o  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde foi possível evidenciar através da técnica de espectroscopia Raman, a espécie metóxido adsorvido na superfície do catalisador, indicando que este aduto tungstato-metóxido foi o responsável pelo ataque ao carbono do grupo carbonila, de maneira semelhante à proposta apresentada neste trabalho [92].



**Figura 32:** Proposta de mecanismo para a metanólise do óleo de soja catalisada por  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  anidro [56].

Desta forma, a espécie **C** pode atacar o grupo carbonila numa reação nucleofílica, seguida pela eliminação do  $\text{H}^+$  para a produção da espécie **D** e, finalmente, formação de um mol de éster em cada ciclo do processo  $[(\text{OH})\text{GOR}_2\text{OR}_3, (\text{HO})_2\text{GOR}_3]$ . O ciclo II deve continuar até ocorrer a conversão de um mol de triacilglicerol em 3 mol de aquil-ésteres concomitante a formação de um mol de glicerol.  $((\text{HO})_3\text{G})$ .

## 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O tungstato de sódio e sua forma imobilizada em sílica foram avaliados como catalisadores heterogêneos na metanólise do óleo de soja. Os resultados principalmente do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  livre são considerados bastante relevantes quando comparados a outros catalisadores heterogêneos descritos na literatura, principalmente quando se observam as condições brandas de reação utilizadas como a temperatura e a razão álcool:óleo.

Os melhores rendimentos, próximos a 100 %, foram obtidos utilizando razões molares álcool:óleo de 54:1, numa temperatura de 80 °C em 5 h de reação, utilizando 5 % de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em relação à massa de óleo. Além disso, a capacidade de reciclagem foi avaliada e o catalisador  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  se mostrou capaz de promover pelo menos 4 ciclos de reação, sem sofrer reduções significativas nos valores de rendimentos, chegando a 95 % num quarto ciclo de reação.

A síntese do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  envolveu poucas etapas. A caracterização e o monitoramento do sólido preparado não exigiram o uso de técnicas sofisticadas, pois sua estrutura altamente cristalina permitiu uma rápida e satisfatória caracterização a partir da difratometria de raios X.

Os ésteres metílicos produzidos nas reações de transesterificação de óleo de soja por metanol não necessitaram passar por nenhum processo de lavagem e purificação, sendo apenas separados da glicerina produzida e analisados diretamente por  $^1\text{H}$  RMN e CLAE. Estes fatores reiteram a qualidade dos produtos obtidos, facilitam os procedimentos de análise e contribui para viabilizar este processo, poupando tempo, investimentos adicionais, conseqüentemente podendo vir a se tornar um processo viável economicamente. Além disso, a rota catalítica heterogênea aqui investigada mostrou ser um processo ambientalmente correto, pois não houve a geração de resíduos de difícil tratamento como é o caso de ésteres produzidos através de catálise homogênea.

O caráter heterogêneo do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foi comprovado neste trabalho, pois observou-se que o sólido apresenta uma pequena solubilidade no meio de reação, porém esta porção não contribui para o rendimento da reação através de uma catálise homogênea. No entanto, essa porção solúvel pode acarretar uma necessidade de adição de pequenas quantidades de sólido numa reação em fluxo contínuo, por exemplo. Tendo em vista este fato, o estudo de imobilização do sólido catalisador em matrizes inorgânicas torna-se muito relevante.

O sólido de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  quando imobilizado em matriz de sílica obtida pelo processo sol-gel também apresentou atividade catalítica. A imobilização em sílica, quando eficiente, tem a vantagem de produzir sólidos mais resistentes, passíveis de recuperação e reutilização, diminuindo as perdas mássicas.

A heterogenização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em matriz de sílica foi avaliada tanto pela rota ácida como pela rota básica. Os resultados demonstraram que a rota ácida favoreceu a maior imobilização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , quando comparado à rota básica. Também foi avaliado a maneira de secagem dos sólidos obtidos através do processo sol-gel, e os melhores resultados de imobilização foram para os sólidos que secaram lentamente a temperatura ambiente.

