

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**KARINE ISABEL SCROCCARO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DE  
HETEROPOLIÁCIDO SUPORTADO EM SÍLICA PARA  
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

**CURITIBA**

**JULHO 2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**KARINE ISABEL SCROCCARO DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DE  
HETEROPOLIÁCIDO SUPORTADO EM SÍLICA PARA  
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

**Tese apresentada com requisito à obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto**

**CURITIBA  
JULHO 2013**

---

O48d Oliveira, Karine Isabel Scroccaro de

Desenvolvimento de catalisador de heteropoliácido suportado em sílica para reação de esterificação [manuscrito] / Karine Isabel Scroccaro de Oliveira. – Curitiba, 2013.

112f. : il. [algumas color.]; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2013.

---

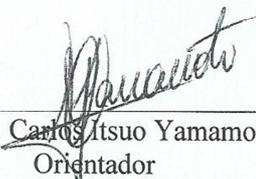


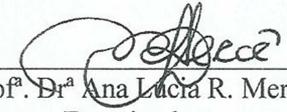
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia

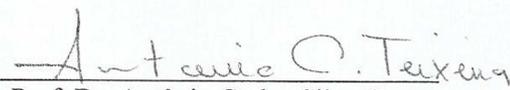
### RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

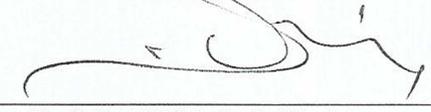
Aos vinte e um dias do mês de junho de 2013, no Auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quinquagésima quinta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Ana Lúcia R. Merce (UFPR), Helena M. Wilhelm (UFPR), Edésio Luiz Simionatto (FURB), Antônio Carlos Silva Costa Teixeira (USP). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **KARINE ISABEL SCROCCARO DE OLIVEIRA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DE HETEROPOLIÁCIDO SUPORTADO EM SÍLICA PARA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 21 de junho de 2013.

  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto.  
Orientador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Lúcia R. Merce  
Examinadora

  
Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa  
Teixeira  
Examinador

  
Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Helena M. Wilhelm  
Examinadora

“O único lugar que sucesso vem antes do trabalho é no dicionário” (Albert Einstein).

## AGRADECIMENTOS

A meu querido Deus, que apesar de nós às vezes nos afastarmos dele, ele nunca nos abandona em nossa caminhada.

Aos meus queridos pais e irmãos, que apesar de não entenderem muito bem a aplicação do meu trabalho sempre estiveram ao meu lado para me incentivar.

Ao meu esposo Alan Antônio de Oliveira, que teve que ter muitas vezes paciência e entender a minha ausência em muitos eventos devido aos compromissos da tarefa a ser cumprida;

A todos os meus familiares que me acompanharam nessa trajetória.

Ao meu orientador Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, que sem dúvidas nenhuma foi a pessoa que lutou e enfrentou junto comigo todas as dificuldades durante o trabalho, e nunca deixou de acreditar em meu potencial.

Aos Professores participantes das bancas de aprovação...

Aos meus queridos amigos do LACAUT, lugar que me acolheu e que eu passei 6 anos em busca do meu aperfeiçoamento acadêmico.

À Valcineide Andrade de Oliveira Tanobe, uma amiga incondicional, que fez esforços além dos seus limites, que me levantou várias vezes que caí, e que foi o meu Cerne para não desistir, acreditou em mim sempre e me auxiliou com muito esplendor.

Ao Professor Moacir Kaminski, que me emprestou o reator para realizar a parte experimental.

Ao Professor Fernando Wypych, pelas brilhantes instruções e orientações fornecidas.

À CAPES pelo fomento da bolsa.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUT pela infraestrutura oferecida e pelo incentivo ao desenvolvimento deste estudo.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo.

Muito Obrigada.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>1</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>3</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>4</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
1.2 OBJETIVO GERAL .....	9
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
1.4 JUSTIFICATIVAS .....	10
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>11</b>
2.1 CATÁLISE .....	11
2.2 REAÇÕES CATALISADAS POR HETEROPOLIÁCIDOS .....	12
2.3 SUPORTES PARA OS CATALISADORES.....	13
2.3.1 <i>SÍLICA</i> .....	14
2.4 PREPARO DOS CATALISADORES .....	15
2.4.1 <i>IMPREGNAÇÃO</i> .....	15
2.5 HETEROPOLIÁCIDOS.....	17
2.5.1 <i>ESTRUTURA MOLECULAR</i> .....	17
2.5.2 <i>ESTABILIDADE TÉRMICA</i> .....	19
2.5.3 <i>SOLUBILIDADE</i> .....	20
2.5.4 <i>CARÁTER ÁCIDO</i> .....	20
2.5.5 <i>IMPREGNAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS</i> .....	21
2.5.6 <i>IMPREGNAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS NA SÍLICA</i> .....	23
2.6 ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO .....	24
2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES.....	25
2.7.1 <i>B.E.T. – MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO</i> .....	26
2.7.2 <i>FISISSORÇÃO DE GASES</i> .....	27
2.8 DEFINIÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA .....	30
2.9 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	32
2.9.1 <i>PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO</i> .....	34
2.9.2 <i>PLANEJAMENTO FATORIAL COM DOIS FATORES</i> .....	35
2.9.3 <i>PLANEJAMENTO FATORIAL 2K</i> .....	35
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
3.1 MATERIAIS.....	38
3.2 METODOLOGIAS.....	39
3.3 PRIMEIRA PARTE – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO... 39	
3.3.1 <i>CONDIÇÕES DE IMPREGNAÇÃO</i> .....	39
3.3.2 <i>ESCOLHA E PREPARO DO SUPORTE – SECAGEM</i> .....	41
3.3.3 <i>IMPREGNAÇÃO DOS ISOPOLIMETALATOS NO SUPORTE</i> .....	41
3.3.4 <i>PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A CARACTERIZAÇÃO</i> .....	42
3.3.5 <i>CARACTERIZAÇÃO POR DRX – DIFRAÇÃO DE RAIOS X</i> .....	42
3.3.6 <i>CARACTERIZAÇÃO POR FRX – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X</i> .....	42
3.3.7 <i>CARACTERIZAÇÃO POR MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i> .....	43
3.3.8 <i>CARACTERIZAÇÃO POR B.E.T. – MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO</i> .....	43
3.3.9 <i>CARACTERIZAÇÃO POR TGA – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i> .....	43

3.4	SEGUNDA PARTE.....	44
3.4.1	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	44
3.4.2	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM O CATALISADOR .....	44
3.4.3	QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA .....	45
3.4.4	LIXIVIAÇÃO DO ÂNION KEGGIN POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS.....	46
3.4.5	SISTEMA REACIONAL UTILIZADO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO .....	47
3.5	TERCEIRA PARTE.....	48
3.5.1	PREPARO DO CATALISADOR.....	48
3.5.2	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	50
3.5.3	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	51
3.5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	52
3.5.5	IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS POR FTIR.....	52
3.5.6	DETERMINAÇÃO DA FORÇA E DISTRIBUIÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS .....	52
3.6	QUARTA PARTE .....	53
3.6.1	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS .....	53
3.6.2	DEFINIÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	53
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1	PRIMEIRA PARTE.....	55
4.1.1	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	55
4.1.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
4.1.2	ESTRUTURA DOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	59
4.1.3	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR FRX.....	60
4.1.4	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO CATALISADOR POR B.E.T. – MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	61
4.1.5	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR TG/DTG .....	63
4.2	SEGUNDA PARTE.....	64
4.2.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	64
4.2.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SUPORTES NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....	67
4.2.3	RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR EM DISTINTOS SOLVENTES .....	68
4.3	TERCEIRA PARTE.....	76
4.3.1	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	76
4.3.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SUPORTES NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....	79
4.3.3	DETERMINAÇÃO DA FORÇA E DISTRIBUIÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS .....	81
4.3.4	AVALIAÇÃO DO SOLVENTE HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> EM CONCENTRAÇÕES MENORES QUE 0,5 g DE PTA.....	83
4.3.5	AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MEV .....	84
4.3.6	AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DAS FASES DO CATALISADOR NOS DISTINTOS SOLVENTES .....	86
4.3.7	QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDOS DO CATALISADOR NOS DISTINTOS SOLVENTES.....	88
4.3.8	PROPRIEDADES TEXTURAIIS.....	89
4.3.9	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....	90
4.3.10	ESTABILIDADE TÉRMICA POR TGA .....	92
4.4	QUARTA PARTE .....	93
4.4.1	CARACTERIZAÇÕES DO PTA E DOS CATALISADORES NOVOS E RECUPERADOS ..	93
4.4.2	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS .....	95
4.4.3	DEFINIÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.....	97
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>100</b>

<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXOS:.....</b>	<b>110</b>
ANEXO I.....	110
ANEXO II.....	111
ANEXO III.....	112



## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 2.1</b> - A ESTRUTURA DO HETEROPOLIÂNION KEGGIN [ $\alpha$ - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ] <sup>n-</sup> REPRESENTADAS NO POLIEDRO (ESQUERDA), ÁTOMOS LIGADOS (MEIO) E ESPAÇOS PREENCHIDOS (DIREITA) .....	18
<b>FIGURA 2.2</b> - ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO PARA ÍONS DE TUNGSTÊNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA .....	19
<b>FIGURA 2.3</b> - TGA PARA $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ HIDRATADO .....	20
<b>FIGURA 2.4</b> – MECANISMO POSSÍVEL DA LIGAÇÃO DO PTA COM A $\text{SiO}_2$ .....	22
<b>FIGURA 2.5</b> – TIPOS DE ISOTERMAS DE FISISSORÇÃO .....	28
<b>FIGURA 3.1</b> – ESQUEMA DAS ETAPAS DO TRABALHO .....	37
<b>FIGURA 3.2</b> – ESQUEMA DAS ETAPAS DE PREPARO DO CATALISADOR NA PRIMEIRA PARTE. ....	40
<b>FIGURA 3.3</b> – ESQUEMA DAS ETAPAS DE PREPARO DO CATALISADOR .....	41
<b>FIGURA 3.4</b> – ESQUEMA DO REATOR EM BATELADA UTILIZADO NO TRABALHO .....	48
<b>FIGURA 3.5</b> – ESQUEMA DAS ETAPAS DE PREPARO DO CATALISADOR NA TERCEIRA PARTE. ....	49
<b>FIGURA 4.1</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA $\text{SiO}_2$ EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES (a) 128 X (b) 500 X e (c) 1480 X.....	57
<b>FIGURA 4.2</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO PTA EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES: (a) 515 X; (b) 1000 X; (c) 1480 X .....	58
<b>FIGURA 4.3</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA $\text{SiO}_2$ /PTA EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES: (a) 500 X; (b) 1000 X. ....	58
<b>FIGURA 4.5</b> – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .....	62
<b>FIGURA 4.6</b> – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DA SÍLICA E DO CATALISADOR.....	63
<b>FIGURA 4.7</b> – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA $\text{SiO}_2$ E DO $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .....	64
<b>FIGURA 4.8</b> – CROMATOGRAMA DA ANÁLISE DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	66
<b>FIGURA 4.9</b> – EFEITOS PRINCIPAIS PARA CONVERSÃO DO ÉSTER .....	67
<b>FIGURA 4.10</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO SUPORTE $\text{SiO}_2$ / $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ RECUPERADO EM ETANOL A 75 °C: (a) 130 X (930 $\mu\text{M}$ ) (b) 500 X (240 $\mu\text{M}$ ). ....	69
<b>FIGURA 4.11</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS SUPORTES CATALÍTICOS ANTES E DEPOIS DA RECUPERAÇÃO EM DISTINTOS SOLVENTES: (a) SUPORTE ANTES DA REAÇÃO; (b) SUPORTE RECUPERADO EM ÁGUA QUENTE; (c) SUPORTE RECUPERADO EM ACETONA; (d) SUPORTE RECUPERADO EM CLOROFÓRMIO; (e) SUPORTE RECUPERADO EM ETANOL. (DADOS: 50 $\mu\text{m}$ , 20,0 KV, 500 X DE AUMENTO). ....	70
<b>FIGURA 4.12</b> – DIFRATOGRAFAS DE RAIOS X – $\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ RECUPERADA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	71
<b>FIGURA 4.13</b> – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CATALISADOR RECUPERADO COM ETANOL E CLOROFÓRMIO.....	74
<b>FIGURA 4.14</b> – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CATALISADOR RECUPERADO COM ACETONA E ÁGUA QUENTE .....	74
<b>FIGURA 4.15</b> – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA $\text{SiO}_2$ / $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ E RECUPERADO COM SOLVENTES .....	75
<b>FIGURA 4.16</b> – EFEITOS PRINCIPAIS PARA O TEOR DE ÉSTER (%). SOLVENTE (1) MetOH: $\text{H}_2\text{O}$ , (2) ACETONITRILA E (3) HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> . PTA (1) 0,5 g, (2) 1,0 g, (3) 1,5 g e (4) 2,0 g.....	79
<b>FIGURA 4.17</b> – ESPECTROS DE UV/VIS DO LIXIVIADO DO MEIO ALCOÓLICO .....	80
<b>FIGURA 4.18</b> – ESPECTRO DE FTIR (a) $\text{SiO}_2$ (b) CATALISADOR ADSORVIDO COM PIRIDINA.....	82
<b>FIGURA 4.19</b> – INTERAÇÃO ENTRE FATORES .....	84
<b>FIGURA 4.20</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR IMPREGNADO COM PTA NA MAGNIFICAÇÃO DE 1000 X E 10 $\mu\text{m}$ . ....	85

<b>FIGURA 4.21</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR IMPREGNADO COM PTA NA MAGNIFICAÇÃO DE 1000 X E 10 $\mu\text{m}$ .....	85
<b>FIGURA 4.22</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR IMPREGNADO COM PTA NA MAGNIFICAÇÃO DE 1000 X E 10 $\mu\text{m}$ .....	85
<b>FIGURA 4.23</b> - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CATALISADORES (a) NOVOS e (b) USADOS .....	87
<b>FIGURA 4.24</b> – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CATALISADORES NOVOS	91
<b>FIGURA 4.25</b> – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CATALISADORES USADOS	91
<b>FIGURA 4.26</b> – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO CATALISADOR NOVO.....	92
<b>FIGURA 4.27</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.....	93
<b>FIGURA 4.28</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR NOVO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X. ....	94
<b>FIGURA 4.29</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR APÓS PRIMEIRO USO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.....	94
<b>FIGURA 4.30</b> – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR APÓS SEGUNDO USO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.....	94
<b>FIGURA 4.31</b> – CICLOS DE REUSO <i>VERSUS</i> TEOR DE ÉSTER .....	97

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 2.1 – TIPOS DE ESTRUTURAS DOS HETEROPOLICOMPOSTOS.....</b>	18
<b>TABELA 2.2 – TRABALHOS REALIZADOS EMPREGANDO OS HETEROPOLIÁCIDOS, IMPREGNADOS EM SUPORTES DE CATALISADORES OU NÃO, EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO. ....</b>	23
<b>TABELA 3.1 – BOLETIM DE CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO .....</b>	38
<b>TABELA 3.2 – PROPRIEDADES DA SILICA PELETIZADA .....</b>	38
<b>TABELA 3.3 – BOLETIM DE CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO .....</b>	39
<b>TABELA 3.4 – CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES.....</b>	40
<b>TABELA 3.5 – CONDIÇÕES DE SECAGEM.....</b>	41
<b>TABELA 3.6 – VARIÁVEIS DE ESTUDO E NÍVEIS.....</b>	45
<b>TABELA 3.7 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO CROMATOGRÁFO.....</b>	46
<b>TABELA 3.8 – CATALISADORES NOVOS E USADOS IMPREGNADOS EM 5 g DE SiO<sub>2</sub> EM DIVERSOS SOLVENTES.....</b>	50
<b>TABELA 3.9 – DELINEAMENTO FATORIAL MULTINÍVEL POR BLOCOS .....</b>	51
<b>TABELA 3.10 – VARIÁVIES DE ESTUDO E NÍVEIS .....</b>	53
<b>TABELA 3.11 – VARIÁVIES DE ESTUDO E NÍVEIS .....</b>	53
<b>TABELA 4.1– CONCENTRAÇÃO DO H<sub>3</sub>PW/SiO<sub>2</sub>.....</b>	56
<b>TABELA 4.2 – *COMPOSIÇÃO (%) DAS AMOSTRAS POR FRX.....</b>	61
<b>TABELA 4.3 – COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DA SÍLICA, PTA E CATALISADOR .....</b>	62
<b>TABELA 4.4 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE ADSORVENTES.....</b>	63
<b>TABELA 4.5– CONVERSÃO DOS ÉSTERES PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO PTA .....</b>	65
<b>TABELA 4.6 – RESULTADO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	65
<b>TABELA 4.7 – LIXIVIAÇÃO DOS SUPORTES APÓS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....</b>	67
<b>TABELA 4.8 – *COMPOSIÇÃO (%) POR FRX DAS AMOSTRAS PÓS-REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....</b>	72
<b>TABELA 4.9 – *COMPOSIÇÃO (%) POR FRX DOS CATALISADORES RECUPERADOS .....</b>	73
<b>TABELA 4.10 – COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DA SÍLICA, PTA E CATALISADOR .....</b>	74
<b>TABELA 4.11 – DELINEAMENTO FATORIAL MULTINÍVEL POR BLOCOS.....</b>	76
<b>TABELA 4.12 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	76
<b>TABELA 4.13 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA CONVERSÃO DE ÉSTER .....</b>	78
<b>TABELA 4.14 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> .....</b>	83
<b>TABELA 4.15 – *COMPOSIÇÃO (%) DAS AMOSTRAS POR FRX.....</b>	88
<b>TABELA 4.16 – PROPRIEDADES TEXTURAIIS DOS CATALISADORES NOVOS.....</b>	90
<b>TABELA 4.17 – ESTUDO DA TEMPERATURA REACIONAL.....</b>	95
<b>TABELA 4.18 – ESTUDO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DA REAÇÃO .....</b>	95
<b>TABELA 4.19 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO.....</b>	96
<b>TABELA 4.20 – ESTUDO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DA REAÇÃO .....</b>	96
<b>TABELA 4.21 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO.....</b>	96
<b>TABELA 4.22 – CÁLCULO DO TON E DO TOF PARA OS CATALISADORES .....</b>	98
<b>TABELA 4.23 – CÁLCULO DO TON E DO TOF PARA OS CATALISADORES APÓS REUSO.....</b>	99

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- $(\equiv\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$  – Interação do ácido fosfotúngstico com a sílica.
- $[\text{H}_2\text{WO}_4]^{6-}$  – Estrutura do ânion metatungstato.
- $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}] - \phi$  Metatungstato.
- $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  – Estrutura do ânion paratungstato A.
- $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$  – Estrutura do Isopoliânion.
- $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  ou  $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$  – Estrutura do ânion paratungstato B.
- $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$  – Estrutura do Heteropoliânion.
- B.E.T – Brunauer, Emmett e Teller.
- cc/g ou  $\text{cm}^3/\text{g}$  – Unidade de medida de volume de poros, centímetros cúbicos por grama.
- CG/MS – Cromatografia gasosa/espectrometria de massa.
- CG-FID – Cromatografia gasosa/detector de ionização de chama.
- CP-SIL 5CB – Coluna cromatográfica utilizada.
- $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  – Heteropoliácido contendo céσιο.
- DHM – Dihidromirceno.
- DPA – Ácido docosapentaenóico.
- DPA –  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$  – Ácido dipicolínico.
- DRX – Difração de Raios X.
- FRX – Fluorescência de Raios X.
- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  – Ácido fosfomolibdico.
- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  – Ácido fosfotúngstico.
- $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  – Ácido molibdosilicato.
- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  – Ácido sílico túngstico.
- $\text{H}_5\text{O}_2^+$  – Forma dos cátions formados pelos HPAs.
- $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$  – Espécie de Wells-Dawson.
- HPA – Heteropoliácido.
- HPAs – Heteropoliácidos.
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.
- LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos.
- LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento.
- LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia.
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MPA – Ácido fosfomolibdico

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – Tungstato de sódio

PTA – Ácido tungstofosfórico ou fosfotúngstico.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SiOH – Silanol.

STA – Ácido sílicotúngstico

TGA – Termogravimetria.

TOF – “Turnover frequency” – Frequência de rotação.

TON – “Turnover number” – Número de rotações.

UV-VIS – Ultravioleta Visível.

$\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$  – Estrutura do tipo Keggin.

$\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$  – Estrutura do tipo Silverton.

$\text{XM}_6\text{O}_{24}$  – Estrutura do tipo Anderson.

$\text{XM}_9\text{O}_{32}$  – Estrutura do tipo Waugh.

## RESUMO

Catalisadores do tipo HPAs (heteropoliácidos) foram avaliados em reações catalíticas heterogêneas, por apresentarem um alto potencial catalítico. Desenvolveu-se um catalisador heterogêneo com PTA (ácido fosfotúngstico) suportado em SiO<sub>2</sub>, sendo avaliada a sua atividade catalítica para obtenção do estearato de metila. Os catalisadores foram desenvolvidos pela técnica da impregnação por excesso de solução, seguidos da caracterização das suas propriedades físico-químicas (FRX, DRX), morfológicas (MEV) texturais (BET), térmicas (TGA), além do estudo da viabilidade econômica para aplicação na indústria (TON, TOF). A força e a distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores foram avaliadas a partir do processo de adsorção-dessorção da piridina com monitoramento por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Utilizou-se a ferramenta do planejamento experimental para otimizar as condições de impregnação desses suportes com os HPAs e também para encontrar as melhores condições reacionais. A cromatografia foi utilizada para quantificar os ésteres obtidos nas reações e, pela análise no UV-VIS detectou-se se o catalisador heterogêneo estava sendo lixiviado durante as reações. As condições de impregnação foram estabelecidas em 0,5 g de PTA (ácido fosfotúngstico) para 5 g de suporte (SiO<sub>2</sub>), sob agitação de 150 rpm, durante 24 h, e utilizando 20 mL de HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> como solvente, que foi o melhor entre os outros, além de ser uma solução altamente diluída e o composto não ser tóxico igual aos demais solventes ao meio ambiente. Constatou-se que a temperatura de calcinação (200 °C) é um parâmetro importante para garantir que o PTA não seja degradado por conta da sua estabilidade térmica e que não ocorra a lixiviação durante a reação. Outro fator importante avaliado foi a capacidade de reutilização do catalisador e sua regeneração que foi de mais de 10 vezes. Na reação heterogênea com razão molar de 8:1 de Metanol (MetOH): Ácido Esteárico, a conversão obtida foi de 94 % em 2 h com 10 % de catalisador na temperatura de 80 °C. O catalisador heterogêneo desenvolvido à base do PTA poderá ser empregado em substituição aos catalisadores homogêneos que são de difícil remoção do meio reacional.

Palavras-chave: *heteropoliácidos, ácido fosfotúngstico, óxido de silício, catálise heterogênea, esterificação, caracterizações.*

## ABSTRACT

Catalysts with HPAs (heteropolyacids) were evaluated in heterogeneous catalytic reactions, because they have a high catalytic potential. Developed a heterogeneous catalyst with APT (phosphotungstic acid) supported on SiO<sub>2</sub>, and evaluated their catalytic activity for obtaining methyl stearate. The catalysts were developed by the technique of impregnation excess solution, followed by the characterization their physicochemical properties (XRF, XRD), morphological (SEM) texture (BET), thermal (TGA), and the study of economic availability for application industry (TON, TOF). The strength and distribution of acid sites of the catalysts were evaluated from the adsorption-desorption of pyridine with monitoring by vibrational spectroscopy of Fourier transform infrared (FTIR). We used the tool of experimental design to optimize the conditions of impregnation of these brackets with HPAs and also to find the best reaction conditions. Chromatography was used to quantify the esters obtained in the reactions, and the UV-VIS analysis was used to evaluate the heterogeneous catalyst was leaching during the reaction. The impregnation conditions were set at 0,5 g APT (phosphotungstic acid) to 5 g of the support (SiO<sub>2</sub>) under stirring at 150 rpm for 24 h, using 20 mL of 011 mol L<sup>-1</sup> HCl as a solvent, which was the best among the others, in addition to being a highly diluted and the compound is not toxic like the other solvents to the environment. It was found that the calcination temperature (200 ° C) is an important parameter to ensure that the APT is not degraded because of their thermal stability and leaching does not occur during the reaction. Another important factor was measured was the reusability of the catalyst and the regeneration that was more than 10 times. In a heterogeneous esterification reaction with molar ratio of 8:1 of methanol (MetOH): Stearic acid, the conversion obtained was 94% in 2 h at 10% catalyst at temperature of 80 ° C. The heterogeneous catalyst developed based on the APT may be used in place of homogeneous catalysts that are difficult to remove from the reaction medium.

**Key-words:** *heteropolyacids, tungstophosphoric acid, heterogeneous catalysis, esterification, characterizations.*

## 1. INTRODUÇÃO

Esterificação é uma reação importante na indústria química. A partir desta reação, vários tipos de ésteres são produzidos para uso comercial principalmente como sabores e aromas em alimentos, além da sua utilização na indústria farmacêutica. Esterificação é um processo complexo, que apresenta variáveis de processo, tais como temperatura, tempo de reação e pressão (PHALAK, 2004).

A reação de esterificação é um processo reversível na qual se obtém como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer (1895) na qual, com aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool (produzindo éster e água). Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com o emprego de aquecimento e/ ou catalisador (exemplo, o ácido sulfúrico).

Apesar de já existirem estudos na utilização de catalisadores heterogêneos em reações de esterificação, utilizando catalisadores impregnados com os heteropoliácidos, ainda há muito a ser elucidado cientificamente no estudo desses compostos, como por exemplo, o efeito da utilização e suas propriedades, de novos suportes como a alumina, sílica, zeólitas e outros. Pois se sabe que a substituição da catálise homogênea, hoje empregada pela catálise heterogênea, apresenta uma série de vantagens como a fácil separação do catalisador do meio reacional e a purificação do produto final.

Os heteropoliácidos podem ser usados tanto em catálise homogênea como em catálise heterogênea devido às suas propriedades especiais, como possuírem alta solubilidade em água e em solventes orgânicos e alta estabilidade térmica no estado sólido. Devido à alta solubilidade, os heteropoliácidos podem ser imobilizados em matrizes inorgânicas variadas. Este preparo de suportar os HPAs em uma matriz, é muito utilizado para aumentar a área superficial do composto ativo que é pequena em relação aos suportes empregados.

O emprego de heteropoliácidos (HPAs) em catálise heterogênea já está bem estabelecido, tendo a sistemática de estudos com estes HPAs a nível molecular levado a uma sequencial aplicação em escala industrial. Existem muitos trabalhos na literatura de pesquisadores que vêm estudando estes compostos, que puderam ser utilizados como fonte de referências para todo o estudo proposto.

No presente trabalho foi ampliado o escopo do conhecimento sobre os catalisadores suportados no trabalho de Scroccaro (2009), no qual foi utilizada como suporte a sílica pulverizada seguida de impregnação com PTA (ácido fosfotúngstico) na esterificação do ácido esteárico. Esse trabalho teve como objeto de estudo a avaliação dos parâmetros de obtenção do catalisador suportado, bem como a otimização do processo de obtenção do estearato de metila, pela variação da concentração de ácido esteárico, metanol e catalisador.

A otimização das condições de preparo do catalisador bem como as melhores condições reacionais, foram estudadas. Também foi avaliada a possibilidade de regeneração do catalisador e a sua atividade catalítica. Estudou-se também a influência do efeito do transporte de massa e a difusividade dos líquidos no catalisador.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver um catalisador heterogêneo, pela imobilização do PTA em sílica para aplicação em reações de esterificação.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) Investigar as melhores condições de preparo do catalisador, considerando os fatores envolvidos como temperatura de secagem, solvente, concentração de PTA e sílica, agitação, tempo de impregnação e temperatura;
- b) Avaliar as melhores condições da reação investigando as variáveis envolvidas como, razão molar de MetOH:Ácido Esteárico, porcentagem de catalisador, temperatura reacional e tempo de reação;
- c) Quantificar os teores de ésteres das reações de esterificação e caracterizar os catalisadores antes e após sua utilização;
- d) Determinar a capacidade de reuso dos catalisadores avaliando os fatores de atividade catalítica (TON e TOF).

## 1.4 JUSTIFICATIVAS

A catálise homogênea, no entanto, apresenta vários inconvenientes inerentes como a recuperação do catalisador do meio reacional, a purificação do produto final da reação, entre outros, o que justifica a pesquisa de catalisadores de tungstênio imobilizados em matrizes sólidas (tratado aqui neste trabalho como suportes).

Um exemplo bem comum da indústria química é a desidratação de alcoóis que é realizada pela esterificação de Fischer, na qual se utiliza ácido sulfúrico como catalisador, que é altamente tóxico e agressivo ao meio ambiente. Outra reação importante é a hidroformilação que utiliza catalisadores a base de ródio, cobalto ou platina, que são catalisadores de alto custo. Dessa forma, novos catalisadores, tanto para catálise em fase homogênea quanto heterogênea devem ser explorados, uma vez que novos processos e produtos ambientalmente corretos e de menor custo/benefício podem ser obtidos.

No trabalho proposto foi escolhido o ácido esteárico por apresentar uma estrutura mais simples, além de ser o de menor custo. O ácido graxo puro e seu éster apresentam grande importância industrial e são utilizados na fabricação de velas, artigos de borracha, têxteis, revestimentos protetores, resinas, artigos farmacêuticos e artigos de banho, e em artigos metalúrgicos (PHALAK, 2004).

O álcool metílico, apesar de sua toxicidade, foi escolhido pelo fato de sua reação com o ácido graxo ser facilitada. Além disso, o álcool etílico pode apresentar problemas de conversão já que na reação de esterificação há formação de água.

Diante do exposto, o trabalho é uma contribuição científica, já que a aplicação comercial de catalisadores suportados, tais como os HPAs ainda podem ser muito explorados. Outro fator importante são as propriedades químicas favoráveis dos HPAs, que podem substituir outros compostos mais tóxicos que são empregados atualmente em processos da indústria química, sem perder eficiência.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CATÁLISE

O catalisador é uma substância que afeta a velocidade de reação, potencializando um caminho molecular diferente (mecanismo) para a reação, ou seja, ele diminui a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, alterando então a velocidade da reação, mas não afeta o equilíbrio (FOGLER, 2002; HIMMELBLAU, RIGGS, 2006). Catalisadores são usados para aumentar as taxas de conversão de reações químicas; porém, sua efetividade pode diminuir com o uso devido à desativação ou envenenamento.

Existem vários tipos de catálise, tais como: ácida, básica, ácido-base, enzimática, que podem ser homogênea ou heterogênea (INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006).

O estudo dos HPAs em catálise já tem muitos trabalhos que datam da década de 90 até os dias atuais. Pesquisadores como Schwegler, Bekkum (1990) estudaram a esterificação do anidrido ftálico utilizando HPAs impregnados em carvão. Okuhara (1990) realizou a decomposição do acetato de ciclohexila usando  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  em fase homogênea. Izumi *et al* (1993) estudaram a hidrólise do acetato de etila com  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  e  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnados em sílica. Timofeeva *et al* (1995) esterificaram o ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico, DPA –  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ ) com butanol e  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  como catalisador em fase homogênea. Dupont e Lefebvre (1996) fizeram a esterificação do ácido propanoico com o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e o  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnados em carvão. Novamente Okuhara *et al* (1997) realizaram a hidratação de olefinas mas com o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnado na sílica. Caliman *et al* (2005) esterificaram o ácido oleico com etanol utilizando o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnado na zircônia. Scroccaro (2009) esterificou o ácido esteárico com  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnado em sílica e em fase homogênea. Zhang *et al* (2012) estudaram a bromação oxidativa do fenol, catalisada por sais de amônia de HPAs suportados em sílica. Scroccaro *et al* (2012) realizaram a esterificação do ácido esteárico com  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnado em sílica.

O catalisador heterogêneo normalmente é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitavam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na

superfície, assim como a dispersão do composto ativo, que são as etapas mais importantes no estudo da catálise heterogênea.

## 2.2 REAÇÕES CATALISADAS POR HETEROPOLIÁCIDOS

Entre as diversas aplicações dos HPAs, seu emprego como catalisador é o mais importante. Atualmente, mais de 80 % dos depósitos de novas patentes na área de HPAs, está relacionada à catálise com estes compostos. As primeiras tentativas de utilizar HPAs na catálise datam do início do século XX (KOZHEVNIKOV, 2002).

Uma investigação sistemática da catálise por HPAs começou no início do ano de 1970, quando o grande potencial catalítico destes compostos tornou-se conhecido. A maior parte dos estudos iniciais foi realizada no Japão e na Rússia. Por consequência, o sucesso como catalisador em aplicações industriais nos anos 70 a 80 provocou uma grande explosão de novas pesquisas nesta área, e um desenvolvimento acelerado vem acontecendo até a atualidade (KOZHEVNIKOV, 2002).

Os HPAs apresentam diversas vantagens como catalisadores, a mais importante é sua multifuncionalidade e sua mobilidade estrutural (KOZHEVNIKOV, 2002). Por um lado, os HPAs têm uma acidez forte de Brønsted Lowry (onde o ácido doa  $H^+$  e a base recebe o  $H^+$ ); e por outro lado, eles são oxidantes eficientes, exibindo rápidas transformações de redox multieletrônica em condições brandas (FIROUZABADI *et al*, 2006; DIAS *et al*, 2007). Os HPAs possuem uma estrutura iônica discreta, compreendida de unidades estruturais bastante móveis – compostos de heteropoliânions e carregados positivamente – ao contrário de uma estrutura de rede, como por exemplo, zeólitas e óxidos metálicos (KOZHEVNIKOV, 2007). Os HPAs têm uma alta solubilidade em solventes polares e alta estabilidade térmica no estado sólido (KOZHEVNIKOV, 2007).

Entre os anos 1970 a 1980, vários novos processos químicos industriais foram desenvolvidos na área de catálise com HPAs no Japão. O primeiro processo comercial foi a hidratação do propeno a 2-propanol em 1972. Em 1982 estudou-se a oxidação em fase vapor da metacroleína a ácido metacrílico, a hidratação da fase líquida do isobuteno para separar uma fração de n-butano a buteno em 1984, a polimerização do tetrahidrofurano básico para dióis poliméricos em 1985, a hidratação de n-butanos a 2-butanol em 1989 e outros processos. Mais recentemente, em 1997, a oxidação direta do etileno para ácido acético foi industrializada e, em 2001, a produção do acetato de etila usando um HPA

como catalisador (KOZHEVNIKOV, 2002). E a partir desta data, muitos trabalhos foram realizados utilizando os HPAs como catalisador, já descrito no item 2.1

### 2.3 SUPORTES PARA OS CATALISADORES

A função mecânica de um suporte é agir como um substrato ou uma estrutura para o componente catalítico. Pode servir para a redução deste e para aumentar a sua resistência mecânica no meio reacional. Além de melhorar as suas propriedades mecânicas, outros possíveis efeitos desejáveis de um agente transportador são (ERTL *et al*, 2008; SMITH, NOTHEISZ, 1999):

- (1) Fornecer uma área superficial maior para o agente ativo e, assim, uma maior atividade catalítica, nos casos em que esse agente por si só, tem uma pequena superfície, ou dando uma superfície igual e com melhor atividade, mas com muito menos material ativo. Este último é particularmente importante com agentes de alto custo como a platina. Em alguns casos o componente ativo pode ser simplesmente fisicamente adsorvido no material do suporte de modo que o componente ativo é espalhado em uma camada monomolecular (FOGLER, 2002).
- (2) Aumentar a estabilidade do catalisador preservando assim que os cristais do componente ativo não venham a sofrer sinterização (mudança da estrutura do sólido) (ERTL *et al*, 2008).
- (3) Modificar favoravelmente a atividade catalítica ou sua seletividade, resistência à envenenamento, do componente ativo. Em alguns casos a superfície do composto pode ser substituída pela formação de um composto complexo que ocorre com o agente transportador (suporte) que possui propriedades catalíticas melhores (ERTL *et al*, 2008).
- (4) Melhorar a atividade, aumentando a acessibilidade da superfície ativa. Este fato é importante em muitos processos industriais catalíticos em que o catalisador é utilizado na forma de grânulos grandes (*pelets*), aglomerados ou anéis (ERTL *et al*, 2008).
- (5) O aumento da superfície ativa resulta da utilização de um agente transportador que consiga reduzir a sensibilidade a envenenamento (REGALBUTO, 2007).
- (6) Catalisar uma das etapas em que há um duplo mecanismo de reação (ERTL *et al*, 2008).