Na avaliação da capacidade de reciclagem dos catalisadores obtidos a partir da heterogenização do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em sílica, observou-se que os rendimentos sofreram decréscimos com a reutilização. Baseado nisto, realizou-se uma avaliação da lixiviação do sal de tungstato de sódio do suporte sílica através da técnica de espectrometria de emissão óptica para os sólidos SA1a e SB1. Após o uso do catalisador, observou-se que a lixiviação realmente ocorre, o que pode ter levado à redução nos valores de rendimento. O sólido SA1a mesmo apresentando teores de tungstênio imobilizado elevado, não foi capaz de catalisar mais do que dois ciclos de reação de maneira eficiente, o que sugere que o tungstênio possa estar ligado a rede de sílica de maneiras diferentes, possivelmente possa estar fazendo parte da rede tridimensional formada.

O sólido SB1 mesmo apresentando teor de tungstênio imobilizado muito baixo, se mostrou capaz de promover pelo menos dois ciclos de reação de maneira satisfatória. Estes fatos puderam ser atribuídos às características texturais dos sólidos visto que o sólido SB1 apresentou área superficial muito maior e maior homogeneidade com relação à distribuição de poros do que SA1a.

Aparentemente parte do tungstênio lixiviado na primeira reação foi incorporado na glicerina, e na avaliação dos ésteres metílicos foram observadas quantidades insignificantes de tungstênio, fato que contribui para a qualidade dos ésteres produzidos.

Neste trabalho foi observado que os sólidos resultantes da imobilização em sílica apresentaram menor atividade catalítica quando comparado aos não-imobilizados, fato que pode ser amenizado, quando as condições de imobilização forem otimizadas, pelo uso de reatores fechados.

De forma semelhante ao descrito na literatura para o catalisador  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [38], entende-se que todos os processos catalíticos avaliados até o momento podem estar relacionados à atividade catalítica dos sítios ácidos oriundos do alto estado de oxidação do átomo de tungstênio no ânion  $\text{WO}_4^{2-}$ , considerado um ácido de Lewis. Desta forma espera-se que o mecanismo ocorra induzindo à formação de uma espécie nucleofílica intermediária que ataca o carbono da carbonila da molécula do triacilglicerol do óleo de soja.

Os resultados aqui apresentados com relação aos sólidos heterogenizados em sílica pelo processo sol-gel, como a lixívia da espécie ativa, redução dos rendimentos com a reutilização dos sólidos, embora não tão interessante do ponto de vista da obtenção de um catalisador eficiente, sugerem que a heterogenização de espécies catalíticas em sílica pode ser um processo interessante para a obtenção de catalisadores eficientes desde que as condições de reação de obtenção do material e escolha adequada do catalisador sejam melhores controladas.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- G. Knothe, Biodiesel and renewable diesel: A comparison, Prog. Energy. Comb. Sci. 36, 364, 2010.
- 2- A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, En. Conver. Manag. 50, 14, 2009.
- 3- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Dados Estatísticos, Página <http://www.anp.gov.br> - Acesso em maio de 2010.
- 4- G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krahl, L. P. Ramos, Manual de Biodiesel, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
- 5- F. Ma, M. A. Hanna, Biodiesel production: a review, Bioresour. Technol. 70, 1, 1999.
- 6- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp> - Acesso em junho de 2010.
- 7- Ministério de Minas e Energia. Disponível em <http://www.mme.gov.br/spg/noticias>. Acesso em junho de 2010.
- 8- H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Biodiesel fuel production by transesterification of oils, J. Biosc. Bioeng. 92, 405, 2001.
- 9- R. A. Ferrari, V. Oliveira, A. S. Scabio, Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, Quím. Nova 28, 19, 2005.
- 10- J. Alander, A. C. Anderson, C. Bagge, K. Bringsarve, M. Hjorth, B. Granrorh, S. Norberg, M. Pedersen, M. Persson, B. Wennermark, M. Wennermark, Handbook of Vegetable Oils and Fats, second edition, Sweden, Aarhuskarlshamn AB, 2007.
- 11- A. A. Faria, M. I. G. Leles, M. Ionashir, Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTA e DTA, Ecl. Química 27, 111, 2002.

- 12- L. Charles, C. L. Peterson, T. Hustrulid, Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels, *Biomass & Bioenergy* 14, 91, 1998.
- 13- A. Serdari, E. Lois, S. Stournas, Impact of Esters of Mono- and Dicarboxylic Acids on Diesel Fuel Quality, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 38, 3543-3548, 1999.
- 14- R. Rinaldi, C. Garcia, L.L. Marciniuk, A. V. Rossi, U. Schuchardt, Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral, *Quim. Nova* 30, 1374, 2007.
- 15- U. Schuchardt, R. Serchelia, R. M. Vargas, Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.* 9, 199, 1998.
- 16- C. J. A. Mota, C. X. A. Silva, V. L. C. Gonçalves, Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Quím. Nova* 32, 639, 2009.
- 17- B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61,1638, 1984.
- 18- K. T. Kucek, M. A. César-Oliveira, H. M. Wilhelm, L. P. Ramos, Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84, 385, 2007.
- 19- G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.* 92, 297, 2004.
- 20- D. Y. C. Leung, X. Wu, M. K. H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy* 87, 1083, 2010.
- 21- M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud, M. K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Process. Technol.* 90, 770, 2009.
- 22- W. Xie, H. Li, Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255, 1, 2006.

23- M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, *Energy & Fuels* 22, 207, 2008.

24- C. Smart, C. Sreetongkittikul, C. Sookman, Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica, *Fuel Process. Technol.* 90, 922, 2009.

25- M. C. G. Albuquerque, A. Jimenez-Urbistondo, Et. Al., CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Appl. Catal. A: Gen.* 334, 35, 2008.

26- R. A. Soldi, A. R. S. Oliveira, L. P. Ramos, M. A. César-Oliveira, Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 361, 42, 2009.

27- S. Ramu, N. Lingaiah, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity, *Appl. Catal. A: Gen.* 276, 163, 2004.

28- Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. J. N. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Appl. Catal. A: Gen.* 363, 1, 2009.

29- W. Xie, X. Huang, H. Li, Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 98, 936, 2007.

30- J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, A. Peral, Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85, 352, 2009.

31- G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Daskocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff, Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 257, 213, 2004.

- 32- W. Xie, H. Peng, L. Chen, Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 300, 67, 2006.
- 33- A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 99, 3439, 2008.
- 34- G. M. López, M.D.P. Zafra, A. D. Martín, R. Mariscal, C. F. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B: Env.* 73, 317, 2007.
- 35- C. C. M. Silva, N. F. P. Ribeiro, M. V. M. Souza, D. A. G. Aranda, Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Proc. Techn.* 91, 205, 2010.
- 36- R. M. Almeida, L. K. Noda, N. S. Gonçalves, S. M. P. Meneghetti, M. R. Meneghetti, Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 347, 100, 2008.
- 37- S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catal. Comm.* 5, 721, 2004.
- 38- S. Nakagaki, A. Bail, F. S. Nunes, V. C. dos Santos, V. H. R. de Souza, H. Vrabel, L. P. Ramos, Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 351, 267, 2008.
- 39- E. Hernández-Martín, C. Otero, Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme® TL IM, *Bioresour. Technol.* 99, 277, 2008.
- 40- V. Lafond, A. P. H. Mutin, Non-hydrolytic sol-gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports Application to the preparation of a SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> epoxidation catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 182, 81, 2002.