As propriedades de um suporte para que este possa ser utilizado como um agente catalítico depende de vários fatores como descrito anteriormente e alguns dos materiais que atendem as questões acima, devido a estas características, são amplamente empregados. Dentre estes materiais estão a alumina, a sílica, o carvão ativado e as zeólitas; as titânias e as resinas de trocas iônicas também são utilizadas como suportes para catalisadores, entre outros materiais (JUAN, ZHANG, YARMO, 2007). Escolheu-se no presente trabalho utilizar uma sílica previamente peletizada, para servir como o suporte do catalisador.

### 2.3.1 SÍLICA

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O dióxido de silício é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre (PADILHA, 2000).

As sílicas tipicamente comercializadas contêm pequenas quantidades de impurezas como sódio, cálcio, ferro, e alumínio na razão de concentração de centenas de partes por milhão (ppm). À temperatura ambiente, a superfície da sílica consiste de uma camada de grupos SiOH com água absorvida fisicamente. A maior parte da água é removida após a secagem com ar à temperatura de 150 a 200 °C. Os grupos SiOH que estão na superfície, são eliminados progressivamente com o aumento da temperatura, pelo processo da desidroxilação. Alguns grupos do tipo Si-O-Si podem também estar presentes na superfície (ERTL, KNÖZINGER, WEITKAMP, 1997).

A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício central (ERTL *et al*, 2008). Pequenas variações na orientação do silício tetraédrico resultam no desenvolvimento de nova simetria, produzindo os diferentes polimorfos da sílica, quartzo, tridimita, cristobalita e coesita. Na superfície dos cristais, o tetraedro não fica completo e as cargas negativas do oxigênio e as positivas do silício não são compensadas. O íon  $H^+$  combina-se com o  $O^{2-}$  na presença de água, enquanto que o íon hidroxila  $OH^-$  se combina com o  $Si^{4+}$ , desta forma originando o tetraedro (SANTOS, BRITO, 2008).

A estrutura da sílica no plano, com a superfície não hidratada apresenta-se com as cargas neutralizadas e equilibrada interiormente, enquanto que na superfície o íon

oxigênio está ligado somente a um íon de silício, ficando uma carga negativa desequilibrada (SANTOS, BRITO, 2008).

A ligação mais débil do íon hidrogênio com o oxigênio deve-se relativamente ao grupo OH, potencializa a produção de íons  $H^+$  livres por ionização em meio aquoso. A liberação de algum hidrogênio durante a ionização torna a superfície das partículas de sílica um ácido fraco. Dessa forma pode-se concluir que o PTA se liga à superfície da sílica por meio de ligação iônica, no qual a sílica perde um elétron para o PTA, como está apresentado mais adiante e melhor explicado na Figura 2.4 (SANTOS, BRITO, 2008).

A sílica a temperaturas ordinárias é quimicamente resistente a muitos dos reagentes comuns. Além disso, ela pode suportar uma ampla variedade de transformações sob condições severas como, por exemplo, temperaturas altas. A reatividade da sílica depende fortemente da sua forma, pré-tratamento e estado de subdivisão da amostra específica em estudo (PREWITT, HEANEY, GIBBS, 1994).

## 2.4 PREPARO DOS CATALISADORES

Um catalisador pode ser utilizado como um suporte de diversas maneiras, como por impregnação, precipitação entre outros métodos com aplicação mais limitada, devido às dificuldades no preparo. Exemplos destes métodos são: fusão térmica, reação química, e a evaporação de metais (ERTL *et al.*, 2008).

Os catalisadores sólidos vêm sendo usados cada vez mais, principalmente os que apresentam alta resistência mecânica, alta resistência ao atrito, grande volumes de poros, estabilidade térmica, elevada área superficial, e boa acessibilidade dessas áreas por reagentes. É muito difícil obter todas essas características em um único componente ativo, por isso se faz uso de um suporte que confere as propriedades de maior área superficial externa, melhor resistência mecânica e a estrutura de poros necessária (REGALBUTO, 2007).

Na sequência estão descritos os métodos de preparo de catalisadores mais usuais que são por impregnação e por precipitação.

### 2.4.1 IMPREGNAÇÃO

A impregnação está ligada na maioria dos casos à modificação de um catalisador, resultando em dois componentes, um ativo e um suporte. A técnica de impregnação de um componente ativo (ou componentes) em um suporte inativo

(granulado, pulverizado ou peletizado) é frequentemente o método mais simples possível para produção de um catalisador (REGALBUTO, 2007).

Na sua forma mais simples, este método de preparo do catalisador pode envolver as seguintes etapas:

- (1) ativação do suporte;
- (2) colocar o suporte em contato com a solução de impregnação com o componente ativo;
- (3) remover o excesso da solução por filtração;
- (4) secagem e
- (5) calcinação.

Dentre as etapas anteriormente citadas, ainda é frequentemente necessário acrescentar uma precipitação e lavagem antes ou depois da secagem. Além disso, é geralmente desejável obter informações preliminares sobre a distribuição da solução de equilíbrio entre o suporte sólido e a solução de impregnação. Tais informações são necessárias para estabelecer a quantidade e a concentração da solução de impregnação, sendo necessários para obter a concentração desejada do elemento ativo no suporte (ERTL *et al*, 2008).

A ativação do suporte, que é a remoção da água fisiossorida pela secagem, deve ser realizada antes deste entrar em contato com a solução de impregnação. Em muitos casos, essa etapa é desnecessária, desde que o tempo de contato entre o suporte e solução de impregnação seja suficiente. Em determinadas circunstâncias, pode não ser desejável usar um tempo de contato prolongado, pois o suporte pode ser hidrolisado. Um excesso de solução de impregnação é normalmente usado. A remoção desse excesso de solução pode ser realizada por qualquer filtração ou decantação. A centrifugação é um método eficiente de remoção de líquido alocado entre as partículas sólidas (REGALBUTO, 2007).

Catalisadores em pó podem ser impregnados de uma maneira inteiramente análoga à descrita anteriormente para o suporte granular ou pelets, com as etapas adicionais de granulação ou de extrusão, para formar as partículas finais. Normalmente a impregnação em um suporte granular com uma substância que será precipitada sobre o suporte é um pouco mais complicada do que a mesma pulverizada, pois a sua área superficial diminui. Um procedimento deste tipo, geralmente é empregado para obter um

material ativo na superfície externa das partículas, ao invés de distribuídos em todo o catalisador. Este procedimento pode ser utilizado quando o componente ativo é de alto custo e uma área superficial muito alta não é necessária (ERTL *et al*, 2008).

## 2.5 HETEROPOLIÁCIDOS

Heteropoliácidos (HPAs) são óxidos mistos constituídos de heteropoliânions, sendo úteis, tanto para catálise de oxi-redução quanto para catálise ácida.

O estudo de HPAs em catálise tem despertado grande interesse devido às suas propriedades como baixa volatilidade, baixa tendência à corrosão, e alta seletividade e atividade para diversas reações, com destaque para o ácido 12-fosfotúngstico que é ativo tanto em catálise ácida quanto em redox (CHIMIANTI *et al*, 2001).

Geralmente, dois tipos de polioxometalatos são identificados com base em sua composição química sendo isopoliânions ou heteropoliânions. Esses ânions podem ser representados pelas Fórmulas 1 e 2 (KOZHEVNIKOV, 2002).



que M é o átomo conectado e X é o heteroátomo também chamado de átomo central quando localizado no centro do poliânion (KRESGE *et al*, 1994).

Heteropolicompostos são muito importantes para reações catalíticas, além de muitas outras aplicações (GREENWOOD, EARNSHAW, 1994). Os átomos mais comuns são molibdênio e tungstênio, sendo menos frequentes os átomos de vanádio ou nióbio, mas um número muito maior de elementos pode ser modelado como heteroátomos. Assim, quase todos os elementos da tabela periódica podem ser incorporados em heteropoliânions e os mais utilizados são o  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $B^{3+}$ , etc. (KOZHEVNIKOV, 2002).

### 2.5.1 ESTRUTURA MOLECULAR

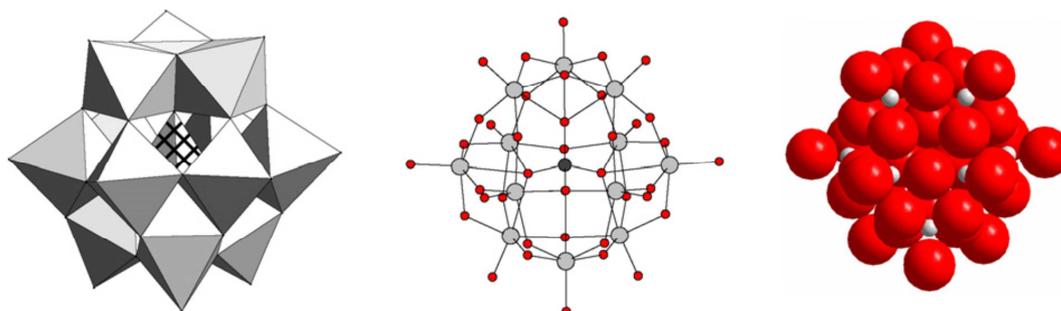
Na Tabela 2.1 apresenta-se um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma dessas estruturas moleculares.

**TABELA 2.1 – TIPOS DE ESTRUTURAS DOS HETEROPOLICOMPOSTOS**

<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Tipos</b>	<b>Heteroátomos</b>
$\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$	Keggin	$\text{P}^{5+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Si}^{4+}$ , $\text{Ge}^{4+}$
$\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$	Silverton	$\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Th}^{4+}$
$\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$	Dawson	$\text{P}^{5+}$ , $\text{As}^{5+}$
$\text{XM}_9\text{O}_{32}$	Waugh	$\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Ni}^{4+}$
$\text{XM}_6\text{O}_{24}$	Anderson	$\text{Te}^{6+}$ , $\text{I}^{7+}$

FONTE: KOZHEVNIKOV, 2002.

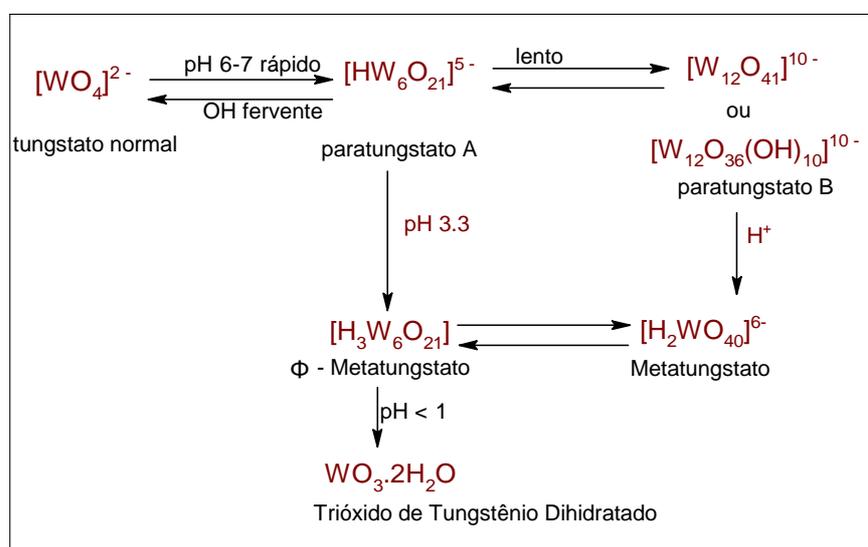
A estrutura do tipo Keggin (Figura 2.1) foi a primeira a ser caracterizada, bem como é a estrutura mais conhecida, desde que esses compostos começaram a ser utilizados. Entre as diversas estruturas, a Keggin é a mais estável e a mais fácil de ser avaliada. Além de outros fatores importantes para ser utilizada como um catalisador, o ânion da estrutura Keggin tem um diâmetro em torno de 1,2 nm e é composto de um átomo central tetraédrico  $\text{XO}_4$  circundado de 12 vértices que são compartilhados com um oxigênio ligado ao metal que forma os octaedros  $\text{MO}_6$ , como apresentado na Figura 2.1. O octaedro é organizado em quatro grupos  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ . Cada grupo é formado por três octaedros que compartilham seus vértices com um átomo de oxigênio comum ao tetraedro central  $\text{XO}_4$ . O conjunto completo é composto de 40 grupos fechados de átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio estão ligados de duas maneiras: com ligação dupla  $\text{M}=\text{O}$ , e com ligação simples  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  unindo-se ao octaedro pelo grupo  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ , no qual doze são ligados de uma forma quase-linear  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  conectando-se a dois diferentes grupos  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ , e quatro possuem ligações internas  $\text{X}-\text{O}-\text{M}$ . Estes oxigênios podem ser determinados por RMN (14-15ppm) tanto quanto por FTIR, os quais estão na região entre  $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  (KOZHEVNIKOV, 2002).



**FIGURA 2.1** - A ESTRUTURA DO HETEROPOLIÂNION KEGGIN  $[\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}]^{\text{n-}}$  REPRESENTADAS NO POLIEDRO (ESQUERDA), ÁTOMOS LIGADOS (MEIO) E ESPAÇOS PREENCHIDOS (DIREITA)  
FONTE: KOZHEVNIKOV, 2007.

Os poliácidos de molibdênio (Mo) e tungstênio (W) não são inteiramente entendidos. Seu estudo é bastante difícil por causa do elevado grau de hidratação e de protonação das espécies em solução, que também não é conhecido com exatidão. O fato de um sólido poder ser precipitado a partir de uma solução não prova que o íon precipitado tem na solução a mesma estrutura do sólido, ou mesmo que ele exista. O primeiro passo na formação de um poliácido, à medida que o pH decresce, deve ser o aumento do número de coordenação do Mo e do W de 4 para 6, mediante a adição de moléculas de água (LEE, 1996).

As estruturas dos íons paratungstato e metatungstato foram confirmadas por estudos de difração de raios X de seus sais cristalinos. As relações entre as espécies estáveis do tungstênio até agora conhecidas são apresentadas na Figura 2.2 (LEE, 1996).



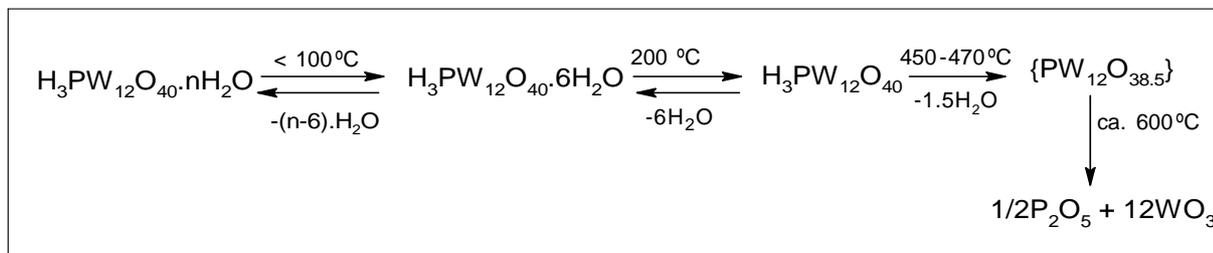
**FIGURA 2.2** - ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO PARA ÍONS DE TUNGSTÊNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA  
 FONTE: LEE, 1996.

### 2.5.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica dos HPAs é de grande importância para utilização desses compostos como catalisadores heterogêneos. Alguns desses compostos são muito estáveis e podem ser aplicados como catalisador a temperaturas moderadamente altas, até a faixa de 300–350 °C. A estabilidade térmica, entretanto, pode não ser suficiente para a regeneração do catalisador (KOZHEVNIKOV, 2002).

A decomposição térmica dos HPAs (para eventualmente formar uma mistura de óxidos) é um processo complexo e com muitas etapas. A atividade catalítica pode ser

perdida de maneira irreversível em um estágio prematuro de decomposição. Por exemplo, um catalisador ácido com base no PTA ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), provavelmente, perde sua atividade no início da sua decomposição térmica e conseqüentemente perde a sua estrutura Keggin. Isso acontece quando os prótons do ácido são perdidos e a formação do  $\text{WO}_3$  e do  $\text{P}_2\text{O}_5$  é completa, como apresentado na Figura 2.3 (KOZHEVNIKOV, 2002).



**FIGURA 2.3** - TGA PARA  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  HIDRATADO  
 FONTE: KOZHEVNIKOV (2007)

### 2.5.3 SOLUBILIDADE

Os HPAs são extremamente solúveis em água e solventes orgânicos como alcoóis, éteres, etc., mas não são solúveis em solventes apolares como benzeno ou éter de petróleo. Sais de HPAs com cátions grandes como  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , etc., são insolúveis. Contudo, excetuando-se sais de céσιο, podem ser solubilizados com aquecimento. Sais de cátions pequenos são solúveis.

Os óxido dos HPAs, principalmente o do PTA que é o ácido de interesse nesse trabalho, são praticamente insolúveis. O  $\text{WO}_3$  é insolúvel em água e, em outros solventes como clorofórmio, acetona, metanol, etanol, ele somente é um pouco solúvel em alguns álcalis quentes (KOZHEVNIKOV, 2002).

### 2.5.4 CARÁTER ÁCIDO

Geralmente, a forma iônica dos cristais sólidos dos HPAs compostos por heteropoliânions tem prótons hidratados variáveis ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , etc.) e água de cristalização. A estrutura cristalina do HPA depende da quantidade de água cristalizada. Essa água pode ser facilmente removida com aquecimento, cuja resistência do ácido é aumentada devido à desidratação dos prótons (KOZHEVNIKOV, 2002).

Os HPAs sólidos hidratados possuem prótons de alta condutividade. A condutividade do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  sólido é comparada à condutividade dos prótons na água. A alta condutividade é atribuída à localização dos cristais da água e dos prótons hidratados (KOZHEVNIKOV, 2002).

Os HPAs são ácidos mais fortes que os convencionais e sua acidez segue em ordem decrescente:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  (KOZHEVNIKOV, 2007). Os ácidos HPAs são mais uniformes, mais ativos e mais fáceis de serem controlados do que outros catalisadores ácidos sólidos.

Alguns autores sugerem, a partir de estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que os cátions estão na forma de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (UCHIDA, INUMARU, MISONO, 2000). Medidas de condutividade elétrica em cristais hidratados mostram que os cátions podem se mover pela rede cristalina quase tão livremente quanto em solução, tendo uma energia de ativação do processo em torno de 15 kJ/mol (NAKAMURA *et al*, 1979).

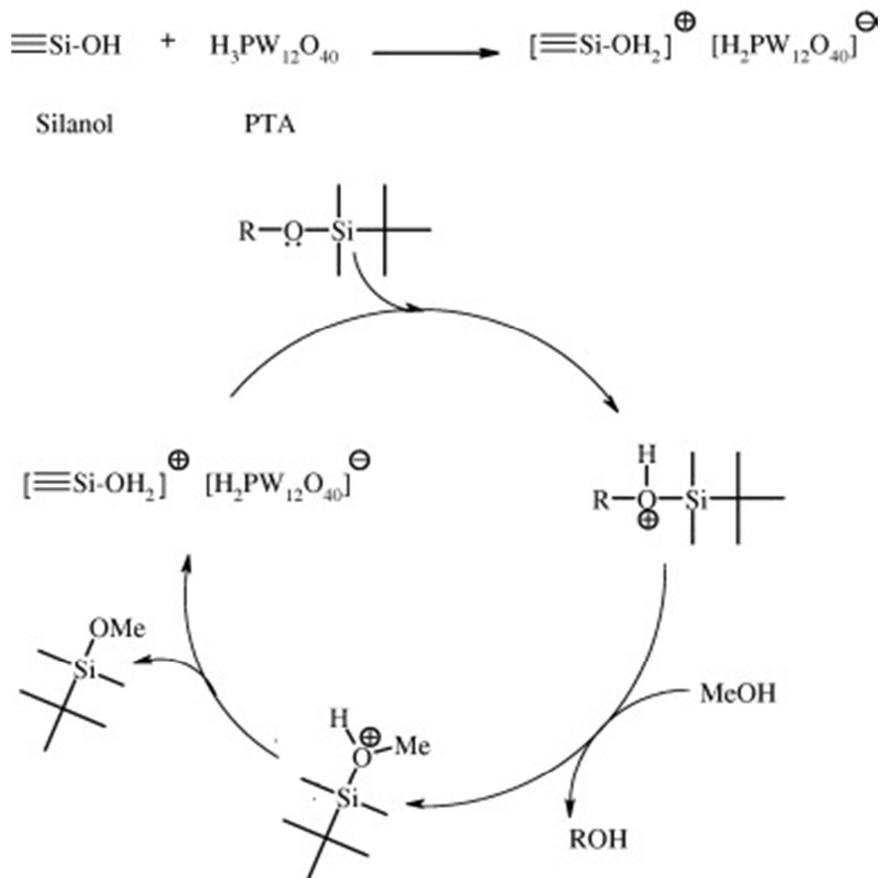
### 2.5.5 IMPREGNAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS

A impregnação de HPAs em suportes sólidos tem uma grande aplicação devido ao aumento de sua área superficial. A acidez e a atividade catalítica dos HPAs suportados dependem do tipo do suporte, do HPA impregnado, das condições de pré-tratamento, entre outros parâmetros. Substâncias neutras ou ácidas como o  $\text{SiO}_2$ , carvão ativado, resina ácida de troca iônica, etc., são bons materiais como suporte, entretanto a mais utilizada entre essas é a sílica (KOZHEVNIKOV, 2002).

A sílica é relativamente inerte para ser impregnada com HPAs, pelo menos dentro de um determinado nível de carga, embora alguma interação química ocorra entre o suporte e a fase ativa. A estabilidade térmica dos HPAs na sílica pode ser comparada à estabilidade dos HPAs. Por outro lado, a decomposição térmica da estrutura Keggin do HPA na superfície da sílica pode ser reconstruída por exposição a vapor de água (KOZHEVNIKOV, 2002).

A baixas quantidades de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  dispersas de forma bem distribuída na superfície da  $\text{SiO}_2$ , fases cristalinas do HPA na sílica ( $200 - 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) são desenvolvidas até uma impregnação de 20 % (m/m). As formas do HPA podem ser observadas na superfície através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (KOZHEVNIKOV, 2002).

Uma via reacional plausível para explicar a ligação da sílica com o PTA, é que o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  reage com a hidroxila presente na superfície da sílica para formar um par de íons com um ou mais silanois ( $\text{Si-OH}$ ) por meio de transferência simples de prótons, possivelmente por desidratação ( $\equiv\text{SiOH}_2^+$ )( $\text{H}_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^-$ ) ou  $(\equiv\text{Si})_m^+(\text{H}_{3-m}\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{m-} + \text{H}_2\text{O}$  como está apresentado na Figura 2.4 (NEWMAN *et al*, 2005). Mais recentemente provou-se que B pode ser uma estrutura  $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$  ou  $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]$ , formada a partir do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , no preparo do catalisador impregnado (KOZHEVNIKOV, 2002).



**FIGURA 2.4** – MECANISMO POSSÍVEL DA LIGAÇÃO DO PTA COM A  $\text{SiO}_2$   
 FONTE: BHURE *et al* (2008)

Os ângulos de ligação dos elementos H e P podem ser analisados por RMN devido a seus momentos spin, e estudos indicam que existe interação entre o ácido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  com a  $\text{SiO}_2$  formando o composto  $(\equiv\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$ .

A impregnação na sílica  $\text{SiO}_2$  com uma solução aquosa de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , em geral gera duas espécies originárias do HPA, que podem ser caracterizadas por RMN, uma a 15 ppm com a estrutura intacta Keggin (A) e outra a 14 ppm com uma estrutura um pouco diferente (B) (KOZHEVNIKOV, 2002).

Os catalisadores preparados por impregnação com uma solução metanólica de  $H_3PW_{12}O_{40}$  contêm exclusivamente a estrutura Keggin, do tipo A. As formas A e B são assumidas quando todo o suporte é recoberto pelo ácido  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

### 2.5.6 IMPREGNAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS NA SÍLICA

A Tabela 2.2 apresenta um resumo de trabalhos nos quais se utiliza os HPAs no preparo de catalisadores.

**TABELA 2.2 – TRABALHOS REALIZADOS EMPREGANDO OS HETEROPOLIÁCIDOS, IMPREGNADOS EM SUPORTES DE CATALISADORES OU NÃO, EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.** CONTINUA

Autor	Resumo do Trabalho
Devassy, Halligudi (2006)	Impregnaram o ácido síicotúngstico (STA 15 %) na zircônia e obtiveram um catalisador com diferentes temperaturas de calcinação (600 a 850 °C).
Chimienti <i>et al</i> (2001)	Prepararam catalisadores impregnando o ácido fosfotúngstico (TPA) e o síicotúngstico (STA) no carvão foi obtido usando a técnica de impregnação de equilíbrio.
Newman <i>et al</i> (2005)	Prepararam uma série de catalisadores de ácido fosfotúngstico impregnando de 0,3 – 63 % do HPW/SiO <sub>2</sub> . Utilizou-se o método da impregnação.
Vázquez <i>et al</i> (2000)	Obtiveram catalisadores impregnando ácido fosfomolíbico (MPA) e fosfotúngstico (PTA) em SiO <sub>2</sub> .
Zhao <i>et al</i> (2007)	Prepararam catalisadores HPW/SiO <sub>2</sub> , pela impregnação da sílica (484 m <sup>2</sup> /g) com uma solução aquosa de HPW durante 24 h à temperatura ambiente. Evaporou-se o excesso de solvente e obteve-se o gel que foi extraído por refluxagem em diclorometano para remover o líquido iônico e então seco a 80 °C, e o HPW/SiO <sub>2</sub> <sup>-3</sup> com 20 % de carregamento do HPW foi obtido.

**TABELA 2.2 – TRABALHOS REALIZADOS EMPREGANDO OS HETEROPOLIÁCIDOS, IMPREGNADOS EM SUPORTES DE CATALISADORES OU NÃO, EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO. CONCLUSÃO**

Santos <i>et al</i> (2010)	Impregnaram o HPW na sílica e obtiveram um catalisador suportado (40 % HPW/SiO <sub>2</sub> ) com 60 g de SiO <sub>2</sub> Aerosil 380 com 100 mL de uma solução aquosa, contendo 40 g do ácido dodecafosfotúngstico.
Oliveira <i>et al</i> (2010)	Prepararam o catalisador de xH <sub>3</sub> PW/ZrO <sub>2</sub> . O ácido fosfotúngstico foi recristalizado em solução do ácido hidrolórico (0,1 Mol.L <sup>-1</sup> ) antes do processo de impregnação. A ZrO <sub>2</sub> foi usada sem nenhuma purificação ou tratamento. Diferentes quantidades de H <sub>3</sub> PW foi dissolvido em solução aquosa de HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> . As amostras obtidas foram planejadas anteriormente xH <sub>3</sub> PW/ZrO <sub>2</sub> onde x = 5, 10, 15, 20, 25, 40 e 60 % de carregamento do H <sub>3</sub> PW (% em peso) impregnado na ZrO <sub>2</sub> .

## 2.6 ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO

O método aqui descrito para obtenção ácido fosfotúngstico a partir do tungstato de sódio, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e fosfato dissódico, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, dissolvidos em água fervente, a 100 °C com agitação magnética, foi estudado por Kozhevnikov (2002). Algumas gotas de ácido clorídrico concentrado são adicionadas sob agitação constante. O ácido fosfotúngstico começa a precipitar, quando uma quantidade do ácido clorídrico é adicionada. Após, resfria-se a solução e adiciona-se éter etílico que, após agitação, verifica-se a formação de três fases distintas. Adicionalmente, pode-se colocar mais água para dissolver o cloreto de sódio, se houver necessidade. O heteropoliácido que constitui a camada inferior do soluto, foi lavada diversas vezes com água para que o éter etílico que foi adicionado seja suficiente para formar a terceira camada. Essa fase foi então separada e aquecida para evaporação do líquido sob corrente de ar quente. O material sólido foi seco até peso constante a 70 °C para obter-se a estrutura  $\alpha$ -H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> com 6 – 7 moléculas de água, com rendimento em torno de 80 % com relação ao tungstato de sódio (KOZHEVNIKOV, 2002; ROCHA *et al*, 2010).

O ácido fosfotúngstico é considerado o HPA mais forte da série destes compostos devido à sua facilidade de formar carbocátions (DIAS *et al*, 2003). O mesmo, também chamado de ácido tungstofosfórico (PTA), é um heteropoliácido que tem a fórmula química,  $H_3PW_{12}O_{40}$ . O PTA possui ponto de fusão a 89 °C com 24 moléculas de  $H_2O$  de hidratação. É inodoro, solúvel em água (200 g / 100 mL), não possui alta toxicidade, mas é um ácido moderadamente irritante (TRIVENI, 2008). Esse reagente é estável a um pH próximo a 3 (DAMYANOVA, CUBEIRO, FIERRO, 2003).

Os HPAs são ácidos de Bronsted fortes e sua acidez é maior do que a de catalisadores sólidos tradicionais como muitas zeólitas e muitos óxidos mistos (DEVASSY, LEFEBVRE, HALLIGUDI, 2005; DIAS *et al*, 2003; DUPONT, LEFEBVRE, 1996; KOZHEVNIKOV, 1998; NIKUNJ, ANJALI, 2005; OKUHARA, MIZUNO, MISONO, 1996). Além disso são considerados superácidos por muitos pesquisadores. Existem vários tipos de reações catalíticas em fase sólido-líquida envolvendo HPAs, e há muitos registros de processos catalíticos envolvendo estes heteropoliácidos sólidos em fase líquida. Destacando-se entre os HPAs o  $H_3PW_{12}O_{40}$ , pois além de ser o mais forte da sua série de compostos é o mais utilizado entre os pesquisadores (DRAGO, DIAS, MAIER, 1997; KENGAKU, MATSUMOTO, MISONO, 1998).

## 2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Na aplicação de adsorventes sólidos e catalíticos são necessárias caracterizações multivariadas que envolvem a determinação da sua composição química, cristalográfica e da sua estrutura geométrica, entre outras. Depende também de propriedades mecânicas e de superfície e da função de distribuição de energia, assim como a distribuição da forma e o tamanho dos poros no material. A completa elucidação das propriedades implicará no entendimento do mecanismo de reação em que estes irão atuar, portanto, várias técnicas são empregadas atualmente na caracterização de materiais catalíticos.

As técnicas que serão utilizadas neste trabalho vão desde espectroscopia (UV-VIS), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), determinação de propriedades texturais, tais como volume de poros, área superficial, porosidade, que serão avaliadas por isoterma de adsorção (BET).

Além das técnicas citadas anteriormente, a aplicação deste suporte catalítico será avaliada em reações de esterificação, portanto a determinação dos parâmetros envolvidos foram efetuados e os produtos de reação foram qualificados e/ou quantificados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG/MS).

### 2.7.1 B.E.T. – MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

O método de adsorção de nitrogênio B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller), usado para a obtenção da área específica, mede todas as áreas acessíveis à molécula de nitrogênio, como poros, trincas e cavidades, presentes nos agregados de carga. Como a molécula de nitrogênio é muito pequena, o método de adsorção de N<sub>2</sub> pode resultar em áreas específicas muito maiores do que os valores reais. Esse método é muito empregado para obter-se, além da área superficial do material, o volume de poros. Na área de catálise é muito importante, também para saber o espaço existente de impregnação do componente ativo no suporte.

Generalizando, o Método B.E.T. pode estar relacionado com as isotermas de adsorção de multicamadas de Langmuir. Na análise, à medida que a pressão do gás aumenta, ocorre a formação de multicamadas nas zonas já recobertas antes de ocorrer a formação de uma monocamada que corresponderá ao recobrimento total (GAUDEN *et al*, 2010).

A área superficial,  $a_{BET}$ , é calculada através do  $n_m$  (número de mols de soluto por grama de sólido necessários para formar a monocamada sob a superfície), considerando um vapor para a área ( $\sigma$ ) ocupada por molécula do adsorbato (isto é, área molecular seccional efetiva) na monocamada completa (ERTL *et al*, 2008). Assim calcula-se a  $a_{BET}$  pela Equação 1,

$$a_{BET} = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad (\text{Equação 1})$$

$n_m$  é a área projetada média da molécula de adsorbato (calculada a partir de dados de densidade do líquido,  $\sigma$  é a capacidade da monocamada e L é o número de Avogadro.

Por razões diversas, o nitrogênio geralmente é o adsorbato mais conveniente para determinação da área superficial de sólidos não porosos, macroporosos ou mesoporosos (ERTL *et al*, 2008).

A análise da superfície da sílica foi feita usando a Equação 2 de BET de adsorção de gás de multicamadas a pressões relativas,  $P/P_0$  é dada como a seguir (SINGH, 2008).

$$\frac{1}{W \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

$V$  é o volume do gás adsorvido à pressão  $P$ ,  $V_m$  é o volume de gás adsorvido na monocamada (expresso nas mesmas unidades de  $V$ ),  $P_0$  é a pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura a que é efetuado o ensaio e  $C$  é a constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás dada pela Equação 3,

$$c = e^{\frac{q_a - q_L}{RT}} \quad (\text{Equação 3})$$

$q_a$  é o calor de adsorção na primeira camada e  $q_L$  é o calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas.

A fim de se determinar a impregnação do PTA na superfície da sílica utilizou-se a caracterização pela adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K, e o modelo B.E.T. foi utilizado para determinar a área superficial e volume do poro.

### 2.7.2 FISISSORÇÃO DE GASES

A adsorção física é, em geral, um fenômeno interfacial. Ela ocorre quando um gás (o adsorvente) é levado ao contato com a superfície do sólido (o adsorbato). As forças aplicadas na fisissorção são as mesmas responsáveis pela condensação de vapores e os desvios de comportamento de gás ideal (ERTL *et al*, 2008).

Vários tipos de interações específicas são ocasionados quando moléculas polares são adsorvidas em superfícies iônicas ou polares, mas o processo ainda é considerado como fisissorção a menos que haja alguma forma de ligação química (ERTL *et al*, 2008).