- 41- M. S. Francisco, R. Landers, Y. Gushikema, Local order structure and surface acidity properties of a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxide prepared by the sol-gel processing method, *J. Solid State Chem.* 177, 2432, 2004.
- 42- I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications, *J. Organomet. Chem.* 692, 2861, 2007.
- 43- C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press: San Diego, 1990.
- 44- W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interf. Sci.* 26, 62, 1968.
- 45- C. Airoldi, R. F. Farias, Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel, *Quím. Nova* 27, 84, 2004.
- 46- K. A. D. F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, Preparation of Catalysts based on Iron(III) Porphyrins Heterogenized on Silica obtained by the Sol-Gel Process for Hydroxylation and Epoxidation Reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 00, 1, 2010.
- 47- M. Halma, Síntese e caracterização de metaloporfirinas aniônicas imobilizadas em suportes inorgânicos: estudo de diferentes estratégias de imobilização e investigação da atividade Catalítica - Tese de doutorado – UFPR – Curitiba – PR – 2008.
- 48- G. M. U. Alberti, Síntese, caracterização, estudo da imobilização em sílica obtida pelo Processo sol-gel e investigação catalítica de metaloporfirina - Dissertação de mestrado – UFPR – Curitiba – 2009.
- 49- V. H. R. Souza, A. Bail, V. C. Santos, L. P. Ramos, S. Nakagaki, Uso de catalisador heterogenizado em sílica pelo processo sol-gel para obtenção de ésteres metílicos a partir do óleo de soja. Resumo 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

50 - H. Hattori, N. Asada, K. Tanabe, Acidic Property and Catalytic Activity of Tungsten Oxide Bull. Jpn. Chem. Soc. 51,1704, 1978.

51 - X. Xia, R. Jin, Y. He, J. Deng, H. Li, Surface properties and catalytic behaviors of WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> in selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde, Appl. Surface Sci. 165, 255, 2000.

52 - B.H. Davis, J. Catal. Catalytic conversion of alcohols: VII. Alkene selectivity of tungsten oxides 55, 158, 1978.

53 - C. D. Baertsch, K. T. Komala, Yong-Hwee Chua, E. Iglesia, Genesis of Brønsted Acid Sites during Dehydration of 2-Butanol on Tungsten Oxide Catalysts, J. Catal. 205, 44, 2002.

54- N.M, Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of Elements Pergamon Press Oxford, cap. 23, 1997, pag 1010.

55- M.I. Borzenko, G.N. Botukhova, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, Electrochemistry of isopolytungstate mixtures, Electrochim. Acta 53, 3854, 2008.

56- A. Bail, Utilização de catalisador heterogêneo para a obtenção de ésteres metílicos De ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja - Dissertação de mestrado – UFPR – Curitiba – 2008.

57- A. M. Buckley, M. Greenblatt, The Sol-Gel preparation of silica gels, J. Chem. Educ. 71, 599, 1994.

58- D. B. Fonseca; G. L. V. Coelho, Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita através da micro-extração em fase sólida (SPME), Quím. Nova 30, 1606, 2007.

59- G. Knothe, Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel, Am. Soc. Agric. Eng. 44, 193, 2001.

60- JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 70-1040 (1974).

- 61- K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo, S. Iwai, Sodium Tungstate, *Acta Cryst. B*30, 1872, 1974.
- 62- S. Laruelle, M. Figlarz, High energy milling of  $WO_3$  oxides amorphization and reaction with  $Cs_2CO_3$ , *J. Solid State Chem.* 111, 172, 1994.
- 63- A. Kuzmin, J. Purans, E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, X-ray diffraction, extended x-ray absorption fine structure and Raman spectroscopy studies of  $WO_3$  powders and  $.12x.WO_3.2y.xReO_2$  mixtures, *J. Appl. Phys.* 84,10, 1998.
- 64- Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
- 65- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 66- A. S. Alfaya, L. T. Kubota, A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores, *Quim. Nova* 25, 835, 2002.
- 67- R. J. P. Corriu, D. Leclercq, Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 35, 1420, 1996.
- 68- L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, *Chem. Reviews* 90, 33, 1990.
- 69- A. R. Cestari, Imobilização de diaminas com cadeias longas pelo processo sol-gel e estudos di sua interação com cátions metálicos- Tese de Doutorado - Instituto de Química - UNICAMP - Campinas, SP, 1996.
- 70- A. T. Papacídero, L. A. Rocha, B. L. Caetano, E. Molina, H. C. Sacco, E. J. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K. J. Ciuffi, Preparation and characterization of spherical silica-porphyrin catalysts obtained by the sol-gel methodology, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 275, 27, 2006.

71- A. Fidalgo, L. M. Ilharco, Correlation between physical properties and structure of silica xerogels, *J. Non-Cryst. Sol.* 347, 128, 2004.

72- R. R. Menezes, A. M. Segadães, H. S. Ferreira, H. C. Ferreira, Analysis of moisture-induced expansion and water absorption of commercial ceramic tiles in relation to chemical composition and estimated glassy phase content, *Cerâmica* 49, 72, 2003.

73- JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 42-1425 (1988).

74- V. Sydoruk, V. Zazhigalov, S. Khalameida, J. Skubiszewska-Zieba, R. Charnas, R. Lebod, Deposition of tungsten heteropolycompounds on activated silica surface, *Colloid Surf. A: Phy. Eng. Asp.* 341, 53, 2009.

75- I. Z. Hager, R. El-Mallawany, M. Poulain, Infrared and Raman spectra of new molybdenum and tungsten oxyfluoride glasses, *J. Mat. Science* 34, 5163, 1999.

76- G. Leofanti, M. Padovanb, G. Tozzolac, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41, 207, 1998.

77- R. F. S. Lenza, L. W. Vasconcelos, Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando teos e n,n-dimetilformamida, *Quím. Nova* 25, 893, 2002.

78- M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli, E. Santacesaria, Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production, *Appl. Catal. A: Gen.*, 320, 1, 2007.

79- M. Morgenstern, J. Cline, S. Meyer, S. Cataldo, Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR), *En. & Fuels*, 20, 1350, 2006.

80- F. Jin, K. Kawasaki, H. Kishida, K. Tohji, T. Moriya, H. Enomoto, NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil, *Fuel* 86, 1201, 2007.

- 81- L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew, Sust. Energ. Rev.* 10, 248, 2006.
- 82- C. M. Garcia, L. L. Marciniuk, S. Teixeira, U. Schuchardt, Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zircônia, *Bioresour. Technol.* 99, 6608, 2008.
- 83- M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3009, 2006.
- 84- G. Arzamendi, L. Campo, E. Arguiñarena, M. Sánchez, M. Montes, L.M. Gandía, Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chem. Eng. J.* 134, 123, 2007.
- 85- H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y. M. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catal. Today* 93,315, 2004.
- 86- J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chem. Eng. J.* 116, 61, 2006.
- 87- Y. Liu, E. Lotero, J. G. Godwin Jr., X. Mo, Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 331, 138, 2007.
- 88- D.R. Mendonça, J. Silva, R.M. Almeida, M. R. Meneghetti, Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors, *Appl. Catal. A: Gen.* 365, 105, 2009.
- 89- D. A. C. Ferreira, M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes, *Appl. Catal. A: Gen.* 317, 56, 2007.

90- G. W. Castellan, Físico-Química, 1, 2ª Ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1975.

91- M. Di Serio, R. Tesser, L. Casale, A. D'Angelo, M. Trifuoggi, E. Santacesaria, Heterogeneous Catalysis in Biodiesel Production: The Influence of Leaching, Top. Catal. 53, 811, 2010.

92- M. Sankar, C. Madhavan Nair, K.V.G.K. Murty, P. Manikandan, Transesterification of cyclic carbonates with methanol at ambient conditions over tungstate-based solid catalysts, Appl. Catal. A: Gen. 312, 108, 2006.