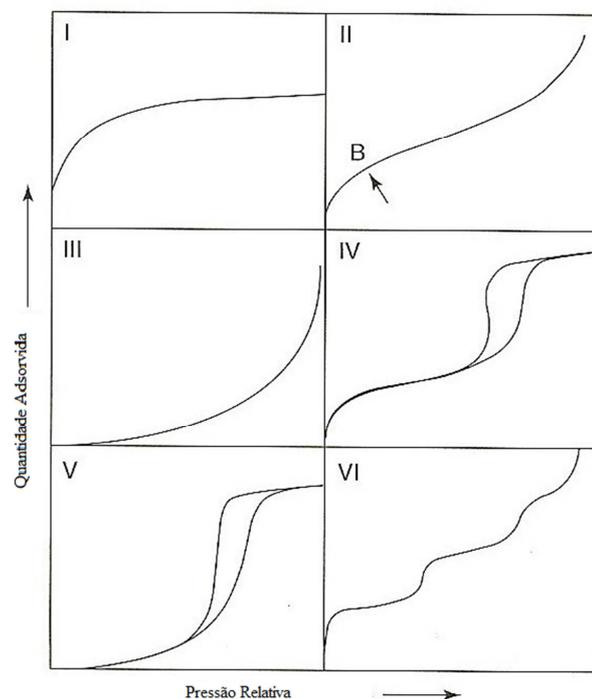
O montante,  $n$ , de gás adsorvido por unidade massa do adsorvente é dependente da pressão de equilíbrio, da temperatura  $T$  e da natureza do sistema sólido - gás.

Se o determinado gás está abaixo da sua temperatura crítica e o adsorvente é mantido em uma temperatura constante, a curva isotérmica de adsorção do sistema gás-sólido dado é dada pela equação 4:

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $p_0$  é a pressão de saturação do adsorbato à temperatura  $T$ . A curva isotérmica de adsorção geralmente é apresentada em forma gráfica, entre o montante adsorvido e a pressão de equilíbrio ou pressão relativa, na temperatura conhecida (ERTL *et al*, 2008).

O primeiro passo na interpretação de uma isoterma de fisissorção é a inspeção da sua forma. A classificação de curvas de fisissorção e de histerese associados estão apresentados na Figura 2.5 que foi proposta pela IUPAC. Ela ainda fornece um ponto de partida para identificar a adsorção e os mecanismos de preenchimento dos poros, e então, decidir quais procedimentos computacionais será mais bem aplicado para atingir as informações quantitativas mais precisas (ERTL *et al*, 2008).



**FIGURA 2.5 – TIPOS DE ISOTERMAS DE FISSORÇÃO**

FONTES: ERTL *et al* (2008)

Em todos os casos, a quantidade de vapor adsorvido aumenta gradualmente, à medida que a sua pressão parcial aumenta, sendo, para um dado valor  $p/p_0$ , equivalente à

formação de uma monocamada, aumentando em seguida para formação de multicamadas e, em seguida, para a eventual formação de uma fase condensada (ERTL *et al*, 2008).

Tipo I – é também chamada isotérmica de Langmuir. O valor correspondente à curva é por vezes atribuído à formação de uma monocamada em sólidos não porosos. É típica da adsorção em sólidos microporosos (zeólitos, e carbono ativado, por exemplo). Se a superfície é quase plana, a adsorção de multicamadas só é possível em uma pequena área superficial. A inclinação mais íngreme para valores mais baixos da razão  $p/p_0$  se deve ao fato de que as interações adsorvente-adsorbato são reforçadas em ultramicroporos, resultando em microporos de razões  $p/p_0$  muito baixas (ERTL *et al*, 2008).

Tipo II – é normalmente encontrado em estruturas constituídas por macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm). O ponto B correspondente à formação de uma monocamada. Uma curvatura mais gradual (isto é, um ponto menos distintivo de B) é uma indicação de um montante significativo de sobreposição da cobertura da monocamada e o ataque da adsorção da multicamada. A não reversibilidade de uma curva isotérmica pseudo-tipo II é manifestada na forma do laço de histerese H3. A forma do ramo de adsorção parece indicar uma adsorção da monocamada na multicamada, desde que não haja limite na adsorção em altos valores de  $p/p_0$ . Tais isotermas muitas vezes são observadas com partículas parecidas agregadas a uma superfície plana, dando origem a grupos de poros em forma de fendas não rígidas (ERTL *et al*, 2008).

Tipo III – é convexa para toda a gama de pressões parciais de adsorbato, não exibindo um ponto B. É relativamente rara e é típica de um sistema em que as forças de adsorção são relativamente fracas (ERTL *et al*, 2008)

Tipo IV – é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Para baixos valores de  $p/p_0$  a isoterma é similar à Tipo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de  $p/p_0$ , onde a condensação capilar, no interior dos poros ocorre. Observa-se, frequentemente, um efeito de histerese associado à condensação nos poros. Observa-se igualmente a formação de um patamar para uma pressão próxima da saturação, para sólidos com diâmetros entre 2,5 e 20 nm (ERTL *et al*, 2008).

A curva correspondente à condensação capilar pode ser usada para determinar a distribuição dos diâmetros de poros.

Tipo V – Na faixa de baixo  $P/P_0$ , esta isoterma é semelhante a do tipo III e pode ser atribuída por interações fracas do adsorvente com o adsorbato. Porém em condições de  $P/P_0$  maior, o agrupamento molecular é seguido pelo preenchimento dos nano e microporos.

Tipo VI – é representativa na Adsorção de camada por camada em uma superfície altamente uniforme. A altura dos desníveis representa a capacidade de cada camada adsorvida, ao passo que a nitidez do degrau é dependente do sistema e da temperatura. Entre os melhores exemplos do Tipo VI de curvas isotérmicas são os obtidos com argônio ou criptônio a baixas temperaturas, em carvões grafitados (ERTL *et al*, 2008).

Deve-se salientar que a determinação de áreas específicas a partir de dados de adsorção de moléculas gasosas é dificilmente aplicável quando as dimensões dessas moléculas se aproximam da dimensão dos poros (ERTL *et al*, 2008).

No caso de sólidos microporosos, em que esta situação é frequente, é habitual efetuar adsorções de moléculas de dimensões crescentes. A diminuição súbita da quantidade adsorvida, com o aumento da dimensão das moléculas de adsorbato, determina o maior diâmetro dos poros do sólido testado (ERTL *et al*, 2008).

Os procedimentos experimentais usados para determinar o montante de gás adsorvido dependem de medição do gás retirado da fase gasosa (isto é métodos volumétricos ou manométricos) isto implica na medição direta da mudança na massa do adsorbato (por métodos gravimétricos) (ERTL *et al*, 2008).

Por isso, é apropriado examinar em detalhes o alcance e limitações da fisiossorção como um meio de determinar a área superficial e porosidade de catalisadores (ERTL *et al*, 2008).

## 2.8 DEFINIÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

O número de rotações (TON) e de frequência (TOF) são dois valores importantes para comparar a eficiência do catalisador. Suas definições, no entanto, variam um pouco entre os três campos da catálise. Em catálise homogênea, o TON é o número de ciclos que um catalisador pode ser utilizado antes de desativar, isto é, o número de moléculas de catalisador A que pode converter em moléculas B. O TOF é simplesmente TON/h, ou seja, o número de moléculas de A que uma molécula de catalisador pode converter em moléculas B em um segundo, minuto, ou hora. Na catálise heterogênea, TON e TOF são frequentemente definidos por número de sítios ativos, ou catalisador por grama. Isto porque não se sabe exatamente quantas moléculas do catalisador há na superfície. Em biocatálise, o TON e TOF são definidos pela taxa medida quando todas as moléculas da

enzima são complexadas com um reagente, dividido pela concentração da enzima total (ROTHENBERG, 2008).

É essencial que inicialmente para se definir atividade catalítica a princípio é necessário estimar os fenômenos catalíticos envolvidos no processo. Tendo frequentemente a atividade catalítica referenciada, pode-se especificar precisamente o quanto este termo é significativo (THOMAS, THOMAS, 2008).

Geralmente, a taxa de qualquer reação catalítica sólida-gasosa ou líquida-sólida, pode ser expressa como o produto entre o coeficiente  $k$  (constante cinética da reação) e a pressão (ou concentração) dependente do termo da Equação 5 (INGLEZAKIS, POULOPOULOS, 2006):

$$taxa = kf(p_i) \quad (\text{Equação 5})$$

em que  $p_i$  é a pressão parcial do reagente  $i$ . O coeficiente  $k$  da reação catalítica pode ser incorporado pelo coeficiente de reação de vários elementos que estão envolvidos na reação. Por diversas razões esse coeficiente de reação deverá ser alterado dependendo das condições da reação (temperatura, pressão, concentrações superficiais, e outros), e é convencional fazer uso da equação de Arrhenius (Equação 6) (THOMAS, THOMAS, 2008):

$$\left[ k = A' \exp\left(\frac{-E'}{RT}\right) \right] \quad (\text{Equação 6})$$

$A'$  é independente da temperatura e do fator da pré-exponencial e  $E'$  é a energia de ativação aparente da reação catalítica.  $E'$  não pode ser considerada a energia de ativação verdadeira, devido o efeito da estrutura catalítica permanecer inalterada com a variação da temperatura, pois a concentração do reagente na superfície do catalisador irá, em geral, ser dependente da temperatura. Por essa e outras razões não é aconselhável definir atividade catalítica em termos da energia de ativação. É mais conveniente usar o conceito de número de rotações (TON) ou frequências de rotações (TOF) (Equações 5 e 6) (THOMAS, THOMAS, 2008).

O TOF (Equações 7 e 8) é simplesmente o número de vezes  $n$  que a atividade catalítica geral em questão pode ser calculada pelo número de sítios catalíticos por

unidade de tempo para um ponto fixo das condições reacionais (temperatura, pressão ou concentração dos reagentes) (THOMAS, THOMAS, 2008).

$$TOF = \frac{\text{número de moléculas de um dado produto}}{(\text{número de sítios ativos}) * (\text{tempo})} \quad (\text{Equação 7})$$

ou

$$TOF = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (\text{Equação 8})$$

S é o número de sítios ativos. Quando o número de sítios ativos S é conhecido, como geralmente ocorre em processos enzimáticos e em reações catalíticas homogêneas, o TOF pode ser especificado quantitativamente. Em catálise heterogênea, entretanto, muitas vezes é difícil se determinar o número de sítios ativos, mas S pode ser substituído pelo total, que é mais facilmente mensurável, com a obtenção da área de exposição do catalisador (THOMAS, THOMAS, 2008).

Em termos conhecidos de unidade total de área, o TOF pode sempre ser expresso pela massa ou pelo volume do catalisador, ou, em engenharia química, pelo volume do reator fechado. A IUPAC recomenda que o TOF, seja expresso em unidade total de área, ou também pode ser expresso em função da “área do reator”, mas não é muito indicada. O que é muito usado na literatura é indicar o TOF como a taxa do TON em relação ao tempo, em unidades de  $s^{-1}$ ,  $min^{-1}$  ou  $h^{-1}$ . (THOMAS, THOMAS, 2008).

## 2.9 PLANEJAMENTO FATORIAL

A quimiometria consiste, essencialmente, na aplicação de ferramentas estatísticas tanto na análise dos resultados quanto no planejamento dos experimentos, entre eles pode-se citar como exemplos o planejamento fatorial, o planejamento de misturas e otimização pelo método “simplex”. Tais técnicas não substituem o conhecimento que o profissional tem sobre o assunto, mas, se utilizada corretamente, permite que se obtenham mais informações sobre o sistema com um número menor de experimentos. Outra vantagem do planejamento fatorial é que se estudam todas as variáveis ao mesmo tempo. No caso de um estudo univariado corre-se o risco de ter que

reestruturar uma ou mais variáveis para analisar seu comportamento após o ajuste de outra variável (PASSONI, 1998).

Em qualquer área de pesquisa, quando há o interesse em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como limites inferior e superior de valores dessas variáveis. O planejamento experimental é a ferramenta mais utilizada atualmente para resolver esse tipo de problema. Através dele os pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

- a) redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- b) redução do tempo do processo;
- c) redução do custo operacional;
- d) melhoria no rendimento do processo.

Algumas aplicações típicas do planejamento de experimentos são:

- a) avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- b) avaliação de diferentes materiais;
- c) seleção de parâmetros de projeto;
- d) determinação de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos;
- e) obtenção de produtos que sejam mais fáceis de fabricar, que sejam projetados, desenvolvidos e produzidos em menos tempo, que tenham melhor desempenho e confiabilidade que os produzidos pelos competidores (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

Os três princípios básicos de um planejamento de experimentos são *replicação*, *aleatoriedade* e *blocagem*. Fazer um experimento com réplicas é muito importante por dois motivos. O primeiro é que permite a obtenção do erro experimental. A estimativa desse erro é básica para verificar se as observações nos dados são estatisticamente diferentes, ou seja, se é significativamente válido o estudo destas variáveis, ou se muitas vezes não é somente um erro da própria análise, que é chamada de incerteza de medição. O segundo motivo se refere ao fato de que, se a média de uma observação for usada para estimar o efeito de um fator no experimento, a replicação permite a obtenção de uma estimativa mais precisa desse fator.

Os métodos estatísticos requerem que as observações, ou os erros, sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente. Os experimentos, com suas réplicas,

devem ser realizados de forma aleatória, de modo a garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados. A blocagem é uma técnica extremamente importante, utilizada industrialmente, que tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento. Em certos processos pode-se controlar e avaliar sistematicamente a variabilidade resultante da presença de fatores conhecidos que perturbam o sistema, mas que não se tem interesse em estudá-los. A blocagem é usada, por exemplo, quando uma determinada medida experimental é feita por duas diferentes pessoas, levando a uma possível não homogeneidade nos dados. Outro exemplo seria quando um determinado produto é obtido sob as mesmas condições operacionais, mas em diferentes bateladas. De modo a evitar a não homogeneidade, é melhor tratar cada pessoa e as bateladas como um bloco (CALADO, MONTGOMERY, 2003). As variáveis são os fatores que se pretende estudar, como o tempo de reação, a porcentagem de catalisador, etc. Os métodos básicos usados para realizar um eficiente planejamento experimental têm como objetivos:

- a) a seleção do melhor modelo entre uma série de modelos plausíveis;
- b) a estimativa eficiente de parâmetros do modelo selecionado (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

### 2.9.1 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. A desvantagem do uso de mais níveis é que aumenta sobremaneira o número de pontos experimentais, em uma certa região de variáveis, que pode estar longe do ponto ótimo. O planejamento fatorial é uma maneira eficiente de prever interação entre os fatores. A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é  $2^k$ , onde o 2 significa o número de níveis e k o número de fatores. No caso de três níveis, tem-se  $3^k$  (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

Um planejamento de experimentos é dito ser ortogonal se (Equação 9):

$$\sum_{i=1}^n x_{ki}x_{li} = 0 \text{ e } \sum_{i=1}^n x_{ki} = 0 \quad \forall k, l, k \neq l$$

(Equação 9)

$n$  é o número de experimentos e  $x$  é a variável independente. Um planejamento de experimentos ortogonal leva a parâmetros independentes, ou seja, não há correlação entre os parâmetros, resultando em uma matriz diagonal para a covariância, se os modelos forem lineares e se não houver erros nas variáveis independentes. Todo planejamento fatorial com igual número de réplicas é ortogonal, mas nem todo planejamento ortogonal é fatorial. Quanto maior o número de níveis, menor a correlação entre dois parâmetros. No entanto, observa-se que a correlação diminui muito lentamente com o aumento do número de níveis (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

### 2.9.2 PLANEJAMENTO FATORIAL COM DOIS FATORES

Esse planejamento envolve apenas dois fatores, A e B, com  $a$  e  $b$  níveis, respectivamente e  $n$  réplicas (CALADO, MONTGOMERY, 2003). O modelo matemático é dado pela Equação 10.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{Equação 10})$$

$$\begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

em que  $\mu$  é a média global,  $\tau_i$  é o efeito do  $i$ -ésimo tratamento do fator, A,  $\beta_j$  é o efeito do  $j$ -ésimo tratamento do fator B,  $(\tau\beta)_{ij}$  é o efeito da interação entre  $\tau_i$  e  $\beta_j$  e  $\varepsilon_{ijk}$  é o

erro aleatório que segue a distribuição normal padrão, assim,  $\sum_{i=1}^a \tau_i = 0$  e  $\sum_{j=1}^b \beta_j = 0$ . Os

efeitos de interação são definidos de tal modo que  $\sum_{i=1}^a (\tau\beta)_{ij} = \sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij} = 0$ . Havendo  $n$  réplicas do experimento, tem-se um total de  $abn$  observações (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

### 2.9.3 PLANEJAMENTO FATORIAL 2K

O planejamento fatorial  $2^k$  utiliza  $k$  fatores analisados em 2 níveis. No caso de ter 4 variáveis,  $2^4 = 16$ , significando com isso que 16 experimentos devem ser realizados. Esse tipo de planejamento é particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho

experimental, quando se têm muitas variáveis a se investigar. Esse procedimento fornece o menor número de corridas com os quais os  $k$  fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. Consequentemente, esses planejamentos são largamente usados em experimentos de varredura de fatores (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

Preocupando-se com o meio ambiente, e as preocupações em se obter um catalisador ambientalmente correto, fez-se o estudo do planejamento fatorial que também se refere a métodos de prevenção ou eliminação da poluição. Pois se observar pela ótica da otimização, este consiste principalmente no desenvolvimento de um produto com menor custo de reagentes, e com menor desperdício, para que a rota catalítica seja limpa e industrialmente viável. Diversos autores vêm se preocupando também com a minimização dos custos e obtenção de um produto menos tóxico ao meio ambiente (DIAS *et al*, 2003; DIAS, PILLINGER, VALENTE, 2006, ARANDA *et al*, 2008).

No presente estudo utilizou-se a ferramenta do planejamento experimental para avaliar as condições de preparo do catalisador e as condições reacionais em meio heterogêneo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo que envolve materiais e métodos desse trabalho está estruturado em quatro partes, as quais estão assim divididas como apresentado na Figura 3.1:

**Primeira parte** – preparo do suporte catalítico – impregnação, calcinação e caracterização. Sílica foi seca a 600 °C durante 4 h e PTA a 130 °C também por 4 h. O preparo do catalisador foi 5 g de SiO<sub>2</sub> + ½ a 2 g de PTA (1:1 MetOH:H<sub>2</sub>O destilada, 10 mL de cada). Agitação durante 24 h a 150 rpm, filtração excesso de solução, secagem tipo A durante 8 h e calcinação 530 °C por 3 h. Caracterização do catalisador, da sílica e do PTA (MEV, DRX, FRX, TG/DTG, B.E.T. e UV-VIS).

**Segunda parte** – planejamento fatorial envolvendo a avaliação da atividade catalítica da reação de esterificação, quantificação e qualificação dos produtos. Catalisador preparado com taxa de carregamento de 2 g (SCROCCARO, 2009). Reações de esterificação com razão molar de MetOH:Ácido Esteárico variável (8:1, 10:1, 30:1, 50:1 e 70:1) e diferentes % de catalisador (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 %), totalizando um número de 40 amostras. Reações realizadas a 100 °C, com 2 h. Recuperação do catalisador por filtração a quente com distintos solventes. Secagem tipo A durante 8 h e calcinação 530 °C por 3 h. Caracterização do catalisador após recuperação (MEV, DRX, FRX, TG/DTG, B.E.T. e UV-VIS).

**Terceira parte** – estudo dos catalisadores impregnados em diversos solventes (Acetonitrila, HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> e MetOH:H<sub>2</sub>O destilada). Sílica foi seca a 600 °C durante 4 h e PTA a 130 °C também por 4 h. O preparo do catalisador foi 5 g de SiO<sub>2</sub> + ½ a 2 g de PTA e 20 mL do solvente. Reações a 100 °C, com 2 h de duração, razão molar de MetOH:Ácido Esteárico de 8:1 e 10 % de catalisador. Agitação durante 24 h a 150 rpm, filtração excesso de solução, secagem tipo A durante 8 h e calcinação 200 °C por 3 h. Caracterização do catalisador, da sílica e do PTA (MEV, DRX, FRX, TG/DTG, B.E.T. e FTIR).

**Quarta parte** – Catalisador otimizado, 0,5 g de PTA com 5 g de SiO<sub>2</sub> impregnado com HCl 0,1 M. Otimização da temperatura da reação (60, 80 e 100 °C), a razão molar de MetOH:Ácido e ácido esteárico (4:1, 6:1 e 8:1), a porcentagem de catalisador (5 e 10 %), e a avaliação de reuso do catalisador e da sua atividade catalítica (TON e TOF). Determinação dos sítios ácidos (adsorção de Piridina) e avaliado por FTIR.

FIGURA 3.1 – ESQUEMA DAS ETAPAS DO TRABALHO

### 3.1 MATERIAIS

Na primeira, segunda, e terceira partes os reagentes utilizados foram o PTA da marca Vetec, com 99 % de pureza, o metanol, também da marca Vetec com 99,8 % de pureza. O boletim de caracterização do PTA está listado na Tabela 3.1, fornecido pelo laboratório VETEC. O ácido esteárico utilizado da marca Merck, com 97 % de pureza e a sílica Grace Davison – Specialty Catalysts and Process Technologies, a sílica DAVICAT SI 1252 (SP550-10016), com 99 % de sua composição de SiO<sub>2</sub>. É uma sílica amorfa, também chamada de sílica gel, ou sílica gel hidratada com fórmula de SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O. A sílica é insolúvel em água e estável. Os parâmetros texturais foram determinados por B.E.T. (análise de adsorção de N<sub>2</sub>), os quais estão listados na Tabela 3.2.

**TABELA 3.1 – BOLETIM DE CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO**

<b>Características</b>	<b>Valores (unidades)</b>
Perda por ignição	Máx. 6 – 9 %
Amônio (NH <sub>4</sub> )	Máx. 0,002 %
Ferro (Fe)	Máx. 0,005 %
Potássio (K)	Máx. 0,02 %
Chumbo (Pb)	Máx. 0,005 %
Cloreto (Cl)	Máx. 0,005 %
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Máx. 0,01 %

FONTE: VETEC QUÍMICA

**TABELA 3.2 – PROPRIEDADES DA SILICA PELETIZADA**

<b>Características</b>	<b>Valores (unidades)</b>
Massa específica	2,1 g/cm <sup>3</sup>
pH (suspensão a 5%)	6,5-7,5
Área superficial	375 m <sup>2</sup> /g
Volume de poros	1,01 cc/g
Densidade volumétrica	0,3 a 0,7 g/cm <sup>3</sup>
Diâmetro médio de poros	11 nm
Tamanho médio das partículas	1,00 a 3,15 mm (99,8%) > 3,15 mm (0,2 % ) < 1,00 mm (0,04 %)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,10 %
Na <sub>2</sub> O	0,24 %
SO <sub>4</sub>	0,07 %
% Voláteis (950 °C)	4,7 %

FONTE: GRACE DAVISON – SPECIALTY CATALYSTS AND PROCESS TECHNOLOGIES, 2009.  
LOTE: Davicat® SI 1252 de 22 de maio de 2002.

Na quarta parte, o PTA utilizado foi da marca Merck, com 98 % de pureza, e seus dados estão listados na Tabela 3.3, para verificar se as conversões com o Vetec que é um produto nacional estariam parecidas com um produto importado, e avaliar o custo benefício entre os dois ácidos. Os reagentes passaram por alguns pré-tratamentos, como no caso da sílica que foi lavada com solução de HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> e posteriormente calcinada a 600 °C para remoção de qualquer impureza e toda umidade durante 4 h. O PTA foi seco a 130 °C para remoção da umidade também durante um período de 4 h, e o ácido esteárico foi utilizado conforme recebido (FRAILE *et al*, 2004; MORYS, SHILIEPER, 1995).

**TABELA 3.3 – BOLETIM DE CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO**

<b>Características</b>	<b>Valores (unidades)</b>
Solubilidade em água	≠ 0,01 %
Cloro (Cl)	≠ 0,01 %
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	≠ 0,01 %
Nitrogênio total (N)	≠ 0,005 %
Cobre (Cu)	≠ 0,001 %
Ferro (Fe)	≠ 0,002 %
Chumbo (Pb)	≠ 0,005 %
Perda por ignição (750 °C)	≠ 17 %

FONTE: MERCK

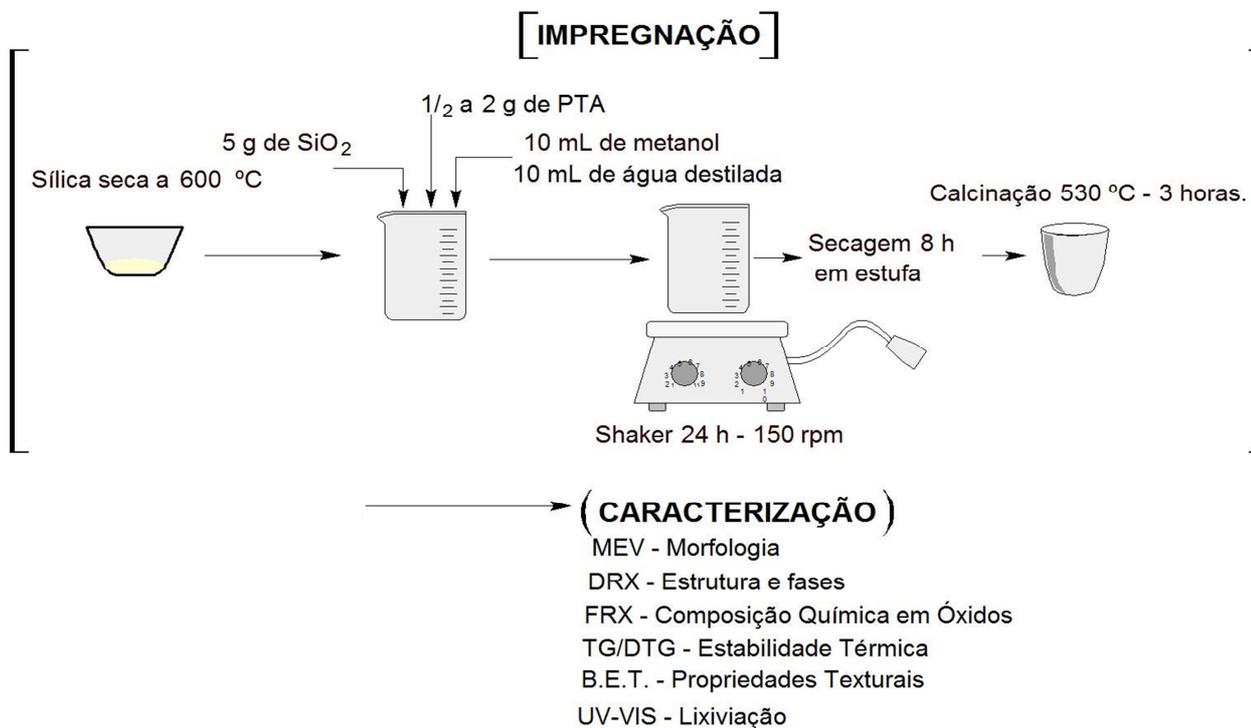
## 3.2 METODOLOGIAS

### 3.3 PRIMEIRA PARTE – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO

#### 3.3.1 CONDIÇÕES DE IMPREGNAÇÃO

A impregnação do PTA (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) na SiO<sub>2</sub> após pré-tratamento dos reagentes como descritos no item 3.1, foi realizada de acordo com a Figura 3.2. Um estudo foi feito para verificar as concentrações de impregnação, pois o PTA é o insumo de maior custo, e foi avaliado se com uma massa menor do que 2 g desse reagente não resultaria em percentagens altas de conversão dos ésteres

## 1ª PARTE – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR



**FIGURA 3.2** – ESQUEMA DAS ETAPAS DE PREPARO DO CATALISADOR NA PRIMEIRA PARTE.

Os experimentos realizados estão de acordo com as condições mostradas na Tabela 3.4. Os limites foram escolhidos da seguinte maneira, mantendo-se constante a massa da sílica e variando a massa do PTA. Assim, o mais interessante foi avaliar em que percentagem de carregamento do PTA, obtêm-se as maiores conversões dos ésteres.

**TABELA 3.4** – CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES

VARIÁVEIS	NÍVEIS			
SÍLICA	5 g	5 g	5 g	5 g
PTA	0,5 g	1,0 g	1,5 g	2,0 g

### 3.3.2 ESCOLHA E PREPARO DO SUPORTE – SECAGEM

Conforme o estudo preliminar realizado por Scroccaro (2009), no qual foram estudados todos os parâmetros de preparação do suporte (temperatura, tempo de secagem e calcinação), a condição de secagem A foi a que forneceu o catalisador com melhores características (Tabela 3.5). Nestas condições de secagem A e temperatura de calcinação de 530 °C, foi a que resultaram no maior valor de conversão de ésteres de 95,7 % quando comparada as outras maneiras de secagem B e C, que resultaram em conversões de 85,5 e 71,9 % respectivamente. Então esta condição foi fixada para o preparo dos catalisadores desta nova etapa.

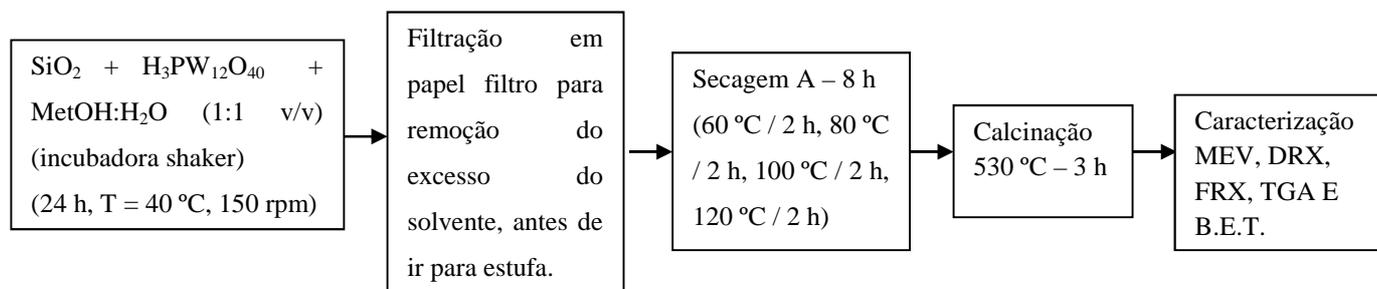
**TABELA 3.5 – CONDIÇÕES DE SECAGEM**

Condições de Secagem A	Condições de Secagem B	Condições de Secagem C
2 h a 60 °C	2 h a 60 °C	1 h a 60 °C
2 h a 80 °C	3 h a 80 °C	2 h a 80 °C
2 h a 100 °C	3 h a 120 °C	2 h a 100 °C
2 h a 120 °C		1 h a 120 °C

Uma etapa do processo de impregnação do heteropoliácido no suporte é a sua lavagem e pré-secagem. Deve ser retirada toda a água existente dentro dos poros do suporte, pois são nesses espaços que serão impregnadas as moléculas do PTA. Essa retirada da água foi realizada secando a sílica em uma temperatura de 600 °C, após a sua lavagem com HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> (MORYS, SCHLIEPER, 1995; FRAILE *et al*, 2004).

### 3.3.3 IMPREGNAÇÃO DOS ISOPOLIMETALATOS NO SUPORTE

O catalisador foi preparado e caracterizado da seguinte forma como apresentado na Figura 3.3:



**FIGURA 3.3 – ESQUEMA DAS ETAPAS DE PREPARO DO CATALISADOR**

Verificou-se que a agitação no preparo do catalisador foi de fundamental importância para uma melhor homogeneização do meio, e conseqüentemente, uma melhor impregnação. Esse método como visto na literatura (REGALBUTO, 2007) é o mais utilizado devido a sua facilidade e eficiência diante dos demais métodos.

Realizaram-se impregnações no suporte com quantidades de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g do PTA e os suportes impregnados foram analisados antes e depois de sua utilização na reação de esterificação. A análise química permitiu avaliar com segurança a melhor quantidade do PTA. A taxa de impregnação do PTA na sílica, foi calculado conforme o Anexo I.

### 3.3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A CARACTERIZAÇÃO

Os materiais antes de serem analisados tanto no DRX, no TG/DTG como no FRX, foram previamente moídos em um moinho de pulverização, no qual foi utilizada uma panela de ferro, pois como o material contém tungstênio, não pode ser utilizada a panela do mesmo elemento.

### 3.3.5 CARACTERIZAÇÃO POR DRX – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O difratômetro de raios X utilizado nesta caracterização foi um Philips PW 1830, com fonte de radiação de  $K\alpha$  do cobre. A análise foi feita com o ângulo em  $\theta = 0^\circ$  até  $70^\circ$ . Estas análises foram realizadas no LAMIR/UFPR. A mesma técnica foi utilizada para verificar quais as fases formadas na sílica após sua impregnação, depois da utilização nas reações e subsequente recuperação.

### 3.3.6 CARACTERIZAÇÃO POR FRX – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para determinação dos óxidos presentes no suporte antes e depois da impregnação. O FRX utilizado foi um equipamento Philips modelo PW 2400 SAMPLE CHANGER com fonte de ródio. A técnica aqui empregada foi a do “copinho” que trabalha com atmosfera inerte de hélio, na temperatura ambiente. Esta análise foi realizada no LAMIR/UFPR. Após a análise por FRX 2 g de

amostra são calcinadas a 1000 °C por 2 h, para determinação da perda ao fogo por gravimetria, sendo determinados a concentração de orgânicos como carbono na amostra.

### 3.3.7 CARACTERIZAÇÃO POR MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises superficiais e texturais dos catalisadores, antes e após a impregnação realizadas por MEV no equipamento de bancada marca FEI, e modelo PHENOM com elétrons retroespalhados em uma primeira etapa. Na outra etapa, utilizou-se o equipamento da Philips, modelo XL-30, com detector de energia dispersiva de raios X (EDS), marca EDAX.

Todas as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, em uma metalizadora marca Bal TEC, modelo SCD-005, e levadas para o equipamento, assim as imagens no MEV foram realizadas, colocando-se o porta amostra em um dispositivo que tem controle de altura do foco dentro do equipamento. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no LACTEC/UFPR e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR).

### 3.3.8 CARACTERIZAÇÃO POR B.E.T. – MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A técnica de adsorção de nitrogênio pelo do método B.E.T. foi utilizada para determinação das propriedades texturais, porosidade, área superficial e volume dos poros usando o modelo BJH (BARRET, JOYNER, HALENDA, 1951). O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio, marca Quantachrome, modelo: NOVA 1200, a amostra foi seca a 120 °C durante 2 h, e o ensaio foi realizado no LACTEC/UFPR.

### 3.3.9 CARACTERIZAÇÃO POR TGA – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Esse método permitiu avaliar as variações das massas com a temperatura. Estas análises foram realizadas em um equipamento TG/SDTA 851 E, marca: Metler Toledo, em atmosfera de oxigênio, usando um cadinho de alumina. Estas análises foram feitas no

LAMIR/UFPR. A análise da amostra iniciou (10 a 16 g) em 30 °C sob atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 1000 °C.

### 3.4 SEGUNDA PARTE

#### 3.4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Um planejamento fatorial para otimizar as condições reacionais foi realizado, no qual fixou-se a temperatura de reação em 100 °C, e variou-se a razão molar do MetOH:Ácido Esteárico, e a porcentagem de catalisador. Foram realizados 8 planejamentos experimentais 2<sup>k</sup>, de acordo com as conversões obtidas, varrendo-se um grande número de possibilidades para poder encontrar o local aproximado de onde estaria o ponto ótimo.

#### 3.4.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM O CATALISADOR

O estudo consistiu em uma triagem para a determinação da temperatura ótima de trabalho, tendo como base a reação homogênea com o PTA durante 2 h, a 80, 100 e 120 °C, com uma razão molar de 50:1 (MetOH:Ácido Esteárico) (SCROCCARO *et al*, 2012). As reações foram feitas com 25 % de catalisador e os rendimentos foram de 100 % para as três temperaturas avaliadas. A partir destes resultados, optou-se então trabalhar com a temperatura de 100 °C no sistema heterogêneo, por ser a temperatura média avaliada. Fixou-se esta temperatura devido o fato que se esta variável fosse colocada no planejamento fatorial, o número de experimentos ia aumentar muito. Posteriormente foi realizada a otimização da reação heterogênea, inclusive da melhor temperatura de trabalho.

Os parâmetros mantidos fixos foram a temperatura (100 °C) e o tempo de reação (2 h). A Tabela 3.6 mostra as variáveis estudadas, no qual realizou-se o planejamento fatorial, idealizado no Software Minitab, com 2 fatores para avaliar melhor o efeito da razão de MetOH:Ácido Esteárico e da quantidade de catalisador empregada na reação. Estes níveis de trabalho vieram de estudos anteriores realizados por Scroccaro *et al* (2012) e a partir da bibliografia, que havia autores que trabalhavam com uma baixa razão molar enquanto outros autores, trabalhavam com razões molares maiores, desta forma, fez-se uma grande varredura para tentar abranger todo o universo em que poderia estar

incluído o melhor ponto deste trabalho. A partir desta otimização deu-se continuidade ao estudo.

**TABELA 3.6 – VARIÁVEIS DE ESTUDO E NÍVEIS**

<b>VARIÁVEIS</b>	<b>NÍVEIS</b>
Razão molar (MetOH:Ácido Esteárico)	8:1, 10:1, 30:1, 50:1, 70:1
Porcentagem do Catalisador (%)	5,10,15,20,25,30, 35 e 40

As reações foram feitas com variação da razão molar do álcool em relação ao ácido esteárico de 70:1, 50:1, 30:1, 10:1 e 8:1, e a porcentagem de catalisador foi de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 % g/g. As reações tiveram duração de 2 h e os produtos foram quantificados em um cromatógrafo com fase gasosa.

### 3.4.3 QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Na cromatografia gasosa por adsorção, o constituinte gasoso de interesse é adsorvido diretamente nas partículas sólidas da fase estacionária. Uma amostra líquida volátil ou gasosa é injetada em um septo dentro de uma câmara aquecida, na qual ela se evapora rapidamente.

O vapor é arrastado na coluna pelo gás He, N<sub>2</sub>, ou H<sub>2</sub>, onde ocorre o processo de adsorção e dessorção seletiva na fase estacionária sólida e os constituintes separados fluem para o detector, cuja resposta é mostrada num computador ou registrador. A coluna deve estar aquecida o bastante para proporcionar uma pressão de vapor suficiente para que os constituintes sejam eluídos (dessorção provocada por um fluxo de líquido ou de gás através de um adsorvente) num tempo razoável. O detector é mantido numa temperatura superior à da coluna, logo todos os constituintes serão gasosos (HARRIS, 2001).

A quantificação do éster (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>) foi realizada por cromatografia a gás (CG-FID) com um detector FID, coluna CP-SIL 5 CB, por um procedimento de calibração interna com metil-heptadecanoato em CHCl<sub>3</sub>. O teor de éster foi definido como a porcentagem do estearato de metila obtido a partir da concentração inicial deste no meio reacional. Todas as análises foram realizadas no Lacaut/UFPR. As condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.7.

**TABELA 3.7 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO CROMATOGRÁFO**

<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>Condições empregadas</b>
Gás de arraste na coluna	Hélio
Detector: ionização de chama	temperatura: 300 °C;
Temperatura no injetor:	250 °C;
Razão de split:	50:1;
Coluna	60 m x 0,32 mm de sílica fundida com 1,0 $\mu\text{m}$ de filme líquido, especificada como CP-SIL 5 CB da Chrompack Capillary Column;
Programa de temperatura do forno	T inicial de 250 °C permanecendo por 5 minutos, com elevação a 280 °C na razão de 20 °C/min, permanecendo nesta T por 14,5 minutos;
Tempo total de análise	21 minutos.

Nota: Desvio da Mediana menor que 1 %.

#### 3.4.4 LIXIVIAÇÃO DO ÂNION KEGGIN POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS

A avaliação da estabilidade química do ânion Keggin  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  (Figura 2.1) suportado na sílica, após o uso na reação de esterificação no meio metanólico foi determinada por espectroscopia de UV/VIS, com um equipamento da Varian Inc., modelo Cary 50 scan na região de 250 nm a temperatura ambiente. Essas análises foram realizadas no Lacaut/UFPR.

A lixiviação é a concentração do composto ativo que não ficou devidamente ligado à SiO após a impregnação, ou seja, é a medida da concentração do composto que se desprende do suporte e fica no meio reacional após a reação ter ocorrido. O heteropoliânion  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  foi mensurado na solução utilizando-se as seguintes condições analíticas: o solvente empregado foi água destilada, com correção da linha de base, feixe dual, absorvância máxima em 1, a varredura entre 200 a 800 nm, resolução 1 nm e a velocidade de varredura 4800 nm/min.

O monitoramento da presença do PTA por UV-VIS baseia-se nas bandas de absorção em 220 e 265 nm (atribuídas à transferência de carga ligante-metal), que estão associadas à presença do  $\text{H}_3\text{PW}$  dissolvido no meio reacional. Kozhevnikov, Kozhevnikova, Alsalmé (2008) consideraram que uma lixiviação até 2,7 % do heteropoliânion  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  em metanol é aceitável, podendo ser considerado um erro experimental, devido aos erros envolvidos na coleta da amostra do meio reacional.

O PTA foi dissolvido em metanol com uma concentração de 50 ppm, e depois foi diluído de maneira a preparar 5 soluções de concentrações de 1, 2, 4, 6 e 8 ppm, para preparar a curva de calibração.

As amostras foram coletadas do meio reacional e filtradas duas vezes com filtro do tipo Millipore estéril pvdf 33 mm, para garantir que estivessem isentas de impurezas. Após, diluiu-se a amostra com água destilada com um volume adequado, para que fosse possível a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Assim por meio de cálculos e da curva de calibração determinou-se o valor da lixiviação.

Pela Lei de Beer-Lambert (Equação 11) é possível calcular a quantidade de luz que a amostra irá absorver e assim calcular a concentração que deve estar a amostra para ser colocada no equipamento de UV/VIS. A amostra foi filtrada diversas vezes para garantir que o meio estivesse límpido. O valor de  $l$  utilizado é de 1 cm, que é o tamanho da cubeta de quartzo, e o valor de  $\epsilon$  é de 0,765 para o metanol (FRAILE *et al*, 2004).

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = \epsilon cl \quad (\text{Equação 11})$$

onde:

A = absorbância

$\epsilon$  = coeficiente de absorção molar

c = concentração do material absorvedor

l = caminho óptico

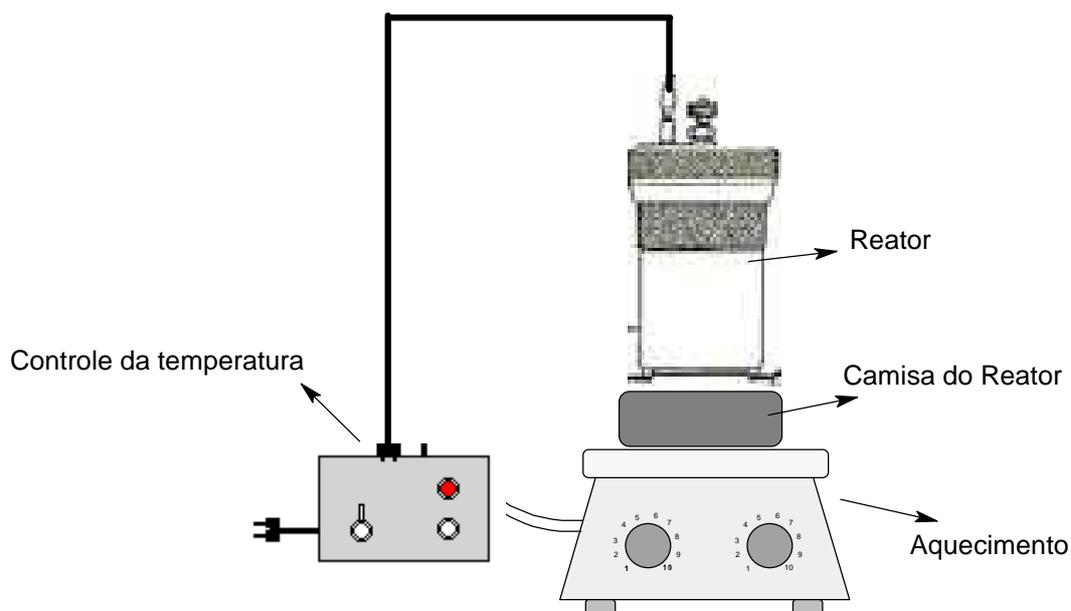
Outro método empregado para avaliar-se a lixiviação foi titular a solução sobrenadante do meio reacional com um agente redutor (solução de ácido ascórbico a 10 %), a qual reagirá com o íon Keggin formando um complexo de coloração azul. Este método é o indicativo da interação química do PTA com o suporte (GAO *et al*, 2007). Estes estudos irão confirmar a estabilidade do SiO<sub>2</sub> sob condições reacionais como suporte.

### 3.4.5 SISTEMA REACIONAL UTILIZADO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO

A esterificação do ácido esteárico com metanol, catalisada pelo PTA impregnado na sílica foi realizada em um reator de batelada (Figura 3.4). Esse reator é um vaso Parr, que suporta até 20 bar de pressão ( $\pm 19,7$  atm), com capacidade em torno de 200 mL,

totalmente vedado. Com um termopar acoplado para medir a temperatura em um sistema de aquecimento com uma chapa aquecida.

O processo foi efetuado sem agitação, devido o fato que se colocar um agitador mecânico há vazamento devido à alta pressão interna do reator, pois o metanol está a alta temperatura e com isso gera uma pressão elevada. A agitação magnética não foi possível, pois o catalisador é em “*pelets*”, e com a agitação feita dessa maneira, o catalisador perde sua forma e tamanho, ou seja, é destruído mecanica e estruturalmente. Mas a ausência de agitação pode ser justificada pelo fato de que este estudo foi uma pesquisa preliminar, para avaliar se seria possível dar continuidade em trabalhos futuros utilizando este catalisador em coluna, a qual não permitirá agitação. Confeccionou-se uma manta de aço comum, com lã de rocha para poder manter a temperatura do reator. A temperatura do reator foi mantida a 100 °C que corresponde a 3,5 bar de pressão (3,45 atm).



**FIGURA 3.4** – ESQUEMA DO REATOR EM BATELADA UTILIZADO NO TRABALHO

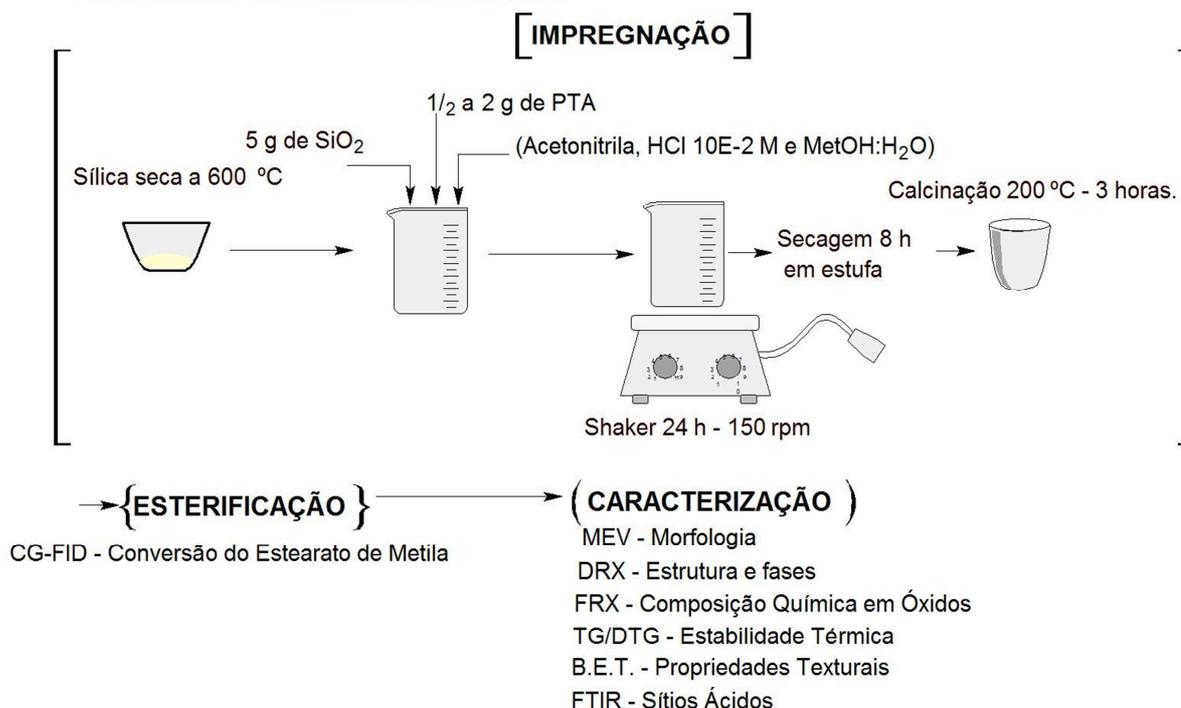
### 3.5 TERCEIRA PARTE

#### 3.5.1 PREPARO DO CATALISADOR

A etapa de impregnação do PTA ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) na  $SiO_2$ , onde foi variado o solvente do processo, está apresentado na figura 3.5. A partir da literatura foi possível verificar que no processo de impregnação os pesquisadores utilizam diversos outros solventes. Caliman *et al* (2005) impregnou o ácido fosfotúngstico em alumina com

soluções de etanol, água, acetonitrila e HCl (0,1 M e 0,5 M). Dias *et al* (2003) usou HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> para impregnar o H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em sílica gel. Bhure *et al* (2008) impregnou o H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em sílica utilizando como solvente o metanol.

### 3ª PARTE – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR EM NOVA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO



**FIGURA 3.5** – ESQUEMA DAS ETAPAS DE PREPARO DO CATALISADOR NA TERCEIRA PARTE.

Dessa maneira avaliaram-se as concentrações de PTA em sílica novamente, para verificar se uma quantidade menor que 2 g do PTA anteriormente usada, quando impregnada com outro solvente não seriam suficientes. As concentrações do PTA foram variadas nas quantidades de 0,5 a 2,0 g, com incremento de 0,5 g e manteve-se constante a massa do SiO<sub>2</sub> em 5 g, como realizado na Parte 1. Foram utilizados MetOH:H<sub>2</sub>O, acetonitrila e uma solução de HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> como solventes, na mesma proporção que na primeira parte, 20 mL (BARROS NETO et al, 2007).

Uma legenda que será utilizada no trabalho para abreviar os catalisadores obtidos nos diversos solventes está apresentada na Tabela 3.8.

Acetonitrila (99,5%), Metanol (MetOH) (99,8%) e HCl concentrado utilizados como solventes foram obtidos da VETEC e utilizados sem purificação prévia. Os demais reagentes utilizados possuem as mesmas especificações descritas no item 3.1.

**TABELA 3.8 – CATALISADORES NOVOS E USADOS IMPREGNADOS EM 5 g DE  $\text{SiO}_2$  EM DIVERSOS SOLVENTES**

KISN/KISU1	– 0,5 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)
KISN2/KISU2	– 1,0 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)
KISN3/KISU3	– 1,5 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)
KISN4/KISU4	– 2,0 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)
KISN5/KISU5	– 0,5 g de PTA (Acetonitrila)
KISN6/KISU6	– 1,0 g de PTA (Acetonitrila)
KISN7/KISU7	– 1,5 g de PTA (Acetonitrila)
KISN8/KISU8	– 2,0 g de PTA (Acetonitrila)
KISN9/KISU9	– 0,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )
KISN10/KISU10	– 1,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )
KISN11/KISU11	– 1,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )
KISN12/KISU12	– 2,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )

Nota: KISN – catalisador antes do uso; KISU – catalisador após o uso.

A solução de impregnação foi de 20 mL dos solventes descritos acima, sendo que para MetOH:H<sub>2</sub>O, foi usada uma solução 1:1. A solução de impregnação foi deixada sob agitação durante 24 h, em um shaker com temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm. Após esse processo foi realizada a filtração do excesso do solvente, secagem e calcinação. A secagem foi realizada durante 8 h utilizando a maneira A como já descrito no item 3.3.1. Posteriormente realizou-se calcinação a 200 °C, temperatura determinada devido à análise de degradação do PTA, que acima desta temperatura sofre decomposição como apresentado na Figura 2.3. A sílica foi preparada conforme descrito no item 3.1.

### 3.5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

As reações foram realizadas em triplicatas com todos os catalisadores apresentados na Tabela 3.8. Nesta etapa fixou-se as melhores condições reacionais obtidas das primeira e segunda partes, que foram, temperatura reacional de 100 °C, durante 2 h, razão molar de MetOH:Ácido Esteárico de 8:1 e 10 % de catalisador. Este novo estudo, foi idealizado para racionalizar o uso dos reagentes no preparo do catalisador, verificar a viabilidade de outro solvente, pois muitos autores (CALIMAN *et al*, 2005; DIAS *et al*, 2003; BHURE *et al*, 2008) investigaram diversos solventes para

impregnação, ao invés de somente o metanol, e encontrar assim as condições ótimas para o preparo deste.

### 3.5.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação foram realizadas todas como mencionadas no item 3.4.5. Estas condições de temperatura de reação, razão molar (MetOH:Ácido Esteárico) e porcentagem de catalisador, foram melhor otimizadas posteriormente, após a obtenção das melhores condições de impregnação do catalisador, este estudo foi feito em etapas desta maneira, devido ao alto número de variáveis, que deixariam o planejamento fatorial inviável. Muitas reações deveriam ser feitas, se todas estas variáveis fossem avaliadas conjuntamente, dispendendo além de uma quantidade enorme de reagentes, tempo, e análises para caracterizar os catalisadores que resultariam em um trabalho com um custo muito elevado.

Planejou-se um delineamento do tipo Fatorial Completo com 2 fatores, 2 níveis em cada fator com 1 réplica, conforme a matriz para do planejamento fatorial  $2^2$  detalhada na Tabela 3.9. Utilizou-se o *software* MINITAB para avaliação da atividade catalítica na reação de esterificação do ácido esteárico. Pelo delineamento do experimento foi construída uma matriz, na qual foi especificado cada um dos experimentos. O planejamento indicou o número de 40 ensaios, o qual foi realizado em 8 blocos, tendo como variável de resposta a conversão do reagente em estearato de metila.

**TABELA 3.9 – DELINEAMENTO FATORIAL MULTINÍVEL POR BLOCOS**

Fatores	2	Replicatas	1
Experimentos	40	Total de experimentos	40
Blocos	8	Total de blocos	8
Número de Níveis	2	2	2

As reações foram realizadas e a recuperação do catalisador foi efetuada por filtração a quente com clorofórmio. Este solvente foi utilizado, pois foi o que melhor limpou a superfície do catalisador, conforme imagens das microscopias de MEV discutidas posteriormente nos resultados e discussões.

O teor do éster obtido foi medido no cromatógrafo em fase gasosa. Avaliaram-se também concentrações de PTA de 0,1 g e 0,3 g, mas no melhor solvente obtido deste

planejamento, somente para confirmar a melhor concentração do PTA. Após essa etapa, puderam ser determinadas as condições ótimas do preparo do catalisador.

#### 3.5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os materiais antes de serem analisados no DRX, TGA e no FRX, foram previamente moídos em um moinho de pulverização como já descrito anteriormente. Também foram realizadas as análises de MEV e B.E.T em todos os catalisadores preparados com os diferentes solventes e nas diferentes quantidades, antes e após serem utilizados nas reações.

#### 3.5.5 IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS POR FTIR

Os grupos funcionais de todas as amostras foram investigados por um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), no equipamento VERTEX (BRUKER). As amostras foram feitas em pastilha de KBr 1 %, com 8 toneladas de pressão. As condições de obtenção do espectro foram no modo transmitância com 32 varreduras e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução na faixa de análise entre  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , no Departamento de Química/UFPR.

#### 3.5.6 DETERMINAÇÃO DA FORÇA E DISTRIBUIÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS

A distribuição e a força dos sítios ácidos dos sólidos de sílica contendo o PTA foram avaliadas utilizando a piridina como molécula sonda, a qual foi adsorvida na superfície do catalisador e avaliada por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A identificação de sítios ácidos foi realizada pela calcinação prévia de cerca de 100 mg de amostra à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 90 min e resfriados à  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a qual foi mantida durante todo o processo, para a ativação da superfície. Em seguida, os catalisadores foram transferidos para um balão de fundo redondo em uma manta térmica aquecida na faixa de  $120 - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio onde a amostra do catalisador entrou em contato com os vapores da piridina durante 1 h. Após isso, o sistema foi resfriado na presença do fluxo de nitrogênio até temperatura ambiente e os catalisadores armazenados em frascos âmbar.

### 3.6 QUARTA PARTE

#### 3.6.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Com as condições de impregnação do catalisador otimizadas (0,5 g PTA/5g SiO<sub>2</sub>, HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> como solvente, secagem do tipo A durante 8 h e calcinação a 200 °C durante 3 h), nesta etapa do trabalho fez-se um estudo minucioso das melhores condições reacionais.

Primeiramente estudou-se a otimização da temperatura da reação. As reações vinham sendo realizadas a 100 °C durante 2 h, então estudou-se também as reações a 60 e 80 °C no tempo de 2 h, para verificar se em temperaturas mais amenas a reação também teria uma boa eficiência. Posteriormente com a temperatura otimizada, realizou-se um novo planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, no qual as variáveis estudadas foram a porcentagem de catalisador e a razão molar MetOH:Ácido Esteárico. Estão apresentadas na Tabela 3.10 as variáveis e os níveis que foram estudados.

**TABELA 3.10 – VARIÁVIES DE ESTUDO E NÍVEIS**

VARIÁVEIS	NÍVEIS
Razão molar (MetOH:Ácido Esteárico)	6:1 e 8:1
Porcentagem do Catalisador (%)	5 e 10 %

Para certificar-se do valor otimizado das razões molares (MetOH:Ácido Esteárico) e a porcentagem do catalisador, resolveu-se fazer outro planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, no qual as variáveis estudadas também foram a porcentagem de catalisador e a razão molar MetOH:Ácido Esteárico. Está apresentada na Tabela 3.11 as variáveis e os níveis que foram estudadas nesta segunda etapa.

**TABELA 3.11 – VARIÁVIES DE ESTUDO E NÍVEIS**

VARIÁVEIS	NÍVEIS
Razão molar (MetOH:Ácido Esteárico)	4:1 e 6:1
Porcentagem do Catalisador (%)	5 e 10 %

#### 3.6.2 DEFINIÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

De acordo com o discutido anteriormente na revisão bibliográfica, o número de rotações (TON), é um dado muito importante quando trata-se de estudo de catalisadores. Este

corresponde ao número de moléculas de A que uma unidade de catalisador pode converter em B moléculas, e é calculado ao se dividir o número de mols das moléculas de B, neste caso o estearato de metila, produzidas em um intervalo de tempo pelo número de mols de um catalisador em questão (BENEDITO *et. al.*, 2003).

Além deste estudo e do cálculo do número de rotações e de frequência foi realizada a regeneração do catalisador no meio reacional. O catalisador foi utilizado 10 vezes e foi medida a conversão para avaliar ainda quantas vezes este seria ativo no meio reacional. As recuperações dos catalisadores foram realizadas por filtração a quente com clorofórmio, e posterior calcinação a 200 °C durante 3 h.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PRIMEIRA PARTE

#### 4.1.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

As condições experimentais exploradas inicialmente foram a variação da concentração de PTA, tendo a concentração de SiO<sub>2</sub> mantida constante, conforme item 3.3.

Nesta etapa, a variável crítica é não ultrapassar a temperatura de calcinação (530 °C) conforme estudo de Scroccaro (2009), visto que a estabilidade térmica das estruturas Keggin (temperatura em que todos os prótons dos ácidos são eliminados) diminui consideravelmente, conforme cita Kozhevnikov (2002).

Neste trabalho, considerando que a área superficial da sílica utilizada é de 375 m<sup>2</sup>/g e o ânion Keggin [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> ocupada de 1-10 m<sup>2</sup>/g, e seu tamanho é de 9,8 Å teoricamente poderá ser calculada pelos valores obtidos na análise por B.E.T., qual o teor máximo de H<sub>3</sub>PW para saturação da superfície do suporte (DIAS *et al*, 2003; OLIVEIRA *et al*, 2010; GAO, 2007; ZHAO, 2007). Este cálculo foi realizado durante o desenvolvimento do trabalho e a partir deste foi possível saber exatamente quanto de H<sub>3</sub>PW estava sendo impregnado na SiO<sub>2</sub>, o cálculo está apresentado no Anexo I.

Segundo Dias *et al*, (2003), moléculas ou clusters formadas pelos HPAs apresentam tamanho entre 50-500 Å, podendo variar de acordo com o teor de impregnação no suporte.

Dias *et al*, (2003) relatam que a dispersão do H<sub>3</sub>PW sobre o suporte da sílica é uma propriedade importante neste tipo de catálise, e a capacidade da monocamada pode ser estimada a partir da área superficial da sílica e o tamanho do cristal de H<sub>3</sub>PW.

Izumi *et al* (1983) citam que a sílica como suporte catalítico admite um teor de ácido em torno de 20-25 % para diferentes sistemas reacionais. Entretanto, Dias *et al* (2003) citam que a sílica pode admitir um teor de ácido de 20-50% em sua estrutura. Neste trabalho foram efetuadas variações na quantidade do PTA de 0,5 a 2,0 g e as porcentagens de carregamento do H<sub>3</sub>PW estão apresentadas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1– CONCENTRAÇÃO DO H<sub>3</sub>PW/SiO<sub>2</sub>

VARIÁVEIS	NÍVEIS			
SiO <sub>2</sub>	5 g	5 g	5 g	5 g
PTA	0,5 g	1,0 g	1,5 g	2,0 g
% H <sub>3</sub> PW/SiO <sub>2</sub>	5	11	19	29

Esses resultados indicam uma diminuição da dispersão do H<sub>3</sub>PW com o aumento do teor de ácido, o que é esperado devido à formação de um maior aglomerado na superfície da sílica como consequência da maior concentração de ácido impregnado no suporte (DIAS *et al*, 2003).

O tempo de contato entre a solução do ácido e o suporte é uma etapa muito importante no preparo do catalisador, por impregnação. Durante essa etapa, ocorre uma interação entre o suporte e o soluto, e a natureza das espécies presentes no sólido pode ser definida, antes de qualquer tratamento térmico, conforme observado por Pizzio *et al* (1998).

Este acompanhamento foi realizado por meio da análise de DRX e FRX, para a determinação do teor de óxidos (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e WO<sub>3</sub>) formados, sendo estes dois óxidos os indicadores da decomposição da estrutura Keggin. Entretanto, durante o desenvolvimento deste trabalho uma nova metodologia de quantificação da estabilidade do suporte foi efetuada segundo a metodologia apresentada por Gao *et al* (2007), que usa a propriedade do ânion Keggin para formar um complexo azul quando em contato com ácido ascórbico, e o aparecimento desta cor indica se houve lixiviação.

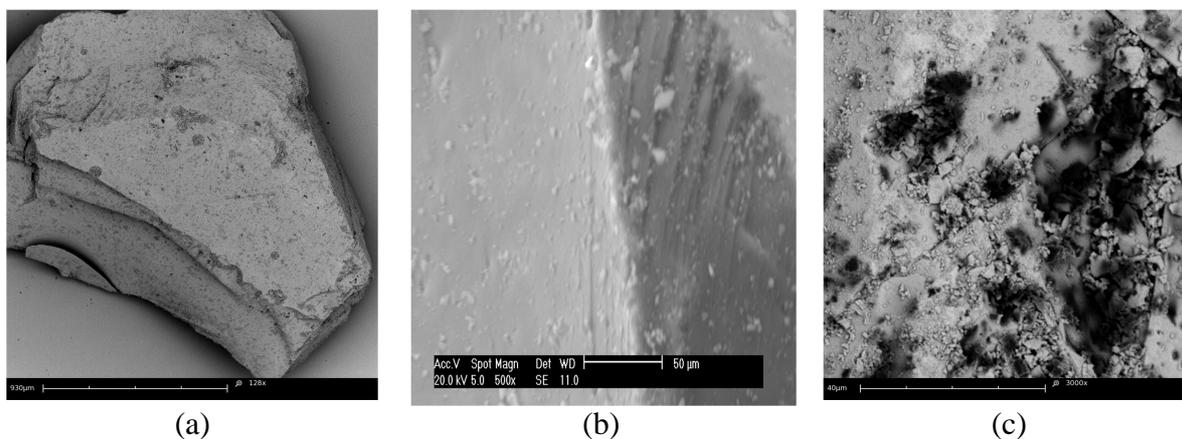
Avaliam-se também neste trabalho outros solventes na impregnação e foi realizado um planejamento fatorial, no qual se variou a quantidade destes e a concentração do PTA e do SiO<sub>2</sub>, com o intuito de otimizar as condições de preparo do catalisador.

Otimizou-se também a temperatura da reação de esterificação, razão molar de ácido esteárico:álcool e a % de catalisador. Investigou-se então a regeneração do catalisador a partir do seu reuso por 10 vezes no meio reacional e foi possível então obter-se o TON e o TOF.

#### 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

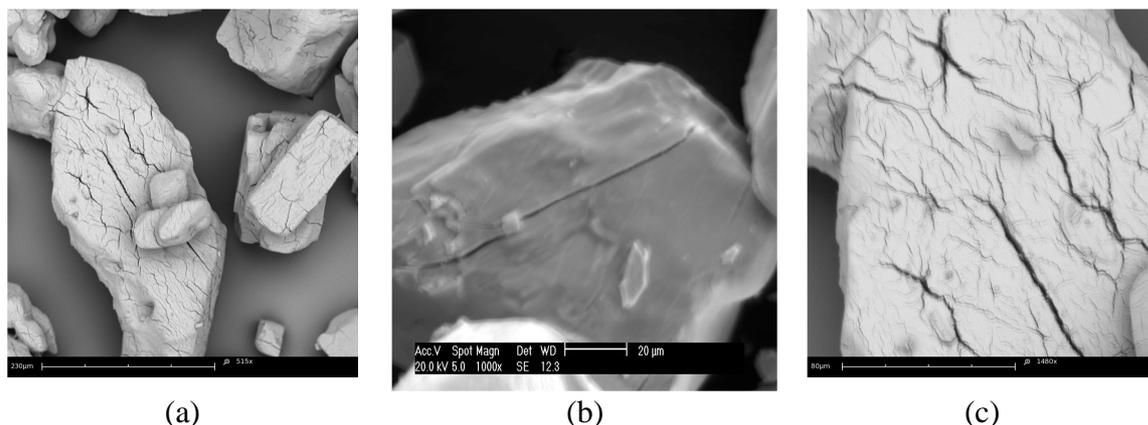
O suporte de óxido de silício (sílica) foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a impregnação com  $H_3PW_{12}O_{40}$  para avaliação da morfologia da superfície.

A Figura 4.1 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura para a sílica, com distintas magnificações. Na magnificação de 128 X (a) observa-se um aspecto de textura lisa, mas no aumento de 500 X (b) verifica-se que há superfície com sulcos com uma fase mais pulverulenta disposta na superfície (pontos mais claros), a qual foi confirmada pela análise de EDX “in loco”, mas não mostrada, o que indicou a presença de silício e oxigênio. Sobre a superfície no aumento de 3000 X (c) observam-se alguns pontos escuros, que devido ao efeito de interação feixe-amostra, concluiu-se que é a tendência que a sílica tem de formar aglomerados (MUSICÍ, VINCEKOVIĆ, SEKOVANIĆ, 2011).



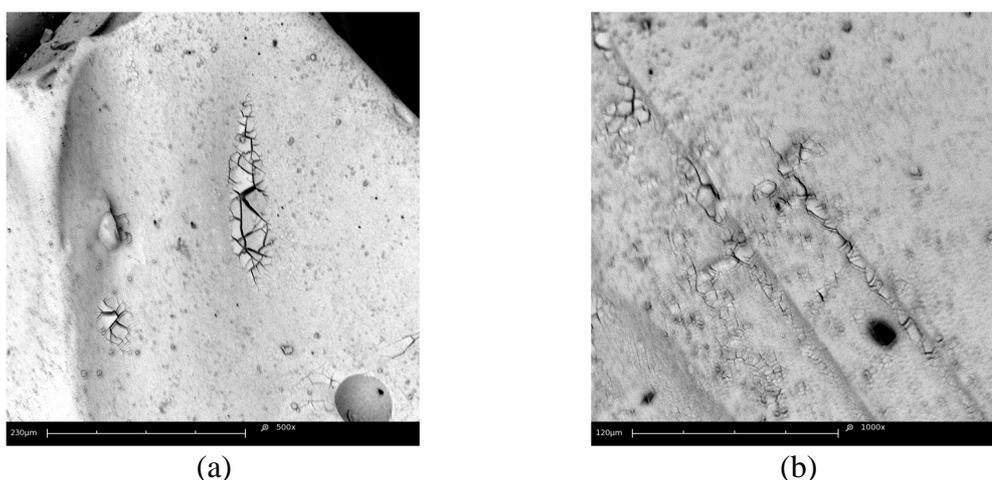
**FIGURA 4.1** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA  $SiO_2$  EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES (a) 128 X (b) 500 X e (c) 1480 X.

A Figura 4.2 mostra as micrografias de MEV para o ácido fosfotúngstico. Observa-se que esse material não é poroso e que a sua superfície mostra-se com aspecto estriado e sulcado. Na magnificação 1480 X (c) é possível verificar que há alguns cristais dispersos na Figura 4.2 (b). As magnitudes foram alteradas em relação à sílica, devido ao fato de que magnitudes muito altas na faixa de 3000 X, não foi possível visualizar nada, e já menores como 128 X a imagem ficou muito distante, não podendo fazer avaliações consideráveis sobre a estrutura do material.



**FIGURA 4.2** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO PTA EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES: (a) 515 X; (b) 1000 X; (c) 1480 X

A Figura 4.3 mostra os suportes preparados nas condições informadas na Tabela 4.1. O suporte analisado foi preparado na proporção de 5g de sílica/2 g de ácido. É possível perceber que a superfície da sílica ficou diferente da Figura 4.1, o que significa que o PTA teve uma boa dispersão sobre o suporte. Outro destaque é que a morfologia da superfície apresenta uma modificação, apareceram alguns sulcos na superfície do material que podem ser devido à calcinação, a alta temperatura e à pressão interna que pode ter surgido no interior do material. Outro aspecto importante é que o material ficou com a superfície um pouco modificada em relação às imagens da sílica, apresentando a aparência das rachaduras que aparecem no PTA, mas não implica em nenhuma perda de propriedade.



**FIGURA 4.3** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA  $\text{SiO}_2$ /PTA EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES: (a) 500 X; (b) 1000 X.

#### 4.1.2 ESTRUTURA DOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Todos os reagentes, SiO<sub>2</sub>, PTA e o catalisador novo obtido das etapas de preparação deste foram caracterizados para determinação das estruturas (fases) que foram originadas. A Figura 4.4 mostra o difratograma de raios X para a sílica, o PTA e o catalisador novo. No caso do SiO<sub>2</sub> (1), conclui-se que é um material de caráter amorfo (presença de halo amorfo em 2θ entre 10 – 20, caracterizado por um perfil de distribuição tipo gaussiana sem nenhuma intensidade indicando cristalinidade. Segundo Dias *et al* (2003), a sílica amorfa apresenta ângulo de difração 2θ = 22,5. Em todas as amostras utilizou-se um porta amostra de alumínio.

O difratograma de raios X para o H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2) apresenta um caráter altamente cristalino, com distintos planos de difração e intensidades altas. Este padrão de difração é complexo devido às várias estruturas existentes no ânion Keggin, bem como as interações devido às formas de protonação destes ácidos (DIAS *et al.*, 2003, ZHANG *et al.*, 2010). De acordo com Zhang *et al* (2010) e Izumi *et al* (1983) o PTA hexahidratado apresenta estrutura cúbica, com planos de reflexão (100, 110, 200, 040 e 400). 2θ = 10,55 (plano 100) é referente ao composto H<sub>3</sub>PW; para Dias *et al* (2003) e Kuang *et al* (2003) em 2θ = 25,89 e 35,31 tem-se o composto H<sub>3</sub>PW puro.

Dias *et al.*, (2003) encontraram padrão de difração similar a estes (número de intensidades entre 2θ = 10 – 50 °). Estes padrões são oriundos das formas cristalinas do H<sub>3</sub>PW, sendo a presença e a quantidade de máximos de intensidades proporcionais à quantidade de PTA impregnada no suporte. O ângulo 2θ = 10° está relacionado com o plano de difração (*h k l* (110)). O ângulo 2θ = 34° é característico do H<sub>3</sub>PW puro e 2θ = 22° é característico da sílica amorfa.

O difratograma do catalisador novo (3) apresenta um padrão de difração que evidencia características de ambas as fases, correspondendo à fase amorfa da sílica (halo amorfo) bem como o caráter da fase cristalina do ácido, sendo possível observar que algumas intensidades entre 2θ = 23,0, 23,8, 28,7, 33,7 e 38,5 são da fase cristalina do H<sub>3</sub>PW correspondente à estrutura Keggin, conforme é possível verificar estes padrões no difratograma do ácido puro (IZUMI, *et al.*, 1983, DIAS *et al.*, 2003). Isso demonstra que o ácido ficou disperso sobre a sílica.

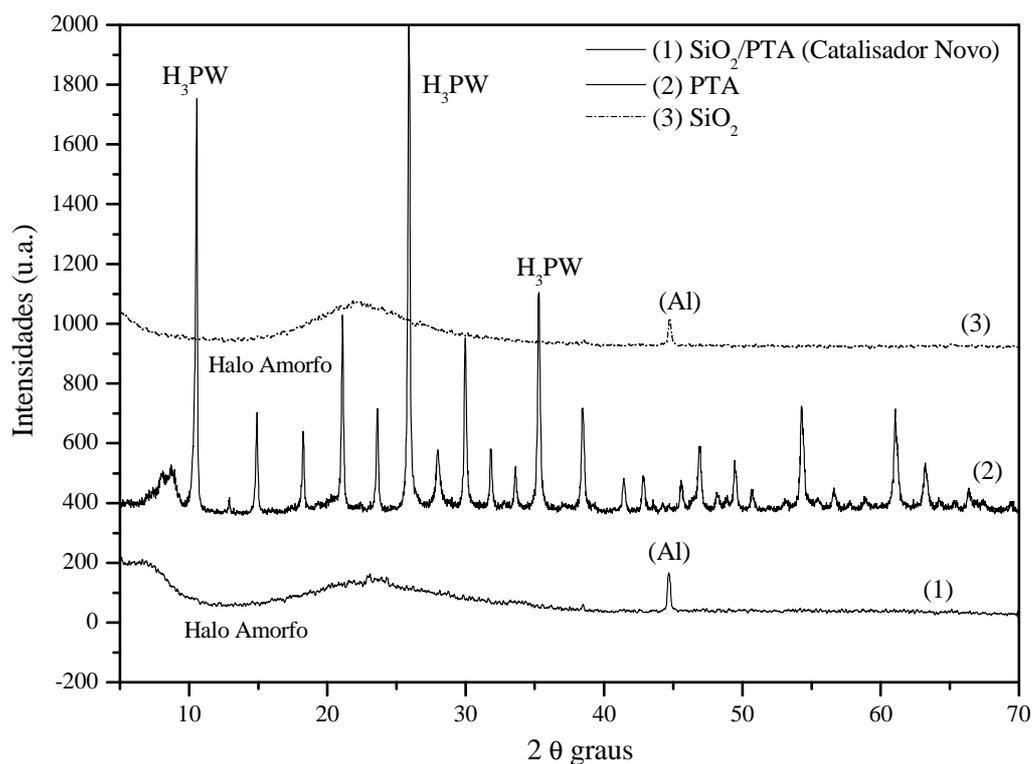


FIGURA 4.4 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

#### 4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR FRX

As amostras foram avaliadas por FRX para obter-se a composição química e a quantidade de óxido de tungstênio após sua utilização na reação. A amostra que apresentou menor variação no teor de óxidos foi a sílica impregnada com 2 g de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. A sílica da empresa GRACE também foi caracterizada para estabelecer a composição química e ser o parâmetro de referência do teor de óxidos.

A Tabela 4.2 mostra os valores da composição química da sílica. Os principais compostos são óxidos, alguns dos quais podem ser considerados contaminações ou impurezas nestes materiais, tais como TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, pois estão em concentrações mínimas, como listados nas especificações do fabricante. A PF (perda ao fogo a temperatura de 1000 °C) expressa os compostos orgânicos (voláteis) presentes nestas amostras mais o teor de água.

**TABELA 4.2 – \*COMPOSIÇÃO (%) DAS AMOSTRAS POR FRX**

Amostra	Teores (%)									
	SiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PF
SiO <sub>2</sub> (Pura)	93	0	0	0,2	0,2	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5g/0,5g)	88	6	0,8	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	< 0,1	4
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5 g/1,0g)	84	10	0,8	0,3	0,2	<0,1	< 0,1	0,0	< 0,1	5
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5 g/1,5 g)	79	15	0,9	0,2	0,2	0,0	< 0,1	0,0	< 0,1	4
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5 g/2,0 g)	75	20	1,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	5

Nota: \*desvio da medida menor que 10%

As análises por FRX mostraram que no catalisador obtido, o teor de SiO<sub>2</sub> diminui com relação ao suporte, de 93 % até 75 %, e assim sucessivamente, indicando que houve a impregnação pelo ácido, devido à presença dos elementos constituintes do PTA. Neste caso, o catalisador com 0,5 g de PTA apresentou um teor de 6 % de WO<sub>3</sub> e 0,8 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o com 1,0 g de PTA apresentou concentrações de 10 % de WO<sub>3</sub> e 0,8 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o suporte com 1,5 g de PTA já apresentou 15 % de WO<sub>3</sub> e 0,9 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o com 2,0 g de PTA, 20 % de WO<sub>3</sub> e 1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esse aumento era esperado, já que a concentração do PTA foi aumentada.

#### 4.1.4 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO CATALISADOR POR B.E.T. – MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

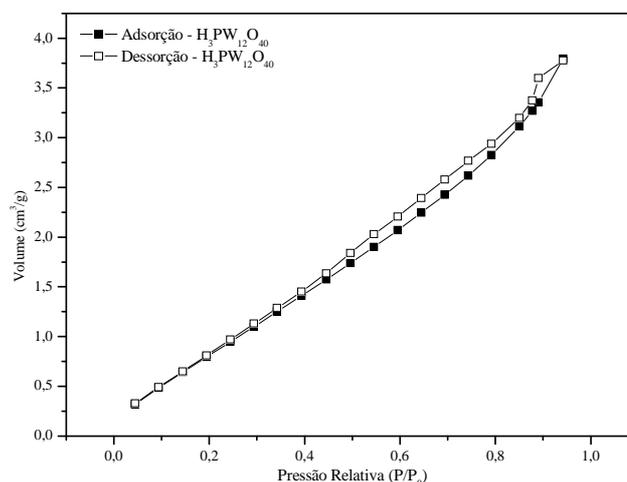
As propriedades texturais dos materiais (volume de poros e microporos, área dos poros e área superficial) foram determinadas por isotermas de adsorção/dessorção em N<sub>2</sub> (B.E.T.), método BJH, e pode-se verificar que o ácido possui uma área superficial muito pequena (4,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), quando comparada à sílica (366,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e ao catalisador obtido (300,0 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Por este motivo justifica-se a impregnação do ácido em um suporte, para poder aumentar a sua área superficial, já que em catálise heterogênea a reação ocorre principalmente na superfície do catalisador.

Os outros parâmetros, tais como área de poros, volume de poros, volume de microporos diminuiriam ligeiramente no catalisador obtido, quando comparados à sílica (Tabela 4.3). Isto se deve à impregnação pelo ácido, o qual está distribuído na estrutura do material, bem como devido à formação do coque durante a calcinação, que pode obstruir os poros, conforme descrito na literatura (SANTOS *et al*, 2010).

**TABELA 4.3 – COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DA SÍLICA, PTA E CATALISADOR**

Amostra	Propriedades Texturais				
	área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	área microporos ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	vol. poros ( $\text{ccg}^{-1}$ )	vol. microporos ( $\text{ccg}^{-1}$ )	diâmetro médio poros ( $\text{Å}$ )
SiO <sub>2</sub>	366,3	458,0	1,0	0,1	14,6
PTA	4,2	4,9	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	3,1
Catalisador	300,0	386,0	0,9	0,1	9,6

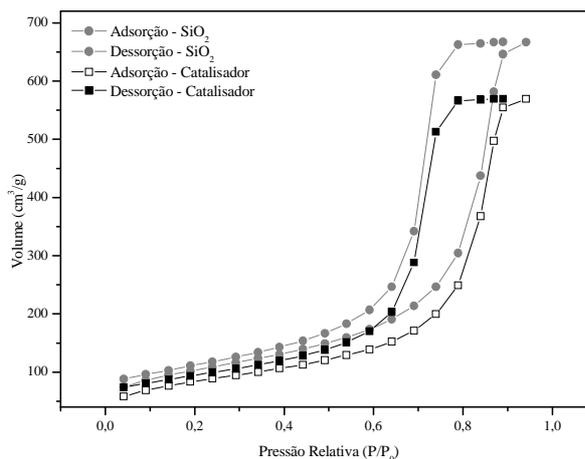
As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para a sílica antes da impregnação, o PTA e o catalisador, estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6 nas quais estão apresentadas as curvas que representam a quantidade de gás adsorvido/dessorvido durante o aumento da pressão relativa.



**FIGURA 4.5 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>**

As isotermas de adsorção/dessorção para ambos os materiais (Figura 4.6), a sílica (SiO<sub>2</sub>) e o catalisador (SiO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PW) possuem um ciclo de histerese do tipo H3 descrito no item 2.7.2. O valor P/P<sub>0</sub> correspondente ao ponto de inflexão varia de 0,6 a 0,8, estrutura característica de microporos (PRÉLOT, 2010). Este tipo de histerese é encontrada em grande parte de materiais porosos.

No caso da isoterma do PTA (Figura 4.5), esta possui um ciclo de histerese do tipo H4. O valor P/P<sub>0</sub> correspondente ao ponto de inflexão varia de 0,6 a 1,0, de maneira pouco acentuada, isso significa que as forças de adsorção são fracas, o que justifica que é um composto não poroso e com baixa área superficial como apresentado nos dados da Tabela 4.3. Os poros dos adsorventes são classificados pela International Union of Pure and Applied Chemistry como demonstra a Tabela 4.4 (ROUQUEROL, SING, 1999).



**FIGURA 4.6 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DA SÍLICA E DO CATALISADOR**

**TABELA 4.4 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE ADSORVENTES**

<b>Termo</b>	<b>Definição</b>
Tamanho de poro	Largura do poro (diâmetro do poro cilíndrico ou distância entre paredes opostas)
Microporo	Poros com $\varnothing$ interno $< 2 \text{ \AA}$
Mesoporo	Poros com $2 \text{ \AA} < \varnothing$ interno $< 50 \text{ \AA}$
Macroporo	Poros com $\varnothing$ interno $> 50 \text{ \AA}$

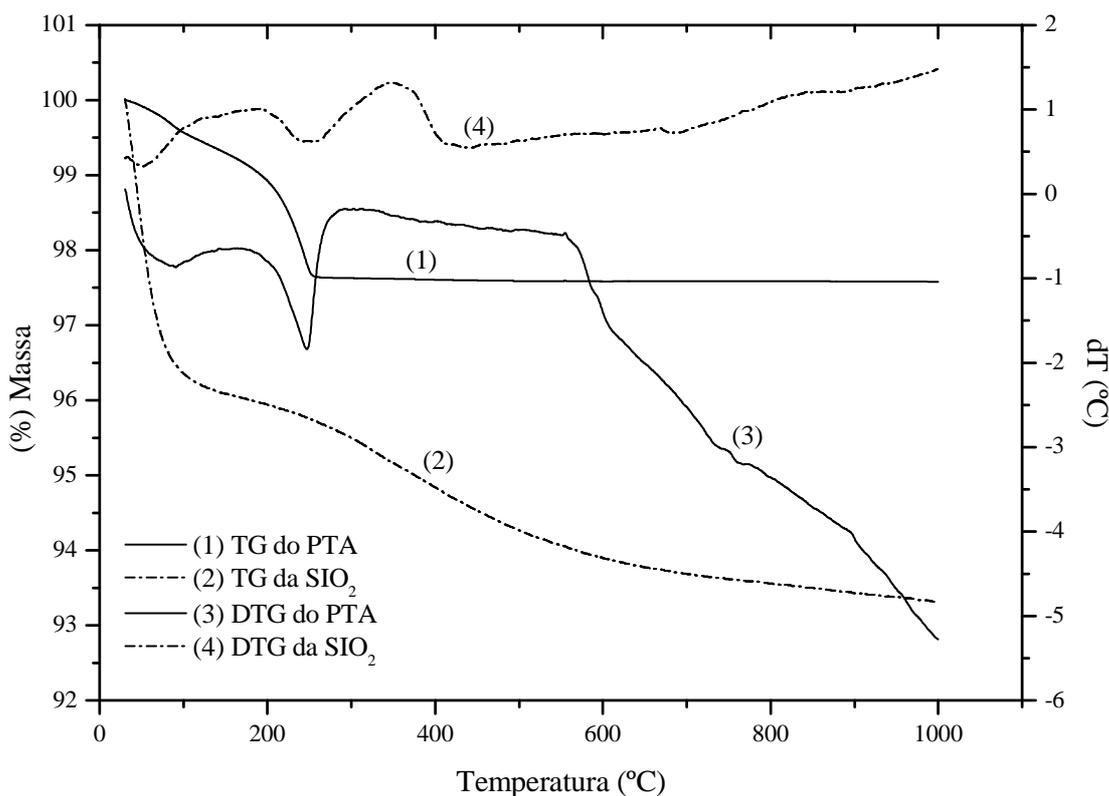
FONTE: ROUQUEROL, SING (1999).

Desta maneira pode-se afirmar que a sílica é mesoporosa, pois pelas análises de B.E.T apresentadas na Tabela 4.3, esta apresenta um diâmetro médio dos poros de  $14,6 \text{ \AA}$ , se enquadrando nesta classificação.

#### 4.1.5 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR TG/DTG

A estabilidade térmica foi avaliada por meio das curvas termogravimétricas (Figura 4.7), que mostram os eventos térmicos e as respectivas perdas de massa dos materiais. Para o PTA observam-se dois eventos: um de 0 a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma perda de 0,5 % de água fisiossorbida e outro de 90 a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  com 1,0 % de perda de massa pela decomposição do material.

A sílica apresentou três eventos, um entre 0 e  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  com perda de 4 % de água de desidratação; outro entre 55 e  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma diminuição de massa de 0,5 % devido à desidroxilação (ZHOU, JARONIEC, GILPIN, 1997). O terceiro evento entre 250 e  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ , com perda de 0,5 % devido à cristalização da sílica.



**FIGURA 4.7** – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA  $\text{SiO}_2$  E DO  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

## 4.2 SEGUNDA PARTE

### 4.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

No trabalho de Scroccaro (2009), fez-se um estudo preliminar da concentração do PTA a ser impregnado em 5 g de  $\text{SiO}_2$ . As concentrações de PTA utilizadas foram variadas de 0,5 até 2 g do PTA, com 20 mL de solvente 1:1 mol de  $\text{MetOH}:\text{H}_2\text{O}$ . A secagem foi realizada da maneira A e a calcinação a 530 °C, pois foi o ponto que apresentou um bom rendimento no trabalho de Scroccaro (2009). Realizou-se a impregnação e as reações tiveram durações de 4 h, a concentração de éster formado está apresentado na Tabela 4.5.

**TABELA 4.5– CONVERSÃO DOS ÉSTERES PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO PTA**

VARIÁVEIS	NÍVEIS			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	5 g	5 g	5 g	5 g
<b>PTA</b>	0,5 g	1,0 g	1,5 g	2,0 g
<b>% ÉSTER</b>	41,5	51,0	76,0	87

A partir destes resultados, como o ponto de 2,0 g de PTA, foi o que forneceu maior valor de conversão do éster, utilizou-se este catalisador para o primeiro estudo de otimização realizado. Como se queria avaliar muitos valores de razões molares de MetOH:Ácido Esteárico, assim como vários pontos de diferentes porcentagens de catalisador, utilizou-se somente o melhor resultado para fazer este planejamento. Pois como foram utilizados 8 pontos de % de catalisador e 5 pontos de diferentes razões molares do MetOH:Ácido Esteárico, com o catalisador de 2,0 g de PTA, este já gerou 40 experimentos. Assim, ficaria inviável fazer para todos os pontos que dariam 160 reações, e o custo da cromatografia para analisar todas estas amostras ficaria muito alto.

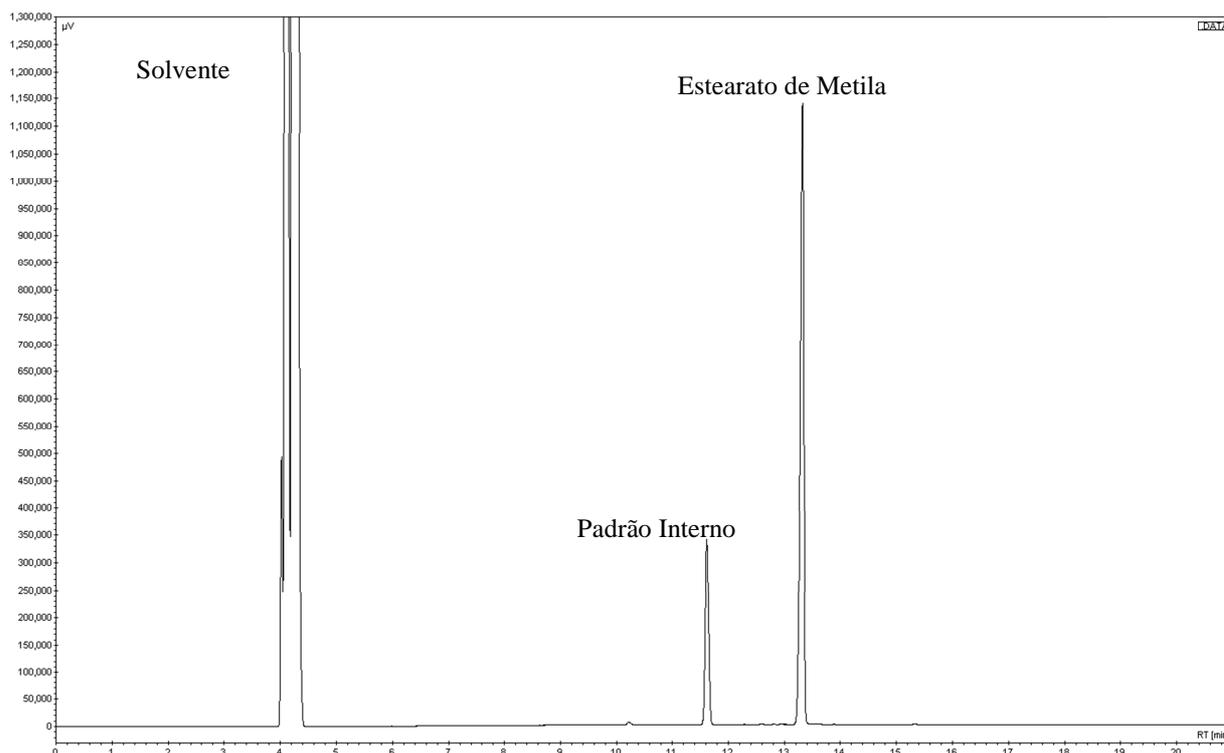
A análise da influência das variáveis na esterificação foi realizada com base nas respostas da conversão do éster com a razão molar MetOH:Ácido Esteárico. A Tabela 4.6 mostra a matriz de combinação e respostas das condições de esterificação e taxa de conversão do éster.

**TABELA 4.6 – RESULTADO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

RM	CONVERSÕES* (%)							
<b>70:1</b>	11,8	12,4	58,3	63,2	68,9	61,8	23,9	6,3
<b>50:1</b>	11,2	5,1	86,5	67,6	76,5	84,7	23,4	44,3
<b>30:1</b>	5,6	12,7	71,4	71,2	73,2	98,0	78,3	75,9
<b>10:1</b>	39,4	100	100	100	100	100	100	100
<b>8:1</b>	39,6	100	100	100	100	100	100	100
<b>C (%)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>

Nota: \*Desvio da Medina menor que 1 %. C(%) é a concentração do catalisador.

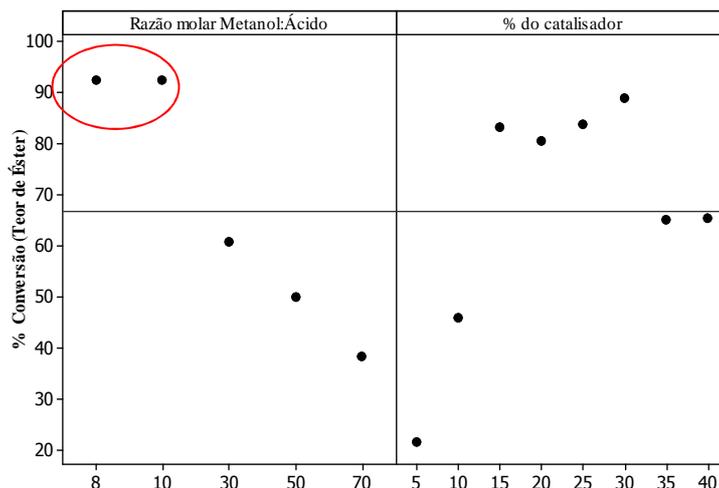
Na Figura 4.8 está apresentado o cromatograma da reação de esterificação, onde é possível visualizar que apresenta somente dois picos um do padrão interno e outro do éster. Desta forma, este cromatograma justifica o porque não foi realizada a purificação do éster que é um processo caro e de difícil execução, que deve-se ao fato do ácido esteárico estar com alta pureza, e poder considerar que somente houve a formação do éster.



**FIGURA 4.8** – CROMATOGRAMA DA ANÁLISE DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A Tabela 4.6 mostra a conversão das reações em função das razões molares entre o metanol e o ácido esteárico, o cálculo da conversão do éster está apresentado no Anexo II. Quanto menor esta relação, maior é a conversão, atingindo um valor máximo de 100 %. Entretanto a melhor condição foi com 10 % de catalisador (com 2,0 g de PTA) a uma razão de 8:1, se levar em conta que o processo está sendo otimizado, e a menor quantidade de reagentes é desejada. Provavelmente a menor razão molar favorece a formação de produtos.

Para efeito de visualização do experimento a Figura 4.9 mostra as medias e os efeitos principais na reação de esterificação. Observa-se que a maior conversão compreende razão molar de álcool/ácido esteárico menor, em 10:1 e 8:1, e que nesses pontos à medida que a quantidade de catalisador aumenta, a reação continua com 100 % de conversão, mas isso não é interessante, já que é inviável comercialmente uma reação que usa 40 % de catalisador em relação aos demais reagentes. Dessa forma nota-se que o planejamento indica que o ponto ótimo está no sentido decrescente da quantidade de catalisador e da razão molar de álcool/ácido esteárico.



**FIGURA 4.9 – EFEITOS PRINCIPAIS PARA CONVERSÃO DO ÉSTER**

Um novo planejamento foi feito na região indicada de menores concentrações (marcada com o círculo vermelho) para decidir qual será o melhor ponto, testes de lixiviação foram feitos e juntamente com o menor ponto de lixiviação que esteja abaixo dos 2,7 ppm que consta na literatura (KOZHEVNIKOV, 2002), e uma conversão satisfatória foram condições que ajudaram a definir o ponto ótimo da reação.

#### 4.2.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SUPORTES NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

A determinação do teor de ácido lixiviado no meio reacional foi acompanhada por UV-VIS bem como por MEV, DRX, FRX e TGA a fim de verificar se as superfícies dos suportes estavam ainda com resíduos de éster ou mantinham a estrutura Keggin. A Tabela 4.7 mostra os resultados da lixiviação dos suportes após todas as reações do planejamento proposto.

**TABELA 4.7 – LIXIVIAÇÃO DOS SUPORTES APÓS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO**

RM	Lixiviação (ppm)								
<b>70:1</b>	1,2	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,6	1,4	
<b>50:1</b>	1,4	1,4	1,5	2,9	2,9	1,2	1,5	2,2	
<b>30:1</b>	1,0	1,9	3,3	3,0	3,6	3,7	3,1	2,2	
<b>10:1</b>	2,1	1,2	4,9	4,9	5,1	11,7	8,1	9,9	
<b>8:1</b>	1,5	1,1	2,8	7,5	13,9	11,3	9,4	8,7	
<b>C (%)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	

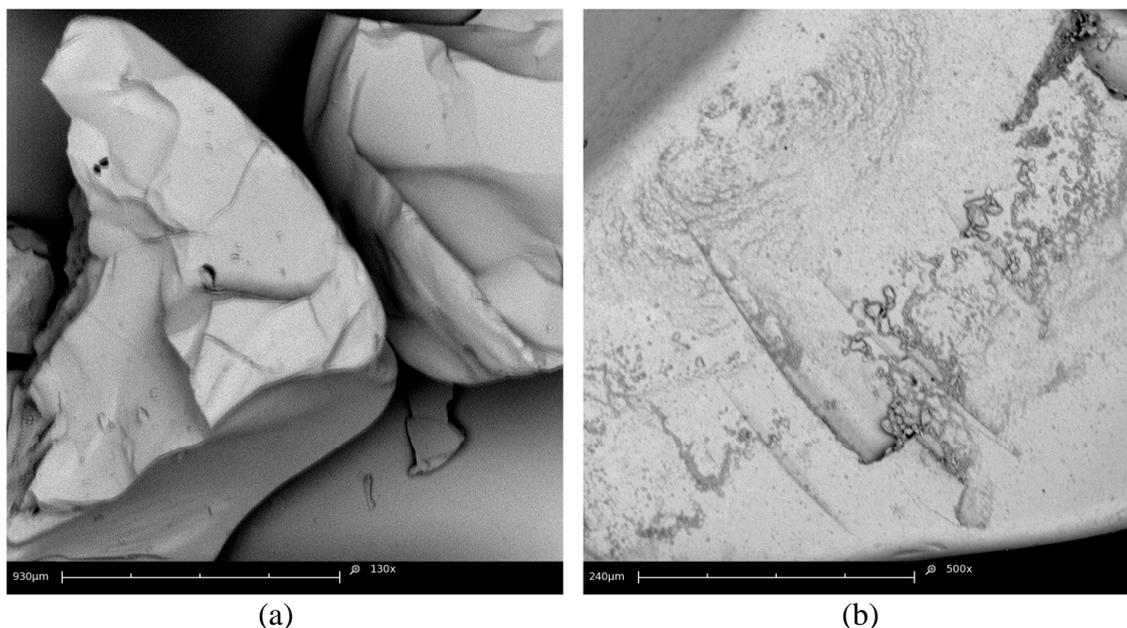
O método de titulação com ácido ascórbico (solução 10 %) foi realizado para detectar a lixiviação do ânion Keggin (Gao *et al*, 2007). Em todas as amostras reacionais, não foi detectada o surgimento da coloração azul, indicando que esta lixiviação é baixa ou está muito abaixo dos limites de detecção por esta técnica, segundo Kozhevnikov (2002) é aceitável até 2,7 %. Além disso, o ácido é lixiviado no meio reacional, embora em pequenas concentrações, conforme verificado no ensaio de lixiviação (Tabela 4.7). A solubilização da fase ativa transforma-se em um sistema misto, parte homogênea e parte heterogênea. Este fato também foi observado por Belo *et al*, (2007). Ademais as condições reacionais são controladas, tais como pressão e temperatura.

#### 4.2.3 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR EM DISTINTOS SOLVENTES

Pela análise das micrografias eletrônicas de varredura foi possível observar que após a utilização do catalisador, mesmo depois da sua filtração do meio reacional, ainda há vestígios do produto na sílica impregnada e recuperada. O catalisador mesmo filtrado e lavado com etanol quente, à temperatura de ebulição de 75 °C persiste vestígios do éster, indicando que este solvente não é eficaz para esta recuperação, devido a aparência da presença do ácido graxo na superfície do material, Figura 4.10.

Outros solventes foram empregados para limpeza e recuperação, visto que uma das premissas foi desenvolver um catalisador com aplicações comerciais, e uma vez estabelecidas sua capacidade de reutilização, expressas por TOF e TON, estabelece-se o emprego viável e ambientalmente sustentável deste produto. Os catalisadores recuperados então foram lavados também com clorofórmio na temperatura de ebulição a 61,2 °C, acetona, a 56 °C, e com água destilada a 100 °C, e assim foram refeitas a micrografias eletrônicas de varredura dessas amostras para ver qual solvente melhor removem o éster da superfície do catalisador.

A Figura 4.10 mostra a superfície da sílica impregnada e recuperada após a utilização uma vez no meio reacional, sendo possível verificar presença do éster formado que não foi removido completamente com a lavagem com etanol a temperatura de ebulição, que é o aspecto de uma outra fase (dispersão escurecida). Essas imagens foram refeitas após os suportes serem lavadas com outros solventes a quente.

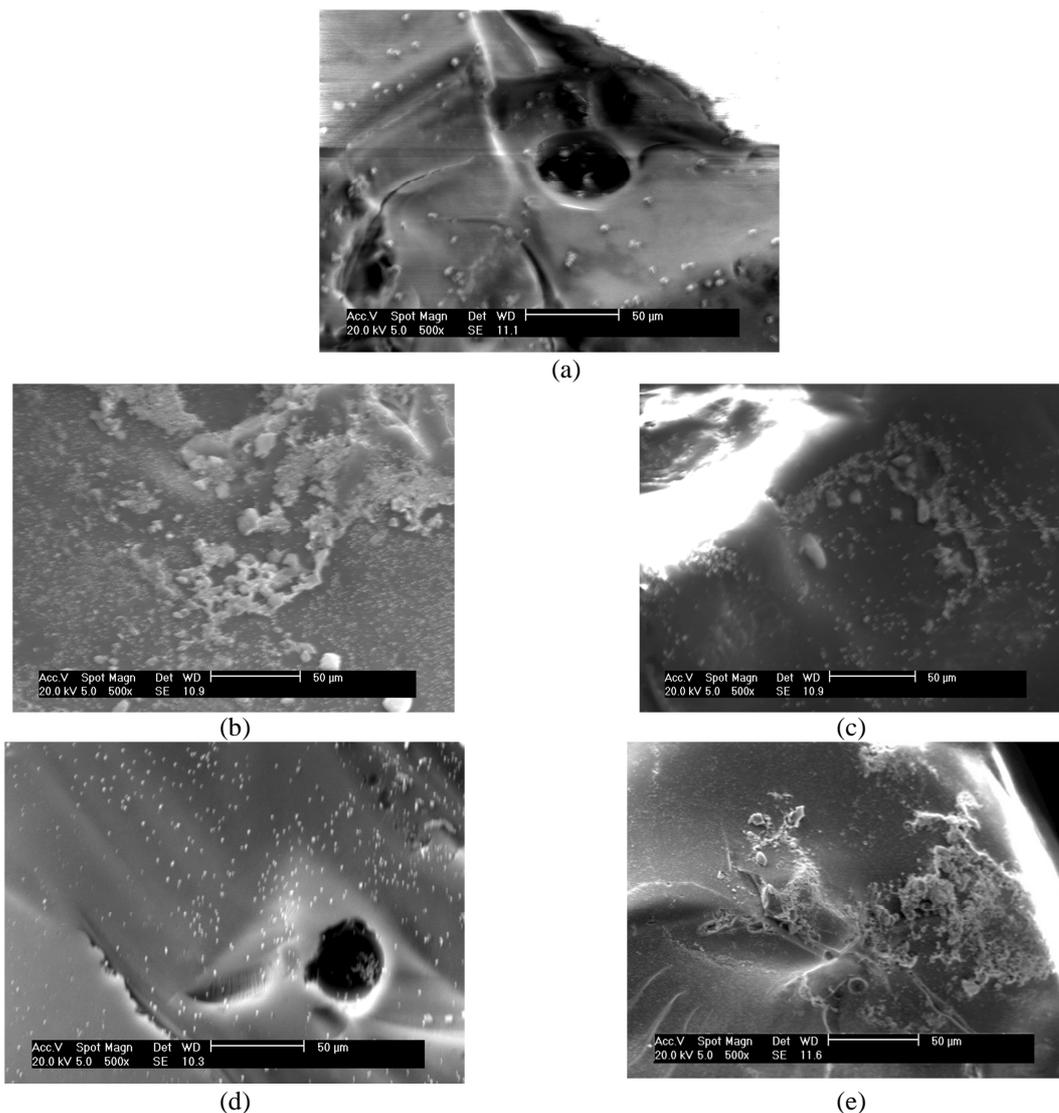


**FIGURA 4.10** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO SUPORTE  $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  RECUPERADO EM ETANOL A 75 °C: (a) 130 X (930  $\mu\text{M}$ ) (b) 500 X (240  $\mu\text{M}$ ).

As imagens não ficaram muito boas devido a um problema do foco do equipamento. Por este motivo estão apresentadas as imagens para as ampliações menores, pois quando as imagens foram realizadas com aumentos acima 1000 X, estas ficaram extremamente desfocadas.

A Figura 4.11 mostra as micrografias eletrônicas de varredura do catalisador impregnado com o PTA antes e após recuperação do meio reacional. As micrografias do catalisador lavado com os quatro solventes mostram claramente a presença de resíduo do éster, nas Figuras 4.11 (b), (c) e (e).

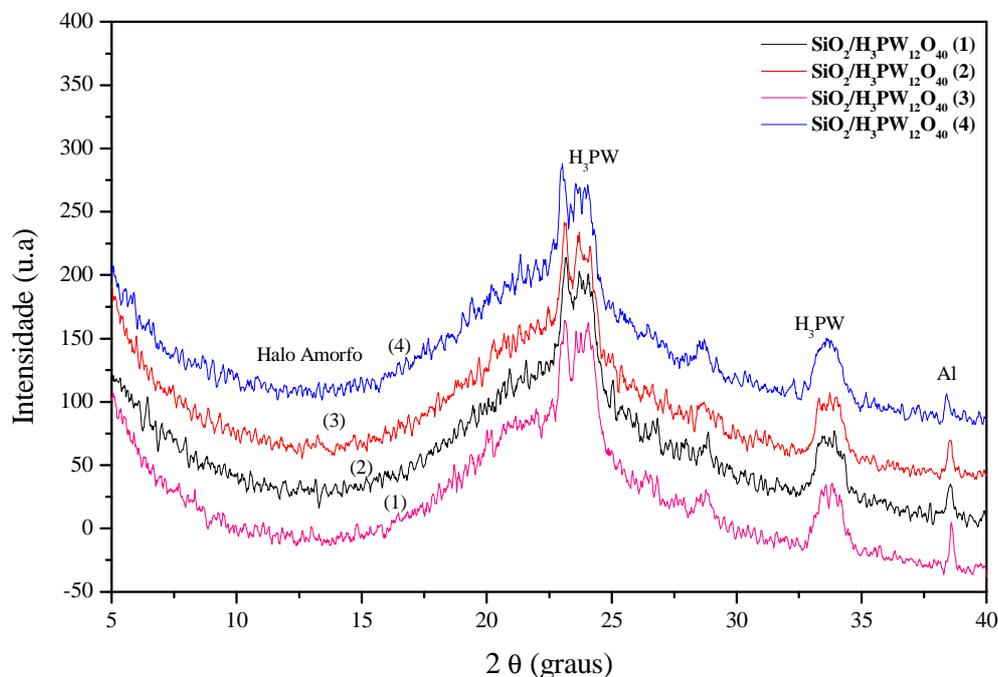
Observa-se que o solvente que melhor limpou o éster do catalisador foi o clorofórmio, Figura 4.11 (d), pois não se observa concentração de resíduos com textura de graxa, bem distinta da superfície com a recuperação em clorofórmio, que é possível visualizar grãos dispersos, muito parecidos com a Figura 4.11 (a).



**FIGURA 4.11** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS SUPORTES CATALÍTICOS ANTES E DEPOIS DA RECUPERAÇÃO EM DISTINTOS SOLVENTES: (a) SUPORTE ANTES DA REAÇÃO; (b) SUPORTE RECUPERADO EM ÁGUA QUENTE; (c) SUPORTE RECUPERADO EM ACETONA; (d) SUPORTE RECUPERADO EM CLOROFÓRMIO; (e) SUPORTE RECUPERADO EM ETANOL. (DADOS: 50 µm, 20,0 KV, 500 X DE AUMENTO).

A Figura 4.12 mostra os difratogramas de raios X dos suportes após limpeza com etanol ( $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(1)$ ), clorofórmio ( $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(2)$ ), acetona ( $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(3)$ ), e água ( $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(4)$ ). Toda limpeza foi realizada na temperatura de ebulição dos distintos solventes. De acordo com os difratogramas é possível concluir que os solventes removem as impurezas da superfície do suporte, não interferindo na cristalinidade do material como esperado. Isto é justificado pelo fato de que os difratogramas dos catalisadores recuperados apresentam o mesmo comportamento dos difratogramas dos catalisadores novos. O padrão de difração evidencia características de ambas as fases, correspondendo à fase amorfa da sílica, bem como o caráter da fase cristalina do ácido, sendo possível observar que alguns picos entre  $2\theta = 23,0, 23,8, 28,7,$

33,7 e 38,5 são da fase cristalina do  $H_3PW$  correspondente à estrutura Keggin, conforme é possível verificar no difratograma do ácido apresentado na Figura 4.4, que são provenientes do  $H_3PW$  (BELO *et al*, 2007).



**FIGURA 4.12** – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X –  $SiO_2 + H_3PW_{12}O_{40}$  RECUPERADA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Nota: Solventes (1) Acetona; (2) Etanol; (3) Clorofórmio; (4) Água destilada.

Na Tabela 4.8 estão apresentados os valores para a decomposição dos óxidos após utilizar o catalisador na reação. As amostras com 0,5 g de ácido fosfotúngstico apresentaram teor de 4,2 % do óxido de tungstênio ( $WO_3$ ), as amostras com 1,0 g, de 1,5 e 2,0 g do ácido apresentaram uma perda de 4,8, 7,0 e 2,9 % de teor do óxido, dessa maneira comprovou-se que a melhor quantidade de ácido impregnado na sílica foi de 2,0 g e a partir desses resultados deu-se continuidade no trabalho.

Um novo estudo variando a temperatura de calcinação foi feito e avaliaram-se então estas concentrações a 200 °C, que é a temperatura que o  $H_3PW_{12}O_{40}$  perde toda a água de hidratação, mas que ainda não se decompõem em óxidos (temperatura acima de 470 °C) (Figura 2.3). Foram avaliados nesta etapa outros solventes na impregnação e a avaliação desta temperatura de calcinação conforme estudos realizados por Dias *et al*, (2003) e Caliman (2005).

**TABELA 4.8** – \*COMPOSIÇÃO (%) POR FRX DAS AMOSTRAS PÓS-REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

AMOSTRAS	TEORES (%)							
	SiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PF
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5g/0,5g)	90,6	2,2	0,7	0,3	0,2	<0,1	<0,1	5,94
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5 g/1,0g)	87,3	5,0	0,9	0,2	0,1	<0,1	<0,1	6,39
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5 g/1,5 g)	84,6	8,2	0,8	0,4	0,2	<0,1	<0,1	5,82
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (5 g/2,0 g)	71,1	16,6	1,0	0,3	0,3	0,0	0,0	6,29

Nota: \*desvio da medida menor que 10%

O ácido túngstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) foi reduzido à trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) para verificar se o composto que está sendo lixiviado está interferindo na conversão da reação, ou seja, se o processo de impregnação não está sendo eficiente. Dessa forma fez-se uma reação em fase homogênea com 5 % de WO<sub>3</sub>, com uma razão molar de álcool: ácido esteárico de 8:1, e temperatura de 100 °C, mas a conversão foi irrisória de 3,8 %. Assim garante-se que a reação estudada está sendo em fase heterogênea.

Realizou-se também a análise de FRX dos catalisadores recuperados com os diversos solventes e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8. Foram refeitas análises para a sílica e para o ácido, para poder comparar os resultados.

O valor do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se mantém praticamente constante, e isto é esperado já que no PTA, tem somente uma molécula de fósforo para doze de tungstênio (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). O valor da variação da sílica de uma amostra para outra está na ordem de 0,7 %. Este valor constante era esperado, pois o solvente não deveria interferir na concentração dos compostos SiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>, indicando que este é inerte na recuperação do catalisador.

As análises por FRX (Tabela 4.9) apresentam que os catalisadores recuperados nos diversos solventes mantiveram praticamente constante a quantidade de SiO<sub>2</sub> em torno de 80 %, e conseqüentemente a quantidade do WO<sub>3</sub> e do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Foi praticamente a mesma para os quatro solventes empregados (± 10 %). Indicando que pelo FRX os distintos solventes recuperaram eficientemente o catalisador.

**TABELA 4.9 – \*COMPOSIÇÃO (%) POR FRX DOS CATALISADORES RECUPERADOS**

AMOSTRAS	TEORES (%)									
	SiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PF
SiO <sub>2</sub>	92,4	—	0,7	0,7	0,2	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	5,7
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	—	95,7	1,5	—	0,3	—	—	—	—	2,6
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	69,3	24,9	1,1	0,4	0,3	—	—	—	—	4,1
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> etanol	81,3	10,8	0,9	0,4	0,2	—	—	—	—	6,5
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> clorofórmio	81,6	10,8	1,0	0,6	0,2	—	—	—	—	5,9
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> acetona	83,2	9,9	0,9	0,4	0,2	—	—	—	—	5,3
SiO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> água quente	82,7	9,0	1,0	0,6	0,2	—	—	—	—	6,2

Nota: \*desvio da medida menor que 10%

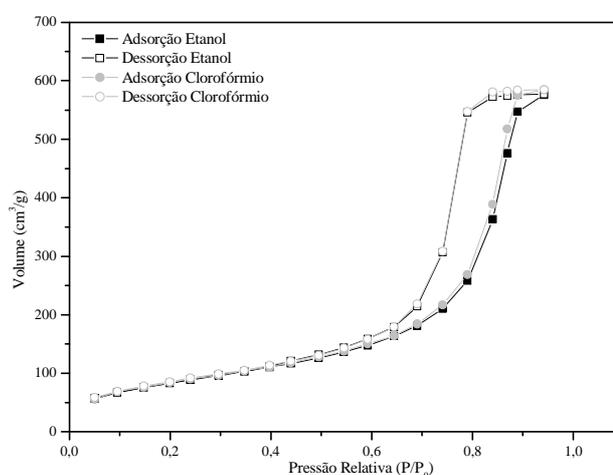
As propriedades texturais dos catalisadores recuperados foram também analisadas por em N<sub>2</sub> (B.E.T.), método BJH, e pode-se verificar que estes apresentaram uma variação na área superficial de um solvente para outro, podendo-se afirmar que os catalisadores recuperados em etanol e clorofórmio apresentaram área superficial muito próxima (319,4 e 327,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente, com uma variação de somente 8,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), se aproximando da área do catalisador. Já os catalisadores recuperados em acetona e água quente tiveram uma área superficial ligeiramente menores que as demais (305,7 e 308,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente), devido a interferências das impurezas. As amostras recuperadas com etanol e clorofórmio podem ter apresentado área superficial menor, por terem tido uma lavagem melhor na recuperação do que os demais solventes.

Os outros parâmetros, tais como área de poros, volume de poros, volume de microporos, podem ser considerados praticamente iguais, devido ao fato de que a análise possui erros, desta forma pode-se dizer que estes valores são constantes (Tabela 4.10) e dentro do erro experimental.

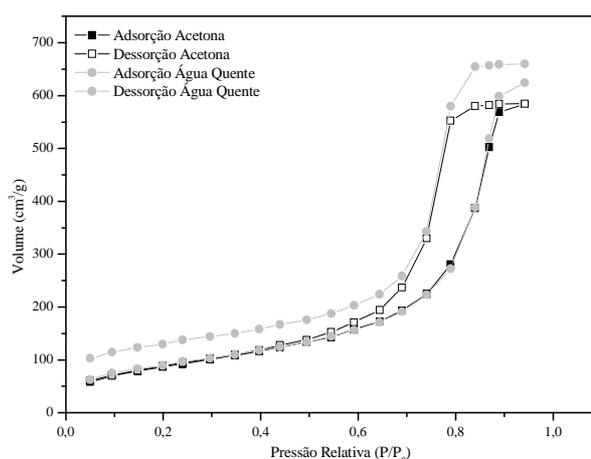
As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para os catalisadores recuperados nos diversos solventes, estão apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14 nas quais estão apresentadas as curvas que representam o gás adsorvido/dessorvido durante o aumento da pressão relativa, e as curvas que mostram a quantidade gás dessorvido durante o processo inverso.

**TABELA 4.10 – COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DA SÍLICA, PTA E CATALISADOR**

Amostra	Propriedades Texturais				
	área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	área microporos ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	vol. poros ( $\text{ccg}^{-1}$ )	vol. microporos ( $\text{ccg}^{-1}$ )	diâmetro médio poros ( $\text{Å}$ )
SiO <sub>2</sub> /PTA (Etanol)	319,4	435,8	0,9	0,1	9,6
SiO <sub>2</sub> /PTA (Clorofórmio)	327,5	451,2	0,9	0,1	9,6
SiO <sub>2</sub> /PTA (Acetona)	305,7	421,5	0,9	0,1	9,6
SiO <sub>2</sub> /PTA (Água quente)	308,7	420,9	0,9	0,1	9,6



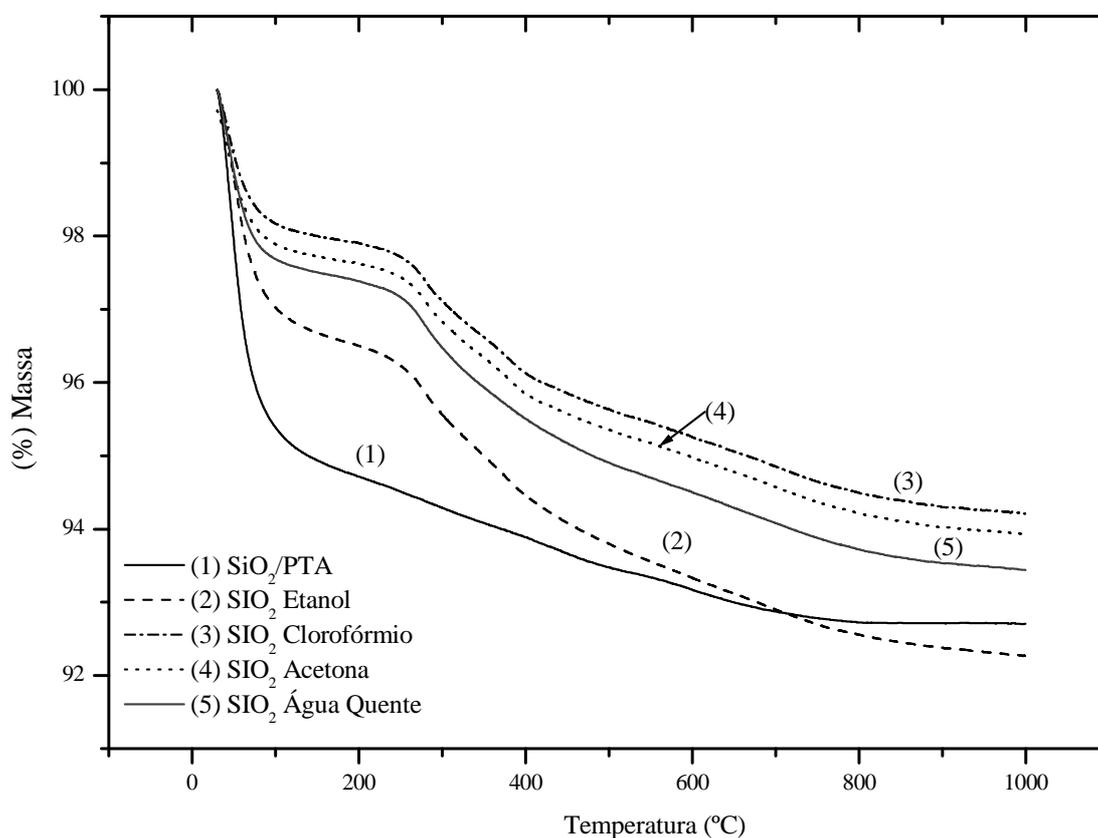
**FIGURA 4.13 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CATALISADOR RECUPERADO COM ETANOL E CLOROFÓRMIO**



**FIGURA 4.14 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CATALISADOR RECUPERADO COM ACETONA E ÁGUA QUENTE**

As isotermas de adsorção/dessorção para todos os catalisadores recuperados em etanol, clorofórmio, acetona e água quente (Figuras 4.13 e 4.14), possuem um ciclo de histerese do tipo H3. O valor  $P/P_0$  correspondente ao ponto de inflexão varia de 0,6 a 0,9, de acordo com a estrutura característica de mesoporos, mostrando a homogeneidade no tamanho dos poros.

A estabilidade térmica foi avaliada por meio das curvas termogravimétricas (Figura 4.15), que mostram os eventos térmicos e as respectivas perdas de massa dos catalisadores recuperados nos distintos solventes. O catalisador apresentou três eventos, um entre 0 e 55 °C com perda de 4 % de água de desidratação; outro entre 55 e 250 °C com uma diminuição de massa de 0,5 % devido a desidroxilação, o terceiro evento é muito semelhante para todos os solventes.



**FIGURA 4.15** – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA  $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  E RECUPERADO COM SOLVENTES

### 4.3 TERCEIRA PARTE

#### 4.3.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Um planejamento fatorial de 2 fatores, 3 níveis para o fator solvente e 4 níveis para o fator concentração do PTA foi delineado, em triplicata, conforme a Tabela 4.11. Utilizou-se o software MINITAB para avaliação da atividade catalítica na reação de esterificação do ácido esteárico. A partir do delineamento do experimento foi construída uma matriz, na qual foi especificado cada um dos experimentos. O planejamento indicou o número de 36 ensaios, tendo como variável de resposta a conversão do reagente em estearato de metila.

**TABELA 4.11 – DELINEAMENTO FATORIAL MULTINÍVEL POR BLOCOS**

Fatores	2	Replicatas	3
Experimentos	12	Total de experimentos	36
Número de Fatores	2	Solvente	Concentração PTA
Número de Níveis	-	3	4

A análise da influência das variáveis na esterificação foi realizada com base nas respostas da taxa de conversão do éster com a o tipo de solvente e a concentração do PTA. A Tabela 4.12 mostra a matriz de combinação e respostas das triplicatas realizadas com os catalisadores da Tabela 3.8.

**TABELA 4.12 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

ENSAIO	Teor de Éster (%)
KISN1 – 0,5 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	31,0 (± 3,3)
KISN2 – 1,0 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	49,0 (± 4,0)
KISN3 – 1,5 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	100,0 (± 0,1)
KISN4 – 2,0 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	93,3 (± 2,9)
KISN5 – 0,5 g de PTA (Acetonitrila)	87,7 (± 4,4)
KISN6 – 1,0 g de PTA (Acetonitrila)	73,3 (± 3,2)
KISN7 – 1,5 g de PTA (Acetonitrila)	100,0 (± 0,1)
KISN8 – 2,0 g de PTA (Acetonitrila)	100,0 (± 0,1)
KISN9 – 0,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	86,7 (± 1,1)
KISN10 – 1,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	61,0 (± 2,3)
KISN11 – 1,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	77,3 (± 3,1)
KISN12 – 2,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	63,0 (± 1,3)

Os solventes utilizados para a impregnação foram MetOH:H<sub>2</sub>O (1:1), Acetonitrila e HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>. Ao total foram efetuados 12 ensaios, sendo 4 de cada um

dos solventes, pois correspondem às concentrações do PTA (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g). As reações de esterificação então foram realizadas todas no reator descrito anteriormente (Figura 3.4). Ocorreram a 100 °C, com uma razão molar de 8:1 (MetOH:ácido esteárico) e 10 % de catalisador, melhor valor encontrado no planejamento fatorial apresentado na Tabela 4.6. Os catalisadores foram recuperados do meio reacional por filtração a quente com o clorofórmio, pois foi o que melhor limpou a superfície do catalisador como apresentado na Figura 4.11. Todos os catalisadores foram calcinados a 200 °C durante 3 h.

A alteração da temperatura de calcinação de 530 para 200 °C se deu após a avaliação das curvas termogravimétricas. Esta análise permitiu verificar que o PTA acima de 200 °C inicia seu processo de degradação e a 250 °C, ele já deteriorou totalmente. Como o composto ativo não é o  $WO_3$ , como foi verificado a partir de uma reação utilizando este composto como catalisador, e que não se obteve sucesso. Bem dessa maneira a Figura 2.3, que apresenta as temperaturas de degradação do PTA, está bem evidente que acima de 450 a 470 °C o  $H_3PW_{12}O_{40}$  já está decomposto.

Este estudo foi de muita importância também para analisar que a alta conversão só se deu quanto mais PTA fosse impregnado. E isso foi um fato muito importante para justificar as altas conversões que foram obtidas com concentrações menores do PTA a 200 °C de calcinação, pois como o composto ativo estava sendo decomposto, precisava-se de cada vez mais deste reagente para suprir toda perda de atividade catalítica que estava acontecendo.

A análise da influência das variáveis foi realizada com base nas respostas de conversão do teor médio de éster apresentado na Tabela 4.13 na qual verifica-se que as maiores conversões ocorreram nas concentrações maiores que 1,5 e 2,0 g tendo a acetonitrila como solvente. Contudo, as conversões com os demais solventes também foram altas em torno de 70 %. Entretanto, é importante considerar que a concentração de 0,5 g de PTA com HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> resultou uma conversão média muito expressiva, de 86,7 %. Sabe-se que o HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> é muito menos tóxico do que os outros demais solventes, pois sua concentração é baixa, e o custo deste também é muito menor. Esta análise é primordial sob a ótica da sustentabilidade, aliado ao custo operacional, uma vez que reduzindo o volume e a toxicidade das matérias primas envolvidas nas reações alia-se características amigáveis ao produto final.

A análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados experimentais do planejamento fatorial resultou nos dados da Tabela 4.13.

O ajuste para os dados analisados pode ser considerado bom para os dois solventes, pois  $R^2$  foi igual a 0,9207. Assim, o modelo ajustado explica 1401,3 de um total de 17680,3 na soma de erros ao quadrado. O desvio padrão do erro experimental (S) foi igual a 7,64126.

O valor do  $R^2$  representa a fração da variação que é explicada pelo ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente R estiver, melhor estará o este ajuste às respostas observadas. Neste caso, o grau foi de 92,07 %, sobrando apenas 7,93 % de variabilidade por conta dos resíduos.

Para testar a hipótese  $H_0$ , utiliza-se o teste F, onde verifica-se que o valor de  $p < 0,05$ , rejeita-se a hipótese nula e considera-se que há diferenças significativas entre os níveis para a resposta, que é o teor de éster. Outro parâmetro importante é que o valor de F teórico, obtido da tabela de Fisher Snedecor com confiabilidade de 95 %, foi de 3,27. Desta forma analisando o valor de F calculado na Tabela 4.13, observa-se que este é maior que o valor de F teórico, o que significa que a hipótese é aceitável.

**TABELA 4.13 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA CONVERSÃO DE ÉSTER**

	Fatores	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Ajuste Quadrados Médios	Teste F	p-valor
<b>A</b>	Solvente	2	3307,4	3307,4	1653,7	28,32	0
<b>B</b>	Concentração PTA	3	5718,8	5718,7	1906,2	32,65	0
<b>AB</b>	Solvente* Concentração PTA	6	7252,8	7252,8	1208,8	20,70	0
<b>ε</b>	Erro	24	1401,3	1401,3	58,4		
	Total	35	17680,3				
<b>S= 7,64126</b>		<b>R<sup>2</sup>= 92,07 %</b>		<b>R<sup>2</sup> (ajustado)= 88,44 %</b>			

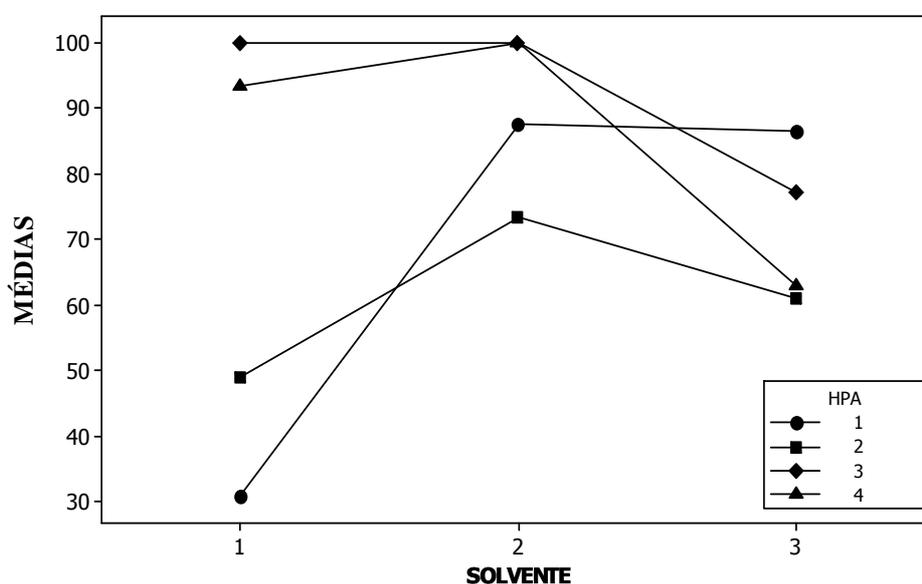
A hipótese nula  $H_{01}$ :  $B_1 = B_2 = B_3 = B_4$  é rejeitada, pois  $p = 0,00 < 0,05$ . Então existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de PTA quanto à resposta com nível de confiança de 95 %.

A hipótese nula  $H_{02}$ :  $A_1 = A_2 = A_3$  é rejeitada, pois  $p = 0,00 < 0,05$ . Então existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de SOLVENTE quanto à resposta com nível de confiança de 95 %.

A hipótese nula  $H_{03}$ :  $B_1:A_1 = B_2:A_1 = B_3:A_1 = B_4:A_1 = B_1:A_2 = B_2:A_2 = B_3:A_2 = B_4:A_2 = B_1:A_3 = B_2:A_3 = B_3:A_3 = B_4:A_3 = B_1:A_4 = B_2:A_4 = B_3:A_4 =$

B4:A4 é rejeitada, pois  $p = 0,00 < 0,05$ . Então existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de B:A quanto à resposta com nível de confiança de 95 %.

Para um melhor entendimento do experimento, a Figura 4.16 mostra as médias e os efeitos principais. Verifica-se que com a acetonitrila as melhores conversões se deram nas concentrações de PTA 0,5 e 1,5 g. Entretanto para o MetOH:H<sub>2</sub>O, os maiores teores de ésteres foram em 1,5 e 2,0 g do PTA. Para o HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> a melhor concentração foi em 0,5 e 1,5 g do PTA. Entretanto, considerando a utilização comercial como proposto, a utilização de 0,5 g de PTA é mais viável economicamente, assim como a utilização do HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>.



**FIGURA 4.16** – EFEITOS PRINCIPAIS PARA O TEOR DE ÉSTER (%). SOLVENTE (1) MetOH:H<sub>2</sub>O, (2) ACETONITRILA E (3) HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>. PTA (1) 0,5 g, (2) 1,0 g, (3) 1,5 g e (4) 2,0 g.

#### 4.3.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SUPORTES NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

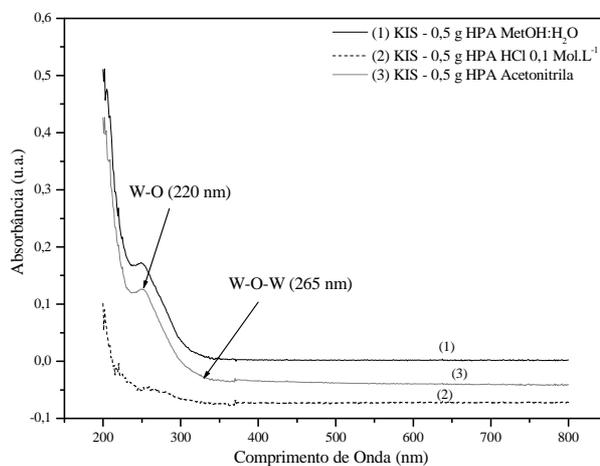
A determinação do teor de PTA lixiviado no meio reacional foi acompanhada por UV-VIS para os catalisadores recuperados denominados na Tabela 3.8. Os resultados (não mostrados) apresentaram menores teores de lixiviação quando preparados com o acetonitrila e o HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>, com destaque para os catalisadores preparados com 0,5 g de PTA e HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>. Isto pode ser melhor observado na Figura 4.16. As amostras da Tabela 4.12 analisadas após a reação por UV-VIS apresentaram sinais menores do que o nível de detecção da técnica (1 ppm). Estes resultados indicam maior estabilidade do

suporte, visto que foram calcinadas em temperatura de (200 °C) do que no trabalho anterior (530 °C) (SCROCCARO, 2009).

O meio ácido ( $\text{HCl } 0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ ), propicia uma maior estabilidade química, que provavelmente é devido a influência do efeito potencializador deste na formação de sítios ácidos no suporte, e conforme foi avaliado no ensaio de adsorção de piridina e verificado por infravermelho consequentemente aumentando a superfície ativa do catalisador (CALIMAN, 2005; DIAS *et al*, 2003; CALIMAN *et al*, 2005;).

Para confirmar estes resultados outro método (qualitativo) foi empregado para avaliar-se a lixiviação, que foi a titulação da solução sobrenadante do meio reacional com um agente redutor (solução de ácido ascórbico a 10 %), a qual reagirá com o íon Keggin formando um complexo de coloração azul (Gao *et al*, 2007). Este método é o indicativo da interação química do PTA com o suporte. Como não houve o surgimento da coloração azul em nenhum dos ensaios, pode-se afirmar que o suporte ( $\text{SiO}_2$ ) é estável nas condições reacionais empregadas.

O espectro é apresentado na Figura 4.17 e confirma a presença dos compostos lixiviados mesmo que em baixas concentrações. Estes mostram a presença das ligações W-O e W-O-W das bandas nas regiões de 220 e 265 nm.



**FIGURA 4.17** – ESPECTROS DE UV/VIS DO LIXIVIADO DO MEIO ALCOÓLICO

Os resultados obtidos destas reações indicaram que concentrações abaixo de 0,5 g do PTA deveriam ser investigados para ter a certeza do ponto ótimo, então se avaliou concentrações de PTA de 0,1 g e 0,3 g, mas no melhor solvente obtido deste planejamento. Após essa etapa, podem-se determinar as condições ótimas do preparo do catalisador.

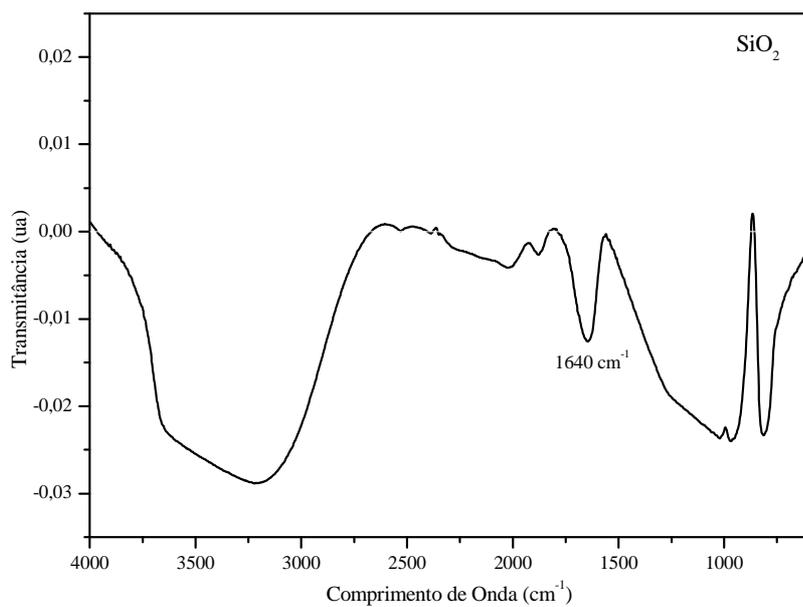
### 4.3.3 DETERMINAÇÃO DA FORÇA E DISTRIBUIÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS

A distribuição e a força dos sítios ácidos dos sólidos de sílica contendo o PTA foram avaliadas utilizando a piridina como molécula sonda, a qual foi adsorvida na superfície do catalisador. A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para monitorar qualitativamente a presença dos sítios ácidos a partir dos modos vibracionais da molécula sonda (Figura 4.17).

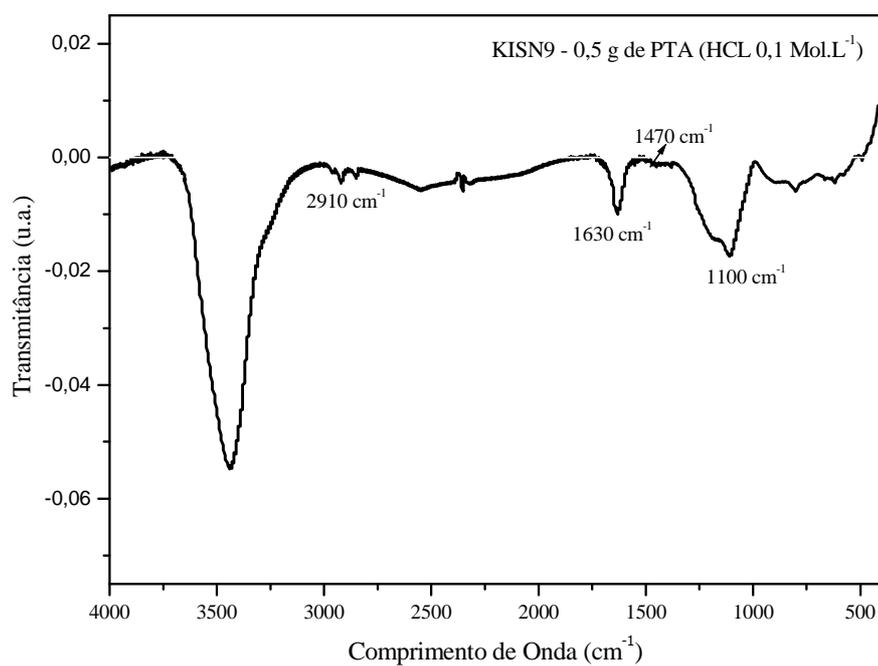
As bandas em 1200, 1100 e 800  $\text{cm}^{-1}$  são características do  $\text{SiO}_2$  atribuídas ao estiramento vibracional Si-O, enquanto a banda em 490  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular Si-O. A banda em 926  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional do grupo silanol. As bandas em 1630  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos sítios ácidos de Lewis do íon cátion da piridina, e outro em 1470  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos sítios ácidos de Bronsted-Lowry do íon cátion da piridina. As duas bandas que surgem no espectro de FTIR apresentam energias de vibração diferentes devido ao diferente tipo de interação entre a molécula de piridina e a superfície do sólido (REDDY, *et al.*, 2009).

Com os sítios ácidos de Lewis ocorre a formação de uma ligação química coordenada efetiva com a molécula de amina agindo como uma base de Lewis e um centro metálico como um ácido de Lewis.

Com relação aos sítios ácidos de Bronsted-Lowry, a interação por ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo amina e o oxigênio dos grupos hidróxido da superfície da sílica, resulta no modo de vibração de menor energia observado no espectro da Figura 4.18 (b). Além disso, algumas bandas podem também ser observadas na região de 2910  $\text{cm}^{-1}$  e atribuídas ao estiramento vibracional da ligação CH da cadeia carbônica da molécula da piridina. Na Figura 4.18 (a) não se observa a banda em 1470  $\text{cm}^{-1}$ .



(a)



(b)

**FIGURA 4.18** – ESPECTRO DE FTIR (a) SiO<sub>2</sub> (b) CATALISADOR ADSORVIDO COM PIRIDINA

#### 4.3.4 AVALIAÇÃO DO SOLVENTE HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> EM CONCENTRAÇÕES MENORES QUE 0,5 g DE PTA

Um estudo foi feito para avaliar se concentrações menores que 0,5 g de PTA não resultariam em boas conversões do éster, já que o intuito é otimizar ao máximo o consumo dos reagentes e os custos. Então se avaliou níveis menores para as concentrações de 0,1 e 0,3 g do PTA. As reações foram realizadas em triplicatas para as novas concentrações 0,1 e 0,3 g de PTA para 5 g de SiO<sub>2</sub>.

As reações de esterificação foram realizadas nas mesmas condições que descritas anteriormente (100 °C, razão molar de 8:1 de MetOH:ácido esteárico e com 2 h de duração), e os resultados avaliados por análise cromatográfica. Os resultados para as conversões das reações dos catalisadores impregnados com HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> estão apresentados na Tabela 4.14 para todas as concentrações de PTA (0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g).

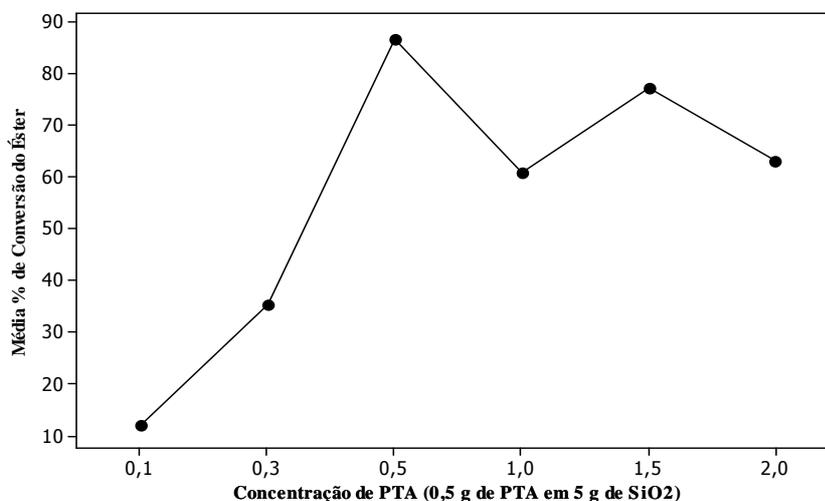
**TABELA 4.14 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>**

ENSAIO	PTA (g)	Teor de Éster (%)
HCl 1	0,1	12,0 (± 2,0)
HCl 2	0,3	35,3 (± 3,6)
HCl 3	0,5	86,7 (± 1,1)
HCl 4	1,0	61,0 (± 7,3)
HCl 5	1,5	77,3 (± 7,1)
HCl 6	2,0	63,7 (± 9,3)

Na Figura 4.19 está apresentado as conversões médias para cada uma das concentrações destacadas acima, e observa-se que a % de conversão do éster diminui significativamente para as concentrações mais baixas do PTA (0,1 e 0,3 g). Os resultados médios foram de 12 e 35,3 % para as concentrações de 0,1 e 0,3 g, respectivamente. Deve-se ao fato de que a concentração do PTA está muito diluída no solvente, e a impregnação não foi eficiente, ou seja, a porcentagem de impregnação foi muito pequena, não sendo suficiente para obter altos rendimentos (DIAS *et al.*, 2003). Desta maneira justifica-se a escolha das condições do preparo do catalisador fixando-se então em 0,5 g de PTA para 5 g de SiO<sub>2</sub>, o HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>, agitação durante 24 h em um *shaker* com 150 rpm, secagem do tipo A durante 8 h e calcinação de 200 °C.

Os catalisadores preparados com os três solventes MetOH:H<sub>2</sub>O, acetonitrila e HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>, como apresentados na Tabela 3.8, todos foram caracterizados em suas

propriedades físico-químicas (FRX, DRX), morfológicas (MEV) texturais (BET), térmicas (TGA).



**FIGURA 4.19 – INTERAÇÃO ENTRE FATORES**

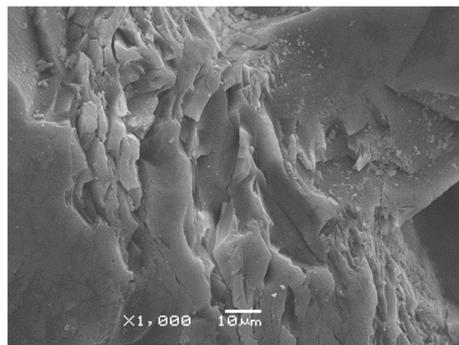
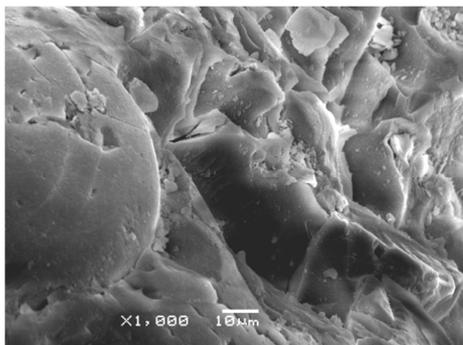
#### 4.3.5 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MEV

Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, e as imagens apresentaram características morfológicas similares (Figuras 4.20, 4.21 e 4.22) para os catalisadores impregnados nas diferentes concentrações de PTA (0,5 g), na magnificação de 1000 X, as micrografias obtidas por MEV apresentam uma superfície com fraturas e rugosa de aspecto lamelar. As imagens evidenciam também na superfície pontos claros de material disperso que é a própria sílica.

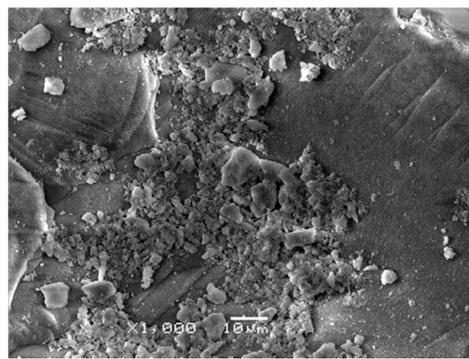
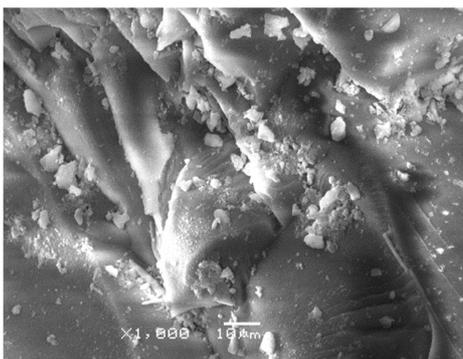
As imagens das amostras impregnadas utilizando os distintos solventes apresentam superfícies diferentes da Figura 4.1 para a SiO<sub>2</sub>, significando que a presença do PTA na impregnação exibe influência nas características morfológicas do catalisador, o qual fica disperso na superfície do suporte. Devido ao fato de que a temperatura de calcinação usada anteriormente estar muito alta (530 °C), a morfologia da superfície manteve-se mais próxima das imagens apresentadas na Figura 4.1 ao inverso da Figura 4.3 a qual apresentou algumas rupturas na superfície da sílica. Já neste estudo com a temperatura de calcinação a 200 °C, estes sulcos e rupturas não apareceram na superfície do material o que justifica então que foi devido à calcinação realizada anteriormente.

Os catalisadores impregnados utilizando o MetOH:H<sub>2</sub>O como solvente, apresentaram uma superfície menos pulverulenta, ou seja os pontos mais claros que geralmente são da SiO<sub>2</sub> que quebra na superfície, estava mais regular, apresentando uma

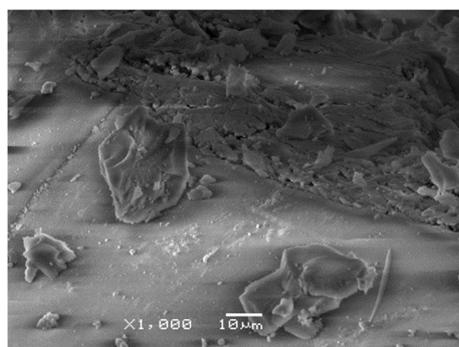
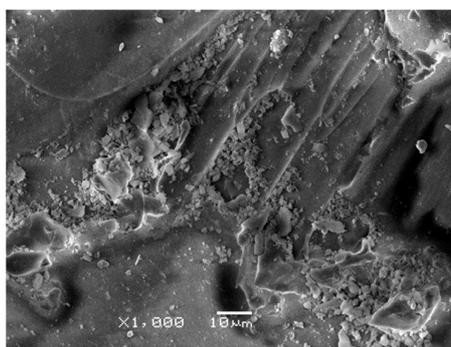
morfologia mais estriada. Os catalisadores impregnados com a acetonitrila como solvente, apresentaram uma estrutura morfológica mais característica da  $\text{SiO}_2$ , que é a tendência de formar aglomerados. Já no caso dos catalisadores preparados com o  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ , os catalisadores, também apresentaram uma superfície mais limpa, ou seja, menos pulverulenta, e com aspectos morfológicos de uma estrutura mais estriada.



(a) KISN1 – 0,5 g de PTA (MetOH:H<sub>2</sub>O) (1000 X) (b) KISU1 – 0,5 g de PTA (MetOH:H<sub>2</sub>O) (1000 X)  
**FIGURA 4.20** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR IMPREGNADO COM PTA NA MAGNIFICAÇÃO DE 1000 X E 10  $\mu\text{m}$ .



(a) KISN5 – 0,5 g de PTA (Acetonitrila) (1000 X) (b) KISU5 – 0,5 g de PTA (Acetonitrila) (1000 X)  
**FIGURA 4.21** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR IMPREGNADO COM PTA NA MAGNIFICAÇÃO DE 1000 X E 10  $\mu\text{m}$ .



(a) KISN9 – 0,5 g de PTA ( $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ ) (b) KISU9 – 0,5 g de PTA ( $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ ) (1000 X)

**FIGURA 4.22** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR IMPREGNADO COM PTA NA MAGNIFICAÇÃO DE 1000 X E 10  $\mu\text{m}$ .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores recuperados apresentam semelhanças com a Figura 4.11, sem a presença de resíduos do ácido graxo como a Figura 4.11 (d) que foi lavada igualmente com clorofórmio a quente. É possível visualizar a presença da dispersão de grãos nas superfícies dos catalisadores ainda após a reação. As imagens dos catalisadores recuperados apresentam uma grande semelhança, mesmo com a impregnação nos diversos solventes. As imagens apresentaram uma superfície mais limpa, ou seja, menos pulverulenta, e com aspectos morfológicos de uma estrutura mais estriada. Em algumas imagens ainda há a presença de uma superfície mais pulverulenta que se deve a presença de partículas de  $\text{SiO}_2$  que pela ruptura do material fica sob a superfície do suporte.

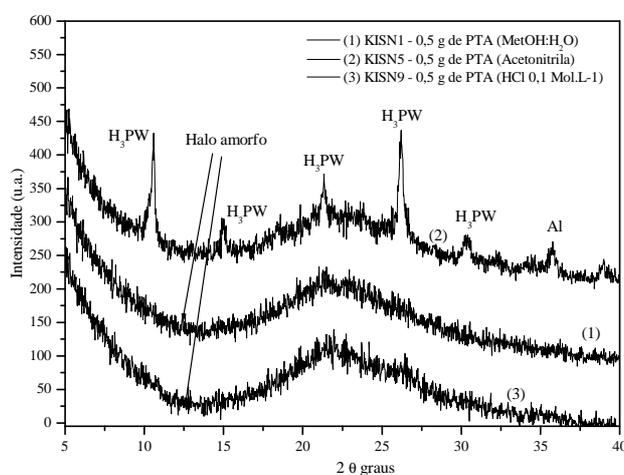
#### 4.3.6 AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DAS FASES DO CATALISADOR NOS DISTINTOS SOLVENTES

O difratograma do catalisador, preparado nos diversos solventes evidencia que a amostra apresenta predominância da estrutura amorfa, que é característica da  $\text{SiO}_2$ , mas isto era esperado por ela estar em maior quantidade. Este comportamento do difratograma evidencia a boa dispersão do PTA na sílica, considerando-se que se houvesse segregação da alguma fase do PTA ou formação do  $\text{WO}_3$ , picos de difração característicos seriam observados.

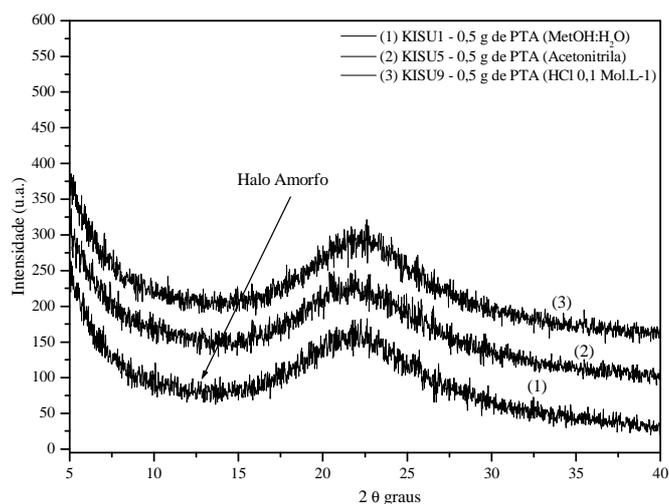
Diferentemente do que ocorre com as amostras preparadas em meio aquoso, nas amostras preparadas com acetonitrila, mesmo com baixos teores de  $\text{H}_3\text{PW}$  é o surgimento de alguns picos, em  $2\theta = 10,7^\circ$  e  $25,6^\circ$ , característicos do  $\text{H}_3\text{PW}$ . Com o aumento do teor de ácido as reflexões típicas do ácido tornam-se cada vez mais intensas, evidenciando a presença do padrão do  $\text{H}_3\text{PW}$  cristalino (CALIMAN, 2005). Os catalisadores preparados com a acetonitrila não apresentaram boa dispersão do ácido sobre o suporte, caracterizando assim que pelos difratogramas o solvente que menos favoreceu a impregnação foi a acetonitrila, conforme também observado no trabalho de Caliman (2005). Isto pode ser explicado pela ausência dos picos no catalisador recuperado após a reação, que indicavam uma alta cristalinidade do material. Ademais, o fator da sua toxicidade em comparação com os demais solventes o comprometem como solução para o desenvolvimento destes suportes.

Já nos catalisadores preparados em meio aquoso ( $\text{HCl } 0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$  e  $\text{MetOH:H}_2\text{O}$ ) o ácido encontra-se altamente disperso na superfície da sílica, o que impede

a sua identificação clara por DRX, por não apresentarem as dimensões cristalinas adequadas para identificação por esta técnica. Nas Figuras 4.23 estão apresentados os difratogramas para os catalisadores preparados nos distintos solventes (catalisadores novos e usados). Um fator importante a ser avaliado é o custo, a acetonitrila dentre os três solventes é o de maior valor agregado. Enquanto que com os demais solventes seriam gastos no caso do MetOH:H<sub>2</sub>O 10 mL e no caso do HCl 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> em torno de 0,2 mL de HCl puro (por amostra de catalisador). Na Figura 4.23 (b) o catalisador preparado com a acetonitrila não apresenta mais as intensidades referentes ao composto H<sub>3</sub>PW, que pode ser devido à lixiviação, que será verificada mais adiante.



(a)



(b)

**FIGURA 4.23** - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CATALISADORES (a) NOVOS e (b) USADOS

#### 4.3.7 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDOS DO CATALISADOR NOS DISTINTOS SOLVENTES

Os catalisadores desenvolvidos foram avaliados também antes e após o seu uso pela análise de FRX, e o resultado está apresentado na Tabela 4.15. O teor de SiO<sub>2</sub> do catalisador apresentou uma leve diminuição com relação ao suporte, de 96 % para 91 %, e assim sucessivamente, indicando a impregnação do ácido, conforme esperado (DIAS *et al.*, 2007).

**TABELA 4.15 – \*COMPOSIÇÃO (%) DAS AMOSTRAS POR FRX**

<b>*Composição Química (5 g de SiO<sub>2</sub> + x g de PTA)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Solvente</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>WO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Perda ao fogo (%)</b>
<b>Catalisador Novo</b>				
KISN1 – 0,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	91	5	4
KISN2 – 1,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	86	10	4
KISN3 – 1,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	81	14	5
KISN4 – 2,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	76	20	4
KISN5 – 0,5 g PTA	Acetonitrila	92	4	4
KISN6 – 1,0 g PTA	Acetonitrila	89	7	4
KISN7 – 1,5 g PTA	Acetonitrila	85	12	3
KISN8 – 2,0 g PTA	Acetonitrila	79	17	4
KISN9 – 0,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	91	5	4
KISN10 – 1,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	87	8	5
KISN11 – 1,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	84	11	5
KISN12 – 2,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	76	19	5
<b>Catalisador Usado</b>				
KISU1 – 0,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	92	3	5
KISU2 – 1,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	90	6	4
KISU3 – 1,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	84	10	6
KISU4 – 2,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	79	13	8
KISU5 – 0,5 g PTA	Acetonitrila	89	3	8
KISU6 – 1,0 g PTA	Acetonitrila	88	5	7
KISU7 – 1,5 g PTA	Acetonitrila	87	8	5
KISU8 – 2,0 g PTA	Acetonitrila	84	10	6
KISU9 – 0,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	91	3	6
KISU10 – 1,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	87	6	7
KISU11 – 1,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	86	8	7
KISU12 – 2,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	84	9	7

\*desvio da medida menor que 10%.

Observou-se também que o teor de SiO<sub>2</sub> é similar para as amostras novas e usadas, assim como os teores de WO<sub>3</sub> e de perda ao fogo, uma vez que o desvio da medida está em torno de 10 %. Os catalisadores com as diferentes concentrações do PTA

apresentaram diferentes teores de  $WO_3$ , dependendo do solvente utilizado, analisando somente esses dados, pode-se dizer que nos catalisadores impregnados com a acetonitrila, foram os que apresentaram maiores % do  $WO_3$ .

Provavelmente o HCl por apresentar características também ácidas assim como o PTA, e ter uma molécula muito pequena em relação ao PTA, que não está competindo com o mesmo sítio de adsorção, e dessa maneira favorecendo a impregnação do PTA, do que os demais solventes. Entretanto, a acetonitrila é a maior molécula entre os três solventes (CALIMAN, 2005).

Neste caso, o catalisador recuperado do meio reacional com as diferentes concentrações do PTA apresentaram diferentes teores de  $WO_3$ , dependendo do solvente utilizado, analisando somente esses dados, pode-se dizer que nos catalisadores impregnados com a acetonitrila, foram os que apresentaram maiores perdas em % do  $WO_3$  após o uso do catalisador.

#### 4.3.8 PROPRIEDADES TEXTURAIIS

As propriedades texturais dos materiais (volume de poros e microporos, área dos poros e área superficial) foram determinadas por isotermas de adsorção/dessorção em  $N_2$  (B.E.T.), método BJH. Na Tabela 4.16 estão apresentados os valores das propriedades texturais de todos os catalisadores novos e usados.

Verificou-se que o catalisador apresenta área superficial variável em relação à concentração do PTA. Os outros parâmetros, tais como área de poros, volume de poros, volume de microporos também variam nos catalisadores obtidos, quando comparados à sílica (Tabela 4.3).

Há um aumento da área superficial do catalisador após a impregnação pelo ácido, o qual está distribuído na estrutura do material, o que era esperado já que a área superficial do PTA é muito pequena e impregnando o ácido na sílica aumenta a área superficial do catalisador.

As propriedades texturais foram avaliadas também dos catalisadores recuperados após a sua utilização no meio reacional.

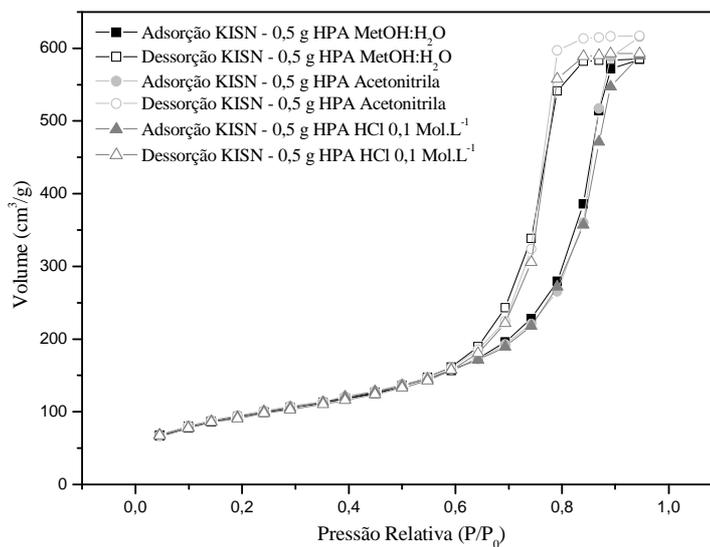
**TABELA 4.16 – PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES NOVOS**

Amostra	Solvente	Propriedades Texturais				
		área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	área microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	vol. poros (ccg <sup>-1</sup> )	vol. microporos (ccg <sup>-1</sup> )	diâmetro médio poros (Å)
<b>Catalisador Novo</b>						
KISN1 – 0,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	332,9	461,7	0,90	0,16	108,6
KISN2 – 1,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	317,8	447,8	0,93	0,16	116,8
KISN3 – 1,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	298,2	415,5	0,83	0,15	111,0
KISN4 – 2,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	286,9	404,4	0,79	0,14	110,7
KISN5 – 0,5 g PTA	Acetonitrila	339,8	469,8	0,95	0,17	112,1
KISN6 – 1,0 g PTA	Acetonitrila	335,2	468,5	1,17	0,2	113,4
KISN7 – 1,5 g PTA	Acetonitrila	325,9	450,9	0,85	0,16	104,3
KISN8 – 2,0 g PTA	Acetonitrila	342,4	470,6	0,90	0,17	105,7
KISN9 – 0,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	411,6	575,6	0,91	0,17	108,9
KISN10 – 1,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	342,0	475,0	0,95	0,17	110,9
KISN11 – 1,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	317,3	443,4	0,86	0,16	107,8
KISN12 – 2,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	310,4	435,0	0,84	0,15	108,4
<b>Catalisador Usado</b>						
KISU1 – 0,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	308,2	425,0	0,88	0,15	114,2
KISU2 – 1,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	287,0	394,2	0,87	0,14	120,9
KISU3 – 1,5 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	262,1	366,1	0,83	0,13	126,1
KISU4 – 2,0 g PTA	MetOH:H <sub>2</sub> O	247,8	344,6	0,75	0,12	121,3
KISU5 – 0,5 g PTA	Acetonitrila	291,2	403,6	0,84	0,14	114,9
KISU6 – 1,0 g PTA	Acetonitrila	296,8	409,7	0,88	0,15	119,0
KISU7 – 1,5 g PTA	Acetonitrila	315,2	430,6	0,90	0,15	114,5
KISU8 – 2,0 g PTA	Acetonitrila	321,2	442,4	0,92	0,16	114,5
KISU9 – 0,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	345,2	471,4	0,95	0,16	117,0
KISU10 – 1,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	357,3	490,9	0,88	0,15	115,1
KISU11 – 1,5 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	379,5	489,5	0,84	0,14	120,4
KISU12 – 2,0 g PTA	HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup>	336,3	463,1	0,95	0,16	112,6

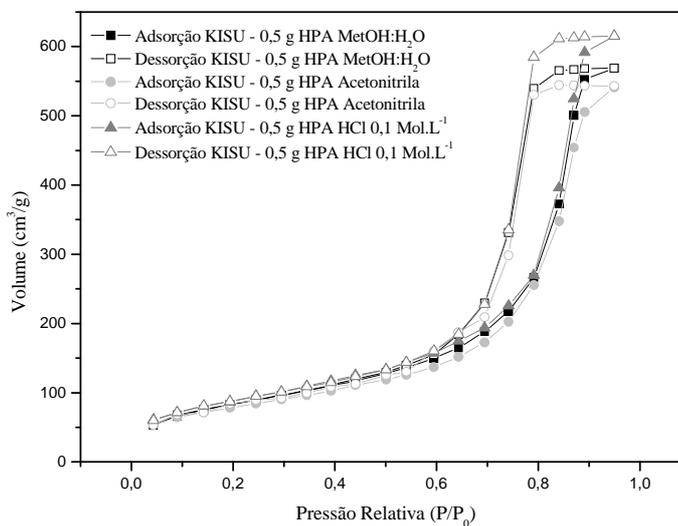
#### 4.3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para os catalisadores estão apresentadas nas Figuras 4.24 e 4.25, nas quais estão apresentadas as curvas que representam a quantidade de gás adsorvido durante o aumento da pressão relativa, e as curvas que mostram a quantidade gás dessorvido durante o processo inverso. As isotermas foram realizadas para as amostras impregnadas com 0,5 g de PTA, com os três solventes, e mostram o mesmo perfil como esperado, embora os valores das propriedades texturais difiram em relação à área superficial, área de microporos, volume de poros e de microporos, mas o diâmetro de poros é constante, então isso significa que mesmo com distintos solventes as isotermas deverão ter o mesmo comportamento.

As isotermas de adsorção/dessorção para todos os casos possuem um ciclo de histerese do tipo H3. O valor  $P/P_0$  correspondente ao ponto de inflexão varia de 0,6 a 0,8, de acordo com a estrutura característica de mesoporos (PRÉLOT, 2010). A inclinação das curvas de adsorção/dessorção e o fato das linhas serem paralelas, aponta para uma homogeneidade importante nos tamanhos dos poros, conforme já visto na Tabela 4.16.



**FIGURA 4.24** – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CATALISADORES NOVOS

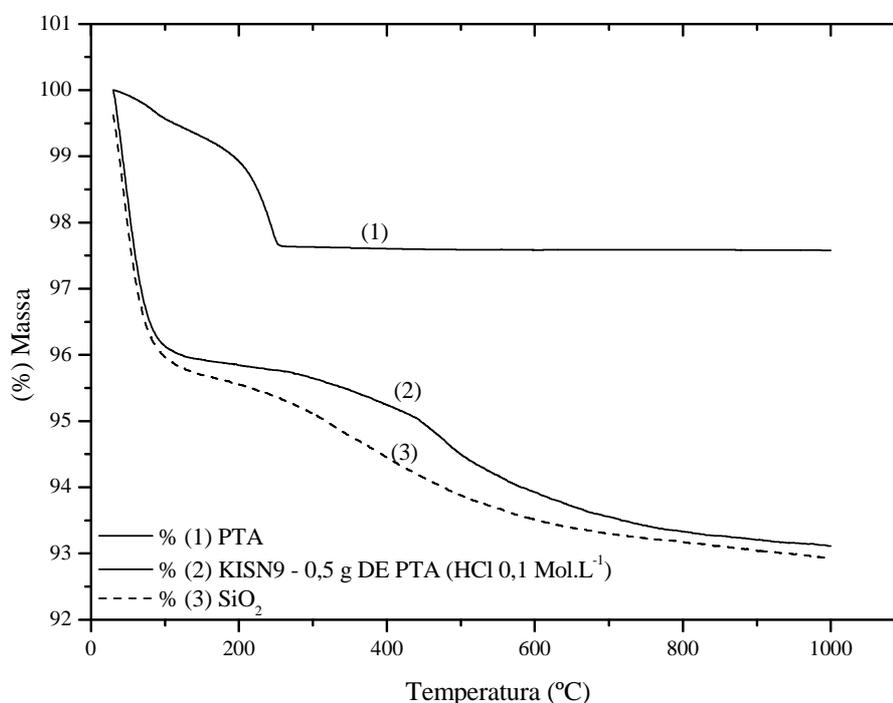


**FIGURA 4.25** – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS CATALISADORES USADOS

#### 4.3.10 ESTABILIDADE TÉRMICA POR TGA

As curvas termogravimétricas dos catalisadores foram obtidas para avaliar a degradação térmica destes compostos. O catalisador é seco em estufa previamente a 130 °C durante 8 h e depois calcinado a 200 °C, restando somente água de cristalização e de condensação do silanol.

A estabilidade térmica foi avaliada por meio das curvas termogravimétricas (Figura 4.26), que mostram os eventos térmicos e as respectivas perdas de massa dos materiais. Para o PTA observam-se dois eventos: um de 0 a 90 °C com uma perda de 0,5 % de água fisiossorvida e outro de 90 a 250 °C com 1,5 % de perda de massa pela decomposição do material. A sílica e o catalisador apresentaram três eventos, um entre 0 e 55 °C com perda de 4 % de água de desidratação; outro entre 55 e 250 °C com uma diminuição de massa de 0,5 % devido a desidroxilação. O terceiro evento para a curva (2) entre 250 e 430 °C e para a curva (3) entre 250 e 345 °C, com perda de 0,5 % para ambos devido à cristalização da sílica. Esta diferença das temperaturas do terceiro evento é ocasionada devido à presença do PTA (ZHOU, JARONIEC, GILPIN, 1997).



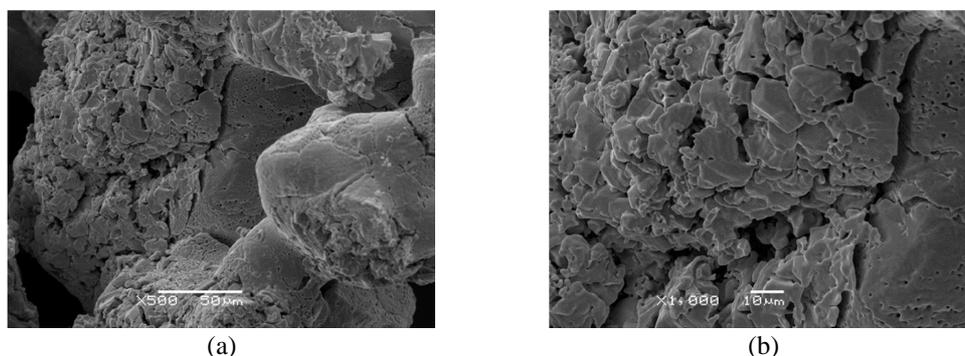
**FIGURA 4.26** – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO CATALISADOR NOVO

## 4.4 QUARTA PARTE

Nesta etapa foi utilizado na otimização da reação, o PTA da Merck, no preparo do catalisador. Avaliou-se este ácido por microscopia eletrônica de varredura, para observar se as diferenças das imagens da morfologia desses materiais seriam significativas.

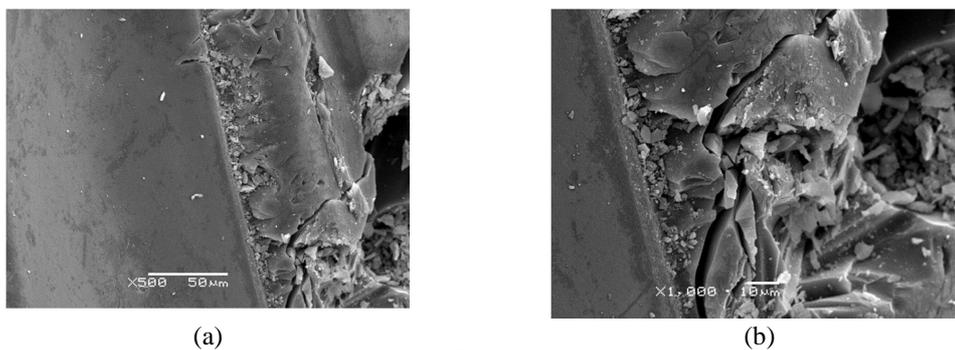
### 4.4.1 CARACTERIZAÇÕES DO PTA E DOS CATALISADORES NOVOS E RECUPERADOS

As amostras aqui investigadas foram impregnadas com 0,5 g de PTA em 5 g de  $\text{SiO}_2$ , utilizando o  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  como solvente. Os catalisadores foram utilizados nas reações de esterificação que ocorreram a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 h, com razão molar de  $\text{MetOH}:\text{Ácido Esteárico}$  de 8:1 e 10 % de catalisador. Primeiramente fez-se a análise de microscopia eletrônica de varredura. Avaliou-se a imagem do PTA, do catalisador novo, e do mesmo recuperado do meio reacional, e também após alguns usos na reação. Na Figura 4.27 estão apresentadas as micrografias para o ácido.



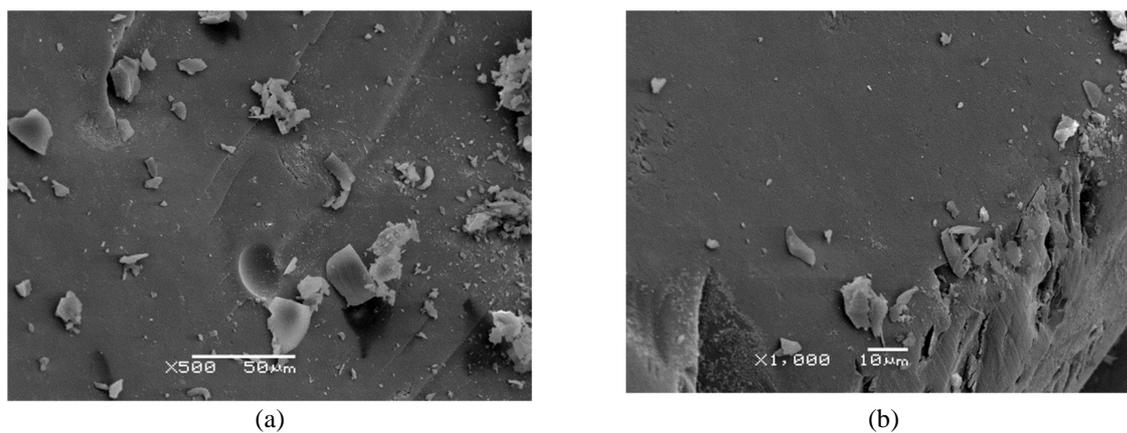
**FIGURA 4.27** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.

Estas micrografias são notadamente distintas daquelas mostradas na Figura 4.2. As partículas do PTA não apresentam uma estrutura estriada como visto no outro ácido VETEC. Estas imagens mostram que nenhuma morfologia específica pode ser atribuída aos sólidos obtidos. As imagens evidenciam apenas a formação de aglomerados de partículas não porosas, entretanto, sem nenhuma contribuição em termos de forma ou geometria que possa ser extraída de forma definitiva. Na Figura 4.28 estão as micrografias do catalisador novo impregnado nas condições otimizadas com o novo ácido aqui apresentado.

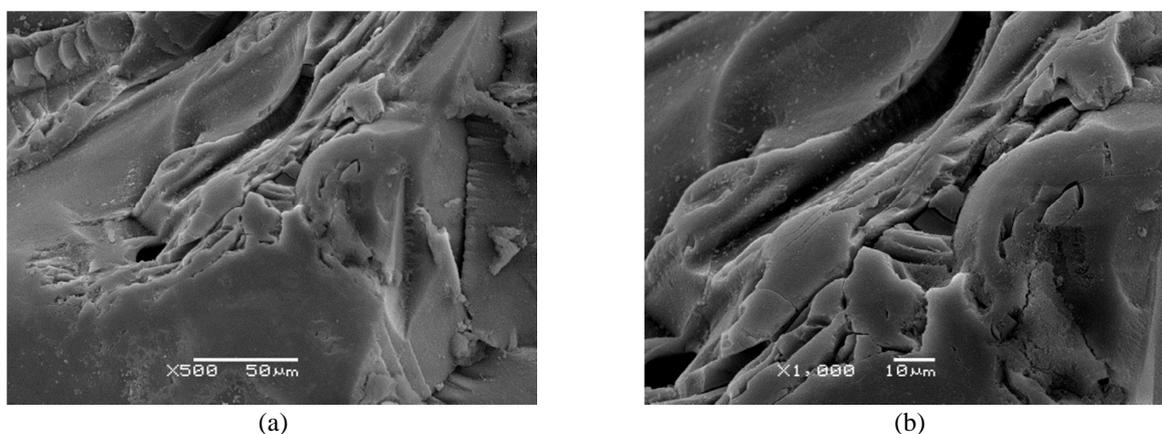


**FIGURA 4.28** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR NOVO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.

Observa-se nestas imagens que a sílica impregnada com o ácido da Merck fica com aspecto muito parecido com o do outro ácido da VETEC, isso pode estar associado ao fato de que o ácido está bem disperso na superfície do catalisador, não influenciando nas micrografias deste quando suportado. Foram feitas imagens dos catalisadores recuperados no o primeiro e segundo uso e estão apresentados nas Figuras 4.29 e 4.30.



**FIGURA 4.29** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR APÓS PRIMEIRO USO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.



**FIGURA 4.30** – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO CATALISADOR APÓS SEGUNDO USO EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES (a) 500 X E (b) 1000 X.

Verificou-se que as micrografias dos catalisadores recuperados impregnados com o ácido da Merck também não tiveram grandes diferenças morfológicas com os catalisadores recuperados que haviam sido impregnados com o ácido da VETEC.

#### 4.4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

A temperatura da reação foi explorada para valores menores do que 100 °C, utilizou-se as condições reacionais para estudo de 10 % de catalisador, razão molar de MetOH:Ácido Esteárico de 8:1 e tempo de reação de 2 h, realizadas em triplicatas e as médias das conversões estão apresentadas na Tabela 4.17.

**TABELA 4.17 – ESTUDO DA TEMPERATURA REACIONAL**

Temperatura (°C)	Teor de Éster (%)
100	93,3 ( $\pm 1,1$ )
80	95,7 ( $\pm 1,1$ )
60	80,0 ( $\pm 1,3$ )

Como as temperaturas de 80 e 100 °C apresentaram praticamente o mesmo valor para conversão, optou-se por escolher como a temperatura ótima da reação a de 80 °C, pois utiliza-se o metanol com uma menor pressão, em 100 °C são 3,5 bar e a 80 °C são 1,8 bar. Então, realizou-se o primeiro planejamento fatorial estudou-se as razões molares de MetOH:Ácido Esteárico (6:1 e 8:1) e porcentagem de catalisador (5 e 10 %), e os resultados estão apresentados na Tabela 4.18. As reações foram realizadas a 80 °C e tiveram 2 h de duração.

**TABELA 4.18 – ESTUDO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DA REAÇÃO**

Razão Molar	% Catalisador	Teor de Éster (%)
6:1	5	64,0 ( $\pm 2,0$ )
6:1	10	72,3 ( $\pm 1,8$ )
8:1	5	73,7 ( $\pm 1,8$ )
8:1	10	94,0 ( $\pm 1,3$ )

Pela análise da Tabela 4.18 a maior conversão se deu na razão molar de 8:1, com 10 % de catalisador, como já constatado na parte 2. Na Tabela 4.19 estão apresentados os efeitos isolados e as interações combinadas entre cada variável.

**TABELA 4.19 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO**

<b>Variável/Interação</b>	<b>Efeito (%)</b>
Razão molar	15,7
% Catalisador	14,3
Razão molar:% Catalisador	6,0

A partir desses resultados se pode verificar que a variável mais significativa é a razão molar, que mostrou um valor para seu efeito isolado de 15,7 %, mas é praticamente igual ao efeito da porcentagem de catalisador que foi de 14,3 %. O efeito combinado dos fatores também foi significativo de 6 %, mostrando que são variáveis que interferem umas nas outras.

Então para certificar-se que este seria o melhor resultado da combinação razão molar e porcentagem de catalisador, realizou-se o segundo planejamento fatorial, estudou-se as razões molares de MetOH:Ácido Esteárico (4:1 e 6:1) e porcentagem de catalisador (5 e 10 %), e os resultados estão apresentados na Tabela 4.20. As reações foram realizadas a 80 °C e tiveram 2 h de duração.

**TABELA 4.20 – ESTUDO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DA REAÇÃO**

<b>Razão Molar</b>	<b>% Catalisador</b>	<b>Teor de Éster (%)</b>
4:1	5	42,0 (± 2,0)
4:1	10	51,3 (± 1,6)
6:1	5	64,0 (± 2,0)
6:1	10	72,3 (± 1,8)

Avaliando os resultados da Tabela 4.20 a maior conversão se deu na razão molar de 6:1, com 10 % de catalisador. Na Tabela 4.21 estão apresentados os efeitos isolados e as interações combinadas entre cada variável.

**TABELA 4.21 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO**

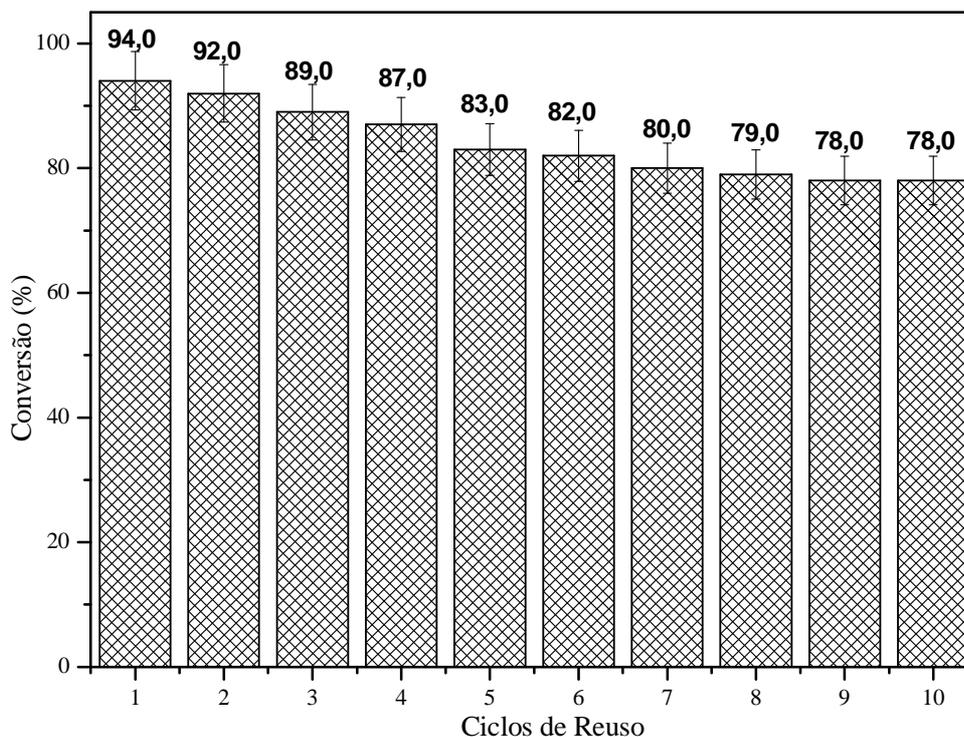
<b>Variável/Interação</b>	<b>Efeito (%)</b>
Razão molar	21,5
% Catalisador	8,8
Razão molar:% Catalisador	-0,5

A partir desses resultados pode verificar que a variável mais significativa é a razão molar, que mostrou um valor para seu efeito isolado 21,5 %, que é praticamente o triplo do efeito da porcentagem de catalisador. O efeito combinado dos fatores não foi tão significativo, dando -0,5 %, mostrando então que a variável que mais efeito causa no resultado da reação é a razão molar.

#### 4.4.3 DEFINIÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

O número de rotações para os 10 % de catalisador, na reação com razão molar de 8:1 (MetOH:Ácido Esteárico), na temperatura de 80 °C foi calculado, resultando em um TON igual a 421,9 mols de substrato convertido por mol de PTA adicionado como espécie ativa e um valor de TOF de 210,9 h<sup>-1</sup>.

Tais valores mostram que, as altas conversões catalíticas são obtidas devido a alta eficiência por “molécula” de catalisador, ou seja, cada “molécula” deste catalisador converte mais moléculas de ácido esteárico em estearato de metila. Isto justifica a alta conversão após diversas regenerações deste catalisador do meio reacional como apresentados na Figura 4.31.



**FIGURA 4.31 – CICLOS DE REUSO *VERSUS* TEOR DE ÉSTER**

O fenômeno de desativação geralmente é atribuído à obstrução dos poros do catalisador devido aos produtos de reação e a formação do coque durante o processo de calcinação do catalisador (KOZHEVNIKOV, 2003).

Os dados apresentados na Tabela 4.22 são os valores calculados de TON E TOF, para os catalisadores impregnados com o PTA da marca Vetec. O que se observa que os valores foram altos em conversões altas, indicando então que este ácido tem alta reatividade e boas aplicações a nível industrial.

**TABELA 4.22 – CÁLCULO DO TON E DO TOF PARA OS CATALISADORES**

ENSAIO	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
KIS1 – 0,5 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	140,9	70,5
KIS2 – 1,0 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	222,7	111,4
KIS3 – 1,5 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	454,5	227,3
KIS4 – 2,0 g de PTA (MetOH:H <sub>2</sub> O)	424,0	212,0
KIS5 – 0,5 g de PTA (Acetonitrila)	398,6	199,3
KIS6 – 1,0 g de PTA (Acetonitrila)	333,2	166,6
KIS7 – 1,5 g de PTA (Acetonitrila)	454,5	227,3
KIS8 – 2,0 g de PTA (Acetonitrila)	454,5	227,3
KIS9 – 0,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	394,0	197,0
KIS10 – 1,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	277,3	138,6
KIS11 – 1,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	351,4	175,7
KIS12 – 2,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L <sup>-1</sup> )	286,4	143,2

Na Tabela 4.23 os valores calculados de TON E TOF, são para os catalisadores impregnados com o PTA da marca Merck. O que se observa que os valores também foram altos mesmo após 10 ciclos de reuso, mas como o valor deste ácido é muito superior ao PTA da Vetec, não compensa industrialmente o uso deste ácido, sendo que com alguns ajustes do sistema e do meio reacional é possível atingir as mesmas conversões com o ácido nacional.

Ambos apresentaram boas conversões e alto aproveitamento após a sua regeneração, indicando que fica a escolha da empresa ou da pessoa responsável que irá trabalhar com este processo avaliar o que compensa mais.

**TABELA 4.23 – CÁLCULO DO TON E DO TOF PARA OS CATALISADORES APÓS REUSO**

<b>ENSAIO</b>	<b>TON</b>	<b>TOF (h<sup>-1</sup>)</b>
1	421,9	211,0
2	418,2	209,1
3	404,5	202,3
4	395,5	197,8
5	377,3	188,7
6	372,7	186,4
7	363,6	181,8
8	359,1	179,6
9	354,5	177,3
10	354,5	177,3
Média	382,2	191,1

## 5. CONCLUSÕES

### Parte 1 – Preparo e caracterização do suporte:

A impregnação do ácido no suporte foi realizada de acordo com estudos anteriores, e o suporte catalítico na forma de *pelets* continua eficiente tanto quanto na forma pulverizada, mantendo as altas conversões da reação de esterificação altas.

A concentração de 2 g de PTA foi a que apresentou menor lixiviação do  $\text{WO}_3$ , 2,9 %. O  $\text{WO}_3$  lixiviado não inviabilizou a eficiência do catalisador na reação heterogênea, porque ele não é o agente catalítico.

As análises de FRX mostraram que o teor de sílica diminui proporcionalmente com o aumento do teor do PTA na impregnação do suporte como esperado. Os difratogramas de raios X da sílica mostraram o caráter amorfo deste material bem como o caráter cristalino do ácido, tendo o suporte a presença de ambas as fases.

A análise de B.E.T mostrou que a área superficial do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  é extremamente baixa, viabilizando a sua impregnação na  $\text{SiO}_2$ , para aumentar a sua área superficial. As isotermas de adsorção/dessorção mostram uma histerese com um comportamento do tipo H3, que especifica que o material é mesoporoso o que facilita a impregnação.

As análises térmicas por TGA foram úteis para determinar a estabilidade térmica das espécies estudadas, indicando a temperatura de decomposição destes materiais. O PTA permanece estável termicamente após eliminação da água de cristalização. A sílica apresenta maior estabilidade térmica do que o ácido, já o catalisador apresenta um comportamento com maior influência da sílica, mas a sua estabilidade térmica aumenta em relação ao ácido puro.

### Parte 2 – Atividade catalítica para reação de esterificação

O planejamento fatorial apontou a tendência de maiores taxas de conversão do éster quando é utilizada razão molar metanol/ácido esteárico menor, e concentração de catalisador entre 10 e 15 %.

A temperatura reacional mais alta influenciou nas conversões da reação, obtendo maiores rendimentos em condições mínimas de reagentes e tempo de reação.

A análise de FRX do catalisador recuperado indica que o valor da sua composição química é praticamente o mesmo considerando o erro da análise para os compostos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{WO}_3$  para os diferentes solventes. As análises de DRX do catalisador recuperado em todos os solventes mostram o mesmo comportamento indicando a presença de ambas as fases.

Pelas micrografias eletrônicas de varredura foi possível avaliar a superfície do suporte catalítico recuperado do meio reacional, tendo o clorofórmio o melhor desempenho para esta limpeza.

### **Parte 3 – Otimização das condições de impregnação do catalisador e das condições reacionais**

As reações de esterificação apontam como o melhor solvente na impregnação destes catalisadores para o  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$  e para menor quantidade de PTA (0,5 g). Outro parâmetro importante a ser ressaltado sobre esta variável, (solvente) é que dentre os três solventes empregados o  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$  é o menos tóxico e de menor custo.

Nesta etapa realizou-se o estudo da concentração do PTA (0,5 g a 2,0 g) em diversos solventes ( $\text{MetOH:H}_2\text{O}$ , acetonitrila e  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ ). As análises de FRX mostraram que o teor de sílica diminui proporcionalmente com o aumento do teor do PTA na impregnação do suporte como esperado em todos os solventes e para as duas quantidades. Os difratogramas de raios X para os catalisadores mostram que o ácido apresenta uma boa dispersão no suporte para os solventes em meio aquoso ( $\text{MetOH:H}_2\text{O}$  e  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ ). No caso da acetonitrila, impregnado mesmo com baixos teores do PTA, os difratogramas de raios X apresentaram alguns picos bem acentuados que demonstram que esse solvente não dispersou bem o ácido na superfície do suporte.

A análise de FRX do catalisador recuperado indica que nos catalisadores impregnados com o  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ , houve uma menor perda do óxido que confirma a impregnação do PTA ( $\text{WO}_3$ ). As análises de DRX do catalisador recuperado em todos os solventes mostram o mesmo comportamento indicando a presença de ambas as fases, e nos difratogramas de raios X dos catalisadores preparados com a acetonitrila, houve uma maior lixiviação do  $\text{H}_3\text{PW}$ , já que os picos que haviam aparecido anteriormente não estiveram presentes.

Pelas análises de B.E.T, nos catalisadores impregnados com  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ , quando recuperados do meio reacional houve uma diminuição da área superficial e do

volume dos poros, que deve-se à formação do coque (relacionado ao reuso do catalisador e a presença de impurezas orgânicas) na superfície do catalisador e conseqüentemente uma obstrução dos poros deste.

Fundamentado em todas as caracterizações e nos resultados das conversões dos teores dos ésteres, obteve-se a otimização do preparo do catalisador em 0,5 g de PTA para 5 g de suporte ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$ , sob agitação de 150 rpm durante 24 h. E a calcinação do catalisador foi realizada durante 3 h a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , pelo estudo da estabilidade térmica do ácido.

#### **Parte 4 – Otimização das condições reacionais e avaliação da regeneração do catalisador**

As condições ótimas da reação foram obtidas, com razão molar MetOH:Ácido Esteárico de 8:1, 10 % de catalisador, temperatura da reação  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , e tempo de duração 2 h, obtendo-se um teor de éster de 94 %. Avaliaram-se as variáveis e pelo cálculo dos efeitos, a variável que mais impacta no valor final da reação é a razão molar (MetOH:Ácido Esteárico).

Avaliou-se a atividade catalítica dos catalisadores, e percebeu-se que a alta conversão após diversas regenerações (10 vezes) deste catalisador do meio reacional se deve aos altos valores do TON e do TOF.

A análise da força e distribuição dos sítios ácidos por dessorção da piridina permitiu a identificação da acidez de Lewis e Bronsted, como já havia sido verificado na literatura (KOZHEVNIKOV, 2002).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. **Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids**. *Catalysis Letters*, 122, 20–25, 2008.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances**. *J. Am. Chem. Soc.*; 73; 373 – 380; 1951.

BARROS NETO, B. de.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos**. 3 ed. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007.

BELO, N.M.; FERREIRA, C.M.; RODRIGUES, M.H.; ESSYEM, N.; DE OLIVEIRA, P.G.P.; GONZALEZ, W.A. **Energia sustentável – Biodiesel de óleo de dendê em presença do ácido 12-tungstosfórico suportado**. Pernambuco: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Anais do Congresso Brasileiro de Catálise ISSN 1980-9263, p. 85-91, 16 a 19 de setembro de 2007.

BENEDITO, F. L.; NAKAGAKI, S.; SACZK, A. A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; COSTA, C. M. M. **Study of metalloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the *ortho*-dianisidine oxidation**. *Applied Catalysis A: General*, v. 250, p. 1–11, 2003.

BHURE, M.H.; KUMAR, I.; NATU, A.D.; CHIKATE, R.C.; RODE, C.V. **Phosphotungstic acid on silica with modified acid sites as a solid catalyst for selective cleavage of tert-butyl dimethylsilyl ethers**. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1863–1868, 2008.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CALIMAN, E. **Preparação e caracterização do H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> suportado em sílica, alumina e nióbia**. 112 f. Tese (Doutorado em Química) – UnB: Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

CALIMAN, E.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; PRADO, A.G.S. **Solvent effect on the preparation of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on alumina**. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 816-825, 2005.

CHIMIENTI, M.; PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. **Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts**. *Applied Catalysis*, v. 208, p. 7-19, 2001.

DAMYANOVA, S.; CUBEIRO, M.L.; FIERRO, J.L.G. **Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica**. *Applied Catalysis*, v. 256, p. 183-197, 2003.

DEVASSY, B.M.; HALLIGUDI, S.B. **Effect of calcination temperature on the catalytic activity of zirconia-supported heteropoly acids.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 8-15, 2006.

DEVASSY, B.M.; LEFEBVRE, F.; HALLIGUDI, S.B. **Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes.** *Journal of Catalysis*, v. 231, p. 1-10, 2005.

DIAS, A.J.; CALIMAN, E.; DIAS, S.C.L.; PAULO, M.; A. THYRSO, C.P.S. **Preparation and characterization of supported  $H_3PW_{12}O_{40}$  on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes.** *Catalysis Today*, v. 85, p. 39-48, 2003.

DIAS, A.J.; RANGEL, M.C.; DIAS, DIAS, S.C.L.; CALIMAN, E.; GARCIA, F.A.C. **Benzene transalkylation with C9+ aromatics over supported 12-tungstophosphoric acid on silica catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 328, p. 189-194, 2007.

DIAS, A.S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A.A. **Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 94, p. 214-225, 2006.

DRAGO, R.S.; DIAS, J.A.; MAIER, T.O. **An Acidity Scale for Brönsted Acids Including  $H_3PW_{12}O_{40}$ .** *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, p. 7702-7710, 1997.

DUPONT, P.; LEFEBVRE, F. **Esterification of propanoic acid by butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropolyacids pure or supported on carbon.** *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 114, p. 299-307, 1996.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis.** Germany: Wiley, 2008, v. 1.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis.** New York: Wiley, 1997, v. 3.

FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; JAFARI, A.A.; JAFARI, M.R. **Tungstophosphoric acid supported on silica gel ( $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ ) as an eco-friendly, reusable and heterogeneous catalyst for chemoselective oxathioacetalization of carbonyl compounds in solution or under solvent-free conditions.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 247, p. 14-18, 2006.

FOGLER, J.S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FRAILE, J.M.; GARCÍA, J.I.; MAYORAL, J.A.; VISPE, E. **Comparison of hydrophilic and hydrophobic silicas as supports for titanium catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 276, p.113-122, 2004.

GAO, J.; WEI, Y.; WANG, H.; YANG, W. **Tungstophosphoric heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and synthesis of acetals and ketals.** *Rare Metals*. *Rare Metals*, v.26, p. 152-157, 2007.

GAUDEN, P. A.; TERZYK, A. P.; FURMANIAK, S.; HARRIS, P.J. F; KOWALCZYK, P. **BET surface area of carbonaceous adsorbents—Verification using geometric considerations and GCMC simulations on virtual porous carbon models.** Applied Surface Science, v. 256, p. 5204-5209, 2010.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements.** 2 ed. New York: Pergamon, 1994.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa.** 5 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

HIMMELBLAU, D. M.; RIGGS, J. B. **Engenharia química – princípios e cálculos.** 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULLOS, S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications.** Greece: Elsevier, 2006.

IZUMI, Y.; HASEBE, R.; URABE, K. **Catalysis by heterogeneous supported heteropoly acid.** Journal of Catalysis, v. 84, p.402-409, 1983.

IZUMI, Y.; ONO, M.; OGAWA, M.; URABE, K. **Acidic Cesium Salts of Keggin-type Heteropolytungstic Acids as Insoluble Solid Acid Catalysts for esterification and Hydrolysis Reactions.** Chemistry Letters, v. 22, p. 825, 1993.

JUAN, J.C.; ZHANG, J.; YARMO, M.A. **12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition.** Journal of Molecular Catalysis, v. 267, p. 265-271, 2007.

KENGAKU, T.; MATSUMOTO, Y.; MISONO, M. **Michael addition in the pseudoliquid phase of heteropoly compounds.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 137, p.237-242, 1998.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.** Chemical Reviews, v. 98, p. 171-198, 1998.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysts for fine chemical synthesis – Catalysis by polyoxometalates.** v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2002.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids.** Applied Catalysis: A General, v. 256, p. 3-18, 2003.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids.** Journal of Molecular Catalysis, v. 262, p. 86-92, 2007.

KOZHEVNIKOV, I.V.; KOZHEVNIKOVA, E.F.; ALSALME, A. **Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification.** Applied Catalysis, v. 349, p. 170-176, 2008.

KRESGE, C.T.; MARLER, D.O.; RAV, G.S.; ROSE, B.H. **Supported heteropoly acid catalysts for isoparaffin-olefin alkylation reactions.** US, PI5324881, 28 junho, 1994. Disponível em: <<http://www.patentstorm.us/patents/5324881-description.htm>> Acesso em: 09/05/2008.

KUANG, W; RIVES, A.; FOURNIER, M.; HUBAUT, R. **Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid.** Applied Catalysis, v. 250, p. 221-229, 2003.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa.** 4 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1996.

MORYS, P.; SCHLIEPER, T. **Synthesis and catalytic activity of silica supported iron (III).** Journal of Molecular Catalysis: A Chemical, v. 95, p.27-33, 1995.

MUSIĆ, S.; VINCEKOVIĆ, N.F.; SEKOVANIĆ, L. **Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 28, p.89-94, 2011.

NAKAMURA, O.; KOMADA, T.; OGINO, I.; MIYAKE, Y. **High-Conductivity Solid Proton Conductors: Dodecamolybdophosphoric Acid and Dodecatungstophosphoric Acid Crystals.** Chemistry Letters, p.17-18, 1979.

NEWMAN, A.D.; LEE, A.F.; WILSON, K.; YOUNG, N.A. **On the active site in H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for fine chemical synthesis.** Catalysis Letters, v. 102, p.45-50, 2005.

NIKUNJ, B.; ANJALI, P.M. **Esterification of 1° and 2° alcohol using an ecofriendly solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and hydrous zirconia.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 238, p. 223-228, 2005.

OKUHARA, T.; KIMURA, M.; NAKATO, T. **Hydration of Olefins in Excess Water Catalyzed by an Insoluble Cesium Hydrogen Salt of Dodecatungstophosphoric Acid.** Chemistry Letters, v. 26, p. 839, 1997.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. **Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds.** Advances in Catalysis, v. 41, p.113-252, 1996.

OKUHARA, T.; NISHIMURA, T.; OHASHI, K.; MISONO, M. **A Pronounced Catalytic Activity of an Acidic Cesium Salt of 12-Tungstophosphoric Acid for Ester Decomposition in Solid-liquid System.** Chemistry Letters, v. 19, p. 1201, 1990.

OLIVEIRA, C.F.; DEZANETI, L.M.; GARCIA, F.A.C.; DE MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; ALVIM, K.S.P. **Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia.** Applied Catalysis A, v. 372, p. 153-161, 2010.

PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia – microestrutura e propriedades.** Curitiba: Hemus, 2000.

PASSONI, L.C. **Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácido**. 89 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

PHALAK, C.A. **Reaction engineering studies in ion exchange resin catalyzed esterification reactions**. 195 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemistry) – Índia: University of Pune, 2004.

PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. **Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports**. Applied Catalysis, v. 167, p. 283-294, 1998.

PRÉLOT, B.; LANTENOIS, S.; NEDELLEC, Y.; LINDHEIMER, M.; DOUILLARD, J.M.; ZAJAC, J. **The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 355, p. 67-74, 2010.

PREWITT, C.T.; HEANEY, P.J.; GIBBS, G.V. **Silica: Physical behavior**, America, 1994.

REDDY, C.R.; BHAT, Y.S.; NAGENDRAPPA, G.; PRAKASH, B.S.J. **Bronsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy**. Catalysis Today, v. 141, p. 157-160, 2009.

REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation** – Science and Engineering. New York: CRC Press, 2007.

ROCHA, K.A.S.; RODRIGUES, N.V.S.; KOZHEVNIKOV, I.V.; GUSEVSKAYA, E.V. **Heteropoly acid catalysts in the valorization of the essential oils: Acetoxylation of b-caryophyllene**. Applied Catalysis A: General, v. 374, p. 87-94, 2010.

ROTHENBERG, G. **Catalysis – Concepts and Green Applications**. Germany: Wiley-VH, 2008.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Academic Press: London, K, San Diego, CA, 1999.

SANTOS, G.L.G. dos; SILVA, C.S.; CARDOSO, L.A.M. **Acilação de Friedel-Crafts do 2-Metoxinaftaleno usando o ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO<sub>2</sub>) como catalisador e acetonitrila como solvente**. Química Nova, v. 33, p.57-64, 2010.

SANTOS, M.B.; BRITO, J. de. **O panorama nacional das reacções álcalis-sílica em betões**. [S.I]: Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Leiria, Lisboa, 2008.

SCHWEGLER, M.A.; BEKKUM, H.V. **Heteropoly Acid-Catalyzed Reactions of Terpenes I. Direct Hydration of Camphene.** Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, v. 99, p. 113-120, 1990.

SCROCCARO, K.I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol.** 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – UFPR: Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2009.

SCROCCARO, K.I.; TANOBE, V.O.A.; CÔCCO, L.C.; YAMAMOTO, C.I.; WYPYCH, F. **Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica – parte I: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica.** Química Nova, v.35, p. 1343-1347, n.7, 2012.

SINGH, P.S. **High surface area nanoporous amorphous silica prepared by dodecanol assisted silica formate sol-gel approach.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 325, p. 207-214, 2008.

SMITH, G.V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry.** New York: Academic Press, 1999.

THOMAS, J.M.; THOMAS, W.J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis.** New York: VCH, 2008.

TIMOFEEVA, M.N.; MAKSIMOVSKAYA, R.I.; PAUKSHTIS, E.A.; KOZHEVNIKOV, I.V. **Esterification of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with n-butanol catalyzed by heteropoly acid  $H_3PW_{12}O_{40}$  or its Ce(III) salt.** Journal of Molecular Catalysis A, v. 102, p. 73-77, 1995.

TRIVENI. **Triveni Chemicals Products.** Disponível em: <<http://www.trivenichemical.com>>. Acesso em 19 de março de 2008.

UCHIDA, S.; INUMARU, K.; M. MISONO. **States and Dynamic Behavior of Protons and Water Molecules in  $H_3PW_{12}O_{40}$  Pseudoliquid Phase Analyzed by Solid-State MAS NMR.** The Journal of Physical Chemistry, v. 104, p.8108-8115, 2000.

VÁZQUEZ, P.; PIZZIO, L.; CÁCERES, C.; BLANCO, M.; THOMAS, H.; ALESSO, E.; FINKIELSZTEIN, L.; LANTAÑO, B.; MOLTRASIO, G.; AGUIRRE, J. **Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions.** Journal of Molecular Catalysis, v. 161, p. 223-232, 2000.

ZHANG, L.; JIN, Q.; SHAN, L.; LIU, Y.; WANG, X.; HUANG, J.  **$H_3PW_{12}O_{40}$  immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions.** Applied Clay Science, v. 47, p. 229-234, 2010.

ZHAO, X.; HAN, Y.; SUN, X., WANG, Y. **Structure and Catalytic Performance of  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  Prepared by Several Methods.** Chinese Journal of catalysis, Vol. 28, p. 91-96, 2007

ZHOU, Y.W.; JARONIEC, M.; GILPIN, R.K. **Thermogravimetric Studies of Silica Physically and Chemically Modified with the Liquid Crystal 4'-Cyano-4-Biphenyl[4-(4-Pentenyl)oxy]Benzoate.** Journal Of Colloid And Interface Science, v. 185, p. 39-43, 1997.

## ANEXOS:

### Anexo I

Exemplo de cálculo da taxa de impregnação do PTA ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) na sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

$$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \rightarrow d = 9,8 \text{ \AA} \text{ e } r = 4,9 \text{ \AA} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Onde:

r = raio

d = diâmetro

área de 1 molécula de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

$$a = \pi \cdot r^2$$

$$a = 7,54 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

Exemplo 2,0 g de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

$$x = \frac{m_{\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{MM_{\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}}}$$

$$x = \frac{2,0 \text{ g} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{2880, \frac{04 \text{ g}}{\text{gmol}}}$$

$$x = 4,18 \cdot 10^{20} \text{ moléculas}$$

$$y = \frac{4,18 \cdot 10^{20} \text{ moléculas} \cdot a}{1 \text{ molécula}} = \frac{4,18 \cdot 10^{20} \text{ moléculas} \cdot 7,54 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}{1 \text{ molécula}} = 315,14 \text{ m}^2$$

5 g de  $\text{SiO}_2 \rightarrow 2,0 \text{ g de } \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \rightarrow (5 - 2) \text{ g} = 3 \text{ g de } \text{SiO}_2$

$$z = \frac{\text{área BET} \cdot 3 \text{ g de } \text{SiO}_2}{1 \text{ g de } \text{SiO}_2} = \frac{360 \text{ m}^2 \cdot 3 \text{ g de } \text{SiO}_2}{1 \text{ g de } \text{SiO}_2} = 1080 \text{ m}^2$$

$$\phi = \frac{315,14}{1080} = 0,29$$

29 % de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  em 71 % de  $\text{SiO}_2$ .

## Anexo II

Exemplo de cálculo da conversão do éster obtida pela análise cromatográfica, de acordo com a Norma BS EN 14103, que é utilizada para óleos e gorduras de origem animal e vegetal.

$$C = \frac{\Sigma A - A_{el}}{A_{el}} \cdot \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{m} \cdot 100 \%$$

C é a conversão em % de éster,  $\Sigma A$  é a somatória das áreas integradas de todos os picos,  $A_{el}$  é a área do pico do padrão interno utilizado, neste caso o metil heptadecanoato,  $C_{el}$  é a concentração do padrão interno em mg/mL,  $V_{el}$  é o volume de padrão interno utilizado no preparo da amostra antes da injeção em mL e m é a massa da amostra analisada em mg.

A concentração em % de éster formada é dada em mg de éster em 100 mg de solução, então através de um balanço de massa é possível saber qual a massa de éster formada, em relação a massa total dos reagentes utilizados na reação.

$$m_e = \frac{m_{\text{éster}} * m_T}{100 \text{ g de solução}}$$

$m_e$  é a massa de éster formado em relação a  $m_T$ , que é a massa total da solução reacional (massa de ácido esteárico, massa de catalisador e massa de metanol).

Com a massa de éster formado, faço um balanço de massa da seguinte forma:

$$x_{\text{teórico}} = \frac{m_{\text{ácido esteárico colocada no reator}} * PM_{\text{Estearato de Metila}}}{PM_{\text{Ácido Esteárico}}}$$

$x_{\text{teórico}}$  é a conversão teórica. E a conversão experimental ( $y_{\text{exp}}$ ) é calculada da seguinte forma:

$$y_{\text{exp}} = \frac{m_e * 100 \%}{x_{\text{teórico}}}$$

## Anexo III

**PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS**

- 1) **KARINE ISABEL SCROCCARO, LILIAN CRISTINA CÔCCO, FERNANDO WYPYCH, CARLOS ITSUO YAMAMOTO.** Estudo da reação heterogênea de esterificação do ácido esteárico com metanol, utilizando o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica como catalisador. 5º Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. UFC – Universidade Federal de Fortaleza, 2009.
- 2) **KARINE ISABEL SCROCCARO, LILIAN CRISTINA CÔCCO, FERNANDO WYPYCH, CARLOS ITSUO YAMAMOTO.** Estudo da reação heterogênea de esterificação do ácido esteárico com metanol, utilizando o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica como catalisador. 2º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. BIOCOM, 2009. Recife – PE.
- 3) **KARINE ISABEL SCROCCARO, VALCINEIDE OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE, CARLOS ITSUO YAMAMOTO.** Desenvolvimento de um catalisador de ácido fosfotúngstico impregnado em sílica para reação de esterificação. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ-2012, Búzios.

**PATENTE**

Inventores: Karine Isabel Scroccaro e Carlos Itsuo Yamamoto. **Catalisadores heterogêneos obtidos a partir da impregnação de heteropoliácidos em suportes porosos.** Patente depositada pelo INPI em 27.09.2012. Com Registro: BR10 2012 024579 5.

**ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO NACIONAL**

**SCROCCARO, K.I.; TANOBE, V.O.A.; CÔCCO, L.C.; YAMAMOTO, C.I.; WYPYCH, F.** Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica – parte I: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. Química Nova, v.35, p. 1343-1347, n.7, 2012.

**SCROCCARO, K.I.; TANOBE, V.O.A.; YAMAMOTO, C.I.; WYPYCH, F.** Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica– parte II: efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metílica de ácido esteárico. Submetido para Química nova em 21-04-13, em avaliação.

**SCROCCARO, K.I.; TANOBE, V.O.A.; YAMAMOTO, C.I.; WYPYCH, F.** 12-Phosphotungstic acid on silica – characterization and catalytic activity in methyl esterification of stearic acid. Em redação.